

Paulo Henrique Miranda Ferreira

Formação de nanofitas ordenadas em materiais de simetria ortorrômbica: um estudo por primeiros princípios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Sérgio de Carvalho Mazzoni

Belo Horizonte

2021

Agradecimentos

Agradeço imensamente aos meus pais Lúcia e Messias que são meus maiores incentivadores em meus projetos.

Agradeço as minhas irmãs Beatriz e Cristina. Em especial, agradeço minha irmã favorita Ana Paula.

Agradeço aos professores Douglas, Natália, Ana Carolina, Robson e Luis por todas as aulas e incentivo, ao Romeu, Fabricio e Leo Diagonal agradeço pela orientação, amizade e todos conselhos.

Agradeço pelo acolhimento e ajuda de todos do grupo de estrutura eletrônica. Pela disponibilidade e contribuição no desenvolvimento do trabalho agradeço enormemente ao Alan e também ao Guilherme.

Agradeço aos meus amigos Gustavo, Yara, Nathalia, Vitória, Vitor Alves, Giovanna, Calebi, Estefanio, Gabriel, Ariel e Will, mesmo que alguns estejam um pouco distante, guardo todos com muito carinho no meu coração.

Expresso gratidão a todos amigos que fiz durante a graduação e mestrado. Em especial, a todos os membros da republica irmandade 4, minhas companheiras de aula Caca e Jéssica, ao Pedrinho pelas boas conversas entre as aulas.

Agradeço ao meu orientador Mário por todos ensinamentos, correções e todo suporte dado que vai além da vida acadêmica.

Agradeço a Capes pelo suporte e apoio financeiro.

Resumo

Nesta dissertação, aplicamos um formalismo teórico baseado na Teoria do Funcional da Densidade para investigar transformações estruturais induzidas por funcionalização em nanomateriais bidimensionais de simetria ortorrômbica. Estudamos os casos do fosforeno, seleneto de germânio e sulfeto de germânio. A motivação para esse trabalho veio de resultados reportados na literatura que mostram que a funcionalização é capaz de romper certas ligações químicas no fosforeno monocamada, e que, tanto em bicamadas como em poucas camadas de materiais de simetria hexagonal baseados nos elementos pnictogênicos (como arsênio e antimônio), ligações intercamadas também são observadas, levando a uma transformação estrutural que resulta na formação de nanofitas. Por isso, neste trabalho, propomo-nos a verificar essa fenomenologia em uma outra classe de materiais bidimensionais, aqueles formados por poucas camadas com simetria ortorrômbica. A importância do estudo reside no fato de que a síntese de nanofitas com geometrias bem definidas é fundamental para observação de fenômenos físicos associados a estados de borda. Nossos resultados mostraram que, em determinadas condições, as nanofitas podem de fato ser obtidas. Para cada tipo de material estudado, especificamos essas condições, que envolvem número de camadas, tipo de empilhamento e aplicação de pressão.

Palavras-chave: DFT, Materiais (2D), Nanofitas, Heteroestruturas

Abstract

In this dissertation, we apply a theoretical formalism based on the Density Functional Theory to investigate structural transformations induced by functionalization in two-dimensional nanomaterials with orthorhombic symmetry. We studied the cases of phosphorene, germanium selenide and germanium sulfide. The motivation for this work came from results reported in the literature that show that functionalization is capable of disrupting certain chemical bonds in phosphorene monolayer, and that, both in bilayers and in few layers of materials with hexagonal symmetry based on pnictogenic elements (such as arsenic and antimony), interlayer bonds are also observed, leading to a structural transformation that results in the formation of nanoribbons. Therefore, in this work, we propose to verify this phenomenology in another class of two-dimensional materials, those formed by few layers with orthorhombic symmetry. The importance of the study lies in the fact that the synthesis of nanoribbons with well-defined geometries is fundamental for observing physical phenomena associated with border states. Our results showed that, under certain conditions, nanoribbons can in fact be obtained. For each type of material studied, we specify these conditions, which involve the number of layers, type of stacking and application of pressure.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	METODOLOGIA	15
2.1	Introdução	15
2.2	Problema de muitos corpos	15
2.3	Teorema de Hohenberg-Kohn	16
2.3.1	Equações de Kohn-Sham	18
2.4	Método de pseudopotencial	20
2.4.1	Funcional de troca e correlação	23
2.5	Alguns aspectos da implementação SIESTA	24
3	FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA E MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS NO FOSFORENO	27
3.1	Introdução	27
3.2	O fosforeno e o processo de tesoura química	28
3.3	Modelo	30
3.3.1	Parâmetros computacionais	30
3.4	Resultados	31
3.4.1	Modelo com simulação de pressão	35
3.5	Conclusão	38
4	OUTRAS ESTRUTURAS ORTORRÔMBICAS: GESE E GES	39
4.1	Introdução	39
4.1.1	GeSe e GeS: propriedades gerais	39
4.1.2	Objetivo	40
4.1.3	Modelo	41
4.1.4	Parâmetros computacionais	42
4.1.5	Resultados	42
4.1.6	O efeito combinado de pressão e funcionalização	44
4.2	Estrutura Eletrônica	46
4.3	O Estudo de Muticamadas	47
4.4	O Sulfeto de Germânio	49
4.5	Conclusão	51
5	CASO DAS HETEROESTRUTURAS	53
5.1	Introdução	53

5.1.1	Construção de heteroestruturas	53
5.1.2	Objetivos	54
5.2	Modelo	54
5.3	Parâmetros computacionais	55
5.4	Resultados	55
5.5	Conclusão	60
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
	REFERÊNCIAS	63

1 Introdução

Nanociência é o nome que se dá ao campo de estudo de materiais de dimensões nanométricas. Exemplos desses materiais são nanotubos, fulerenos, nanopartículas, materiais bidimensionais. Eles constituem não apenas uma fonte abundante de novos efeitos físicos, como são promissores candidatos a elementos de uma nova eletrônica.

A caracterização e modulação de propriedades eletrônicas de um nanomaterial estão intimamente ligadas ao controle dos aspectos estruturais. Por exemplo, o comportamento semicondutor ou metálico de um nanotubo de carbono é consequência da sua quiralidade [1]: nanotubos do tipo *armchair* são sempre metálicos, ao passo que aqueles do tipo zig-zag podem ser semicondutores ou metálicos. Ainda, no caso dos semicondutores, o *gap* de energia é função do diâmetro do nanotubo.

Nanofitas constituem outra classe de nanoestruturas que exigem um controle preciso de geometria para que certos efeitos físicos possam ser observados. As nanofitas são cortes em monocamadas de materiais bidimensionais que ficam definidas estruturalmente pelo tipo de borda gerado no corte, além da largura resultante. Assim, resultados de cálculos de primeiros princípios [2] sugerem um ordenamento antiferromagnético dos estados de borda em nanofitas de carbono com bordas zig-zag. Além disso, os cálculos mostram [3] que campos elétricos transversais são capazes de modular as propriedades eletrônicas, eventualmente fechando o *gap* de energia para apenas uma componente de spin, isto é, transformando o material em um meio-metal.

Por isso, a busca por síntese de nanofitas com bordas precisamente definidas tem sido um desafio para a comunidade envolvida na produção de nanoestruturas. Algumas abordagens classificadas como *bottom-up* foram reportadas para o caso de nanofitas de carbono [4], [5]. Como exemplo, J. Cai et al [4] usaram reações de precursores moleculares que se juntavam em polifenilenos lineares que, posteriormente, sofriam processos de dehidrogenação, gerando nanofitas de grafeno definidas pela estrutura dos precursores escolhidos no início. Um esquema desse processo é mostrado na Fig.1.

Com o avanço da pesquisa em grafeno, outros materiais bidimensionais passaram a ser extensivamente investigados. Foi o caso dos dicalcogenetos de metais de transição, dos quais o MoS₂ foi o primeiro a chamar a atenção, e tem como uma de suas características o fato de ser um semicondutor com *gap* de energia dependente do número de camadas, tendo um *gap* direto na monocamada e indireto para mais de uma camada. Os elementos do grupo 15 da tabela periódica, conhecidos como pnictogênios, constituem outro exemplo interessante. Esse grupo inclui os elementos nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto. Em 2014, H. Liu et al [6] caracterizam com técnicas teóricas e experimentais

o fosforeno, material bidimensional obtido a partir do fósforo negro. Pouco depois, em 2015, S. Zhang [7] et al sugeriram que monocamadas baseadas na fase hexagonal do arsênio e do antimônio poderiam ser estáveis e também possuir propriedades eletrônicas dependentes do número de camadas. De fato, muitos trabalhos experimentais confirmaram essas previsões [8], e atualmente a produção de monocamadas ou poucas camadas desses materiais é feita com diferentes técnicas. Naturalmente, a questão de como se comportam nanofitas baseadas nesses materiais passou a ser investigada, e resultados teóricos indicam estabilidade de ordenamentos magnéticos em nanofitas de antimoneno dependendo do tipo de borda. Além disso, estruturas semicondutoras ou metálicas podem ocorrer dependendo do tipo de funcionalização nas bordas.

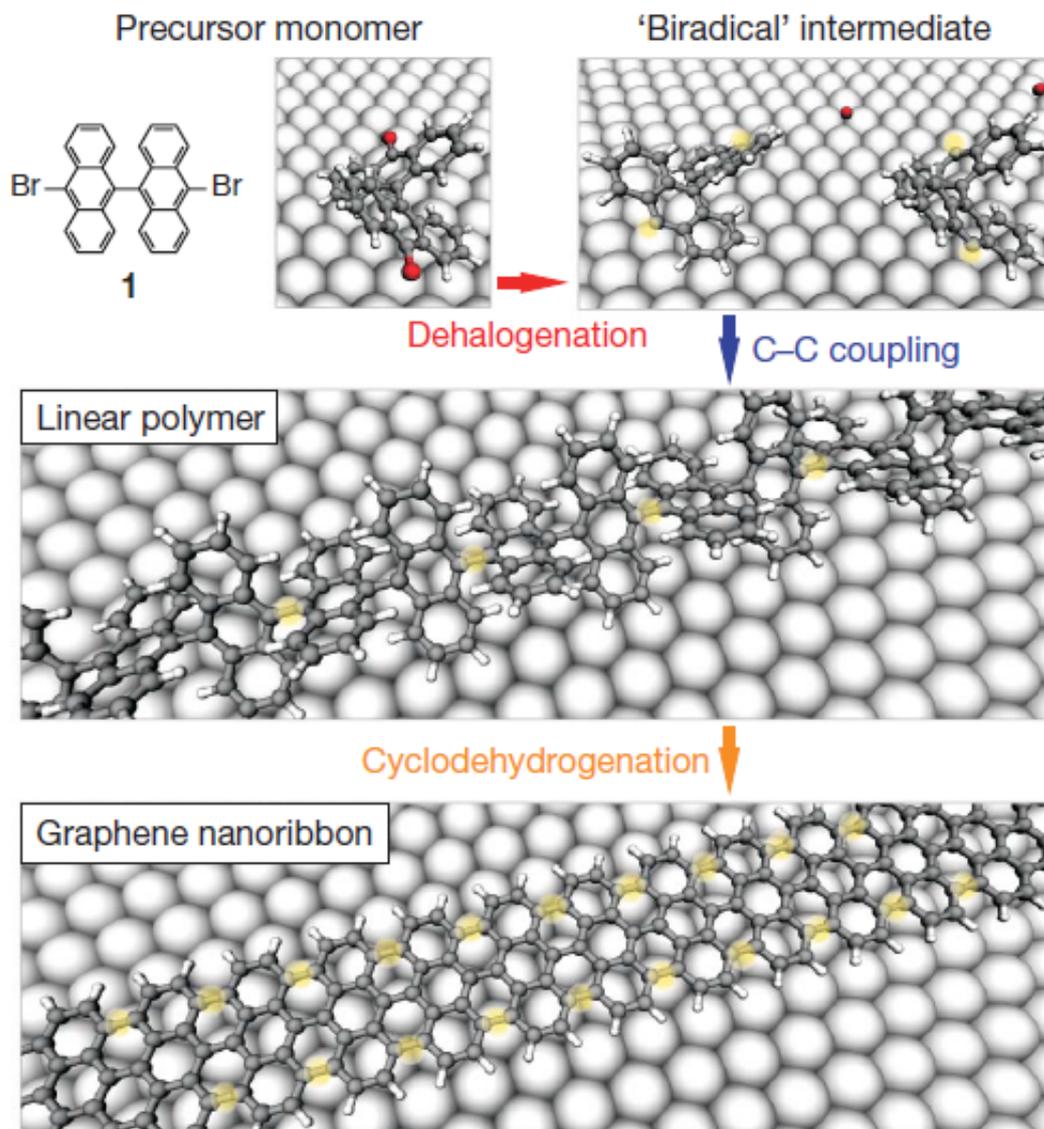


Figura 1 – Esquema do processo da geração de nanofitas de grafeno.

Fonte: Figura adaptada de [7].

Dessa forma, uma questão central em nanomateriais em geral e em relação aos

pnictogênios em particular diz respeito a como gerar nanofitas com bordas bem definidas. Isso seria fundamental para a obtenção de propriedades que são fortemente dependentes do tipo de borda. Esta dissertação insere-se nesse contexto. Especificamente, procuramos mostrar em que condições um processo de funcionalização em poucas camadas de fosforeno pode desencadear transformações estruturais capazes de levar à formação de fitas ordenadas. Em seguida, investigamos a mesma questão em outros materiais bidimensionais que também se organizam em uma simetria ortorrômbica. Faremos isso por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade.

A dissertação está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2, discutimos os métodos usados para tratar problemas de muito corpos e a implementação específica usada em nossos cálculos. No capítulo 3, investigamos o caso da funcionalização do fosforeno, verificando as condições para formação de nanofitas, e tratando diferentes tipos de empilhamento. No capítulo 4, estudamos se ocorre a reincidência da fenomenologia descrita no capítulo anterior para materiais que compartilham da mesma estrutura do fosforeno, como o GeSe e o GeS. No capítulo 5, exploramos a possibilidades de construção de heteroestruturas, continuando os estudos de transformações estruturais e eletrônicas induzidas por funcionalização química. Por fim, no capítulo 6, apresentamos as conclusões obtidas neste trabalho.

2 Metodologia

2.1 Introdução

Nesta seção, descrevemos os principais conceitos envolvidos no estudo da determinação da estrutura eletrônica e propriedades de sólidos por primeiros princípios, com ênfase na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Também serão dedicadas algumas subseções para discutir ferramentas que são utilizadas em implementações do formalismo descrito.

2.2 Problema de muitos corpos

Quando procuramos obter propriedades físicas de um sólido, devemos recorrer à equação de Schroedinger e tratar as interações que ocorrem entre elétrons e núcleos do sistema de interesse. Partimos da equação de Schroedinger independente do tempo:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (2.1)$$

na qual H é o Hamiltoniano de um sistema de muito corpos, que, para o caso não relativístico, é escrito como:

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_{J=1}^m \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^m \sum_{J \neq I}^m \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^m \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|}, \quad (2.2)$$

$$H = T_{ee} + T_{nn} + V_{nn} + V_{ee} + V_{en}. \quad (2.3)$$

Acima, T_e é o operador de energia cinética dos elétrons e T_n é o operador de energia cinética dos núcleos, V_{nn} é o operador de energia potencial entre núcleos, V_{ee} entre elétrons e V_{en} entre elétrons e núcleos. Os índices i e j fazem a soma sobre todos os elétrons e os índices I e J sobre todos os núcleos.

Dada a grande diferença entre as massa dos elétrons e dos núcleos, podemos desconsiderar o termo de energia cinética dos núcleos, já que estes estão quase estáticos quando comparado aos elétrons, o que ainda permite reduzir o termo de energia potencial entre eles a uma constante. Com essas considerações, temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en}. \quad (2.4)$$

Com esse Hamiltoniano, podemos voltar para a equação de Schroedinger, obter os autovetores $|\psi\rangle$ e os autovalores, e, com eles, todas as propriedades do sistema.

Apesar de termos todas as informações necessárias para resolver a equação de Schroedinger, é impossível obter a solução analiticamente. Ainda que tratemos o problema computacionalmente, o processo é inviável devido a necessidade de tratar todas as funções dos elétrons para obter observáveis físicos. Logo, se faz necessária uma abordagem alternativa para resolver esse tipo de problema. Um formalismo extensivamente utilizado é a Teoria do Funcional da Densidade. Formulada por Hohenberg e Kohn [9], essa teoria propõe a substituição da função de onda ψ pela densidade eletrônica n como variável básica do problema.

2.3 Teorema de Hohenberg-Kohn

A implementação da teoria do funcional da densidade para a solução de problemas só é possível devido a existência de dois teoremas. O primeiro teorema diz que a densidade eletrônica do estado fundamental n_0 é determinada unicamente pelo potencial externo V_{ext} que é sentido pelo sistema, o que permite escrever a energia como um funcional da densidade, $E[n]$. O segundo teorema estabelece um princípio variacional associado à densidade, isto é, a energia assume o valor mínimo para a correta densidade eletrônica do estado fundamental.

Para provar o primeiro teorema, vamos considerar o hamiltoniano:

$$H = T + V + V_{ext}. \quad (2.5)$$

A energia cinética e a energia potencial são operadores universais, então esse hamiltoniano é determinado pelo potencial externo.

Vamos considerar dois potenciais V_{ext} e V'_{ext} que diferem entre si (apenas por uma constante aditiva). Supomos que ambos potenciais levem à mesma densidade eletrônica do estado fundamental n_0 . A equação de Schroedinger pode ser escrita para os dois casos:

$$(T + V + V_{ext})\psi_0 = E_0\psi_0, \quad (2.6)$$

$$(T + V + V'_{ext})\psi'_0 = E'_0\psi'_0. \quad (2.7)$$

Com a hipótese de mesma densidade para os dois casos, teremos $\psi_0 = \psi'_0$. Com essa consideração e subtraindo as equações acima, ficamos com:

$$(V_{ext} - V'_{ext})\psi_0 = (E_0 - E'_0)\psi_0. \quad (2.8)$$

Mas E_0 e E'_0 são escalares, logo os potenciais só podem diferir por uma constante, que entra em contradição com nossa hipótese.

Vamos mostrar agora que quando temos $V_{ext} \neq V'_{ext}$, conseqüentemente $\psi_0 \neq \psi'_0$, e, então, $n_0 \neq n'_0$. Também vamos demonstrar por contradição. Considerando dois hamiltonianos, $H = T + V + V_{ext}$ e $H' = T + V + V'_{ext}$, e tomando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, temos a seguinte inequação:

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle < \langle \psi'_0 | H | \psi'_0 \rangle. \quad (2.9)$$

Reescrevendo o hamiltoniano H da expressão acima em função dos potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} e do outro hamiltoniano H' , tomando o lado direito da expressão, temos:

$$\begin{aligned} \langle \psi'_0 | H | \psi'_0 \rangle &= \langle \psi'_0 | H' + V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle \\ &= \langle \psi'_0 | H' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle \\ \langle \psi'_0 | H | \psi'_0 \rangle &= E'_0 + \langle \psi'_0 | V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Para continuarmos, precisamos definir a densidade eletrônica e o operador potencial externo. Começando pela densidade eletrônica:

$$n_0(r) = \int \dots \int \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N. \quad (2.11)$$

Com ela, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | V_{ext} | \psi_0 \rangle &= \int \dots \int \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \\ &= \int \dots \int \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V_{ext}(\vec{r}) \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}, d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \\ &= n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Voltando ao princípio variacional de Rayleigh-Ritz, temos:

$$E_0 < E'_0 + \int n'_0(r) [V_{ext} - V'_{ext}] d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Com argumentos análogos, mas partindo da expressão $\langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle$, obtemos a expressão:

$$E'_0 < E_0 + \int n_0(r) [V'_{ext} - V_{ext}] d\vec{r}. \quad (2.14)$$

Somando as duas expressões anteriores, temos:

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 + \int n'_0(r) [V_{ext} - V'_{ext}] d\vec{r} + \int n_0(r) [V'_{ext} - V_{ext}] d\vec{r}. \quad (2.15)$$

Se assumimos que $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$ chegamos a uma inconsistência:

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0. \quad (2.16)$$

Com isso conseguimos concluir que há diferentes densidades de estado fundamental para potenciais externos diferentes.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece um princípio variacional associado à densidade eletrônica, isto é, diz que a energia, como funcional da densidade, assume o valor mínimo para a correta densidade eletrônica do estado fundamental (n_0):

$$E_0 < E[n], \text{ para } n \neq n_0. \quad (2.17)$$

O teorema decorre diretamente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz para a função de onda.

