

INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DE MATERIAIS 2D VIA DFT - ESTUDO DE CASO PARA TiBr_2

JOÃO MARCOS TOMAZ PALHETA¹; ALEXANDRE CAVALHEIRO DIAS²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joaopalheta@outlook.com.br

²Universidade de Brasília, Instituto de Física - alexandre.dias@unb.br

³Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os materiais 2D têm atraído o interesse dos pesquisadores desde a descoberta do grafeno e de suas propriedades mecânicas e eletrônicas promissoras (NOVOSELOV, 2004). Estes sistemas possuem estrutura de banda única e propriedades que dependem diretamente dessa estrutura de bandas, como a existência de um *gap* de energia que indica um comportamento de semicondutor (KANG, 2019). Além disso, os materiais 2D têm sido utilizados amplamente na construção de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e diversos outros dispositivos.

Dentre os materiais 2D, os TMDCs (do inglês, *Transition Metal Dichalcogenides*) têm atraído muito interesse devido às suas propriedades de semicondutores proveniente da combinação dos metais de transição com o grupo dos calcogênios (KANG, 2019). Essa combinação, que resulta em um comportamento de semicondutor, é muito interessante nos TMDCs como, por exemplo, o MoS_2 que apresenta uma estrutura de bandas na qual são formados dois *gaps*, direto e indireto, no limite de monocamadas. Essa formação dá ao material aplicabilidade como dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e até mesmo células solares (MAK, 2010). Devido à sua estrutura de bandas com presença de efeitos excitônicos, os TMDCs podem também melhorar a eficiência de células solares, conforme demonstrado por Dias et al., 2021. Neste estudo, foram investigados sistemas que combinam os calcogênios (Se, S, Te) com os metais de transição dos grupos 4-11, sendo que os sistemas baseados em Mo e W se destacaram pela maior eficiência. A presença de excítons nos sistemas melhorou a eficiência de conversão de energia cerca de 3,65% aproximando-se dos resultados experimentais.

A falta de um *gap* de energia na estrutura de bandas do grafeno e a baixa mobilidade dos TMDCs fazem com que suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos sejam limitadas. Neste sentido, uma nova classe de materiais 2D tem apresentado propriedades promissoras devido à combinação de metais de transição com o grupo dos haletos (do inglês, *Transition Metal Dihalides* - TMDHs), propriedades essas que podem levar a aplicações em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, spintrônica e muitas outras aplicações (SULEIMAN, 2020). Um exemplo da viabilidade de obtenção desses materiais foi apresentada por Kistanov et al., (2022), onde são estudados vários sistemas formados por MTs das séries 3d, 4d e 5d, muitos dos quais mostram uma dispersão de fônons que é real e positiva indicando que os sistemas são estáveis, e portanto, mínimos locais. Além disso, TMDHs baseados em Zr Br e I têm apresentado um *gap* de energia de 1,14 eV e um eficiência de conversão de energia de aproximadamente 18%. Isso indica um potencial de aplicação em células solares (HUANG, 2021).

Nesse sentido, propomos um estudo de caso para TMDHs baseados em Ti e Br em monocamada 2H, fazendo uma caracterização inicial quanto a estabilidade dos sistemas por meio da dispersão de fônons, analisando o surgimento de *gaps* de energia e os efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC) nos sistemas, uma vez que, são observados possíveis quebras na degenerescência de spin nesses sistemas.

2. METODOLOGIA

Para abordar os sistemas baseados em Ti e Br, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados na DFT (Hohenberg & Khon, 1964 e Kohn & Sham 1965) com a metodologia dos projetores de onda aumentada (do inglês, *Projector Augmented Wave* – PAW) como implementado no pacote computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996). Para o funcional de troca e correlação, utilizamos inicialmente o funcional PBE (Perdew, et al., 1996) para uma primeira otimização estrutural, posteriormente, adicionamos os efeitos de SOC, fazendo PBE+SOC. Devido ao conhecido erro de subestimação dos *gaps* de energia resultante do funcional PBE, utilizamos o funcional híbrido HSE06 (Heyd et al., 2003) com SOC sobre o sistema otimizado. Para a dispersão de fônons utilizamos o pacote Phonopy (TOGO, 2023). Também realizamos cálculos da máxima localização das funções de Wannier com o pacote Wannier90 (MOSTOFI, 2008) para a obtenção do Hamiltoniano Tight-Binding, a fim de calcular as propriedades ópticas e excitônicas com o pacote WanTiBEXOS (DIAS, 2023).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A célula unitária do TiBr_2 em monocamada é composta por um átomo de Ti e dois átomos de Br, onde uma camada formada pelos átomos de Ti é coberta pelas camadas de átomos de Br, como podemos ver na Figura 1(a):

