



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANA LUIZA MARIANO TORRES COSTA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE EM  
NANOESTRUTURAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO  
DICALCOGENADOS

FORTALEZA

2019

ANA LUIZA MARIANO TORRES COSTA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE EM NANOESTRUTURAS  
DE METAIS DE TRANSIÇÃO DICALCOGENADOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

FORTALEZA  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

---

C87p Costa, Ana Luiza Mariano Torres .  
Propriedades eletrônicas e de transporte em nanoestruturas de metais de  
transição dicalcogenados / Ana Luiza Mariano Torres Costa. – Fortaleza, 2019.  
74.:il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depar-  
tamento de Física, Fortaleza, 2019.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada  
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

1. Estrutura eletrônica,. 2. Transporte eletrônico,. 3. DFT,. 4. TMDC. I. Título.

CDD: 530

---

ANA LUIZA MARIANO TORRES COSTA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE EM NANOESTRUTURAS  
DE METAIS DE TRANSIÇÃO DICALCOGENADOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 14/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

*À minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente às pessoas mais importantes da minha vida, meus pais e irmão, por todo apoio e incentivo que me deram desde o início da minha vida. Sem eles com certeza eu não estaria onde estou hoje. Agradeço também a toda minha família, tios e tias, que sempre me apoiaram e de certa forma contribuíram para meu sucesso.

Agradeço também à uma pessoa que eu considero como irmã. Nunca tive muitos amigos, mas acredito que amizade verdadeira se conta com alguns dedos de uma mão e durante toda a minha vida você esteve presente, mesmo distante. Nos momentos mais difíceis você sempre soube falar as palavras certas para me encorajar e isso com certeza fez toda a diferença, você é muito importante pra mim, obrigada por tudo Ana Maria.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Eduardo Bedê Barros, pela orientação e paciência no desenvolvimento desse projeto, por estar sempre presente e promover nossas construtivas reuniões onde podemos debater nosso trabalho e esclarecer as ideias.

Agradeço aos colegas de grupo pelas discussões construtivas e pelas ideias debatidas nas reuniões de grupo que sempre foram de extrema importância para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço à UFC (Universidade Federal do Ceará) por toda infra-estrutura pelo ambiente agradável para realizar pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Nessa tese estudamos as propriedades eletrônicas e de transporte de heterojunções formadas por diferentes camadas de tipos distintos de TMDCs, que são materiais tridimensionais compostos por camadas triatômicas do tipo  $MX_2$ , onde M representa um átomo da família dos metais de transição e X representa um átomo da família dos calcogênios. Utilizamos a teoria do funcional da densidade *do Inglês Density Functional Theory (DFT)*, para o estudo das propriedades eletrônicas dos sistemas considerando  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  e  $WSe_2$  cuja estrutura de bandas é semicondutora e  $NbS_2$ ,  $NbSe_2$ ,  $CoS_2$  e  $CoSe_2$  que são TMDCs metálicos. Tendo essas características como base, foram hipotetizadas heterojunções verticais formadas por uma camada metálica empilhada sob uma camada semicondutora. Esta configuração dupla é o que conhecemos como bicamada ou *bilayer*. Heterojunções formadas por camadas metálicas também foram estudadas. No modelo empregado nesta tese para estrutura eletrônica foi considerada a contribuição do *spin* para a estrutura de bandas. Os resultados mostram que o *spin* tem relevância considerável apontando este tipo de estrutura como potencial candidata à aplicações no ramo emergente da spintrônica no futuro. Além disto, a partir das bicamadas originais foram construídos modelos para o estudo do transporte eletrônico na direção transversal ao plano das camadas. Para tanto, foi empregado o formalismo de Landauer–Büttiker para o transporte balístico. Os resultados para a condutância quântica mostraram que a mesma é fortemente dependente das componentes de *spin*, também apresentando um comportamento de diodo, não apenas na junção metal-semicondutor mas também na junção metal-metal. Por fim, também foi investigado como as propriedades eletrônicas de uma trilayer de  $MoS_2$  são modificadas quando a mesma é submetida a uma tensão axial.