2.3.1 Equações de Kohn-Sham

Até esse ponto toda teoria empregada é exata, entretanto ainda não obtivemos ganhos operacionais que nos permita resolver o problema de muitos corpos. Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma implementação com reais ganhos operacionais [10].

A abordagem feita por Kohn-Sham se baseia na possibilidade de fazer uma correspondência entre o sistema de elétrons interagentes e um sistema de elétrons não interagentes sob ação de um potencial externo, de tal modo que a densidade eletrônica do estado fundamental seja a mesma em ambos casos. Esse potencial externo carrega consigo todas as contribuições que existem no sistema de partículas interagentes. A partir dele conseguimos obter a densidade eletrônica do estado fundamental pelo processo de minimização do funcional de energia.

Para mostrar essa formulação, vamos considerar um Hamiltoniano de um sistema não interagente, dado por:

$$H_\eta = T + V_\eta, \quad (2.18)$$

Pelo teorema de Hohenberg-Kohn, podemos definir a energia desse sistema como funcional da densidade:

$$E_\eta[n] = T_\eta[n] + \int V_\eta(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.19)$$

A densidade eletrônica pode ser facilmente encontrada a partir dos autovetores provenientes da equação de Schroedinger para um sistema de N partículas não interagentes:

$$n_\eta(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.20)$$

As funções de onda acima são soluções da equação de Schrodinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_\eta(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Podemos agora escrever o funcional energia do sistema de partículas interagentes. Ao fazer isso, somamos e subtraímos a energia cinética do sistema não interagente assim como a energia eletrostática de Hartree:

$$\begin{aligned} E[n] &= T_\eta[n] + \left\{ T[n] - T_\eta[n] + V[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right\} \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.22) \\ E[n] &= T_\eta[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n]. \end{aligned}$$

A quantidade entre chaves é conhecida como funcional de troca e correlação E_{xc} . Esse funcional, para o qual não há uma forma exata conhecida, representa todas as interações entre elétrons do sistema real que vão além do termo clássico de Hartree. Com essa abordagem, todas as aproximações que devem ser feitas para resolver o problema muitos corpos serão concentradas nesse funcional E_{xc} . Discutiremos um pouco mais sobre as aproximações na próxima subseção.

Pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional de energia é mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental. Sabendo disso, vamos fazer variações na densidade eletrônica a fim de encontrar o mínimo de energia:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_\eta[n]}{\delta n(\vec{r})} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[n(\vec{r})] = 0. \quad (2.23)$$

Definimos o potencial de troca e correlação $v_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$.

Fazendo o mesmo processo para o sistema auxiliar de partículas não interagentes, é possível mostrar que:

$$\frac{\delta T_\eta[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_\eta(\vec{r}) = 0. \quad (2.24)$$

Comparando as duas últimas equações, observamos que o potencial V_η deve obedecer a expressão:

$$V_\eta = \left[V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[n(\vec{r})] \right]. \quad (2.25)$$

Com isso conseguimos chegar às equações de Kohn - Sham, mostradas abaixo:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[n(\vec{r})] \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.26)$$

Elas nos permitem resolver o problema de muitos corpos, desde que façamos uma aproximação para o termo de troca e correlação. Com essa equação temos um enorme ganho operacional, pois mapeamos o problema de elétrons interagentes em um problema mais simples de elétrons não interagentes. As funções $\varphi_i(\vec{r})$ são chamadas de orbitais de Kohn-Sham, e a partir delas obtemos a densidade eletrônica do sistema fictício que corresponde à densidade do sistema real interagente.

Como o potencial V_η é dependente da densidade eletrônica, a solução das equações deve ser obtida em um processo autoconsistente, cujo esquema é mostrado na figura abaixo. Nele, começa-se com uma densidade inicial, com a qual o potencial é construído e o Hamiltoniano é obtido. Determinam-se as autofunções, e, com elas, tem-se uma densidade eletrônica, que, por sua vez, leva a um novo hamiltoniano. O ciclo se repete até que haja convergência da densidade eletrônica.

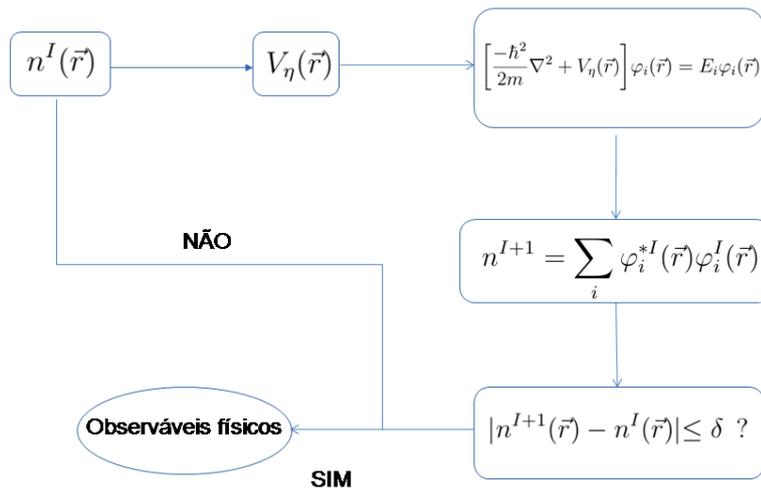


Figura 2 – Esquema do processo autoconsistente baseado nas equações de Kohn-Sham.

2.4 Método de pseudopotencial

Tratar sistemas com grande número de elétrons implica alto custo computacional, mesmo quando é utilizada a teoria do funcional da densidade. Por isso, é sempre interessante

desenvolver técnicas que auxiliem na solução deste tipo de problema. Uma iniciativa amplamente utilizada baseia-se em tratar de forma distinta os elétrons das camadas mais internas e aqueles das camadas mais externas. Tal separação pode ser feita porque os elétrons mais externos (elétrons de valência) contribuem mais ativamente nas ligações químicas, enquanto que a região que chamamos de caroço (onde se localizam os elétrons mais internos) é basicamente inerte.

É dessa ideia que surge o método de pseudopotencial, que substitui núcleos e elétrons de caroço por um potencial (o pseudopotencial) que age nos elétrons de valência.

Agora daremos uma breve descrição do formalismo de pseudopotencial desenvolvido por Phillips e Kleinman [11]. Para construir o pseudopotencial, vamos partir da separação da função de onda em duas partes, uma delas, $|\psi^v\rangle$, representando o estado de valência, e a outra, $|\psi^c\rangle$, sendo o estado de caroço. Ambos estados devem satisfazer a equação de Schroedinger:

$$\begin{aligned} H_s |\psi^v\rangle &= \epsilon^v |\psi^v\rangle, \\ H_s |\psi^c\rangle &= \epsilon^c |\psi^c\rangle. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Definimos um novo estado de valência $|\phi^v\rangle$ em termos dos estados de caroço:

$$|\psi^v\rangle = |\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle \langle \psi^c | \phi^v \rangle. \quad (2.28)$$

Com esse projetor, tiramos todas as sobreposições da função de onda dos elétrons de estado de caroço sobre as funções dos estados de valência. Aplicando o hamiltoniano H_s nessa expressão:

$$H_s |\phi^v\rangle - \sum_c H_s |\psi^c\rangle \langle \psi^c | \phi^v \rangle = \epsilon^v \left[|\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle \langle \psi^c | \phi^v \rangle \right]. \quad (2.29)$$

Com a informação da equação (26):

$$\begin{aligned} \left[H_s - \sum_c \epsilon^c |\psi^c\rangle \langle \psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v \left[1 - \sum_c |\psi^c\rangle \langle \psi^c| \right] |\phi^v\rangle, \\ \left[H_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle \langle \psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v |\phi^v\rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Os autovalores ϵ^v relacionados ao estado $|\phi^v\rangle$ são os mesmos do estado $|\psi^v\rangle$. Esse novo estado de valência $|\phi^v\rangle$ é referente ao hamiltoniano de partícula única com um potencial modificado, que é chamado de pseudopotencial: '

$$V_p = V_n + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle \langle \psi^c|. \quad (2.31)$$

Nessa breve descrição observamos que o segundo termo do pseudopotencial é positivo, logo tem caráter repulsivo. Fisicamente, isso indica o efeito de blindagem produzido pelos elétrons do caroço. Como os responsáveis pelas ligações químicas e outros processos são os elétrons de valência, e na descrição de pseudopotencial os autovalores da pseudofunção de onda são iguais aos autovalores reais, a teoria de pseudopotencial pode reproduzir fielmente toda física por trás do comportamento dos sólidos.

A descrição acima foi umas das primeiras abordagens criadas por Phillips e Kleinman [11]. A implementação que utilizamos desse método é um desenvolvimento posterior que leva aos chamados pseudopotenciais de norma conservada. A ideia foi concebida por Schlüter e Chiang [12]. Seu sucesso está relacionado com quatro condições importantes que são impostas na construção do pseudopotencial:

1. Os autovalores atômicos dos estados de valência reais devem ser iguais aos autovalores obtido pelo pseudopotencial.
2. As autofunções reais devem ser iguais as autofunções obtidas pelo pseudopotencial a partir de um raio de corte $r = r_c$.
3. As integrais da densidade de carga e da pseudodensidade de 0 até r devem ser iguais para $r > r_c$.

$$\int_0^r |\psi^{real}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^r |\psi^{pseudo}(\vec{r})|^2 dr \quad r > r_c. \quad (2.32)$$

4. Derivadas logarítmicas da função de onda real e da pseudofunção de onda devem ser iguais para $r > r_c$, assim como as derivadas primeira e segunda.

Para construir o pseudopotencial que leve em conta as condições acima, é comum iniciar com um potencial atômico e escrever a função de onda como o produto entre uma função parte radial e os harmônicos esféricos.

Para $r < r_c$ podemos definir a pseudofunção de onda como:

$$\psi_l^{pp} = \begin{cases} r^l e^{p(\vec{r})} & r < r_c \\ \psi_l(\vec{r}) & r > r_c \end{cases} \quad (2.33)$$

A função $p(\vec{r})$ é definida como $p(\vec{r}) = \sum_{i=0}^n a_i r^i$ de modo que as constantes a_i respeitem as propriedades citadas acima. Para obter o pseudopotencial utilizamos a parte radial da equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{pp} = \psi_l^{pp}(\vec{r}) = \epsilon_l \psi_l^{pp}(\vec{r}) \right]. \quad (2.34)$$

O potencial efetivo V_l^{pp} é dado pela inversão da equação acima:

$$V_l^{pp}(\vec{r}) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{pp}(\vec{r})} \frac{d^2\psi_l^{pp}(\vec{r})}{dr^2} \quad (2.35)$$

Se subtrairmos de V_l^{pp} a contribuição da densidade de carga de valência $n(\vec{r})_v$, obtemos o potencial iônico V^{ion} :

$$V^{ion} = V_l^{pp} - \int \frac{n(\vec{r})_v}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \frac{\delta Exc[n_v]}{\delta[n_v]}. \quad (2.36)$$

Com essa construção, podemos dividir o potencial em uma parte local, que não depende de l , e uma parte não local dependente de l :

$$V^{ion}(\vec{r}) = V_{ion}^{local}(\vec{r}) + \sum_{i=l} V_l^{n\tilde{a}o-local} \quad (2.37)$$

$$\sum_{i=l} V_l^{n\tilde{a}o-local}(\vec{r}) = \frac{|V_l^{n\tilde{a}o-local}(\vec{r})\psi_l^{pp}(\vec{r})\rangle \langle \psi_l^{pp}(\vec{r})V_l^{n\tilde{a}o-local}(\vec{r})|}{|\psi_l^{pp}(\vec{r})\rangle V_l^{n\tilde{a}o-local} \langle \psi_l^{pp}(\vec{r})|}.$$

2.4.1 Funcional de troca e correlação

Como já abordado anteriormente, toda dificuldade no tratamento das interações entre elétrons foi concentrada em um único termo que chamamos de funcional de troca e correlação. As duas aproximações mais usadas para este funcional são o LDA, aproximação de densidade local, e o GGA, aproximação do gradiente generalizado.

A aproximação LDA ignora variações da densidade na vizinhança de um certo ponto ao avaliar a energia de troca e correlação ali. Assim, ela assume que a energia de troca e correlação por elétron em algum ponto de espaço é igual a essa quantidade em um gás homogêneo de elétrons que tenha a mesma densidade naquele ponto. Desse modo temos:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}[n]n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.38)$$

na qual $\epsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo. Essa aproximação é tão melhor quanto mais lentamente a densidade variar.

Outra aproximação muito utilizada e que descreve melhor sistemas não-homogêneos é o GGA. Na construção desse funcional é levado em conta o gradiente da densidade, podendo ser escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.39)$$

A função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r}$ pode assumir diferentes formas dependendo da parametrização empregada na construção do funcional. A mais comumente usada é a parametrização que foi empregada por é a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [13].

2.5 Alguns aspectos da implementação SIESTA

Para fazer uso de todo ferramental desenvolvido nas seções anteriores e realizar cálculos de primeiros princípios, iremos utilizar o programa SIESTA [14] (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). O SIESTA faz uso de uma série de estratégias que visam diminuir o custo computacional do cálculo DFT.

A fim de compreender como é feita a implementação do SIESTA, voltaremos ao hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[n(\vec{r})] \right]. \quad (2.40)$$

Fazendo uso da teoria de pseudopotenciais, consideramos apenas os elétrons de valência, e separamos os potenciais locais dos potenciais não locais. Com isso, reescrevemos o hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$H^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_l (V_{ion}^{local}(\vec{r}) + V_l^{n\tilde{a}o-local}(\vec{r})) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[n(\vec{r})] \right]. \quad (2.41)$$

A solução da equação de Kohn-Sham envolve a introdução de uma base por meio da qual se faz a expansão das autofunções. A escolha dessa base é muito importante para o sucesso da implementação, pois define tanto a qualidade do cálculo como seu custo computacional. No SIESTA, ela é feita de modo a reduzir o número de elementos de matriz do hamiltoniano a ser calculados.

Para alcançar isso, os pseudo-orbitais de valência são usados como funções de base, e impõe-se que eles tenham curto alcance, o que é conseguido truncando essas funções em um raio de corte r_c . Assim, a expansão da base é feita da seguinte maneira:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle, \quad (2.42)$$

com $C_{i\mu}$ sendo os coeficientes da expansão, e com a condição imposta:

$$\varphi(\vec{r})|_{r=r_c} = 0. \quad (2.43)$$

A escolha dos raios de corte é feita a partir de um parâmetro que representa o desvio na energia dos autovalores atômicos ao se confinar um átomo. Fazendo isso, consegue-se

uma base mais balanceada, isto é, diferentes orbitais terão raios de corte diferentes, porém o efeito da imposição dos raios de corte será o mesmo para todos orbitais e todas espécies químicas.

Para definir a base, deve-se, portanto, escolher o número e o tipo de funções (orbitais) centradas em cada átomo e os correspondentes alcances. Exemplificamos com três opções. Primeiramente a base *single- ζ* , que conta com apenas uma função para cada orbital de valência, sendo conhecida também como base mínima. Para o átomos de carbono, ela consistiria em quatro orbitais: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Adicionando mais uma função para cada orbital de valência, obtemos a base *double- ζ* . Em sua construção, é utilizada uma função auxiliar que reproduz a função original a partir de um determinado raio, sendo suave na origem. A segunda função de base associada a esse orbital é então obtida pela diferença entre a função original e a função auxiliar. Por fim, também pode-se utilizar a opção de base conhecida como DZP - a base DZ acrescida de orbitais de polarização. Em sua obtenção, um campo elétrico é aplicado ao átomo e tratado perturbativamente, originando soluções com números quânticos l diferentes daqueles originalmente contemplados na base DZ.

Com a descrição das bases bem estabelecidas, vamos tratar agora os termos de longo alcance do hamiltoniano. É importante separar a densidade eletrônica em dois termos:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}). \quad (2.44)$$

Nessa decomposição, o termo $n_0(\vec{r})$ é uma densidade de referência, escolhida como a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos isolados n_I :

$$n_0(\vec{r}) = \sum_I n_I(\vec{r} - \vec{R}_I), \quad (2.45)$$

e $\delta n(\vec{r})$ é a diferença entre a densidade de carga real e a de referência.

Ainda, definimos o potencial de átomo neutro V^N como a soma da parte local do pseudopotencial com o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga de referência $n_0(\vec{r})$:

$$V^N(\vec{r} - \vec{R}_I) = \int \frac{n_I^N(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{local}^{PP}(\vec{r} - \vec{R}_I). \quad (2.46)$$

A vantagem de efetuar essa soma é que o potencial assim gerado é de curto alcance, o que contribui para a redução do número de elementos de matriz a ser calculados.

Com todos esses passos, podemos finalmente escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham nessa implementação:

$$H^{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_l (V^N(\vec{r} - \vec{R}_l) + V_l^{\text{n\~{a}o-local}}(\vec{r} - \vec{R}_l)) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[n(\vec{r})] \right]. \quad (2.47)$$

Essa é a forma do hamiltoniano de Kohn-Sham usado no programa SIESTA.

3 Funcionalização química e modificações estruturais e eletrônicas no fosforeno

3.1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico está intimamente ligado à descoberta e exploração de novas ideias que surgem no meio científico. Assim, a investigação extensiva do comportamento de materiais tem trazido avanços significativos em diversas áreas. Por exemplo, a indústria de dispositivos eletrônicos beneficia-se com o estudo de novos compostos semicondutores; para a indústria de transportes, a descoberta de novos materiais leves e resistentes a altas temperaturas é importante; na geração de energia por fontes alternativas, há todo um campo de investigação em materiais capazes de levar a células fotovoltaicas de alta eficiência.

Nesse contexto, o estudo e desenvolvimento de novos nanomateriais têm se tornando cada vez mais relevantes. Entre as nanoestruturas bidimensionais (2D), o grafeno, com sua estrutura hexagonal e espessura atômica, foi o precursor, tendo sido isolado em 2004 a partir de um processo de esfoliação mecânica [15] do grafite. Essa técnica baseia-se na separação das camadas através de uma fita adesiva aplicada sobre a superfície do material, e permite a transferência de camadas esfoliadas para a superfície de um substrato. A eficiência do processo está relacionada ao fato de que o grafite é um material de camadas empilhadas e que interagem entre si por meio de interações de van der Waals, relativamente mais fracas que aquelas que levam a ligações covalentes.

