

ESTUDO VIA DFT DA TRANSIÇÃO ESTRUTURAL E ELETRÔNICA ENTRE AS FASES 1T E 1T' NO TiBr₂

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

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do grafeno em 2004 inaugurou uma nova era na pesquisa de materiais bidimensionais (2D), impulsionando o desenvolvimento de sistemas com propriedades físicas e químicas distintas (GLAVIN, 2020). Entre esses materiais, destacam-se os formados por um único elemento químico, como o borofeno e o fósforo negro, que apresentam lacuna de energia (*band gap*) característica de semicondutores, possibilitando sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos (GLAVIN, 2020). No entanto, além dos materiais monoatômicos, existem os dicalcogenetos de metais de transição (do inglês, *Transition-Metal Dichalcogenides* – TMDCs), compostos por átomos de um metal de transição combinados com átomos de calcogênio. Esses sistemas podem existir em diferentes fases cristalinas, que apresentam propriedades eletrônicas e estruturais distintas, podendo ser metálicas ou semicondutoras dependendo da fase (QIAN, 2020). Por exemplo, o MoS₂ pode cristalizar nas fases 2H, 1T e 1T', cada uma exibindo propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas específicas (KIM, 2023).

De forma análoga, os di-haletos de metais de transição (TMDHs) apresentam propriedades promissoras e comportamentos semelhantes aos TMDCs, incluindo o polimorfismo estrutural. Em particular, compostos baseados em Zr combinados com Cl, Br ou I na fase 2H apresentam caráter semicondutor, absorvendo até 50% da radiação solar incidente, o que os torna candidatos promissores para aplicações em células solares (GUO, 2021; NAIK, 2024). Estudos recentes também indicam que TiBr₂ na fase 2H apresenta elevado coeficiente de absorção, sem exibir anisotropia óptica (BATISTA, 2024). Por outro lado, a transição estrutural do TiBr₂ para a fase 1T' altera significativamente suas propriedades ópticas, induzindo anisotropia na absorção de luz, com resposta dependente da direção de incidência (HUANG, 2020).

Dada a forte dependência das propriedades eletrônicas com a fase cristalina, este trabalho investiga as consequências da transição da fase 1T para 1T' no TiBr₂ via cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) combinados com *tight-binding* para o cálculo das propriedades ópticas e excitônicas. A análise envolve o estudo da estabilidade dinâmica por meio do espectro de fônon, a caracterização do comportamento eletrônico (metálico ou semicondutor) e a avaliação das modificações nas propriedades ópticas resultantes dessa mudança estrutural.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios baseados na DFT (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965), utilizando o método dos projetores de onda aumentada (*Projector Augmented Wave* – PAW) para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham, conforme implementado no pacote computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (Kresse & Hafner, 1993; Kresse & Furthmüller, 1996). O funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) foi empregado para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas, com e sem a inclusão de correções de acoplamento spin-órbita (SOC). A estabilidade dinâmica das fases foi avaliada combinando o VASP, para o cálculo dos modos vibracionais no ponto Γ , com o pacote Phonopy (Togo & Tanaka, 2023), utilizado para parametrizar os modos vibracionais ao longo do caminho de alta simetria na zona de Brillouin. Como é sabido, o funcional PBE subestima os valores do gap de energia devido ao erro de auto-interação. Para corrigir tal limitação, foi empregado o funcional híbrido HSE (Heyd et al., 2003), reconhecido por fornecer estimativas mais precisas para o gap. Contudo, considerando o elevado custo computacional associado ao HSE, a estrutura de bandas foi posteriormente refinada utilizando o VASP em combinação com o pacote Wannier90 (Mostofi et al., 2008). Este procedimento também permitiu a obtenção do Hamiltoniano *Tight-Binding*, essencial para o cálculo das propriedades ópticas e excitônicas, realizado com o pacote WanTiBEXOS (Dias et al., 2023).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciamos este estudo com a otimização estrutural do TiBr_2 em duas fases distintas: 1T e 1T', conforme ilustrada na Figura 1a, sendo a fase 1T' resultante de uma distorção estrutural, enquanto nas Figuras 1b e 1c são mostradas as estruturas de bandas dessas duas fases. A fase 1T apresenta uma estrutura trigonal sem distorções significativas e se mostrou dinamicamente estável para a composição considerada. Por outro lado, ao aplicar uma distorção ao longo do eixo x em uma supercélula $2 \times 1 \times 1$, ocorre a formação da fase 1T', também dinamicamente estável. Essa distorção leva à dimerização dos átomos de Ti, reduzindo a distância Ti-Ti de 3,72 Å (1T) para 2,91 Å (1T'). Já as ligações Ti-Br sofrem apenas pequenas alterações, passando de 2,68 Å (1T) para 2,58 Å (1T'), evidenciando que a principal modificação estrutural está associada às interações Ti-Ti.

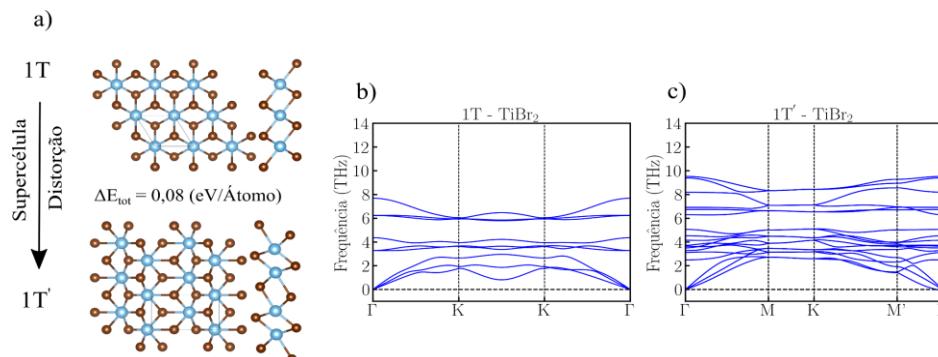


Figura 1: Representação da transição da fase 1T para 1T' em (a), dispersão de fônonos do TiBr_2 na fase 1T em (b) e na fase 1T' em (c).