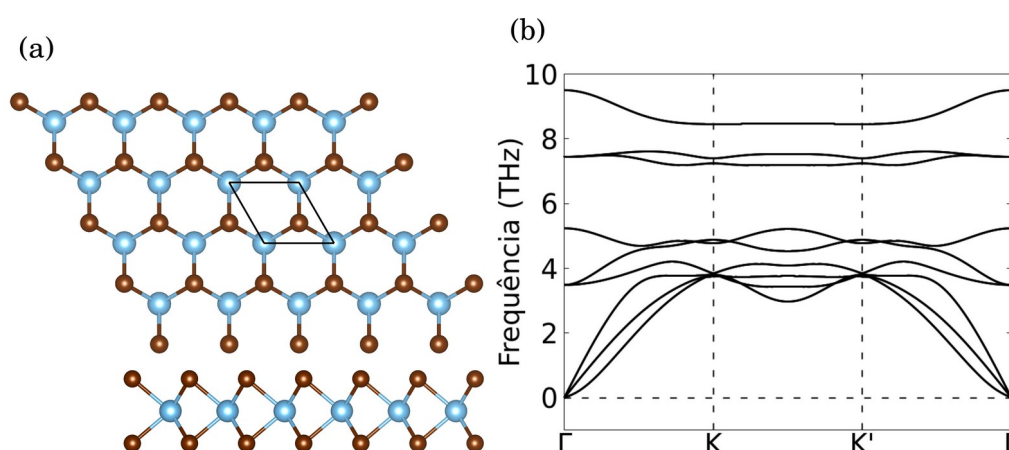


Figura 1: Estrutura do TiBr_2 , em (a) temos a visão superior e lateral, em (b) a dispersão dos fônons na rede.

Na Figura 1(a), temos as visões frontais e laterais da estrutura estudada, na Figura 1(b), temos a dispersão dos fônons da rede, onde são observadas apenas frequências reais e positivas o que indica uma estrutura estável. A ordem da dispersão dos fônons está abaixo de 10THz e são observados 9 modos, com 3 acústicos e 6 ópticos. Ainda sobre o aspecto estrutural, o parâmetro de rede é de

3,466 Å, o comprimento das ligações Ti-Br são de 2,469 Å e a distância entre os átomos de Br superior e inferior são de 3,171 Å, o que está de acordo com a literatura recente, como apresentado por Wang et al., 2019.

Uma vez estabelecida a estabilidade estrutural do sistema, podemos analisar as propriedades eletrônicas. A densidade de estados (DoS) possui características de semicondutor, onde os estados próximo ao nível de Fermi são dominados pelos orbitais *d* do Ti e uma pequena presença dos orbitais *p* do Br, conforme apresentado na Figura 2(a):