A partir da caracterização do grafeno, as atenções se voltaram também para diversos outros materiais que, em suas fases *bulk*, são formados pelo empilhamento de camadas. Além dos dicalcogenetos de metais de transição, entre os quais o MoS_2 tem sido o mais largamente estudado, há materiais de simetrias distintas da hexagonal que também compartilham com o grafeno esse aspecto estrutural. É o caso do fosforeno, tema do presente capítulo. Nas próximas seções, apresentaremos brevemente o material, e discutiremos, a partir de uma revisão bibliográfica, um processo químico baseado em funcionalização de sua superfície que é capaz de promover o rompimento de certas ligações químicas. Em seguida, procuraremos mostrar que esse processo pode levar a uma fenomenologia de transformação de bi e multicamadas bidimensionais em nanofitas empilhadas. Essa última etapa havia sido reportada para o caso de pnictogênios (Sb, As) em fases hexagonais [16]. A questão em aberto, que abordamos neste trabalho, diz respeito à validade da transformação 2D->1D em materiais de simetrias diferentes, como a ortorrômbica que caracteriza o fosforeno.

3.2 O fosforeno e o processo de tesoura química

O fosforeno, mono ou multicamada, é um material 2D caracterizado por uma geometria ortorrômbica, na qual átomos de fósforo, em cada camada, encontram-se ligados covalentemente em dois planos. As ligações P-P possuem comprimento de 2.28Å , e a menor distância entre planos vale 3.81Å (ambos valores obtidos dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade com aproximação do gradiente generalizado - GGA - para o funcional de troca-correlação) [17]. Resultados experimentais confirmam esses valores com ligações P-P no valor de 2.27Å , e com a menor distância entre planos no valor de 3.77Å [18]. Nas multicamadas, prevalece o empilhamento AB, caracterizado por um deslocamento de uma camada em relação à outra por meio vetor de rede ao longo de uma das duas direções. Tais estruturas são obtidas a partir do fósforo negro, como é possível ver na Fig.3(a). Sua obtenção foi relatada pela primeira vez em 2014 [6], a partir de esfoliação mecânica, e, posteriormente, outros métodos foram usados para a obtenção de poucas camadas, como a esfoliação líquida [19]. Esse material gerou um grande interesse por ter um *gap* de energia não nulo, diferente do grafeno, que é um semi-metal, e também pela possibilidade de modulação de suas propriedades eletrônicas com a variação do número de camadas. Essa modulação foi prevista por cálculos de primeiros princípios [6], e sua justificativa reside em efeitos de confinamento quântico e perturbação por interações inter-camadas. O fenômeno foi experimentalmente verificado no mesmo trabalho através de medidas de luminescência, cuja intensidade ia a zero para o material *bulk* e apresentava um pico bem pronunciado em torno de 1.45 eV para a monocamada.

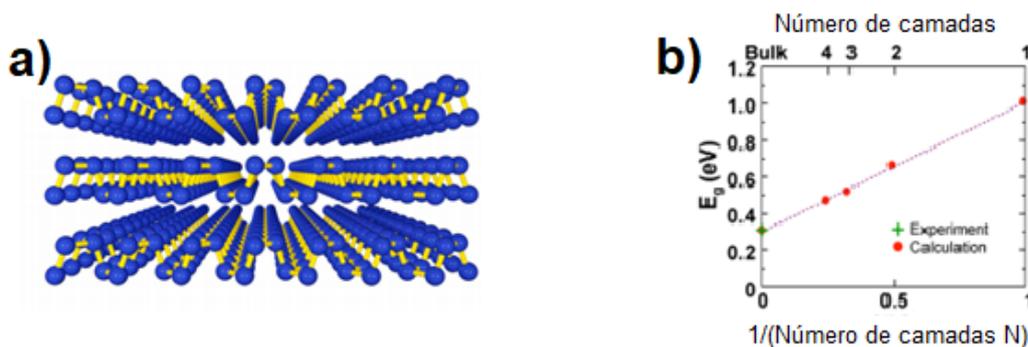


Figura 3 – a) Geometria do fosforeno, b) gap de energia do fosforeno em função do número de camadas.

Fonte: Figura adaptada de [6].

No contexto de modulação de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais 2D, a funcionalização química desempenha um papel central. Um exemplo importante é o grafano [20], estrutura obtida pela funcionalização do grafeno em suas superfícies superior e inferior com átomos de hidrogênio. A passagem da hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 é acompanhada por uma transição eletrônica que leva o material

de um comportamento semimetálico para um estado isolante. Estudos como esse abrem precedentes para investigar se transformações estruturais e eletrônica semelhantes podem ocorrer a partir de passivação de estruturas de poucas camadas em outros materiais 2D, como o fosforeno.

De fato, essa foi a ideia seguida por Xihong Peng e Qun Wei [21], que, através de cálculos de primeiros princípios (DFT), mostraram o efeito da ligação de diversos grupos químicos na estrutura atômica de uma monocamada de fosforeno. Eles observaram um processo de rompimento de ligações P-P induzido pela funcionalização que foi denominado de tesoura química (*chemical scissor*), e que é descrito a seguir.

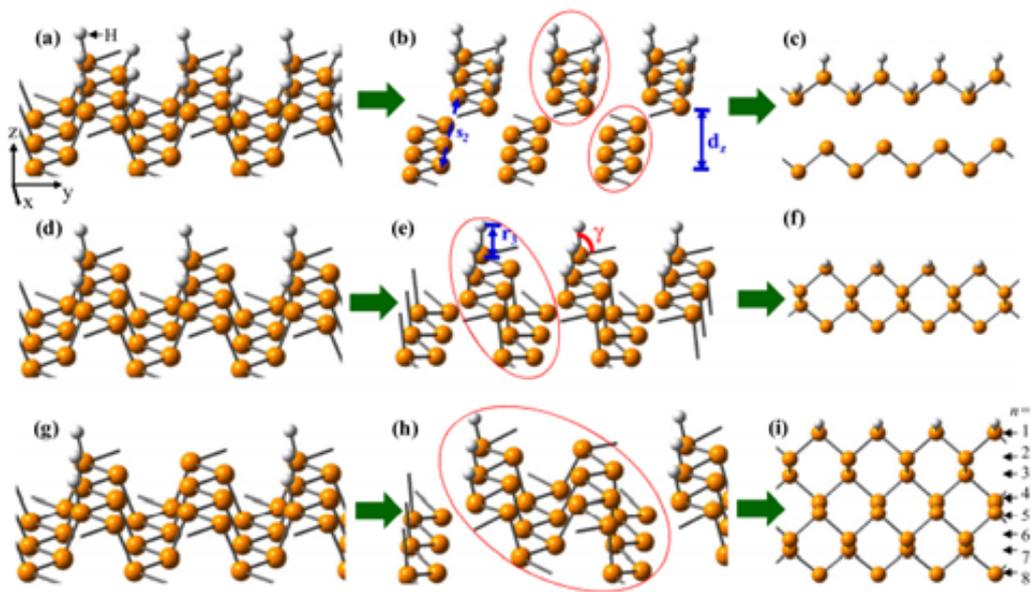


Figura 4 – Monocamada de fosforeno passivadas em diferentes proporções.

Fonte: figurada adaptada de [21].

A figura 4 resume os resultados obtidos por esses pesquisadores quando empregaram modelos nos quais a funcionalização do fosforeno monocamada era feita na parte superior com átomos de hidrogênio. A parte inferior da monocamada não foi modificada quimicamente para simular o efeito inibidor do substrato. Modelos com diferentes configurações e concentrações de grupos químicos foram usados, e a figura 4 ilustra três casos. A sequência (a)-(c) refere-se ao caso de completa funcionalização da parte superior: há um rompimento completo entre as partes superior e inferior da monocamada, o que gera cadeias unidimensionais de átomos de fósforo ligados em zig-zag, sendo que as cadeias oriundas da parte superior ficam funcionalizadas com átomos de hidrogênio. A essa quebra de ligações químicas é que se deu o rótulo de tesoura química. Há outros dois casos reforçam a ideia. A Fig. 4, na sequência (d)-(f), mostra uma funcionalização feita em fileiras alternadas de átomos de fósforo, correspondendo, portanto, a metade de átomos funcionalizados em relação ao caso anterior. Novamente houve ruptura da estrutura, como

ênfatisado pela elipse vermelha em (e). As ligações foram rompidas à esquerda dos átomos funcionalizados. Como resultado, fitas semifuncionalizadas são geradas, como mostrado em (f). A mesma fenomenologia é mostrada na sequência (g)-(i), desta vez para três fileiras consecutivas na parte superior deixadas sem funcionalização. A tesoura química atua, cortando a monocamada e gerando fitas semi-funcionalizadas. Como agora há mais fileiras não funcionalizadas, a largura das fitas resultantes é maior. Assim, para a proporção de átomos funcionalizados/não-funcionalizados 1:2, a largura é de 4.6Å; para 1:4, a largura é de 9.2Å.

Para grupos químicos F, Cl e OH foi observado o mesmo efeito de tesoura química, mas na adição de átomos de O, S e Se não foi observado o rompimento de ligações P-P. Através de análises de contribuições de orbitais específicos para a densidade de carga, os autores relacionaram a possibilidade de rompimento das ligações com a intensidade da ligação química entre o átomo de fósforo e o grupo químico usado na funcionalização. Quanto à estrutura eletrônica, foram obtidos *gaps* de 3,82 eV, 2,78 eV e 2,28 eV para as cadeias passivadas com H, Cl e OH, respectivamente. Para fitas de larguras maiores, observou-se diminuição do *gap*, como já era esperado, uma vez que a diminuição do confinamento quântico tende a gerar esse efeito.

Outra investigação sobre o efeito causado por grupos químicos em monocamadas de fosforeno foi reportado por DW Boukhalov et al. [22]. Além de confirmar o efeito de tesoura química em monocamadas, os autores testaram a estabilidade das cadeias formadas.

Motivados por estes resultados que indicam o corte das ligações laterais em monocamada de fosforeno, vamos construir modelos em que conduziremos investigações sobre a funcionalização do fosforeno multicamadas.

3.3 Modelo

Para os cálculos feitos neste capítulo, construímos o modelo da monocamada de fosforeno nos empilhamento AA e AB. Para obter a estrutura com maior número de camadas, para o empilhamento AA, basta transladar a geometria da monocamada na direção de empilhamento (eixo z) de um valor correspondente à espessura de uma camada acrescida da distância d_z entre camadas. Para o empilhamento AB, a segunda camada é obtida a partir da primeira por um deslocamento dos átomos na direção y por metade do vetor de rede nessa direção, além da translação vertical, como antes.

3.3.1 Parâmetros computacionais

Neste trabalho, os cálculos foram realizados com Meshcutoff em 400Ry. Esse parâmetro determina o *grid* no espaço real, que é usada nas operações de integração.

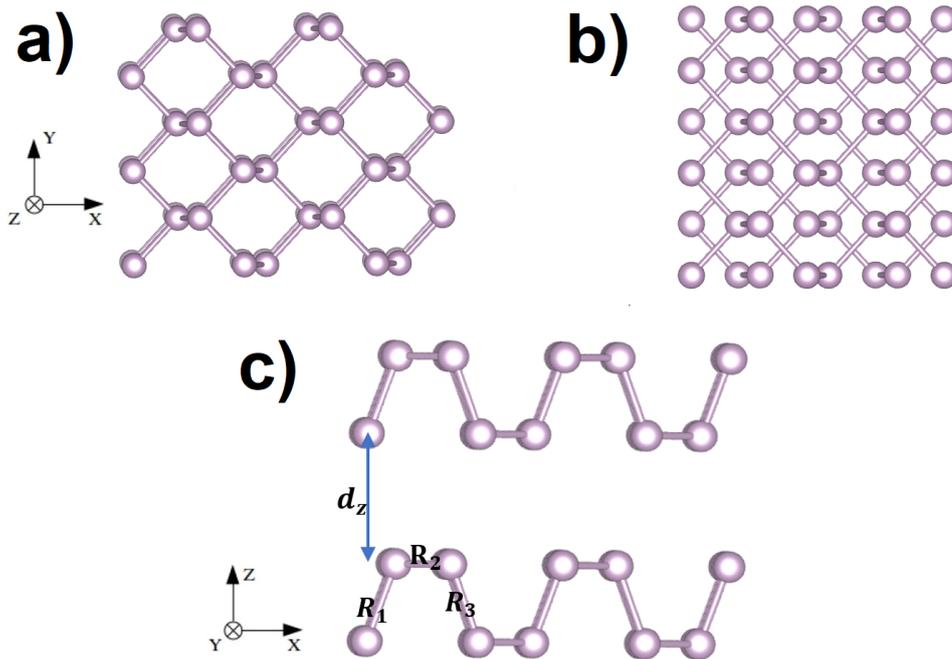


Figura 5 – Modelo estrutural da bicamada do fosforeno no empilhamento a)AA e b)AB. Na figura c) temos a vista lateral.

As geometrias foram relaxadas até que a máxima componente de força em qualquer átomo fosse menor que $0,01eV/\text{Å}$. Foi utilizada a aproximação GGA para o funcional de troca e correlação, dentro da parametrização PBE. Todas estruturas de bandas foram calculadas com Kgridcutoff no valor de 100Å . Quando tratamos de estruturas bidimensional e unidimensional, ainda empregamos condições de contorno periódicas, mantendo uma distância de 15Å entre imagens.

3.4 Resultados

Antes de iniciar a investigação dos efeitos eletrônicos e estruturais causados pela funcionalização química em poucas camadas de fosforeno, é importante ter um bom ponto de partida. Inicialmente focamos em obter a estrutura relaxada da bicamada fosforeno para os empilhamentos AA e AB. Para validar o processo de convergência, comparamos as configurações atômicas, parâmetros de rede e estrutura eletrônica com resultados da literatura.

Os resultados obtidos para as estruturas finais relaxadas estão bem próximos daqueles relatados na literatura, como mostra a tabela 1. As pequenas divergências podem ser explicadas principalmente pela diferença de softwares usados, o que implica escolhas distintas de pseudopotenciais e de bases para expansão dos orbitais de Kohn-Sham. As estruturas de bandas obtidas da bicamada de fosforeno apresenta um *gap* de banda direto

no ponto Γ com valor de 0.57 eV para o empilhamento AA e 0.48 eV para o empilhamento AB.

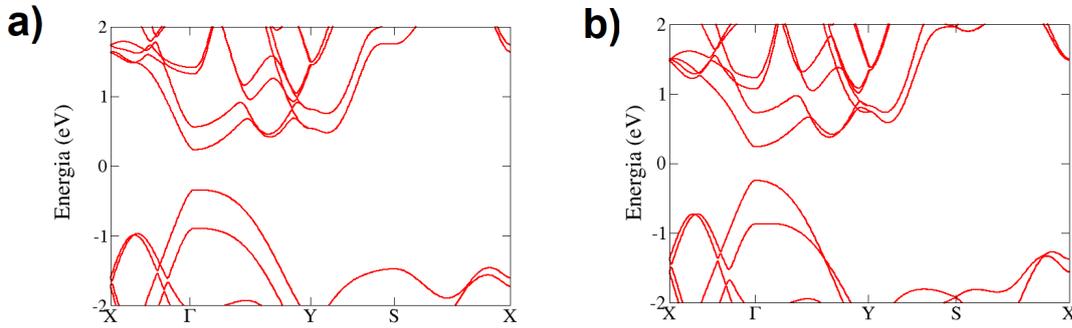


Figura 6 – Estrutura de bandas encontrada para o fosforeno bicamada na configuração de empilhamento a)AA e b)AB.

Resultados	R_1	R_2	R_3	d_z	a	b
Literatura*	2.224	2.280	2.228	3.816	4.541	3.315
Teórico	2.250	2.294	2.253	3.722	4.614	3.303

Tabela 1 – Tabela com os resultados da literatura [17] e os obtidos neste trabalho. As distâncias indicadas na tabela são definidas na fig.4

Com os resultados da bicamada bem estabelecidos, passamos ao estudo dos efeitos estruturais da funcionalização química, que constitui o principal objetivo deste capítulo. Inicialmente, estudaremos o fosforeno bicamada em uma estrutura com empilhamento do tipo AA, funcionalizado com grupos químicos -OH de tal forma a estabelecer uma cobertura completa de ambas superfícies, superior e inferior. Como geometria inicial, posicionamos os átomos de oxigênio diretamente sobre átomos de fósforo com uma distância de ligação covalente, 1.5 Å, e deixamos os átomos de hidrogênio a 1.0 Å dos átomos de oxigênio.

Neste primeiro cálculo, observamos que as ligações P-P intracamadas são rompidas, resultando em cadeias 1D de fósforo ligadas a grupos -OH nas extremidades superior e inferior, semelhante ao efeito de tesoura química discutido anteriormente para a monocamada [21] [22]. Ao mesmo tempo, observamos uma reorganização dos átomos intermediários, formando uma monocamada de fosforeno que fica entre cadeias 1D empilhadas, como pode ser visto da Fig.7a). É um efeito interessante, porém ainda não há formação de nanofitas, como aquelas descritas para o arseneno e antimoneno em simetrias hexagonais [16].

Seguimos então para um segundo modelo, no qual investigamos o caso em que a cobertura por grupos -OH ocupa 50% da bicamada. Observamos que, inicialmente, ocorre um rompimento lateral das ligações P-P, de modo que obtivemos 2 estruturas unidimensionais semifuncionalizadas e empilhadas na direção x . Nesse ponto, a distância entre essas estruturas difere por apenas 0.10Å da distância correspondente à configuração inicial. No entanto, o processo de relaxação prossegue, e ocorre um pequeno deslizamento

horizontal das camadas, ao mesmo tempo em que elas se aproximam e começam formar ligações P-P intercadas em uma distância limite de $d_{zf}=2.35\text{\AA}$. Ao final desse processo, temos fitas empilhadas na direção x , como pode ser visto na Fig.7b).

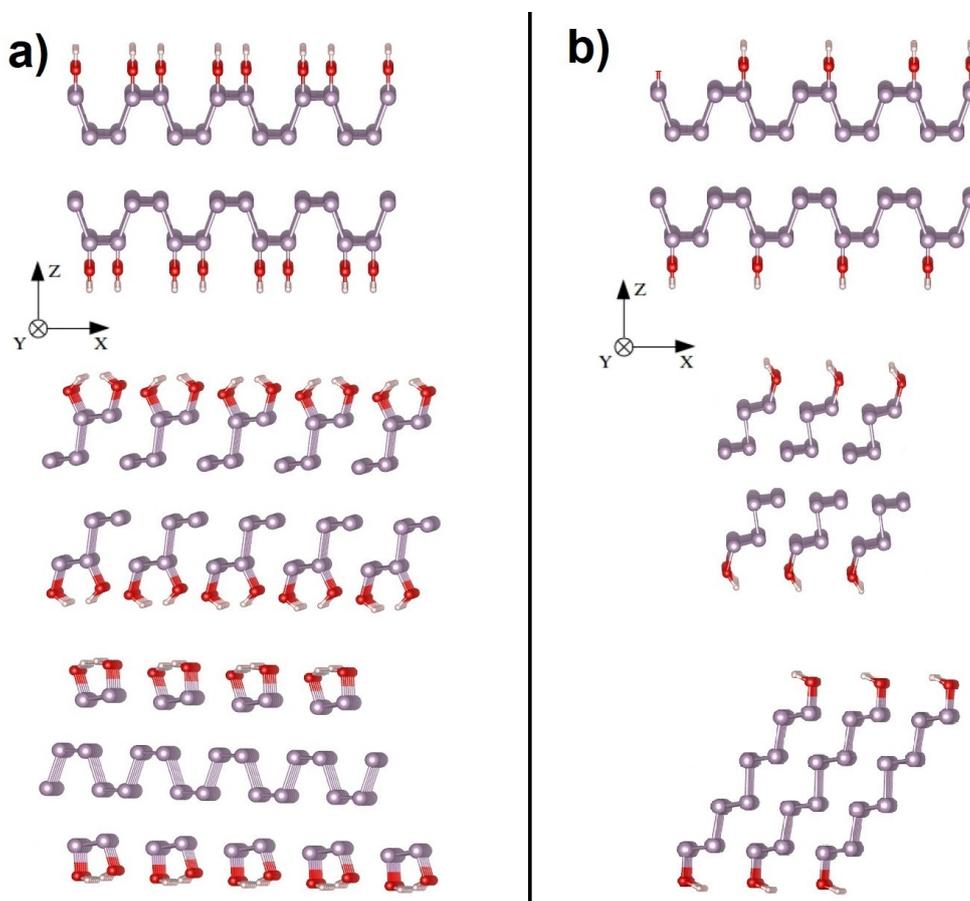


Figura 7 – a) Processo de tesoura química para a bicamada totalmente funcionalidade e b) formação de fitas para a bicamada parcialmente funcionalizada.