**Palavras-chave:** Estrutura eletrônica, Transporte eletrônico, DFT, TMDC

## ABSTRACT

In this thesis we study the electronic and transport properties of heterojunctions formed by different layers of distinct types of TMDCs, which are three-dimensional materials composed of triatomic layers of type  $MX_2$ , where M represents an atom of the transition metal family and X represents a atom of the calcogens family. We use the Density Functional Theory (DFT) functional theory for the study of the electronic properties of the systems considering  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  and  $WSe_2$  whose band structure is semiconductor and  $NbS_2$ ,  $NbSe_2$ ,  $CoS_2$  and  $CoSe_2$  which are metal TMDCs. Having these characteristics as a base, vertical heterojunctions formed by a metallic layer stacked under a semiconductive layer were hypothesized. This double configuration is what we know as bilayer. Heterojunctions formed by metallic layers were also studied. In the model used in this thesis for electronic structure was considered the contribution of spin to the structure of bands. The results show that spin has considerable relevance pointing to this type of structure as a potential candidate for applications in the emerging branch of spintronics in the future. In addition, from the original bilayers were constructed models for the study of the electronic transport in the transverse direction to the plane of the layers. For this, the formalism of Landauer-Büttiker was used for ballistic transport. The results for the quantum conductance showed that it is strongly dependent on the spin components, also showing a diode behavior, not only in the metal-semiconductor junction but also in the metal-metal junction. Finally, it has also been investigated how the electronic properties of a  $MoS_2$  trilayer are modified when it is subjected to an axial stress.

**Keywords:** Electronic structure, Electronic transport, DFT, TMDC



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Momento magnético  $\mu$ , diferença de energia entre os estados ferromagnético e não magnético  $\Delta E$ , parâmetros de rede relaxados  $\mathbf{a}$  para as heterojunções e as relativas tensões de cada material. Cada estrutura é formada empilhando uma bicamada de cada material TMDC, formando um sistema de 4 camadas. A tensão relativa é calculada como a diferença entre os parâmetros de rede do TMDC isolado da heterojunção dividido por  $\mathbf{a}$ . 33

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fulereo $C_60$ (a), nanotubo de carbono (10,0) (b) e grafeno (c). . . . .	17
Figura 2 – Método da fita adesiva para exfoliação do grafite. A fita adesiva é colocada em contato com o cristal de grafite removendo algumas camadas. Essas camadas são depositadas em um substrato e ao retirar a fita adesiva, obtêm-se o grafeno. . . . .	18
Figura 3 – Representação da rede hexagonal do grafeno com os átomos A e B cristalograficamente não equivalentes. Um átomo de carbono é separado do seu vizinho por uma distância $a_{cc} = 1.42\text{Å}$ . Os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores de base que geram a rede do grafeno [1]. . . . .	19
Figura 4 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno na primeira zona de Brillouin (painel (b)) e (c) ao longo dos eixos de alta simetria [1]. . . . .	20
Figura 5 – Nanofita de Grafeno Armchair A-GNR (a) e nanofita de Grafeno Zig-Zag Z-GNR (b). A marcação em vermelho indica a célula unitária [1]. . . . .	21
Figura 6 – (a) Representação dos estados paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético nas nanofitas de grafeno, onde o <i>spin up</i> está representado pela cor azul e o <i>spin down</i> pela vermelha. (b) Imagem de STM de alta resolução de uma fita de grafeno Adaptado de [2]). . . . .	22
Figura 7 – Tabela periódica de elementos, onde encontra-se em destaque os metais de transição e os calcogênios adaptada da referência [3]. . . . .	23
Figura 8 – Representação de um cristal de TMDC. Cada monocamada é composta por um metal de transição representado pela esfera de cor preta e dois calcogênios representados pelas esferas amarelas. . . . .	23
Figura 9 – Representação da estrutura de bandas de semicondutores com <i>gap</i> direto e indireto. . . . .	25
Figura 10 – (a) Fases hexagonal (2H) e octaédrica (1T) de um metal de transição dicalcogenado e (b) coexistência das fases 2H e 1T em uma mesma amostra, adaptada da referência [4]. . . . .	26
Figura 11 – Nanofitas <i>armchair</i> (a) e <i>zigzag</i> (b) de $MoS_2$ . Nos painéis inferiores temos a visão da nanofita em perspectiva, onde identificamos o átomo de molibdênio (Mo) sanduichado entre dois átomos de enxofre (S). . . . .	27