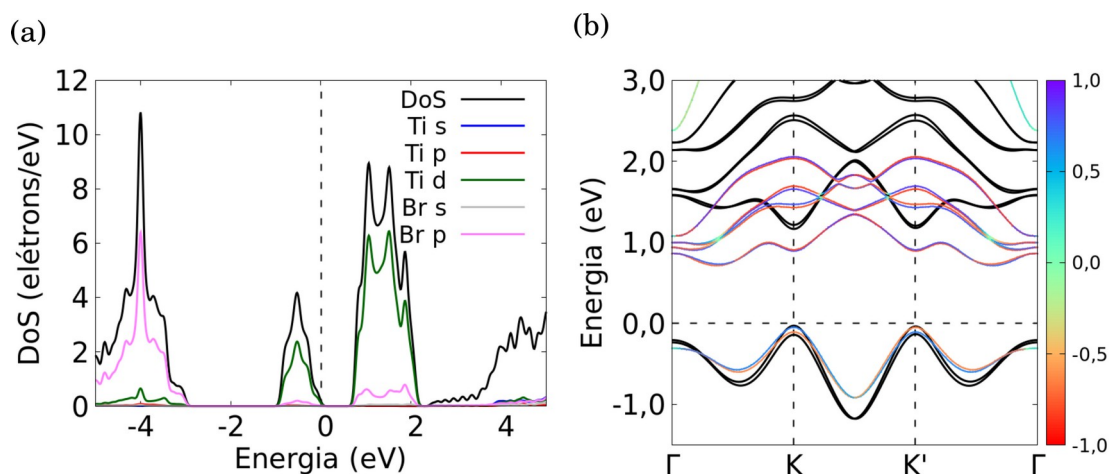


Figura 2: Em (a) temos a densidade de estados projetada sobre os orbitais de cada átomo (Ti e Br) e em (b) a estrutura de bandas, onde as linhas coloridas correspondem aos cálculos com PBE+SOC e as linhas pretas correspondem aos cálculos com HSE06+SOC.

A característica de semicondutor é comprovada pelo surgimento de *gaps* de energia na estrutura de bandas, como visto na Figura 2(b). Para cálculos com PBE, são observados *gaps* de energia diretos e indiretos nos pontos K e K' da zona de Brillouin de 0,98 eV e 0,80 eV, respectivamente. Para os cálculos com PBE+SOC os *gaps* diretos e indiretos mudam para 0,94 eV e 0,76 eV, respectivamente. Além disso, observamos uma quebra na degenerescência de spin surgindo vales energeticamente idênticos, porém com spins opostos nos pontos K e K', o que é devido à correção SOC no sistema. Devido ao erro associado ao *gap* dado pelo funcional PBE, realizamos cálculos com HSE06+SOC, então observamos que o *gap* indireto é convertido em *gap* direto de 1,19 eV nos pontos K e K', e os vales com spins opostos são mantidos e fracamente ampliados. Estes vales são uma característica marcante dos TMDCs baseados em Mo e W e podem também influenciar as propriedades optoeletrônicas dos TMDHs quando luz com diferentes polarizações é aplicada, já que cada um dos vales K e K' poderá se comportar de forma diferente dependendo da polarização da luz.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho apresentamos nossos resultados de um material 2D baseado em Ti e Br que se mostrou estável e com características de semicondutor muito similares às encontradas nos sistemas baseados em Mo e W, indicando a viabilidade da aplicação desses sistemas em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e muitos outros. Além disso, a quebra de degenerescência de

spin nos vales mencionados é uma característica que amplia as aplicações desses materiais, pois é um requisito para a física de vales relacionada a esses materiais. Como próximos passos, pretendemos estudar as propriedades ópticas e excitônicas nesse material com o objetivo de descrever a ativação dos vales K e K' por meio da absorção de luz com diferentes polarizações.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DIAS, A. C. et al. Excitonic effects on two-dimensional transition-metal dichalcogenide monolayers: impact on solar cell efficiency. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 4, p. 3265-3278, 2021.
- Dias, A. C.; Silveira, J. F.; Qu, F. WanTiBEXOS: A Wannier based Tight Binding code for electronic band structure, excitonic and optoelectronic properties of solids. **Computer Physics Communications** 2023, 285, 108636
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207-8215, 2003.
- HUANG, X. et al. Single-layer zirconium dihalides ZrX_2 (X= Cl, Br, and I) with abnormal ferroelastic behavior and strong anisotropic light absorption ability. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 32, p. 7726-7732, 2021.
- KISTANOV, A. A. et al. Family of two-dimensional transition metal dichlorides: Fundamental properties, structural defects, and environmental stability. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 9, p. 2165-2172, 2022.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Physical Review B**, v. 48, p. 13115, 1993.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab initio Total energy Calculations using a Plane-wave Basis Set. **Physical Review. B**, v. 54, p. 11169, 1996
- KHON, W.; SHAM, L. J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 137, p. 1697-1705, 1965.
- KANG, S. et al. 2D semiconducting materials for electronic and optoelectronic applications: potential and challenge. **2D Materials**, v. 7, n. 2, p. 022003, 2020.
- MOSTOFI, A. A. et al. Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. **Computer Physics Communications**, v. 178, n. 9, p. 685-699, 2008.
- MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- SULEIMAN, A. A.; ZHOU, X.; ZHAI, T. Two-dimensional metal halides. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 54, n. 1, p. 013002, 2020.
- TOGO, A. First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 92, n. 1, p. 012001, 2023.
- WANG, Y. et al. Janus $TiXY$ monolayers with tunable berry curvature. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 23, p. 7426-7432, 2019.