Nossos resultados mostram que existe uma transição de um material 2D para fitas 1D, com largura de 11.92\AA , empilhadas lateralmente. Em uma tentativa de validar e reforçar os resultados, fizemos dois cálculos que simulam a bicamada de fosforeno funcionalizada depositada em um substrato. Consideramos ainda uma camada superior que estabelece um ambiente de confinamento. Essa camada pode representar, por exemplo, a ponta de um microscópio de AFM (microscopia de força atômica) que eventualmente diminua o espaço disponível para o fosforeno, isto é, exerça pressão. Para o substrato e a cobertura, é necessário escolher um material que tenha os parâmetros de rede semelhantes ao do fosforeno. Então, recorreremos ao GeSe, que também apresenta estrutura ortorrômbica e tem constante de rede próxima o suficiente do fosforeno, de modo a resolver o problema de comensurabilidade na célula unitária. Nos modelos representados na Fig.8 estabelecemos uma distância de 6\AA entre as camadas de seleneto de germânio e fosforeno. No primeiro cálculo, utilizamos o mesmo tratamento para a bicamada que resultou em fitas ordenadas na abordagem anterior; no segundo cálculo, tratamos uma situação em que grupos -OH

estão disponíveis para ligar com o material em apenas uma extremidade. Novamente, obtivemos a transição estrutural 2D-1D para ambas simulações. Isso indica que mesmo em menores concentrações de -OH, e com o material colocado em um ambiente confinante, a bicamada de fosforeno é altamente reativa e favorece a ocorrência de transformações estruturais. Além disso, mostra que nanofitas semifuncionalizadas também podem ser estabilizadas.

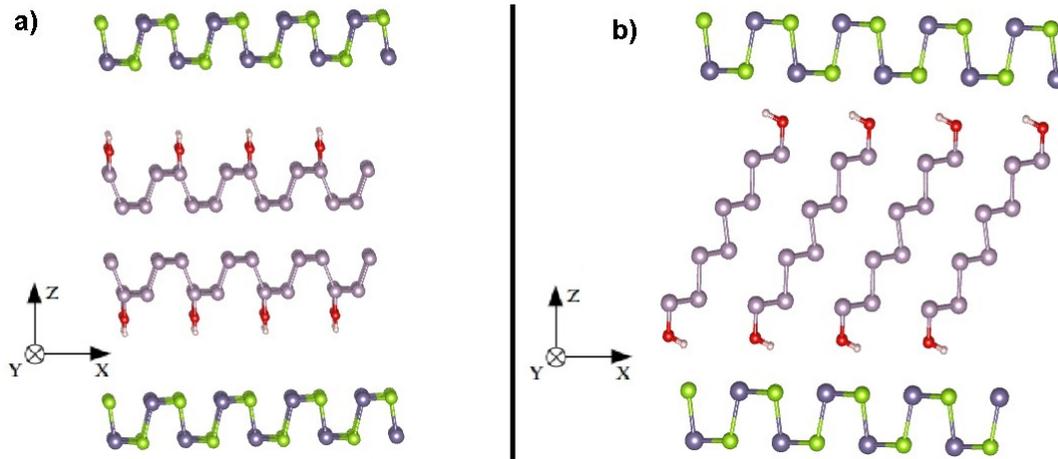


Figura 8 – Imagem da simulação da bicamada de fosforeno depositado em um substrato de GeSe. a) Configuração inicial e b) formação de fitas devido a funcionalização.

A seguir, abordamos as propriedades eletrônicas das estruturas resultantes. A estrutura de bandas para as fitas empilhadas é mostrada na Fig.9a), observamos a transição de um material semiconductor de *gap* direto para um material condutor. O empilhamento, isto é, a interação entre camadas, pode ser o principal responsável por essa transição, uma vez que os elementos dessa coluna da tabela periódica formam materiais que são muitas vezes classificados como pseudoempilhados, refletindo uma interação entre camadas que vai além de forças van der Waals. Para verificar essa hipótese, fizemos cálculos para uma fita isolada, como mostrado na Fig.9b). Há, de fato, uma abertura de *gap* de energia no valor de 2 eV, evidenciando uma forte interação intercamadas.

O empilhamento mais energeticamente favorável para o fosforeno em sua forma *bulk* é o AB. Assim, realizamos os mesmos procedimentos anteriores para a bicamada nessa configuração. Assim como antes, a cobertura com agentes funcionalizantes -OH, tanto parcial (sendo metade dos átomos em cada superfície) como completa, causou o efeito de tesoura química, isto é, o rompimento lateral de ligações químicas. No entanto, não observamos a formação de fitas empilhadas, mostrando que indução do efeito de corte das ligações intracamadas não é acompanhada da aproximação entre as camadas, que é o fator importante para a formação das nanofitas.

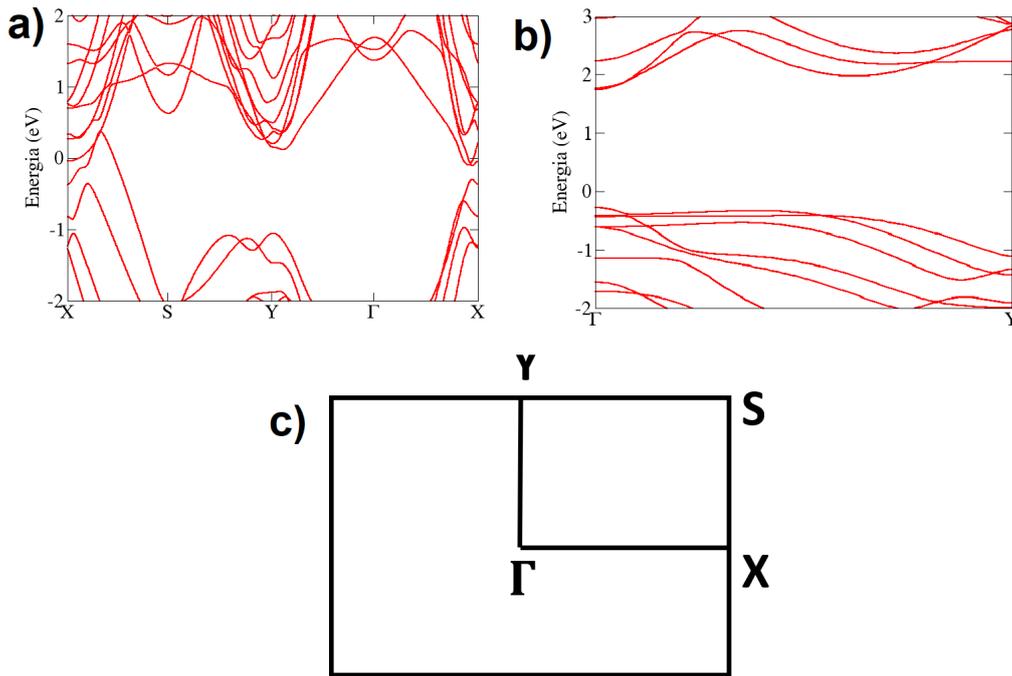


Figura 9 – a) estrutura de bandas das fitas empilhadas, b) estrutura de bandas da fita isolada e c) zona de Brillouin.

3.4.1 Modelo com simulação de pressão

Os resultados precedentes sugerem que a fenomenologia de transformação estrutural que leva à formação de nanofitas exige, para ser detectada no empilhamento AB, um novo ingrediente capaz de promover a aproximação entre camadas após a ação da tesoura química nas ligações laterais. Assim, introduzimos a pressão uniaxial como uma nova variável no problema. Para realizar esse cálculo, usamos restrições no movimento vertical de átomos selecionados, o que, na prática, representa um potencial tipo "parede dura" como pode ser visto na Fig.10. Para implementar essa restrição, basta zerar a componente vertical da força no átomo de oxigênio do grupo -OH ligado à camada superior se sua coordenada z estiver acima do limite pré-estabelecido e a força sobre ele for positiva. Simultaneamente, deve-se proceder analogamente com os átomos de oxigênio da camada inferior, isto é, zerar a componente vertical da força neles se suas coordenadas z ultrapassarem o limite fixado e se a força neles for negativa.

Então, nesse modelo, construímos a bicamada no empilhamento AB e posicionamos os agentes funcionalizantes OH como descrito previamente. Inserimos restrições no eixo Z , estabelecendo os limites em $Z_{top} = 19.16\text{Å}$ e $Z_{bot} = 8.51\text{Å}$. Feito isso, relaxamos as estruturas. Obtivemos fitas semelhantes às aquelas que relatamos anteriormente para a bicamada no empilhamento AA. Terminada a relaxação com restrições, realizamos novo procedimento de otimização na estrutura resultante, dessa vez sem restrições. Como consequência, observamos um leve aumento da altura l_z das fitas em 0.24Å . Isso pode

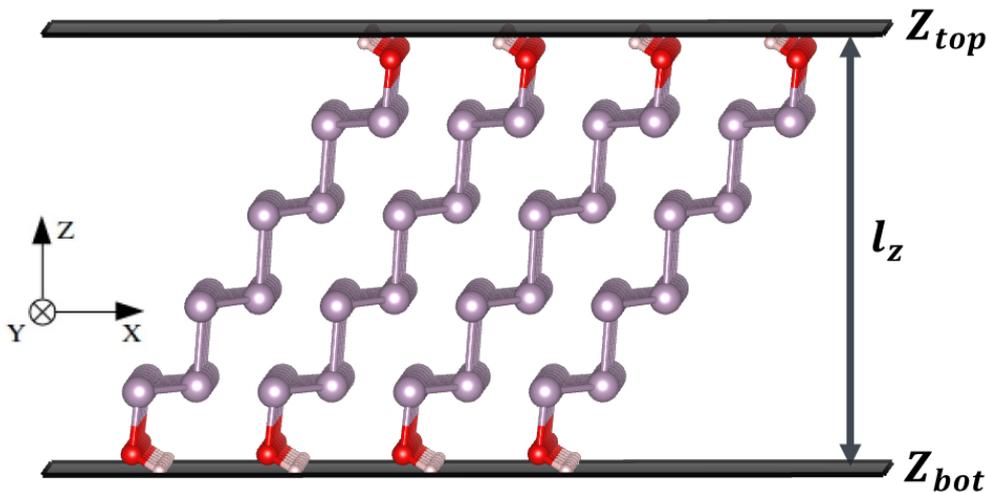


Figura 10 – Fitas formadas a partir da bicamada funcionalizada na configuração AB. Z_{top} e Z_{bot} são as alturas superior e inferior nas quais as restrições são aplicadas.

ser explicado pelo fato de que os átomos agora estão livres para se movimentarem acima das posições Z_{top} e Z_{bot} , e assim o fazem no processo de encontrar a configuração de menor energia e de força nula (dentro da tolerância definida). A conclusão importante é a constatação da fenomenologia de formação de nanofitas sob pressão, e a verificação da estabilidade delas removidas as restrições.

É importante notar que a largura da fita está ligada ao número de camadas empilhadas. Isso acontece porque, no processo de formação, ligações laterais são quebradas e ligações entre camadas são formadas. Esse fato nos motivou a investigar se a formação de fitas de bordas bem ordenadas continuam com o aumento do número de camadas. Em caso afirmativo, questões relevantes dizem respeito ao limite de camadas para observação do efeito, e às consequências do aumento da largura das fitas na estrutura eletrônica.

Para obter essas respostas fizemos uma série de cálculos. Eles podem ser divididos em três partes. Na primeira, relaxamos estruturas de fosforeno multicamadas, indo até 6 camadas. Esses cálculos, além de fornecerem as geometrias iniciais para funcionalização, permitiram-nos verificar a relação entre o número de camadas e os *gaps* de energia, como mostrado na Fig.11 para o empilhamento AA. Há uma modulação acentuada, em concordância com resultados já reportados na literatura, e também consistente com a ideia de fortes interações intercamadas. De fato, o *gap* decresce de 0.91 eV para uma única camada a 0.25 eV para 6 camadas nesse empilhamento.

Tendo em mãos as geometrias das multicamadas otimizadas, fizemos o processo de otimização na presença de grupos químicos -OH, e obtivemos resultados fortemente dependentes do tipo de empilhamento. Para o AA, as nanofitas se formaram em todos os

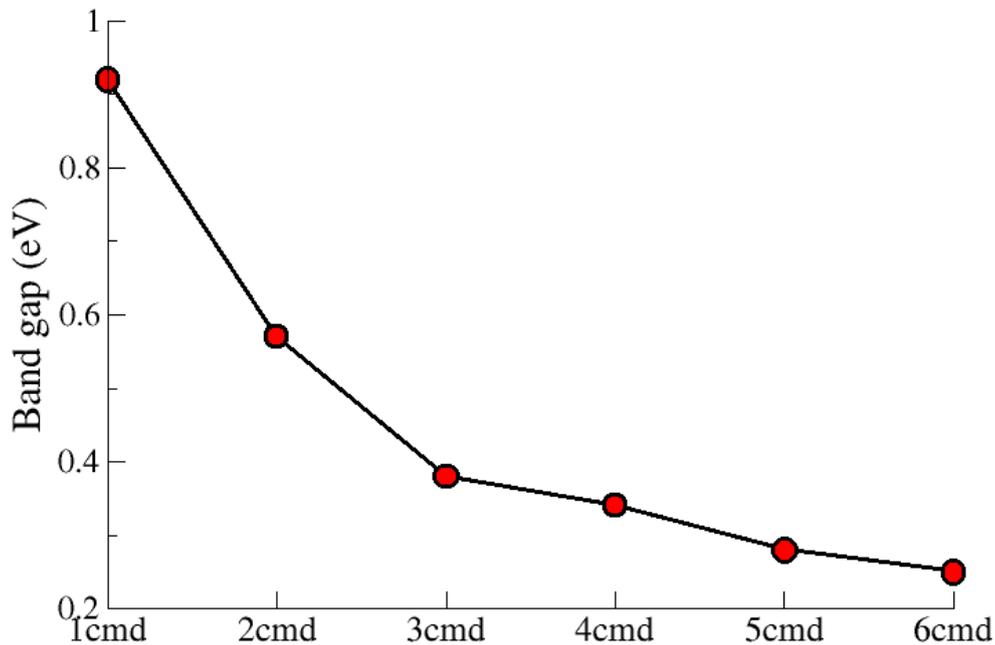


Figura 11 – *Gap* de energia vs número de camadas.

casos, sempre levando a fitas empilhadas de caráter metálico. Para o empilhamento AB, a formação de fitas acontece apenas para a bicamada funcionalizada sob pressão. Com o aumento do número de camadas, os agentes funcionalizantes quebram as ligações laterais da primeira e última camadas, mas nas camadas intermediárias observa-se apenas leves deformações estruturais. A estrutura de bandas que obtivemos para as fitas empilhadas AB, formadas a partir da bicamada, é análoga àquelas das fitas obtidas para o empilhamento AA, fato que já era esperado pois foi observado um alinhamento de átomos da camada superior e inferior no eixo y , como pode ser visto na Fig.12, tornando equivalentes os dois tipos de empilhamento.

Por fim, calculamos a estrutura de bandas para fitas isoladas. Nesse caso, encontramos *gap* de energia por volta de 2 eV, independentemente da largura da fita.

Refizemos os mesmos cálculos trocando apenas o grupo químico OH por F, e obtivemos a mesma fenomenologia em todos os casos. Há diferença na estrutura de bandas é imperceptível, tendo em vista que esses agentes não contribuem para as bandas próximas ao nível de Fermi. Apesar de nenhum novo fenômeno ter sido observado, esses resultados são importantes pois aumentam a generalidade das nossas conclusões.

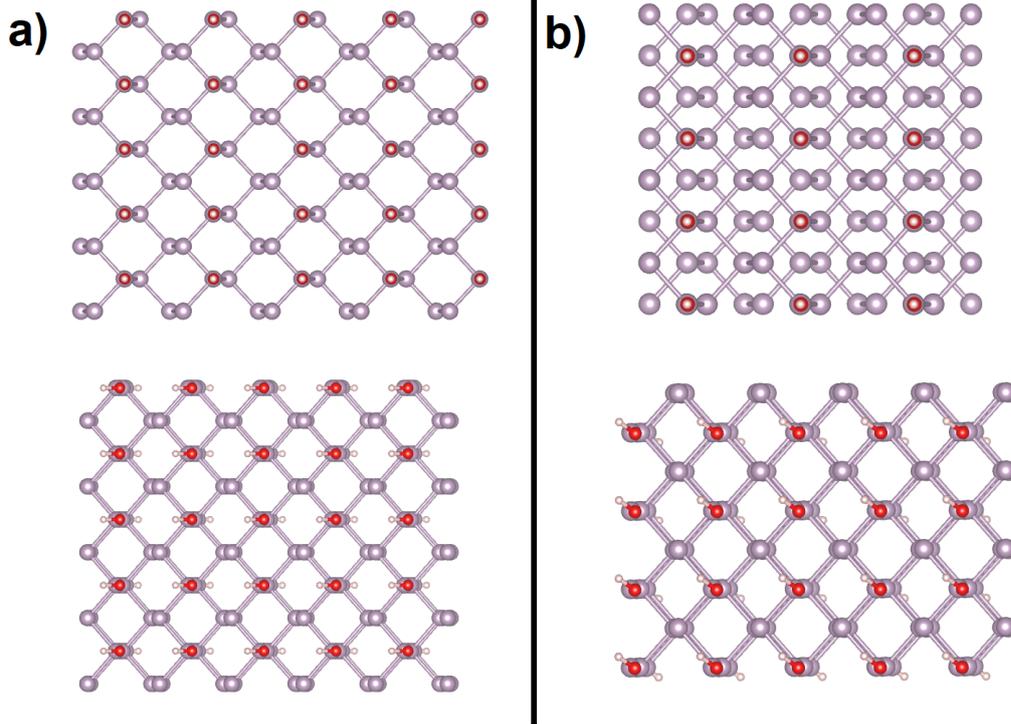


Figura 12 – Vista superior do plano xy da a) bicamada no empilhamento AA funcionalizada e as fitas empilhadas e b) da bicamada no empilhamento AB e as fitas empilhadas.

3.5 Conclusão

Iniciamos o estudo de transformações estruturais e eletrônicas em multicamadas de fosforeno motivados pelo fenômeno de tesoura química reportado na literatura para a monocamada [21] e pela formação de fitas sob efeito de funcionalização em materiais de simetria hexagonal [16]. Confirmamos o efeito de tesoura química em fosforeno bi e multicamadas funcionalizadas com $-OH$ ou F . Algumas particularidades foram detectadas, como a necessidade de aplicação de pressão para o caso do empilhamento AB, e a dependência da observação do fenômeno em multicamadas ($2 \geq n \leq 6$)s com o tipo de empilhamento - para AB, apenas a bicamada funcionalizada leva à formação de fitas, enquanto elas sempre se formam para no caso AA (verificado até $n = 6$).