- Figura 12 – Estrutura de bandas spin polarizada calculada com DFT-GGA para bicamadas de heterojunções distintas. A dispersão eletrônica de energia para os seguintes sistemas de duas camadas; (a)  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ , (b)  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$  (c)  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$  e (d)  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ . A linha cheia azul (vermelha) representa a componente de spin Up (Down). A linha preta pontilhada representa o nível de Fermi. (e) representação esquemática da supercélula vertical utilizada no cálculo da condutância quântica. A região central, na qual todos os cálculos eletrônicos mostrados em (a-d) foram feitos, está destacada pela caixa pontilhada. . . . . 32
- Figura 13 – A densidade de estados projetada (PDOS), para  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ , considerando ambas as componentes de spin a). As linhas cheias preta e vermelha representam as componentes de spin *up* e *down* para a espécie de TMDC metálica, respectivamente. As linhas pontilhadas verde e azul são as componentes de spin up e down para o TMDC semiconductor nessa ordem. As PDOS para  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2/\text{CoS}_2$  são mostradas em b), c) and d), respectivamente. A linha pontilhada azul em 0,0 eV representa a energia de Fermi. . . . . 33
- Figura 14 – Densidade de estados spin-polarizada (painel superior) e condutância quântica (painel inferior) para as junções a)  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$  e b)  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$ . A linha preta pontilhada no gráfico representa o nível de Fermi. . . . . 34
- Figura 15 – Densidade de estados eletrônicos parcial (PDOS) para a região a) do  $\text{NbS}_2$  e a região b) do  $\text{MoS}_2$  na heterojunção  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ . A linha sólida azul representa a componente de *spin up*, enquanto a linha sólida vermelha representa a componente *down*. A linha preta pontilhada em 0,0 eV representa o nível de Fermi da heterojunção. As duas linhas finas pretas pontilhadas delimitam a região de *gap* do semiconductor. A representação esquemática dos níveis energéticos nas bicamadas isoladas de  $\text{NbS}_2$  e  $\text{MoS}_2$  (longe dos contatos) é mostrada em c). A seta vermelha e os círculos em c) retratam os elétrons fluindo do contato semiconductor para o contato metálico. . . . . 35
- Figura 16 – Representação esquemática dos níveis energéticos das bicamadas separadas de  $\text{NbS}_2$  e  $\text{MoSe}_2$ . . . . . 36