Do ponto de vista eletrônico, a fase 1T apresenta caráter metálico, enquanto a distorção que leva à fase 1T' induz a abertura de um gap de energia, caracterizando-a como semicondutora. A densidade de estados (DOS), apresentada na Figura 2a, confirma a presença de um gap próximo ao nível de Fermi, onde os estados de valência são dominados pelos orbitais *d* do Ti e *p* do Br. A estrutura de bandas obtida com o funcional PBE (Figura 2b) revela um gap direto de 0,38 eV e um gap fundamental de 0,27 eV. Quando calculada com o funcional híbrido HSE incluindo acoplamento spin-órbita (Figura 2c), os valores aumentam para 1,22 eV (direto) e 1,17 eV (fundamental), confirmando que a fase 1T' é semicondutora e possui potencial para absorção de fótons na faixa da luz solar.

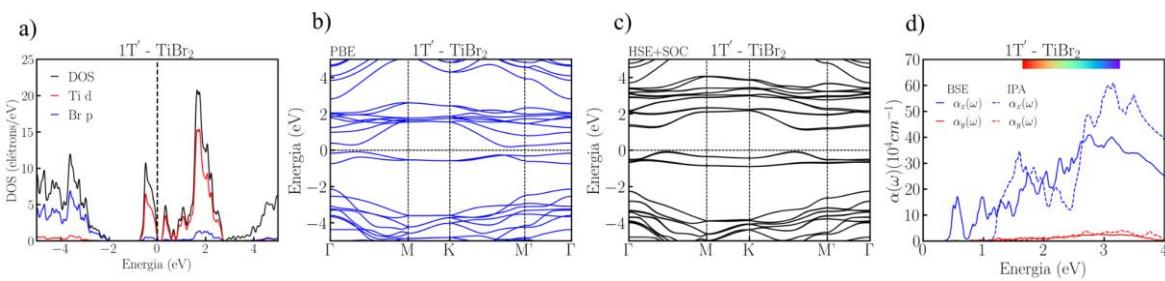


Figura 2: Densidade de estados (DOS) em (a), estrutura de bandas DFT-PBE em (b), estrutura de bandas HSE+SOC em (c) e coeficiente de absorção linear em (d), para o TiBr_2 1T'.

A resposta óptica do material é apresentada na Figura 2d, comparando os coeficientes de absorção obtidos via *Bethe-Salpeter Equation* (BSE), que considera efeitos excitônicos (linhas sólidas), e via *Independent Particle Approximation* (IPA), que os desconsidera (linhas tracejadas). Observa-se que os efeitos excitônicos promovem um deslocamento do espectro para a região do infravermelho devido à formação de excitons, fenômeno ausente no modelo IPA, que não inclui correlação elétron-buraco. Além disso, nota-se que a absorção óptica ocorre de forma significativa apenas na direção *x*, enquanto na direção *y* é praticamente nula, revelando anisotropia óptica pronunciada. Essa característica torna o TiBr_2 na fase 1T' um candidato promissor para aplicações como filmes polarizadores e dispositivos optoeletrônicos anisotrópicos.

4. CONCLUSÕES

A transição estrutural da fase 1T para 1T' no TiBr_2 altera de forma significativa o caráter eletrônico do material, evidenciando que o polimorfismo observado nos TMDCs também está presente nos TMDHs. Essa modificação confere ao TiBr_2 características semicondutoras, com um gap de energia relativamente elevado, o que possibilita potenciais aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, o estudo também revelou que a absorção óptica do sistema é anisotrópica, o que abre perspectivas adicionais para sua utilização em filmes polarizadores e dispositivos optoeletrônicos direcionais. Por fim, os resultados indicam que o TiBr_2 na fase 1T' apresenta grande potencial para aplicações tecnológicas futuras, motivando estudos complementares para avaliar

sua eficiência fotovoltaica por meio do cálculo do *Power Conversion Efficiency* (PCE) e explorar eventuais propriedades termoelétricas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATISTA, A. L. de O. et al. Promising TMDC-like optical and excitonic properties of the TiBr_2 2H monolayer. **Dalton Transactions**, v. 53, n. 2, p. 746-752, 2024.
- 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** v. 285, p. 108636, 2023.
- GLAVIN, N. R. et al. Emerging applications of elemental 2D materials. **Advanced Materials**, v. 32, n. 7, p. 1904302, 2020.
- GUO, J. et al. Large valley polarization in a novel two-dimensional semiconductor H-ZrX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 34, n. 7, p. 075701, 2021.
- 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. TiX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) monolayer and type II heterostructures as promising efficient solar cells. In: **International Conference on Optoelectronic and Microelectronic Technology and Application**. SPIE, p. 578-583, 2020.
- 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.
- KIM, D. et al. Phase engineering of 2D materials. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 19, p. 11230-11268, 2023.
- 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.
- NAIK, Y. et al. First-principles calculations to investigate structural and electronic properties of novel halides ZrIX ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) for photovoltaic application. **Physica B: Condensed Matter**, v. 673, p. 415499, 2024.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- QIAN, Z.; JIAO, L.; XIE, L. Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 753-760, 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.