Os resultados obtidos para o fosforeno levanta novas questões e possibilidades: É possível observar a mesma fenomenologia em outros materiais de estrutura ortorrômbica? Como a funcionalização deve ser parcial, envolvendo metade dos átomos das camadas extremas, um material diatômico, como o $GeSe$, seria mais adequado? Como o empilhamento afeta a estrutura eletrônica desses materiais? Existe algum outro parâmetro importante necessário para formar fitas que não observamos para o caso do fosforeno? Para responder essas perguntas fizemos investigações de vários materiais de estrutura ortorrômbicas, e descrevemos os resultados nos próximos capítulos.

4 Outras estruturas ortorrômbicas: GeSe e GeS

4.1 Introdução

Neste capítulo, vamos investigar quais os efeitos da funcionalização em outros materiais 2D, diversos do fosforeno mas também com simetria ortorrômbica. Além de estudar a generalidade do mecanismo de formação de fitas, isto é, entender se agentes funcionalizantes são capazes de romper ligações laterais intracamadas e promover ligações intercamadas, o que também nos motiva é a verificação da fenomenologia em nanomateriais quimicamente mais estáveis que o fosforeno. Isso pode tornar acessível a confirmação experimental de nossas previsões. Assim, escolhemos os materiais GeSe e GeS, e os descreveremos brevemente na próxima seção.

4.1.1 GeSe e GeS: propriedades gerais

Como discutido no capítulo anterior, a caracterização do grafeno em 2004 abriu as portas para a investigação de materiais 2D. De fato, resultados envolvendo obtenção de novos materiais 2D são reportados continuamente desde então. Discutimos anteriormente o caso do fosforeno. Citamos também, como exemplo, os dicalcogenetos de metais de transição, DMTs, com fórmulas químicas do tipo MX_2 , sendo M um metal de transição e X um calcogênio, entre os quais o MoS_2 é um dos mais estudados. Além desses, outra família que vem sendo extensivamente pesquisada é a dos monochalcogenídeos, com especial destaque para o seleneto de germânio, GeSe. O GeSe, em sua forma bulk na fase α , a mais estável em temperatura ambiente entre cinco polimórficas, é um semicondutor com *gap* de energia de 0.49eV e estrutura cristalina ortorrômbica, semelhante ao fósforo negro, e também caracterizada pela existência de camadas empilhadas que interagem através de interações de van der Waals. Sua célula primitiva é composta por quatro átomos e possui vetores de rede com dimensões $a= 4.38 \text{ \AA}$, $b= 3.82 \text{ \AA}$ e $c=10.79 \text{ \AA}$. Além de possuir um gap de energia, o que é desejável do ponto de vista de aplicações em nanodispositivos, esse composto tem grande potencial de aplicação em células solares.

Trabalhos recentes mostram que a obtenção de estruturas GeSe com poucas camadas é conseguida predominantemente por meio de deposição química na fase vapor (CVD) [23]. A síntese se dá, por exemplo, pela reação entre H_2Se e GeI_2 próxima ao substrato, e a formação das fases GeSe ou $GeSe_2$ é definida pela escolha de substrato e pelas condições de pressão [24]. Por outro lado, esfoliação mecânica é uma técnica que tem sido bastante usada para a produção de monocamadas e também de poucas camadas, como reportado por

Hongquan Zhao et al [25]. Os autores, nesse trabalho, identificaram o empilhamento AB como o mais provável por meio de caracterização eletrônica e comparação com cálculos de primeiros princípios. Obtiveram, ainda, monocamadas de alta qualidade, como comprovado por medidas de espessura das amostras. Entre as técnicas de caracterização, foram feitas medidas de fotoluminescência, e, para a monocamada, observaram-se oito picos na região do visível para o infravermelho, o que é desejável para a construção de células solares.

A caracterização estrutural e eletrônica de bicamadas de GeSe foi reportada de forma sistemática em um trabalho recente de Shagun Nag et al [26] no qual os autores empregaram métodos de primeiros princípios baseados da teoria do funcional da densidade. Além de determinar a estabilidade relativa de quatro ordens de empilhamento, eles mostraram um forte dependência das propriedades eletrônicas com a orientação relativa entre camadas, que podia fazer, por exemplo, o *gap* de energia ser direto ou indireto. Na seção de Resultados, voltaremos a discutir essas propriedades da bicamada, pois usaremos os resultados de Shagun Naq et al [26] para testar nossa implementação do formalismo DFT.

Um outro aspecto investigado foi a influência de deformações ao longo de direções específicas na estrutura eletrônica. Assim, como mostrado nas Fig. 13(a)-(b), compressões no plano das camadas, ao longo eixo x , ou perpendiculares, no eixo z , levam a dimuições no *gap*, enquanto distensões levam a aumento. Mais especificamente, o *gap* vai de 1,06 eV a 1,22 eV com um *strain* de 8% (distensão) e cai para 0,25 eV para um *strain* compressivo também de 8%. Com *strains* ao longo do eixo x , o *gap* é sempre direto. No entanto, para deformações ao longo do eixo z , o *gap* permanece direto apenas para distensões. A situação do *strain* biaxial (xz) é ilustrada na Fig. 13 (c), e apresenta uma peculiaridade interessante: há uma transição semicondutor-metal para uma compressão de 6%.

Além do *GeSe*, outro monochalcogenídeo que tem sido estudado recentemente é o sulfeto de germânio, *GeS*. Seus aspectos estruturais são bastante semelhantes aos do *GeSe*, isto é, trata-se de um material com rede cristalina ortorrômbrica, organizado em camadas com empilhamento AB, e que pode ser esfoliado, gerando mono e multicamadas. A Fig. 21, à esquerda, ilustra a estrutura. Os vetores de rede têm comprimentos comparáveis aos descritos para o *GeSe*: 4.11Å, 3.86Å e 10.81Å para a , b e c , respectivamente. Em sua forma *bulk*, é um semicondutor de *gap* indireto com o valor 1.21eV. Cálculos de primeiros princípios mostram que a monocamada apresenta um *gap* de 1,69eV, indireto, dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA). Esses cálculos mostram também que, como no caso do GeSe, é possível modular o *gap* através de deformações mecânicas.

4.1.2 Objetivo

Motivados pelos resultados obtidos para o fosforeno, que mostraram que a funcionalização química é capaz de produzir reibridizações que levam à formação de nanofitas,

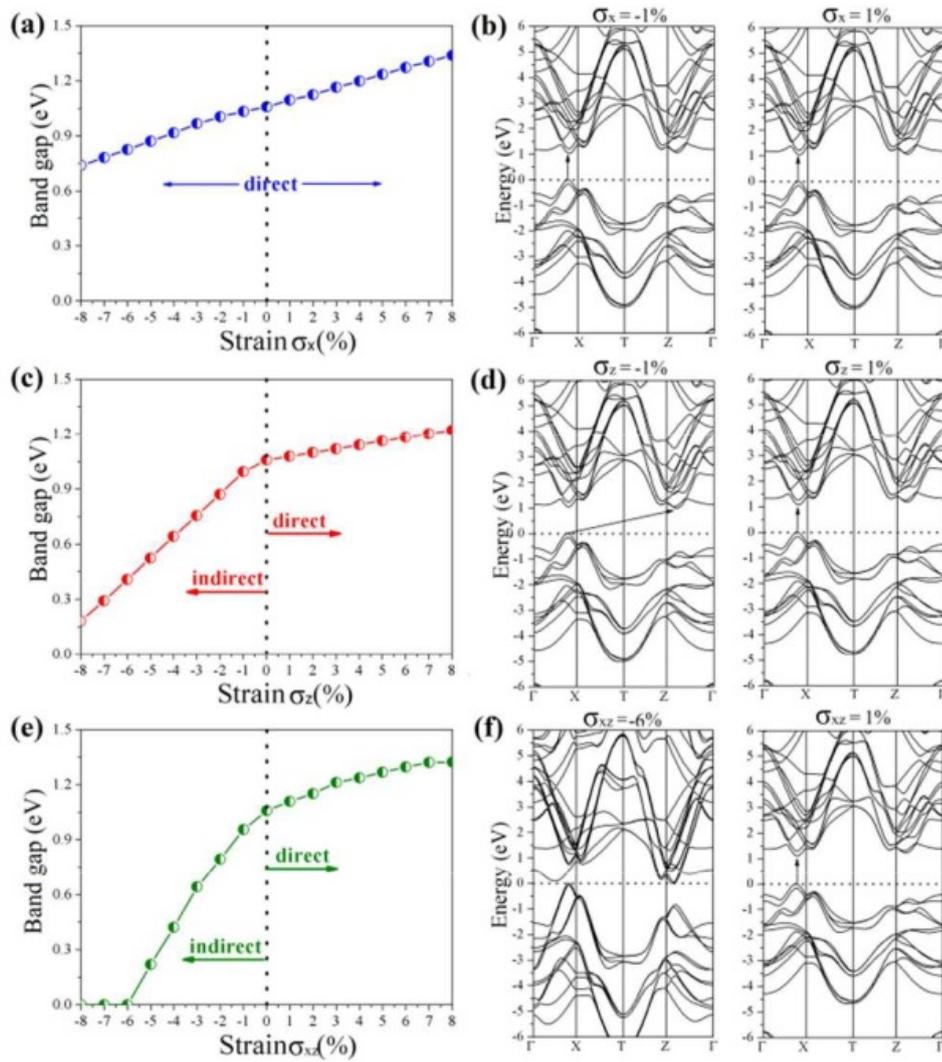


Figura 13 – Relação entre deformações na estrutura atômica e estrutura eletrônica do GeSe para o empilhamento AB.
Fonte: Figura adaptada de [26].

mostraremos aqui que o processo também pode ocorrer em outras nanoestruturas ortorrômbicas, como o GeSe e o GeS. Como esses materiais são quimicamente mais estáveis que o fosforeno, esse resultado pode ser importante para o estabelecimento de uma ligação mais robusta com propostas de experimentos.

4.1.3 Modelo

Apresentamos aqui os modelos empregados no estudo do GeSe. Modelos análogos serão empregados para o GeS. Seguindo a notação de Shagun Nag et al [26], construímos as estruturas atômicas do GeSe para quatro tipos de empilhamento: AA, AB, AC e AD. Esses empilhamentos são definidos da seguinte forma: no AA, a segunda camada é apenas transladada em z em relação à primeira; no AB, partindo da configuração AA, a segunda camada sofre uma translação por meio vetor de rede ao longo do eixo x e os átomos de Ge

e Se são trocados entre si; a AC é obtida a partir da AB com uma rotação de 180 graus em torno do eixo x ; a AD é obtida de forma semelhante, mas partindo da configuração AA.

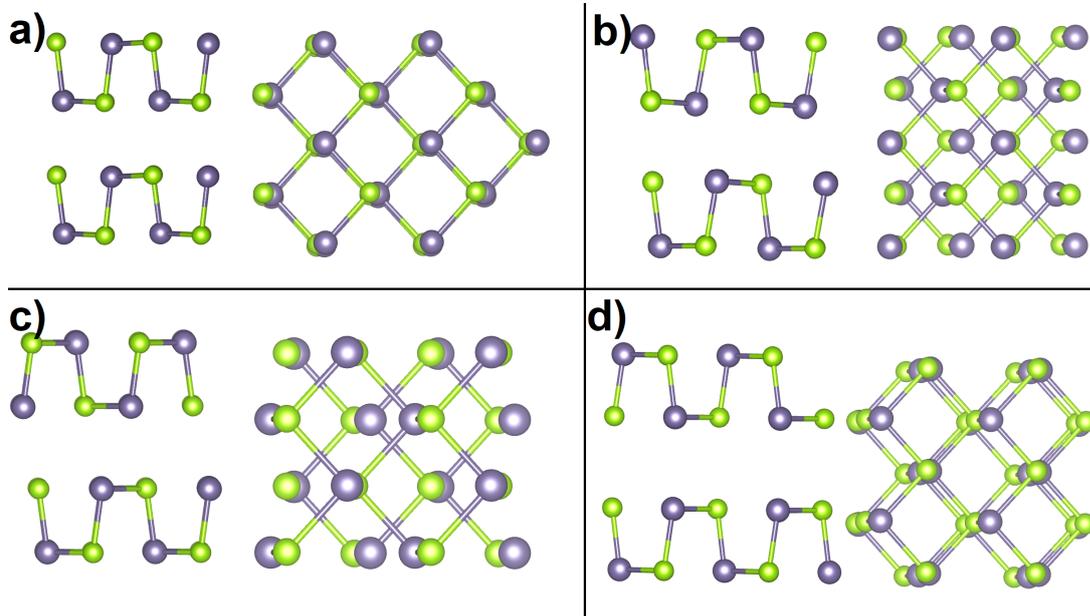


Figura 14 – visão lateral e superior do modelo GeSe nos empilhamentos a)AA, b)AB, c)AC e d)AD.

4.1.4 Parâmetros computacionais

Neste trabalho os cálculos foram realizados com Meshcutoff em 400Ry relaxados até que as forças fossem menor que $0,01eV/\text{Å}$. Foi utilizado o funcional GGA-PBE. Todas estruturas de bandas foram calculadas com Kgridcutoff no valor de 100Å . Quando tratamos de estruturas bidimensional e unidimensional fitamos a distância de vácuo acima de 15Å para todos os cálculos.

4.1.5 Resultados

Apresentamos primeiramente os resultados para o seleneto de germânio. Inicialmente, testamos a implementação da nossa metodologia através de comparações de propriedades eletrônicas e estruturais da bicamada com outros cálculos reportados na literatura. Fizemos isso para os diferentes tipos de empilhamento. Assim, mostramos na tabela 2 os valores das distâncias d_z , l_1 e l_2 , bem como os parâmetros de rede a e b . Além disso, cálculos DFT reportados por Shagun Nag e al [26] mostram que o *gap* de energia da bicamada pode ser direto ou indireto, dependendo do tipo de empilhamento. Esse comportamento também foi reproduzido em nossos cálculos: obtivemos *gaps* indiretos de 1,04 e 0,85 eV para as orientações AA e AC, respectivamente, e *gaps* diretos de 1,05 e 0,95 eV para AB e AD, respectivamente, como também mostrado na tabela 2.

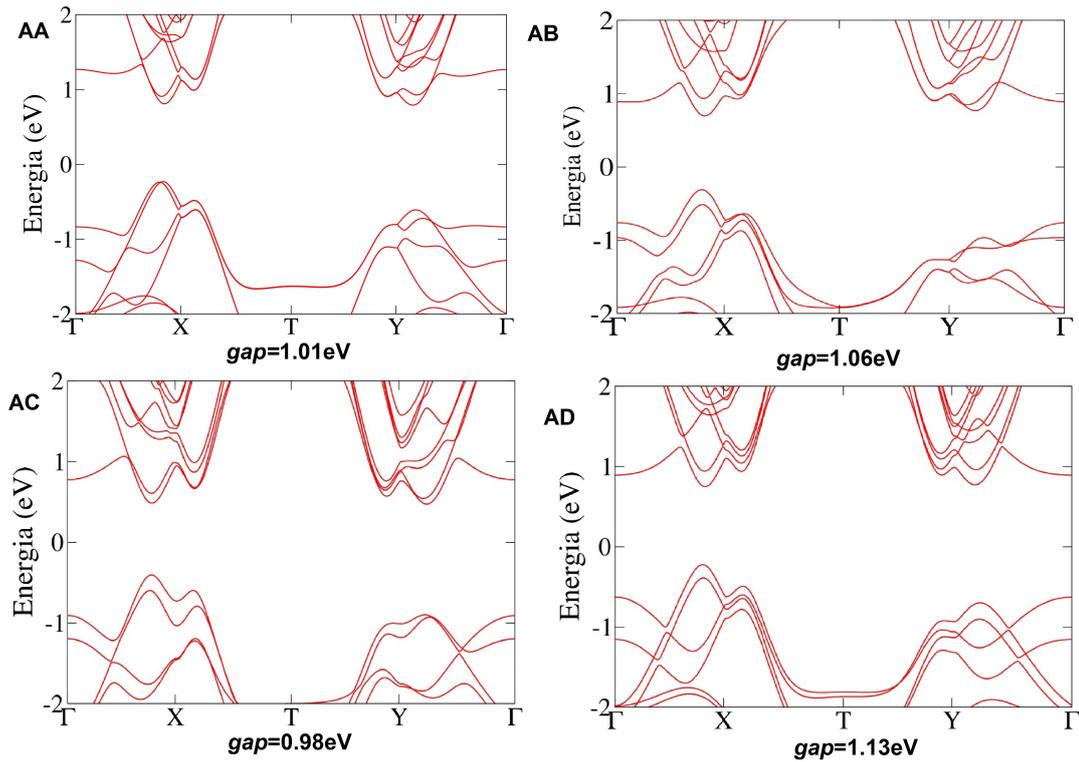


Figura 15 – Estrutura de bandas da bicamada de GeSe para os empilhamentos a)AA, b)AB, c)AC e d)AD.

Tendo estabelecido um conjunto de parâmetros adequados para o tratamento do GeSe, passamos ao estudo das modificações estruturais e eletrônicas advindas de um processo de funcionalização. Inicialmente, seguimos um protocolo de investigação semelhante ao empregado no caso do fosforeno. Em um primeiro modelo, adicionamos um grupo -OH a cada átomo de Ge, com um comprimento de ligação O-Ge inicial de 1,5 Å. Efetuamos uma completa relaxação de geometria, isto é, tanto as coordenadas atômicas como os vetores de rede foram otimizados. Para todos os quatro tipos de empilhamento, não observamos uma aproximação entre as camadas, o que significa que a fenomenologia de formação de nanofitas por funcionalização não ocorre nas condições usadas. No entanto, um efeito de "tesoura química", nos moldes reportado para o fosforeno, foi detectado, isto é, observamos que os grupos químicos -OH, ao se ligarem covalentemente aos átomos de Ge, induziam um rompimento lateral nas ligações Ge-Se.

Empilhamento	l_1	l_2	d_z	a	b	gap
AA-AA*	2.61–2.62	2.61–2.62	3.05–3.03	4.25–4.22	4.02–3.96	1.04eV–1.01eV
AB-AB*	2.59–2.55	2.59–2.55	3.22–3.12	4.34–4.37	4.00–3.94	1.05eV–1.06eV
AC-AC*	2.57–2.55	2.57–2.56	3.27–3.40	4.21–4.21	3.96–3.97	0.85eV–0.98eV
AD-AD*	2.56–2.55	2.54–2.55	3.25–3.30	4.28–4.27	4.02–3.98	0.95eV–1.13eV

Tabela 2 – Tabela com os resultados da literatura* [26] e os obtidos por esse trabalho.

4.1.6 O efeito combinado de pressão e funcionalização

Mas será realmente impossível observar a formação de fitas ordenadas no GeSe? Em um segundo modelo, procuramos entender o efeito combinado da funcionalização, tal como descrita na seção anterior, com aplicação de pressão uniaxial.