Figura 17	Densidade de estados local (LDOS) projetada na direção Z para as componentes de <i>spin up</i> (escala azul) e <i>down</i> (escala vermelha) para toda a célula unitária da heterojunção. As figuras a) e b) são as projeções para a heterojunção MoS <sub>2</sub> /NbS <sub>2</sub> , enquanto c) e d) estão relacionados ao sistema NbS <sub>2</sub> /NbSe <sub>2</sub> . As esferas roxas e preta representam os átomos de Nb e Mo, respectivamente. As esferas amarela e laranja representam os átomos de S e Se, nessa ordem. A linha preta pontilhada no meio de cada gráfico representa o nível de Fermi. . . . .	37
Figura 18	Densidade de estados local (LDOS) projetada na direção Z para as componentes de <i>spin up</i> (escala azul) e <i>down</i> (escala vermelha). As figuras a) e b) são as projeções para a heterojunção MoSe <sub>2</sub> /NbS <sub>2</sub> , enquanto c) e d) estão relacionadas ao sistema CoS <sub>2</sub> /CoSe <sub>2</sub> . As esferas roxa, preta e azul claro representam os átomos de Nb, Mo e Co, respectivamente. As esferas amarela e laranja representam os átomos S e Se nessa mesma ordem. A linha pontilhada azul no meio de cada gráfico representa o nível de Fermi. . . . .	38
Figura 19	Densidade de estados (painéis superiores) e condutância (painéis inferiores) para (a) NbS <sub>2</sub> /NbSe <sub>2</sub> e (b) CoS <sub>2</sub> /CoSe <sub>2</sub> . A linha preta pontilhada em zero eV representa a energia de Fermi. . . . .	39
Figura 20	Arranjo experimental a) e comportamento da corrente vertical no MoS <sub>2</sub> quando diferentes forças são exercidas com a ponta do AFM b) (arquivo do grupo). . . . .	41
Figura 21	tricamada de MoS <sub>2</sub> relaxada a) e sua correspondente estrutura de bandas b). . . . .	42
Figura 22	Estrutura de bandas para uma trilayer de MoS <sub>2</sub> sob uma tensão axial, onde a distância entre camadas é (a) 3.191Å, (b) 2.791Å, (c) 2.391Å e (d) 1.991Å. A linha em azul representa o nível de Fermi. . . . .	43
Figura 23	Gráfico da distância entre as camadas em função da pressão exercida. . . . .	44
Figura 24	Gráfico do <i>gap</i> em função da pressão (a) e estrutura de bandas para uma trilayer de MoS <sub>2</sub> submetida à P <sub>c</sub> . . . . .	45
Figura 25	Representação do ciclo de autoconsistência. . . . .	63
Figura 26	Representação do sistema utilizado para o cálculo de transporte eletrônico. . . . .	69
Figura 27	Células unitárias de um terminal semi - infinito enumeradas. . . . .	70
Figura 28	Sistema de um terminal. . . . .	72

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO AO MUNDO NANO . . . . .	14
2	MATERIAIS BIDIMENSIONAIS . . . . .	16
2.1	Grafeno como material modelo . . . . .	16
2.2	Metais de Transição Dicalcogenados (TMDCs) . . . . .	23
2.3	Nanofitas de MoS <sub>2</sub> . . . . .	26
3	HETEROJUNÇÕES DE TMDCS . . . . .	28
3.1	Introdução . . . . .	28
3.1.1	Modelo e Métodos . . . . .	30
3.1.2	Resultados de transporte eletrônico vertical <i>spin</i> polarizado em heterojunções empilhadas de TMDCs . . . . .	31
3.2	Conclusões . . . . .	40
4	TRICAMADA DE MOS <sub>2</sub> SOB TENSÃO AXIAL . . . . .	41
4.1	Introdução . . . . .	41
4.1.1	Modelo e Métodos . . . . .	42
4.1.2	Resultados da estrutura eletrônica de uma tricamada de MoS <sub>2</sub> sob tensão axial . . . . .	44
4.2	Conclusões . . . . .	45
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .	47
	REFERÊNCIAS . . . . .	48
	APÊNDICE A - CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	57
A.1	Aproximação de Born Oppenheimer (BO) . . . . .	58
A.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT . . . . .	58
A.2.1	Teoremas fundamentais da DFT . . . . .	59
A.2.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	61
A.2.3	Aproximações para o funcional de troca-correlação . . . . .	64
A.2.4	O método do Pseudopotencial . . . . .	66
A.2.5	Orbitais Atômicos . . . . .	67
	APÊNDICE B - TRANSPORTE ELETRÔNICO . . . . .	69
B.0.1	Condutância Quântica . . . . .	70
B.0.2	Funções de Green de não equilíbrio . . . . .	70
	APÊNDICE C - REFERÊNCIAS DOS ARTIGOS PUBLICADOS. . . . .	75

## 1 INTRODUÇÃO AO MUNDO NANO

O prefixo "nano", seguido de alguma outra palavra, tem sido cada vez mais frequente nas áreas de ciência e tecnologia nas últimas décadas. Esse prefixo está relacionado a uma ordem de grandeza e representa a bilionésima parte de alguma coisa, ou seja é algo da ordem de  $10^{-9}$ . Ao longo dos anos testemunhamos o avanço da tecnologia e com ela a miniaturização dos dispositivos eletrônicos. No passado, a maioria dos componentes eletrônicos tinham a dimensão de centímetros, como as válvulas dos primeiros computadores. Com o passar das décadas essas dimensões se reduziram a centímetros, milímetros, até que chegamos a nanoescala marcando assim o início de uma nova era. Mas qual a vantagem em se reduzir a escala de tamanho dos componentes dos dispositivos? A miniaturização trouxe consigo não só a possibilidade de equipamentos mais portáteis, mas também um melhor aprimoramento na capacidade de realizar tarefas, como por exemplo o computador, que há algumas décadas ocupava o espaço de uma sala inteira e pesava toneladas, hoje cabe na palma da mão e tem apenas algumas gramas. Além disso pode-se realizar um maior número de tarefas simultâneas de maneira rápida e precisa. E não é só isso, o computador também deixou de ser algo exclusivo e passou a ser objeto popular. Tendo em vista o enorme potencial e o grande número de investimentos nessa área (países industrializados investem em torno de dez bilhões por ano nesse campo de estudo [5]), vamos dedicar esse capítulo para dissertarmos um pouco sobre nanociência e nanomateriais.

É importante ressaltar que o foco do nosso trabalho será o estudo de uma nova classe de materiais, os metais de transição dicalcogenados (do inglês *Transition Metal Dichalcogenides* - *TMDCs*), porém iniciaremos com um desenvolvimento histórico que conseqüentemente despertou o interesse da comunidade científica em estudar esses materiais.

Em 1959, Richard Feynman, em sua palestra intitulada "Há mais espaços lá embaixo" (There's plenty of room at the bottom [6]), sugeriu a possibilidade de escrever os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete. Sem ainda mencionar o prefixo "nano", Feynman concluiu que se pudéssemos manipular átomos individuais poderíamos criar coisas tão pequenas quanto quiséssemos. E assim a ideia conceitual de nanociência havia sido introduzida por Feynman. O termo nanotecnologia foi somente utilizado pela primeira vez em 1974, por Norio Taniguchi ao se referir a processos controlados em escala nanométrica. Em seu artigo, Taniguchi introduz o conceito de nanotecnologia como sendo "o processo de separação, consolidação e deformação de materiais, átomo por

átomo ou molécula por molécula [7]”.

A nanotecnologia promove avanços em diversas áreas como eletrônica, medicina, energia, biotecnologia, tecnologia da informação, segurança, entre outras e com isso, é esperado que essa nova plataforma tecnológica seja a responsável pela próxima revolução industrial [8]. Essa área tem atraído bilhões de dólares em investimentos de pesquisa de governos e indústrias do mundo. Entre 1997 e 2004 por exemplo, os investimentos aumentaram cerca de 20 vezes e o instituto de padrão e tecnologia dos EUA estima que existam em torno de 1700 empresas de nanotecnologia no mundo todo [9].

Como sabemos, um grande avanço na tecnologia foi marcado pelo uso de dispositivos à base de silício. Foi a partir disso que conseguimos reduzir o tamanho dos equipamentos que hoje utilizamos e melhorar suas performances, porém o limite de miniaturização do silício está sendo alcançado e novas alternativas em estado sólido têm sido pesquisadas para que seja possível manter constante os avanços da indústria eletrônica. Uma estratégia consiste na pesquisa e exploração de novos materiais com potencial para substituir o silício.

Nos próximos capítulos falaremos um pouco sobre alguns nanomateriais que têm sido o foco de intensas investigações científicas no âmbito da nanociência e da nanotecnologia. O objetivo dessa tese é contribuir para a pesquisa e entendimento de nanoestruturas que possam ser interessantes para futuras aplicações em eletrônica e spintrônica.