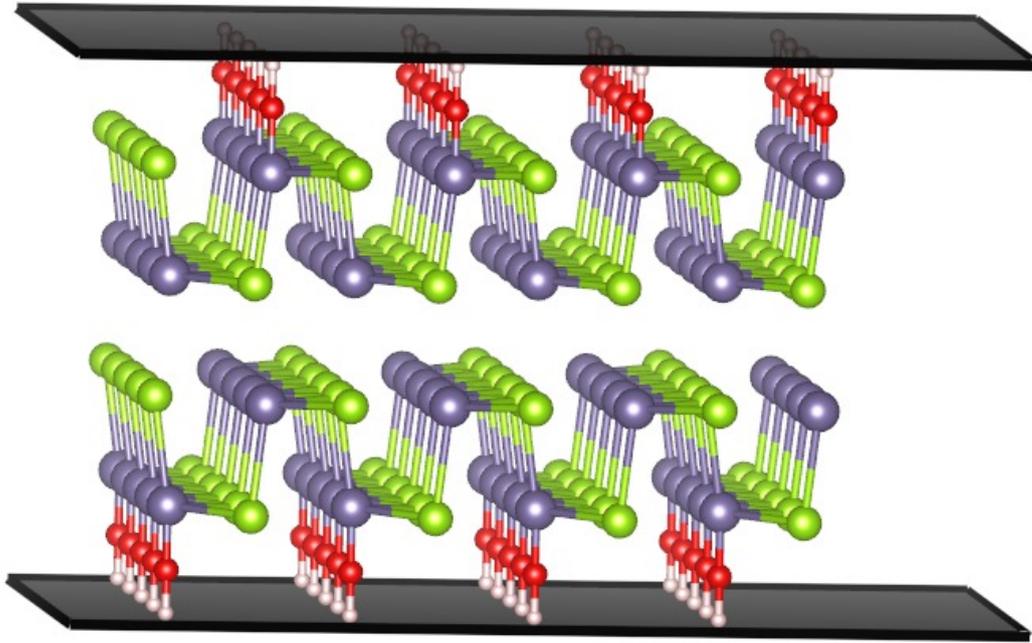


Figura 16 – Modelo da funcionalização da bicamada sob pressão.

Em particular, o estudo do comportamento de nanoestruturas 2D sob pressão tem sido conduzido por grupos experimentais e teóricos no Departamento de Física da UFMG, e resultados interessantes foram obtidos nos casos de bicamadas de grafeno, nitreto de boro hexagonal e heteroestruturas formadas por esses dois materiais. Basicamente, foi mostrado que um processo de rehibridização é capaz de gerar novos materiais, que foram denominados diamondol e bonitrol nos casos grafeno e BN, respectivamente. Do ponto de vista experimental, a pressão pode ser exercida por uma ponta de microscópio de força atômica, e as mudanças estruturais podem ser mapeadas pela variação do comportamento eletrônico, monitorada pela técnica de microscopia de força elétrica. Experimentos assim sugerem fortemente a ocorrência de transformação estrutural vinculada a duas variáveis: a pressão a que a amostra é submetida e a disponibilidade de grupos químicos no ambiente (ou gerados no experimento a partir da interação sob pressão de moléculas com a superfície do material 2D).

Motivados pela possibilidade de incluir a pressão como uma variável a mais no processo, passamos a discutir um novo modelo. Nele, impomos restrições ao movimento vertical fixada nos átomos de oxigênio nas superfícies superior e inferior do nosso sistema, simulando a existência de "paredes duras". Esses limites equivalem, do ponto de vista

teórico, à aplicação de pressão no sistema. A Fig. 16 ilustra o modelo apresentado. Na seção seguinte, expomos os resultados obtidos.

Os cálculos foram feitos para os todos os empilhamentos, entretanto não observamos a formação de fitas para o empilhamento AD. Para as outras ordens de empilhamentos as restrições nos deslocamentos verticais dos átomos de oxigênio foram tais que estabeleciavam o espaçamento máximo vertical entre átomos de oxigênio das camadas superior e inferior como a soma da espessura do GeSe em sua geometria de equilíbrio mais duas vezes 1.5 \AA . No processo de relaxação, havia liberdade para que esse espaçamento fosse diminuído. E foi isso que foi observado: ao inibir o aumento da distância entre camadas com a funcionalização, como observado antes, a otimização com restrições promoveu a aproximação entre elas, levando à formação de ligações Ge-Se intercadas. Simultaneamente, observamos o rompimento de ligações Se-Ge na mesma camada. Como pode ser visto nos painéis centrais das Figs. 17 (a)-(c), o átomo de Se do plano inferior da camada de cima se distancia do átomo de Ge (ligado a um -OH) do plano superior da mesma camada. Isso ocorre para os três empilhamentos testados.

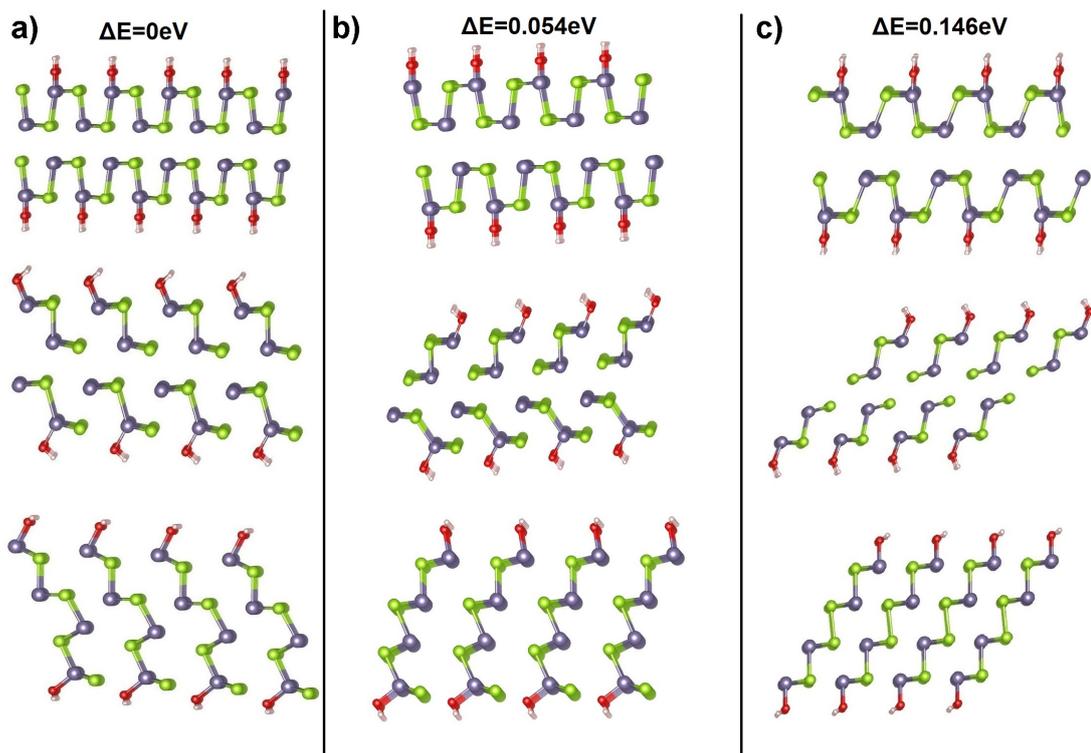


Figura 17 – Processo de formação de fitas para os empilhamentos a)AA, b)AB e c)AC.

Na camada de baixo, há o rompimento da ligação entre o átomo de Se do plano inferior com o átomo de Ge do plano superior para os empilhamentos AA e AB. No empilhamento AC, o rompimento se dá entre o átomos de Ge (ligado ao -OH) do plano inferior e o átomo de Se do plano superior, como mostra a Fig. 17(c). De toda forma, o resultado final é qualitativamente comum aos três empilhamentos, e é motrado nos painéis

inferiores das Figs. 17(a)-(c): as estruturas finais são nanofitas empilhadas com bordas quimicamente saturadas pelos grupos -OH. A peculiaridade no rompimento das ligações do plano inferior do empilhamento AC leva a uma ligação Se-Se, que, como veremos, tem consequências nos estados eletrônicos das fitas resultantes. A energia total dessas fitas também reflete a existência das ligações Se-Se: ela é 0.146 eV maior que a energia da configuração obtida para o empilhamento AA, que é o de menor energia. Como comparação, as fitas empilhadas oriundas do empilhamento AB apresentaram uma energia total apenas 0.054 eV maior que a AA.

4.2 Estrutura Eletrônica

Tendo caracterizado os aspectos estruturais e mostrado a fenomenologia de formação de fitas, passamos a investigar os efeitos nas propriedades eletrônicas. Para isso, realizamos cálculos de estruturas de bandas e densidade de estados projetada, e mostramos os resultados na Fig.19(a)-(c) para os empilhamentos AA, AB e AC, respectivamente.

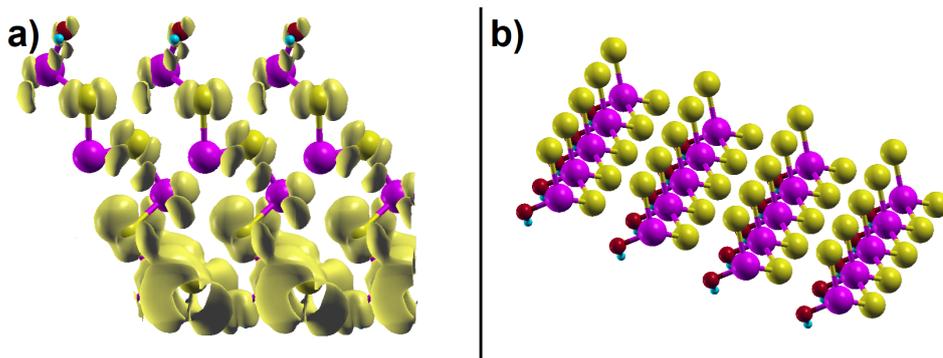


Figura 18 – a) Densidade de carga relativa a estados em uma pequena faixa de energia em torno do nível de Fermi, e b) átomos que compõe a borda inferior

Os três casos referem-se a estruturas empilhadas e relaxadas sem restrições. Há muito em comum entre os dois primeiros casos, AA e AB. De fato, ambos sistemas são metálicos, e a estrutura da faixa de valência é bem semelhante neles, a menos de uma particularidade próxima ao ponto X, onde o topo da banda de valência situa-se abaixo do nível de Fermi no caso AA e acima dele no AB. A banda que está aproximadamente na energia de Fermi no ponto Γ em (a) e (b) é associada à formação das bordas. É importante notar que existe assimetria entre as bordas superior e inferior. O ambiente que temos na parte superior é caracterizado por átomos de germânio ligados covalente a dois átomos de selênio de maneira simétrica que se repete em todo eixo y, além de uma ligação com átomo de oxigênio. Na borda inferior temos um átomo de germânio ligado a três átomos de selênio, veja na figura 18b), além de uma ligação com átomo de oxigênio. A partir de cálculos de densidade de estados localizados (LDOS), varremos uma pequena faixa de

energia em torno do nível de Fermi, fica evidente que há uma forte contribuição dos orbitais dos átomos localizados na borda inferior nas bandas próximo ao nível de Fermi, conforme mostra a figura 18a). Essa banda é também responsável pelo caráter metálico dos sistemas. Acima dela, a faixa de condução também apresenta características comuns nos casos AA e AB. O caso AC é qualitativamente diferente em alguns aspectos. Trata-se de um sistema semiconductor, de *gap* de energia indireto de 0.45 eV; a banda menos dispersiva acima da energia de Fermi tem forte contribuição dos átomos de Se das ligações Se-Se, o que a torna mais localizada. Quanto às fitas isoladas, elas seguem as tendências já discutidas em sistemas correlatos, como no caso do fosforeno. Observamos a abertura de *gaps* de energia para os casos AA e AB, evidenciando o papel das interações intercamadas nos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi.

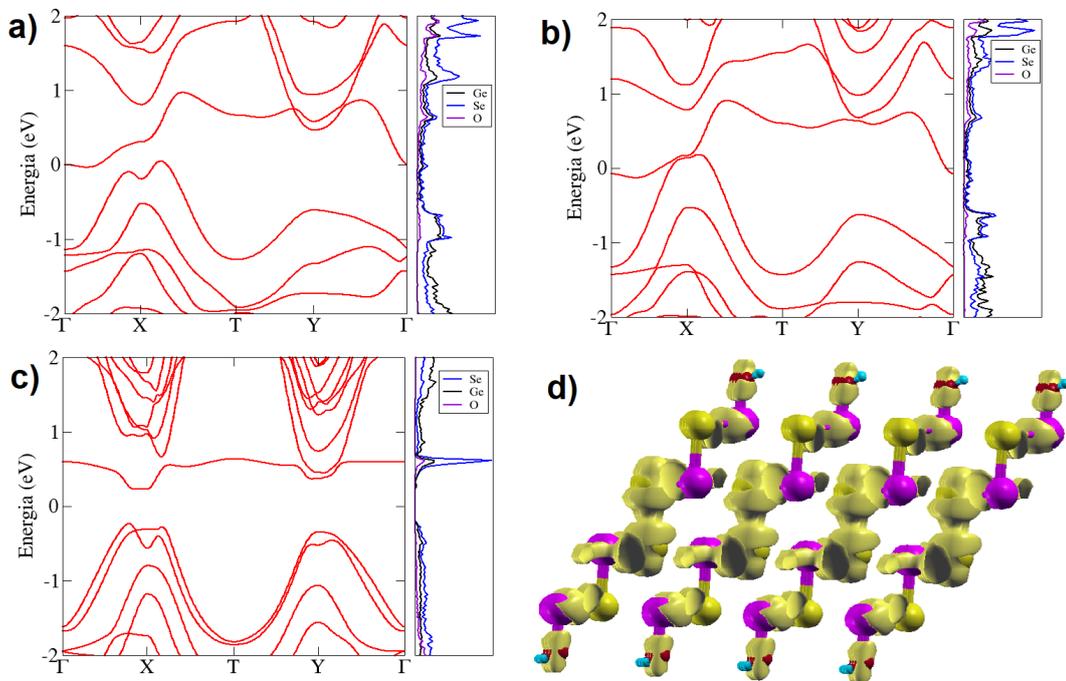


Figura 19 – Estrutura de bandas para fitas empilhadas obtidas a partir da funcionalização da bicamada no empilhamento a) AA, b) AB e c) AC. d) É apresentada a densidade de estados localizada das fitas formadas a partir do empilhamento AC. Utilizamos uma pequena faixa de energia (0.19eV-0.42eV) que engloba a primeira banda de condução.

4.3 O Estudo de Muticamadas

Como último passo da nossa investigação, estudamos a ocorrência da fenomenologia descrita para mais de duas camadas de GeSe e para os quatro tipos de empilhamento.

Como estamos tratando três tipos de ordens de empilhamento, é importante tomar certos cuidados na construção das multicamadas. A elaboração da geometria para o

empilhamento AA certamente é o mais fácil, pois no plano xy todas as posições se repetem em cada camada, e a posição z é definida pela altura de uma monocamada somada à distância que existe entre as camadas. Na construção do empilhamento AB, as posições no plano xy se repetem a cada intervalo de uma camada, e a posição em z é definida por duas vezes o comprimento de uma monocamada somada a duas vezes a distância entre as camadas. É importante ressaltar que a terceira camada é construída a partir das posições da primeira camada, e a quarta camada a partir das posições da segunda camada, e assim sucessivamente. Para os empilhamentos AC e AD, a construção é feita de maneira análoga àquela do empilhamento AB. Vale ressaltar que para cada ordem de empilhamento teremos alturas diferentes, pois a distância intercamada é diferente em cada caso.

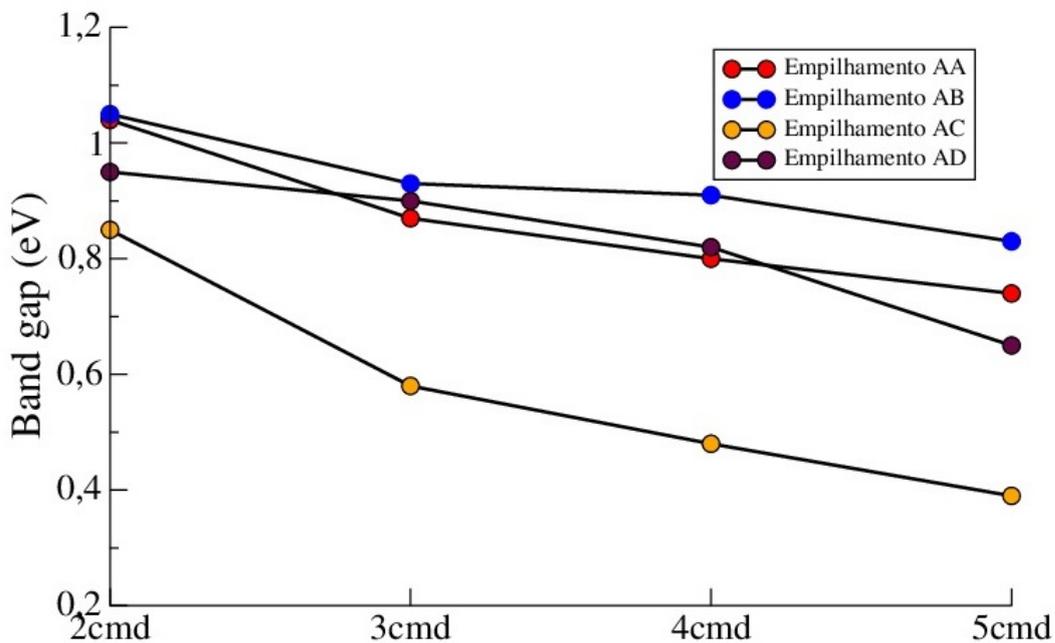


Figura 20 – Gap de energia em função do número de camadas para as quatro ordens de empilhamento.

A Fig. 20 mostra o comportamento do *gap* de energia com o número de camadas para cada empilhamento. Por enquanto tratamos casos sem funcionalização. Em comum, observa-se a diminuição do *gap* com o número de camadas como manifestação da interação intercamadas. No caso do empilhamento AC, essa diminuição é de quase 50% para 4 camadas em relação ao valor da monocamada. Para os demais, o *gap* fica entre 1.05 e 0.70 eV. Para o empilhamento AD, o *gap* passa a ser indireto com três camadas.

A seguir, verificamos o efeito estrutural da funcionalização com grupos -OH e aplicação de pressão, usando a mesma metodologia descrita anteriormente. Aqui os resultados dependem fortemente do tipo de empilhamento: nanofitas empilhadas são formadas para o caso AA até 4 camadas, para o caso AB até 3 camadas, para o caso AC até 2 camadas,

para o caso AD não observamos a formação de fitas.

4.4 O Sulfeto de Germânio

De maneira mais sucinta vamos reportar os resultados que obtivemos para o GeS. Para descrever a funcionalização desse material, seguimos a mesma sequência de cálculos que descrevemos para o GeSe. Iniciamos com a obtenção da bicamada de GeS, e comparamos os parâmetros estruturais obtidos com resultados da literatura [27] [28]. Para esse material, fizemos apenas o estudo do empilhamento AA.

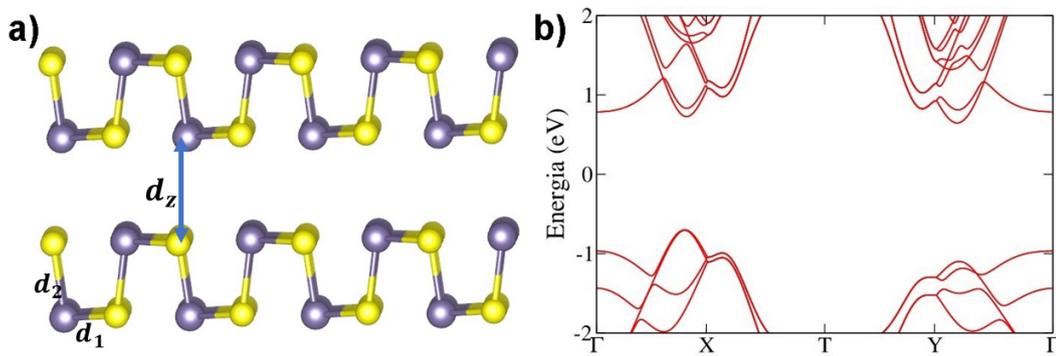


Figura 21 – a) Modelo da bicamada e b) estrutura de bandas.

A comparação é mostrada na Tabela I, que apresenta os parâmetros de rede a e b e as distâncias d_1 entre átomos Ge-S no plano xy e d_2 entre átomos de Ge-S no plano zx . A Fig. 21 (a) ilustra a bicamada de GeS e, à direita, na parte (b), mostramos a estrutura de bandas correspondente, o que caracteriza o material como semiconductor de gap indireto de 1.34eV.

Resultados	a	b	d_1	d_2
Teórico	4.11	3.86	2.46	2.59
Literatura	4.45	3.66	2.40	2.46

Tabela 3 – Tabela com os resultados da literatura* [29] e os obtidos por esse trabalho.

Para verificar a formação ou não de nanofitas, seguimos os mesmos passos já discutidos para os outros sistemas. Primeiramente, avaliamos a situação apenas com funcionalização com grupos -OH, sem aplicação de pressão. Não observamos a formação de fitas nesse caso, como também ocorreu com o GeSe. Em seguida, tentamos o efeito combinado de funcionalização e aplicação de pressão. Assim como antes, a pressão era aplicada através da restrição dos movimentos atômicos ao longo da direção vertical (eixo z). A Fig.22 mostra a formação de fitas nesse caso. A estrutura de bandas do sistema empilhado, mostrada na Fig. 22(b), indica que a banda de valência de energia mais alta

tem um máximo que passa ligeiramente o nível de Fermi próximo ao ponto Γ na direção Y- Γ .

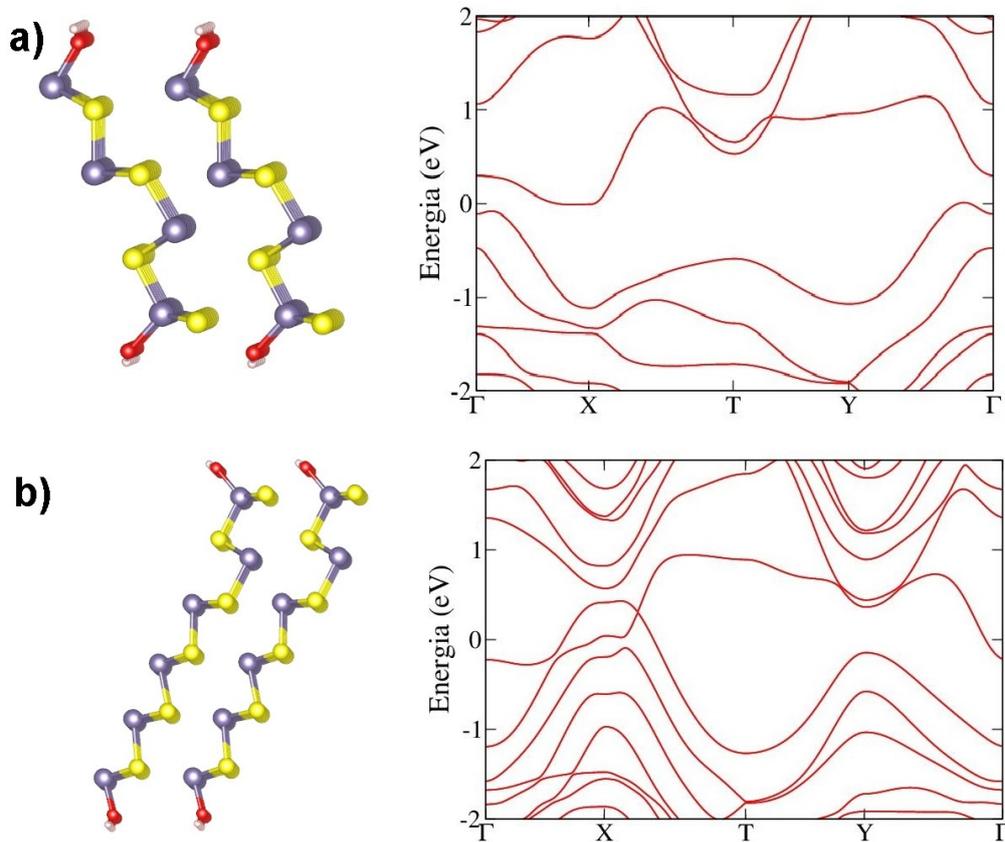


Figura 22 – Fitas empilhadas e estrutura de bandas obtida a partir da funcionalização da a) bicamada e b) tricamada.

Para a tricamada de GeS, não observamos, a princípio, a formação de fitas, mesmo com aplicação de pressão. No entanto, houve o rompimento lateral de ligações, o que nos sugeriu que uma restrição que pudesse levar a uma diminuição maior da distância intercamadas poderia levar ao aparecimento da fenomenologia de formação de fitas, pois isso favoreceria o aparecimento de ligações covalentes entre átomos alternados de camadas distintas. Em nosso modelo, esse aumento de pressão é conseguido pela limitação nas coordenadas atômicas verticais (coordenadas z). Assim, reduzimos a distância intercamadas em passos de 0.1 Å e impusemos as restrições. No quinto passo, totalizando uma redução de 0.5 Å, observamos finalmente a formação de fitas ordenadas, como mostrado na Fig. 22b. A estrutura de bandas do sistema completamente relaxado (sem restrições) é apresentada na parte (b) da figura, e o caracteriza como metálico.

4.5 Conclusão

Neste capítulo, descrevemos a funcionalização química para mais dois materiais de estrutura ortorrômbica. Com nossas investigações, concluímos que a pressão é um fator necessário para observar a fenomenologia de formação de fitas, pois nesses sistemas, diferente do que ocorre para o fosforeno, a aproximação das camadas, após o corte lateral das ligações induzido pelos agente funcionalizantes, não ocorre de maneira natural.

Estabelecemos, assim, as condições para obtenção de fitas ordenadas: deve-se ter uma combinação de funcionalização e aplicação de pressão.

5 Caso das Heteroestruturas

5.1 Introdução

A construção de heteroestruturas abre a possibilidade de projetar novos materiais com características únicas e com alto potencial de aplicação. Em especial, heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais oferecem diversas alternativas de empilhamento e podem envolver diferentes materiais, levando, muitas vezes, a fenômenos físicos novos.

5.1.1 Construção de heteroestruturas

A síntese de heteroestruturas pode se dar por diferentes técnicas [30], como esfoliação mecânica e *chemical vapor deposition* (CVD). Na esfoliação mecânica, é possível construir heteroestruturas através do posicionamento de cada camada sob o substrato, enquanto na técnica CVD a síntese se dá pela deposição de moléculas gasosas que formam sequencialmente as camadas. A grande vantagem do CVD é a obtenção de heterojunções limpas, diferente do que ocorre para a esfoliação mecânica, na qual a qualidade das heterojunções pode ser afetada por impurezas presentes no momento da deposição.

Apesar dos significativos avanços na construção de heteroestruturas trazidos por essas técnicas, ainda há pontos importantes a ser aprimorados. Em um estudo reportado por Jia Li et al. [31], foi relatado um processo de construção dessa classe de materiais que supera problemas antigos, como a nucleação e crescimento não controlados ou falta de definição no empilhamento. Em particular, foi utilizado dicalcogenetos de metal de transição semicondutores (s-TMDs), crescidos em uma área grande. Posteriormente, com auxílio de um laser, foram criados defeitos periódicos por todo material. Esses defeitos servem como pontos de nucleação para o crescimento do material desejado. Um esquema desse processo de crescimento pode ser visto na Fig.23. A criação de defeitos nesse esquema garante a nucleação controlada e precisa de outros materiais, como dicalcogenetos metálicos (m-TMDs) nos pontos desejados.

O problema da produção em larga escala de heteroestruturas sem grandes perdas de características importantes foi tratado em trabalho desenvolvido por Kibum Kang et al. [32]. Os autores descrevem um método baseado na deposição na fase vapor para o crescimento de monocamadas. Em seguida, o empilhamento é feito a vácuo, ficando livre de impurezas e sem o uso de ácidos ou solventes.

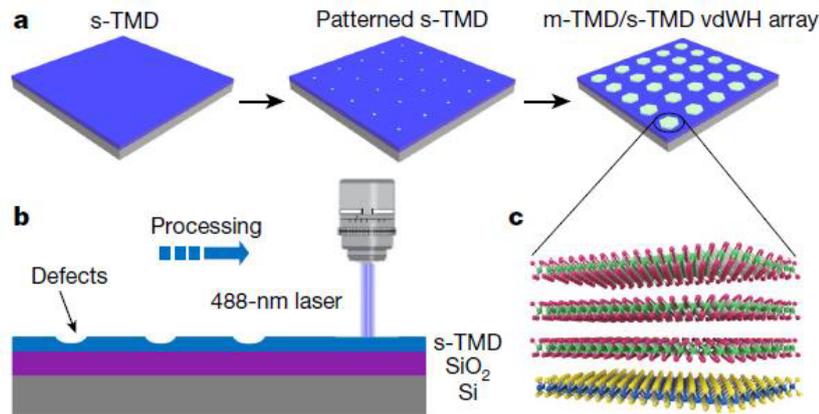


Figura 23 – Processo de crescimento de heteroestrutura s-TMDs/mTMDs.
Fonte: Figura adaptada de [31].

5.1.2 Objetivos

O objetivo deste capítulo é explorar as propriedades eletrônicas e estruturais de heteroestruturas formadas por materiais de simetria ortorrômbica. Mais especificamente, pretendemos investigar se nanofitas ordenadas podem ser obtidas como resultados de funcionalização em heteroestruturas GeSe/GeS, uma vez que já descrevemos essa fenomenologia nesses materiais individualmente.

5.2 Modelo

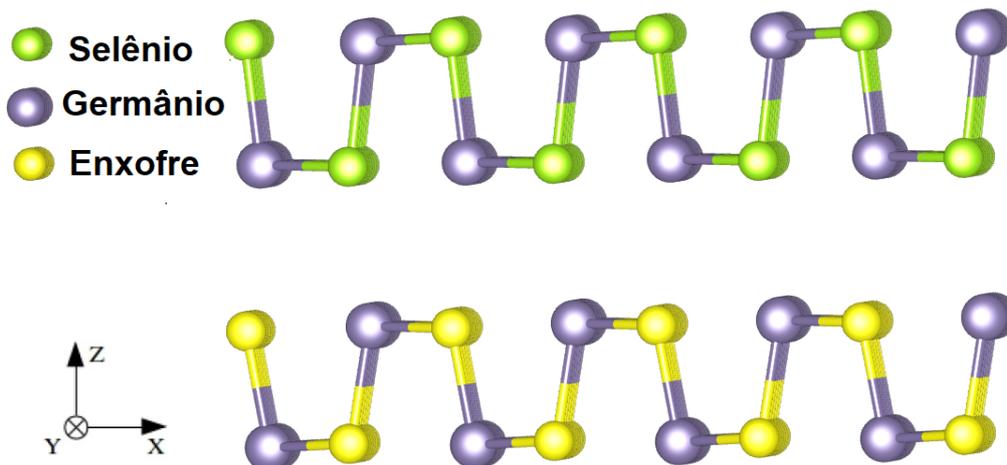


Figura 24 – Modelo da heteroestrutura bicamada de GeSe (camada superior) e GeS (camada inferior).

Para que seja possível construir células primitivas de heteroestruturas deve-se tomar

cuidado com o problema da comensurabilidade das redes. Grandes diferenças nos valores dos vetores podem tornar impossível a construção da configuração atômica da estrutura de interesse.

No caso, estamos interessados em uma heteroestrutura formada por camadas de GeSe e GeS. A construção é relativamente fácil já que ambas são de simetria ortorrômbica e com vetores de rede que diferem por pouco menos de 2% de acordo com a literatura [[29], [6]]. A figura 24 ilustra o modelo para a bicamada de GeSe sobre GeS. A propósito, Um trabalho teórico publicado em 2018 por Yonghong Hu et al. [33] descreve uma série de propriedades eletrônicas de heterojunções envolvendo monocalcogenetos, entre elas GeSe e GeS. Voltaremos a esse trabalho para comparar alguns resultados e validar nossa metodologia.

5.3 Parâmetros computacionais

Neste trabalho, os cálculos foram realizados com Meshcutoff em 400 Ry, e as relaxações foram feitas até que qualquer componente de força fosse menor que $0,01eV/\text{Å}$. Foi utilizada a parametrização GGA-PBE para o funcional de troca e correlação. Todas estruturas de bandas foram calculadas com Kgridcutoff no valor de 100Å . Condições de contorno periódicas nas três direções são sempre usadas. Para estruturas bidimensionais e unidimensionais mantivemos uma distância entre imagens periódicas de 15Å para todos os cálculos.

5.4 Resultados

Inicialmente, buscamos estabelecer as configurações atômicas e vetores de rede da bicamada de GeSe-GeS. Após a convergência da estrutura, chegamos aos valores de $a = 4.24\text{Å}$ e $b = 3.93\text{Å}$. Para fins de comparação, obtivemos, nos cálculos anteriores para estruturas isoladas, $a = 4.25\text{Å}$ e $b = 4.02\text{Å}$ para o seleneto de germânio, e $a = 4.11\text{Å}$ e $b = 3.86\text{Å}$ para o sulfeto de germânio como podem ser vistos na 4.

Resultados	a	b	strain a (%)	strain b (%)
GeSe	4.25	4.02	-0.24	-2.24
GeS	4.11	3.86	3.16	1.81
GeSe/GeS	4.24	3.93		

Tabela 4 – Tabela com os valores dos vetores de rede da heteroestrutura e da bicamada isolada de GeSe e GeS. Os valores de *strain* indicam as deformações dos vetores de rede das bicamadas isoladas de GeSe e GeS quando comparados com a heteroestrutura GeSe/GeS.

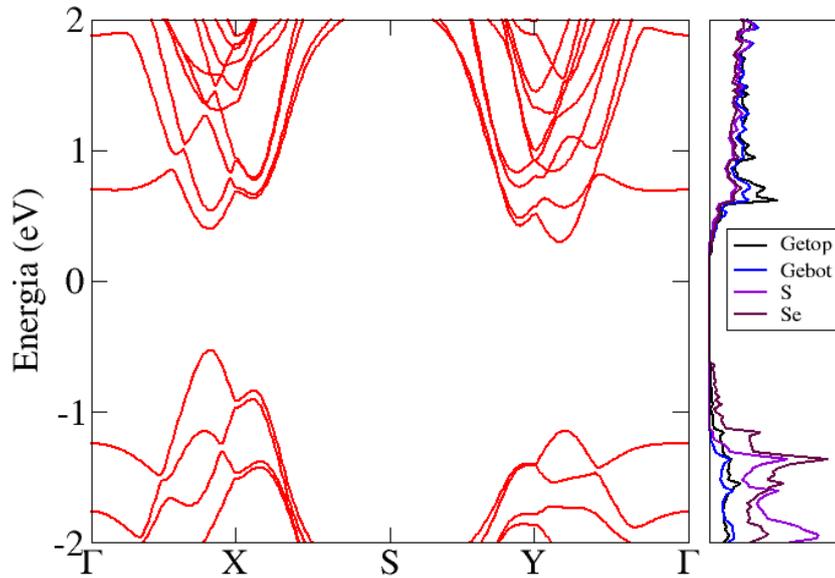


Figura 25 – Estrutura de bandas e densidade de estados da bicamada de configuração GeS-GeSe.

As ligações entre átomos de Ge-Se ficaram por volta de 2.61\AA , valor bem próximo da estrutura isolada. Para ligações entre Ge-S tivemos uma média de 2.55\AA , distância ligeiramente maior quando comparada com sua estrutura isolada. A distância entre camadas encontrada foi de $d_z = 3.86\text{\AA}$. Esse valor sugere ser improvável a observação de formação de fitas na ausência de imposição de restrições que simulem pressão, pois as distância entre camadas no GeSe e GeS puros são menores em 0.81\AA e 0.39\AA , respectivamente, e, nesses casos, os agentes funcionalizantes, apesar de terem sido capazes de cortar as ligações laterais, não foram suficientes para induzir ligações covalentes intercamadas.

Para caracterizar a heteroestrutura, determinamos a estrutura de bandas da bicamada isolada de GeS/GeSe. Obtivemos um *gap* de energia indireto no valor de 0.82 eV , como pode ser visto na figura 25. Vemos, nas projeções da densidade de estados, que as bandas de valência têm maior contribuição dos átomos de selênio e enxofre, enquanto que para as bandas de condução os átomos contribuem de maneira semelhante. A fim de validar nossa metodologia, observamos que, em um estudo sobre heteroestruturas do mesmo tipo conduzido por Yonghong Hu, Caixia Mao et al [33], também foi encontrado um *gap* de energia indireto envolvendo os mesmos pontos da zona de Brillouin de com valor de 0.85 eV , em ótima concordância com nossos resultados.

Passamos agora à investigação da funcionalização química da bicamada. Inicialmente, tratamos o sistema sem a imposição de restrições, isto é, sem aplicação de pressão.

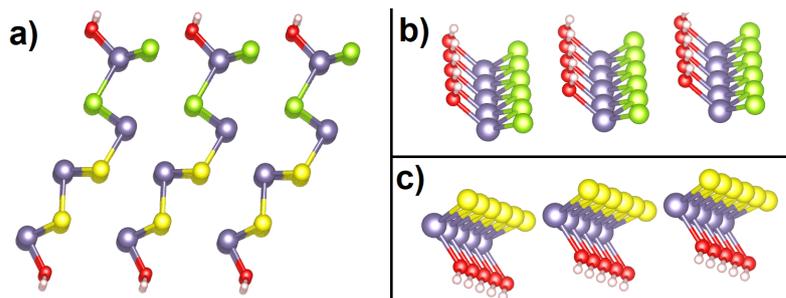


Figura 26 – a) Fitas empilhadas de bordas ordenadas a partir da funcionalização da bicamada de GeS. b) Borda superior e c) borda inferior.