## 2 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Os materiais bidimensionais (2D) são sistemas modelo para a física da matéria condensada por que esses permitiram estudar diversas propriedades e fenômenos que antes não eram acessíveis em sistemas macroscópicos. O grafeno foi o sistema que impulsionou esses estudos por que foi possível medir fenômenos muito interessantes, alguns tipicamente relativísticos, e que puderam ser testados em um sistema de baixas energias exatamente devido ao fato de que os portadores de carga se comportam nesse sistema como se não tivessem massa.

A intensa atividade de pesquisa no grafeno rapidamente transbordou para outros sistemas de materiais lamelares e ficou conhecida como “ciência além do grafeno” [10]. De forma bem parecida com o grafeno, monocamadas ou poucas camadas desses materiais também exibem propriedades físicas bastante diferentes dos seus sólidos estendidos (*bulk*). Estas propriedades especiais emergem por causa do forte confinamento em duas dimensões e dotam as monocamadas (ou poucas camadas) com uma miríade de fenômenos que podem ser explorados na eletrônica, optoeletrônica, eletroquímica e biomedicina. O avanço no estudo desses materiais além do grafeno evoluiu de forma muito rápida em parte por que nesses sistemas existem muitos graus de liberdade a serem explorados indo desde a escolha de diferentes elementos químicos até sistemas com diferentes simetrias, o que permite ter sistemas não apenas com um elemento (siliceno, fosforeno, etc), mas também sistemas binários (BN, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, etc) e terciários (CrSiTe<sub>3</sub>). Essa escolha de diferentes elementos e suas combinações levam a diferentes estruturas com muitas propriedades para serem exploradas, em especial a resposta a estímulos externos tais como pressão e campos elétricos e magnéticos [11].

### 2.1 Grafeno como material modelo

As formas alotrópicas mais antigas conhecidas do carbono são o diamante e o grafite, porém novas formas foram descobertas no início da década de 80. Em 1985, Kroto, Curl e Smalley [12] descobriram os Fullerenos ganhando assim o prêmio Nobel em química em 1996. Em sua forma mais estável, o fulereno C<sub>60</sub> tem os átomos de carbono dispostos em uma superfície esférica formando hexágonos e pentágonos, como pode ser vista na figura 1(a). Historicamente pode-se dizer que as pesquisas científicas em nanoestruturas à base de carbono teve seu ponto de partida com a descoberta do fulereno.

A atração pelo carbono ganhou outra dimensão em 1991, quando S. Iijima pu-



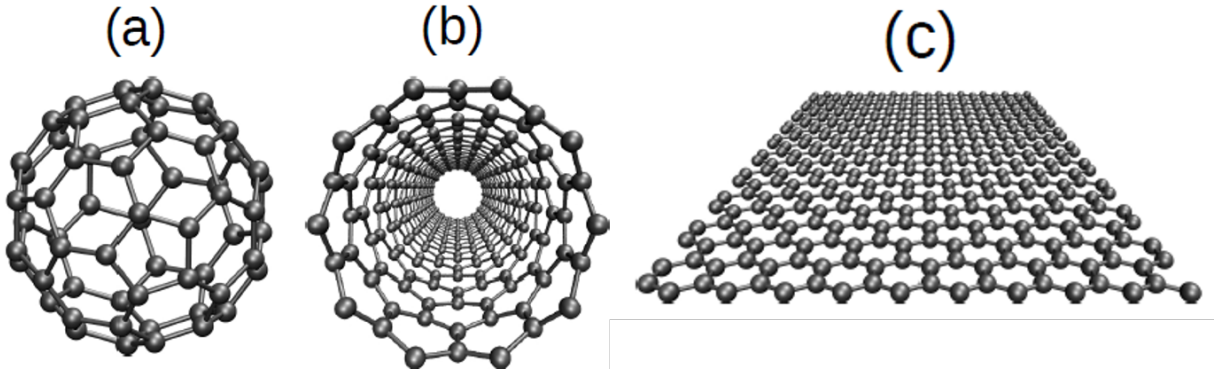


Figura 1: Fulereo  $C_{60}$  (a), nanotubo de carbono (10,0) (b) e grafeno (c).

blicou um artigo relatando a existência dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas [13] e dois anos mais tarde Iijima [14] and Bethune [15] descobriram os nanotubos de carbono de camada única, como ilustrado na figura 1(b). A descoberta desse nanomaterial marcou uma nova era na ciência dos materiais e vários esforços foram investidos devido o seu grande número de aplicações possíveis. Durante anos os nanotubos de carbono foram largamente estudados e empregados em diversos campos, como aplicação direta dos nanotubos em nanotecnologia podemos citar o computador baseado em nanotubo de carbono apresentado por Shulaker et al. [16], também podemos citar o nanotransistor feito de nanotubo de camada única proposto por Tans [17]. Esses são apenas alguns exemplos, os nanotubos atuaram em diversas áreas da nanotecnologia.

Em 2004, Novoselov e Geim conseguiram isolar uma única camada do grafite, o grafeno [18]. Esse é um material bidimensional composto de átomos de carbono, como pode ser visto na figura 1(c). Técnicas bastante elaboradas já haviam sido testadas por vários grupos de pesquisa com o intuito de isolar camadas do grafeno [19,20], Novoselov e Geim conseguiram um método extremamente simples e eficaz, conhecido como método da fita adesiva, ou do inglês *Scotch tape* que passou então a ser utilizado em todo o mundo para se obter grafeno e poucas camadas de grafeno sobre substratos. Essa técnica utiliza uma fita adesiva para remover algumas camadas do cristal de grafite. Essas camadas são então pressionadas sobre um substrato e como estão fracamente unidas por forças de Van der Waals, sua adesão ao substrato é mais forte do que a ligação entre as camadas subjacentes podendo ser transferida, obtendo-se assim o grafeno. A figura 2, extraída da referência [21] mostra uma representação esquemática desse método.

A partir dessa descoberta experimental, o grafeno ganha espaço na comunidade científica e passa a ser um material de grande interesse para uso em eletrônica e um forte candidato a substituir a tecnologia do silício. Embora o grafeno seja conhecido teoricamente a muito tempo e alguns estudos envolvendo esse material datarem de 1859 [22], foi somente nos anos 2000 que esse material começou a ser largamente estudado

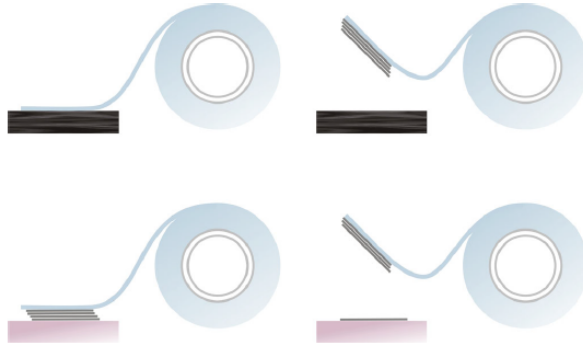


Figura 2: Método da fita adesiva para exfoliação do grafite. A fita adesiva é colocada em contato com o cristal de grafite removendo algumas camadas. Essas camadas são depositadas em um substrato e ao retirar a fita adesiva, obtêm-se o grafeno.

do ponto de vista experimental, tornando-se rapidamente um material modelo de grande importância na ciência dos materiais. Tendo em vista todo esse interesse voltado para o grafeno é impossível não questionar sobre o que faz do grafeno tão especial a ponto de inspirar investimentos milionários de governos e empresas de diversos países em pesquisas relacionadas a esse material. Para compreendermos essa questão, vamos analisar a estrutura do grafeno e observar o que ela pode nos dizer a respeito de suas propriedades físicas e em especial, eletrônicas.