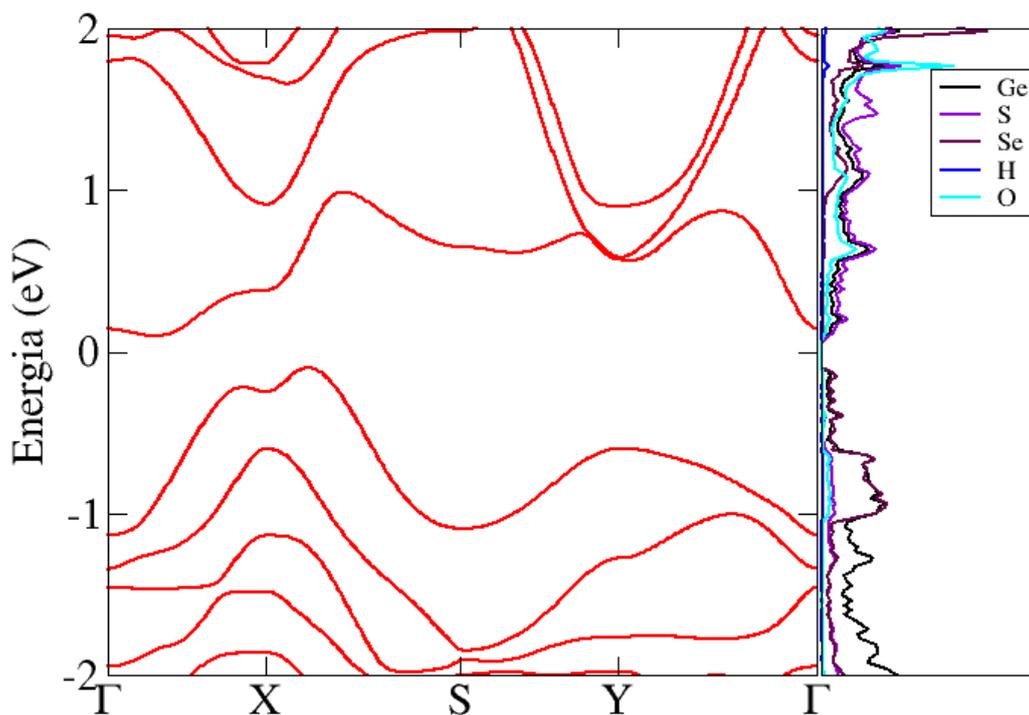


Figura 27 – Estrutura de bandas das fitas de GeS-GeSe empilhada e densidade de estados projetada.

Como era esperado, dada a grande distância entre camadas, os agente funcionalizantes não foram capazes de induzir ligações intercamadas. Entretanto, observamos a fenomenologia de tesoura química, isto é, a quebra das ligações laterais em ambas camadas, e isso sugeriu a possibilidade de formação de fitas ordenadas sob pressão.

Utilizamos o esquema de aplicação de pressão baseado na imposição de restrições no movimento vertical de átomos selecionados, como já discutido nos capítulos anteriores. Com isso, de fato foi possível obter fitas empilhadas como mostra a Fig.26, exatamente como descrito para os outros sistemas. Do mesmo modo que descrevemos no capítulo anterior, percebemos aqui que as bordas das fitas, sendo diferentes quimicamente, apresentam assinaturas específicas nos estados eletrônicos. A estrutura de bandas obtida e a densidade

de estados podem ser vista na Fig.27. Observamos um gap de energia indireto no valor de 0.20eV. Os estados que aparecem na faixa de valência são predominantemente provenientes dos orbitais centrados nos átomos de germânio e selênio. Para as bandas de condução temos contribuição majoritariamente dos átomos de enxofre, germânio e oxigênio.

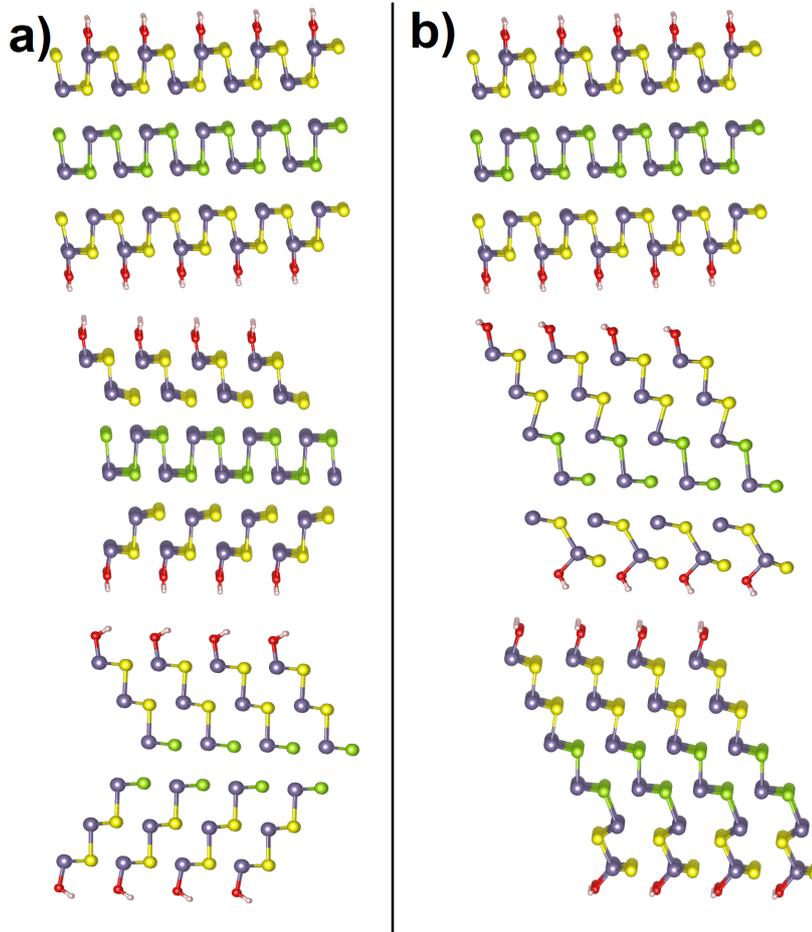


Figura 28 – Funcionalização da tricamada de GeS-GeSe-GeS. Lado esquerdo a) com $d_z 3.86\text{\AA}$ e lado direito b) com $d_z = 3.66\text{\AA}$.

Em seguida, investigamos o caso de tricamadas. Na construção da tricamada, temos algumas possibilidades quanto à sequência de empilhamento. Utilizando uma configuração de camadas com materiais alternados, temos a opção de construir GeSe-GeS-GeSe e GeS-GeSe-GeS. Foi feita a funcionalização total em ambas configurações, e tivemos insucesso na formação de fitas. Ao recorrer a cálculos com simulação de pressão, novamente não observamos a formação de fitas, apesar do rompimento das ligações laterais. Como a distância entre camadas dessa heteroestrutura é maior quando comparada com o GeSe e GeS, é interessante verificar o efeito da aplicação de restrições que simulem pressões maiores. Para isso, fizemos cálculos em que as distâncias entre camadas (d_z) eram diminuídas gradativamente, ao mesmo tempo que novas restrições de movimento vertical eram impostas para impedir o sistema de voltar às distâncias de equilíbrio.

Na prática, essa diminuição da distância d_z está relacionada com aumento de pressão do sistema. Criamos uma subrotina por meio da qual diminuíamos a distância d_z em passos de 0.1\AA , e observamos se em algum ponto conseguíamos obter fitas ordenadas. Obtivemos a formação de fitas para a configuração GeS-GeSe-GeS quando o decréscimo de d_z superou 0.2\AA , o que implica uma redução de 0.6\AA da espessura da tricamada. Na Fig.28, mostramos uma sequência que ilustra os cálculos feitos: em (a) ilustramos casos que não levaram à formação de fitas, isto é, de ligações intercadas, e em (b) o caso em que as fitas se formaram.

Observamos na Fig.28b) a recorrência de bordas diferentes na camada superior e inferior. Para a tricamada temos o ambiente inferior com os átomos de germânio fazendo três ligações com átomos de enxofre e uma ligação com átomo de oxigênio, para a bicamada obtivemos o ambiente semelhante, entretanto o arranjo era de átomos de germânio ligado a átomos de selênio.

Para finalizar a parte estrutural, realizamos outra relaxação de geometria, mas dessa vez sem as restrições de movimento. Nesse segundo cálculo, observamos que as fitas permanecem estáveis, e há um aumento do comprimento l_z , que passou de 17.26\AA com as restrições para 18.24\AA ao final da relaxação completa.

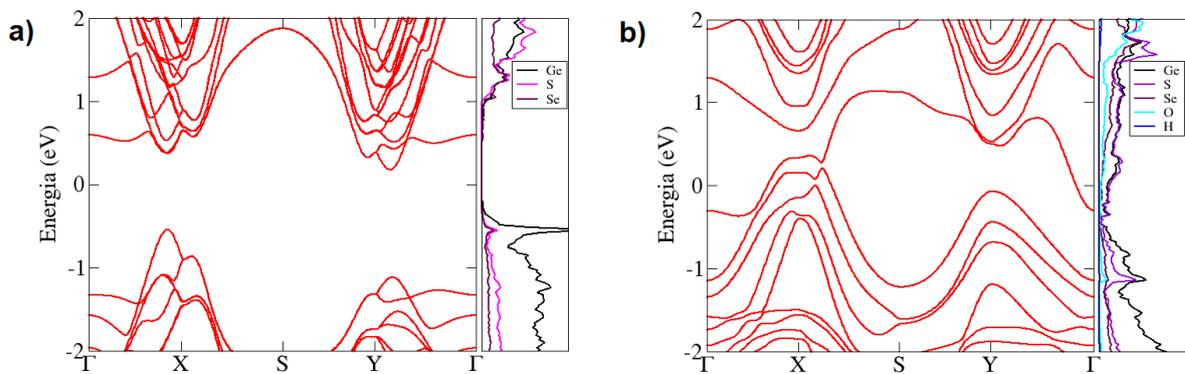


Figura 29 – estrutura de bandas obtida para a) tricamada GeS-GeSe-GeS e b) fitas resultantes da funcionalização.

Finalmente, estudamos as propriedades eletrônicas, fazendo cálculos de estrutura de bandas da tricamada isolada e das fitas obtidas por funcionalização, como mostrado na Fig.29. Vemos que uma transição semicondutor-metal acompanha a formação das fitas empilhadas. As bandas ao redor da energia de Fermi tem contribuição principalmente de átomos de germânio e enxofre, mais especificamente, o surgimento dessas bandas estão ligadas ao ambiente que descrevemos da bordas inferior. De fato, a tricamada apresenta um *gap* indireto de 0.71eV , e, após a funcionalização, temos o fechamento total do *gap* de energia. Calculamos também a estrutura de bandas para as fitas isoladas. Sem as fortes interações intercadas que caracterizam esses materiais, observamos a abertura do *gap*

de energia de 0.84eV para as fitas formadas a partir da funcionalização de duas camadas, e 0.65eV para as que são formadas a partir da heteroestruturas de três camadas.

5.5 Conclusão

Neste capítulo, continuamos explorando a fenomenologia de tesoura química e como podemos aproveitá-la para formar fitas de bordas ordenadas a partir do empilhamento de estruturas ortorrômbicas, como heteroestruturas formadas GeSe e GeS. Mostramos que a pressão é uma variável importante e necessária para ocorrência de formação de fitas. Quando elas já foram obtidas, nossos estudos mostram que elas permanecem estáveis na ausência de pressão.

6 Considerações finais

Neste trabalho, verificamos uma fenomenologia de transformação estrutural 2D-1D induzida por funcionalização em camadas de materiais com simetria ortorrômbica, como o fosforeno, o seleneto de germânio e o sulfeto de germânio. Essa transformação é capaz de gerar nanofitas com bordas precisamente definidas, e havia sido reportada anteriormente para camadas de simetria hexagonal formadas pelos elementos pnictogênicos, como o arsênio e o antimônio. As nanofitas se formam a partir de dois efeitos: o rompimento de certas ligações laterais e a formação de ligações covalentes intercamadas. Para os casos que estudamos, procuramos descrever as condições necessárias para que tais efeitos fossem observados. Levamos em conta variáveis como tipo de empilhamento, número de camadas, concentração de agentes funcionalizantes, e pressão externa. Nossas conclusões podem ser resumidas nos seguintes itens:

- Para o fosforeno, o empilhamento AA leva à formação de nanofitas (ao menos até um número de camadas igual a seis) para uma funcionalização que cobre 50 % das superfícies. Para o empilhamento AB, o efeito só ocorre para bicamadas, também com funcionalização parcial de 50 %, e exige a aplicação de pressão.
- Para o GeSe e o GeS, a aplicação de pressão é essencial para a formação de nanofitas. Além disso, há uma forte dependência com o tipo de empilhamento, especialmente no que se refere aos casos de três a seis camadas.
- De modo similar, é possível obter nanofitas para heteroestruturas GeSe-GeS por meio de aplicação de pressão e funcionalização.
- Ao ser formadas nesse processo, as nanofitas formam estruturas empilhadas. A estrutura eletrônica é bastante afetada pelas interações intercamadas em todos os casos. Em muitos deles, as nanofitas isoladas são semicondutoras, enquanto que o comportamento é metálico quando empilhadas. Esse é o caso por exemplo do fosforeno.

Enfim, acreditamos que os resultados aqui mostrados possam ser verificados em laboratório em experimentos que permitam a avaliação da interdependência de aspectos estruturais e eletrônicos de nanomaterias. Por exemplo, experimentos de microscopia de força atômica combinados com microscopia de força elétrica seriam adequados, pois há modificações de comportamento eletrônico que acompanham a formação das nanofitas. Experimentos assim já foram usados na predição de transformações estruturais sob pressão de poucas camadas de grafeno e nitreto de boro [34] [35]. Além deles, experimentos

conduzidos em câmaras de pressão que permitam medidas de espectroscopia Raman também seriam convenientes [36].

Referências

- [1] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579–1581, Mar 1992. Citado na página 11.
- [2] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, Nov 2006. Citado na página 11.
- [3] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, Nov 2006. Citado na página 11.
- [4] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466:470–3, 07 2010. Citado na página 11.
- [5] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, and Hongjie Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319(5867):1229–1232, 2008. Citado na página 11.
- [6] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8(4):4033–4041, Mar 2014. Citado 3 vezes nas páginas 11, 28 e 55.
- [7] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(10):3112–3115, 2015. Citado na página 12.
- [8] Pablo Ares, Juan Palacios, Gonzalo Abellán, Julio Gómez-Herrero, and Felix Zamora. Recent progress on antimonene: A new bidimensional material. *Advanced Materials*, 30:1703771, 10 2017. Citado na página 12.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964. Citado na página 16.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. Citado na página 18.
- [11] James C. Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, Oct 1959. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979. Citado na página 22.
- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. Citado na página 24.
- [14] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, mar 2002. Citado na página 24.
- [15] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. Citado na página 27.
- [16] Alan Souza, Matheus JS Matos, and Mario SC Mazzoni. Oxidation-driven formation of precisely ordered antimonene nanoribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 27, 32 e 38.
- [17] Huabing Shu, Yunhai Li, Xianghong Niu, and Jinlan Wang. The stacking dependent electronic structure and optical properties of bilayer black phosphorus. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:6085–6091, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 32.
- [18] Yijun Xu, Zhe Shi, Xinyao Shi, Kai Zhang, and Han Zhang. Recent progress in black phosphorus and black-phosphorus-analogue materials: properties, synthesis and applications. *Nanoscale*, 11:14491–14527, 2019. Citado na página 28.
- [19] Adam H. Woomer, Tyler W. Farnsworth, Jun Hu, Rebekah A. Wells, Carrie L. Donley, and Scott C. Warren. Phosphorene: Synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *ACS Nano*, 9(9):8869–8884, 2015. PMID: 26256770. Citado na página 28.
- [20] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009. Citado na página 28.
- [21] Xihong Peng and Qun Wei. Chemical scissors cut phosphorene nanostructures. *Materials Research Express*, 1(4):045041, nov 2014. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 38.
- [22] D. Boukhvalov, A. Rudenko, D. Prishchenko, V. Mazurenko, and Mikhail Katsnelson. Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: A first principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 04 2015. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.

- [23] Xiaozong Hu, Pu Huang, Kailang Liu, Bao Jin, Xun Zhang, Xiuwen Zhang, Xing Zhou, and Tianyou Zhai. Salt-assisted growth of ultrathin gese rectangular flakes for phototransistors with ultrahigh responsivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(26):23353–23360, 2019. PMID: 31187617. Citado na página 39.
- [24] Kentaro Yumigeta, Cassondra Brayfield, Hui Cai, Debarati Hajra, Mark Blei, Sijie Yang, Yuxia Shen, and S. Tongay. The synthesis of competing phase gese and gese2 2d layered materials. *RSC Adv.*, 10:38227–38232, 2020. Citado na página 39.
- [25] Hongquan Zhao, Yuliang Mao, Xin Mao, Xuan Shi, Congshen Xu, Chunxiang Wang, Shangmin Zhang, and Dahua Zhou. Band structure and photoelectric characterization of gese monolayers. *Advanced Functional Materials*, 28(6):1704855, 2018. Citado na página 40.
- [26] Saini Anuradha Singh Ranber Kumar Ranjan Nag, Shagun. Effect of strain on electronic structure of aa stacked gese bilayer. *Materials Today: Proceedings*, 5 2020. Citado 4 vezes nas páginas 40, 41, 42 e 43.
- [27] Eli Sutter, Bo Zhang, Muhua Sun, and Peter Sutter. Few-layer to multilayer germanium (ii) sulfide: Synthesis, structure, stability, and optoelectronics. *ACS Nano*, 13, 07 2019. Citado na página 49.
- [28] Fazel Shojaei and Hong Kang. Stacking patterns and carrier mobilities of ges bilayer. *Advanced Materials Letters*, 9:205–210, 03 2018. Citado na página 49.
- [29] Ngeywo Tolbert Kaner, Yadong Wei, Yingjie Jiang, Weiqi Li, Xiaodong Xu, Kaijuan Pang, Xingji Li, Jianqun Yang, YongYuan Jiang, Guiling Zhang, and Wei Quan Tian. Enhanced shift currents in monolayer 2d ges and sns by strain-induced band gap engineering. *ACS Omega*, 5(28):17207–17214, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 55.
- [30] Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, and Lain-Jong Li. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Materials Today*, 19(6):322 – 335, 2016. Citado na página 53.
- [31] Jia Li, Xiangdong Yang, Yang Liu, Bolong Huang, Ruixia Wu, Zhengwei Zhang, Bei Zhao, Huifang Ma, Weiqi Dang, Zheng Wei, Kai Wang, Zhaoyang Lin, Xingxu Yan, Mingzi Sun, bo li, X. Pan, Jun Luo, Guangyu Zhang, Yuan Liu, and Xiangfeng Duan. General synthesis of two-dimensional van der waals heterostructure arrays. *Nature*, 579:1–7, 03 2020. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- [32] Kibum Kang, Kan-Heng Lee, Yimo Han, Hui Gao, Saien Xie, David Muller, and Jiwoong Park. Layer-by-layer assembly of two-dimensional materials into wafer-scale heterostructures. *Nature*, 550, 10 2017. Citado na página 53.

-
- [33] Yonghong Hu, Caixia Mao, Zhong Yan, Ting Shu, Hao Ni, Li Xue, and Yunyi Wu. Effects of stacking method and strain on the electronic properties of the few-layer group-iva monochalcogenide heterojunctions. *RSC Adv.*, 8:29862–29870, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.
- [34] Ana P. M. Barboza, Marcos H. D. Guimaraes, Daniel V. P. Massote, Leonardo C. Campos, Newton M. Barbosa Neto, Luiz G. Cancado, Rodrigo G. Lacerda, Helio Chacham, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, 23(27):3014–3017, 2011. Citado na página 61.
- [35] Ana P. M. Barboza, Matheus J. S. Matos, Helio Chacham, Ronaldo J. C. Batista, Alan B. de Oliveira, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Compression-induced modification of boron nitride layers: A conductive two-dimensional bn compound. *ACS Nano*, 12(6):5866–5872, 2018. PMID: 29787237. Citado na página 61.
- [36] Luiz Gustavo Pimenta Martins, Matheus J. S. Matos, Alexandre R. Paschoal, Paulo T. C. Freire, Nadia F. Andrade, Acrisio L. Aguiar, Jing Kong, Bernardo R. A. Neves, Alan B. de Oliveira, Mário S. C. Mazzoni, Antonio G. Souza Filho, and Luiz Gustavo Cançado. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Nature Communications*, 8(1):96, 2017. Citado na página 62.