Devido à hibridização  $sp^2$ , o grafeno apresenta uma estrutura hexagonal onde os átomos de carbono vizinhos não são cristalograficamente equivalentes e, portanto, essa rede não pode ser considerada uma rede de Bravais. A rede do grafeno é formada por duas redes de Bravais triangulares, sendo também conhecida como uma rede de Bravais com base de dois átomos, A e B representados pelas cores azul e vermelho da figura 3 retirada de [1].

A distância entre dois átomos de carbono vizinhos é  $a_{cc} = 1.42\text{Å}$  e podemos obter a posição de todos os átomos na rede através dos vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  representados pelos vetores em 2.1

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right), \quad (2.1)$$

onde  $a = a_{cc}\sqrt{3} = 2,46\text{Å}$  é o valor da constante de rede para o grafeno.

Conhecer a estrutura de bandas eletrônica do material é de suma importância quando estamos trabalhando com um sistema na nanoescala, pois é ela que nos diz as energias permitidas para os elétrons no sistema. Para o grafeno podemos simplificar bastante o cálculo das bandas de energia dos elétrons, já que os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  (supondo o sistema no plano  $xy$ ) estão fortemente envolvidos nas ligações químicas. O elétron do orbital  $p$ , perpendicular ao plano do grafeno ( $p_z$ ) é o responsável pela maior parte

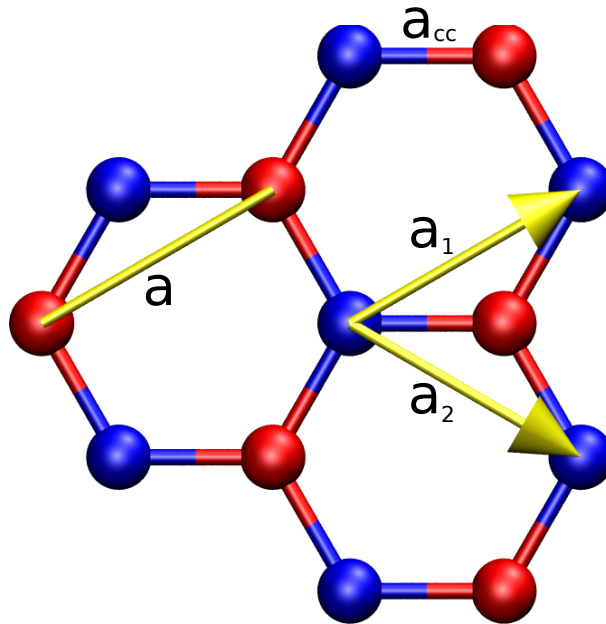


Figura 3: Representação da rede hexagonal do grafeno com os átomos A e B cristalograficamente não equivalentes. Um átomo de carbono é separado do seu vizinho por uma distância  $a_{cc} = 1.42\text{\AA}$ . Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores de base que geram a rede do grafeno [1].

das propriedades eletrônicas desse material, quando se trata de fenômenos que envolvam energias próximas ao nível de Fermi.

Utilizamos o método Tight-Binding, para obter a relação de dispersão  $E(k)$  para o grafeno. Nesse modelo consideramos apenas as interações apenas entre primeiros vizinhos, pode ser calculada analiticamente [23] e podemos escrevê-la como

$$E_{g2D}(K_x, K_y) = \pm\gamma \left[ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}K_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{K_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{K_y a}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.2)$$

Na figura 4 mostramos mostramos o gráfico de  $E(k)$  na primeira zona de Brillouin ao longo dos eixos de alta simetria  $\Gamma M$ ,  $\Gamma K$  e  $MK$ .

Como as bandas de valência e de condução se tocam no nível de Fermi, o grafeno é dito como sendo um semicondutor de *gap zero*. O grafeno possui alta mobilidade de portadores de carga, que em condições ideais exibe mobilidades superiores a  $200000 \text{ cm}^{-2}/\text{V s}$  [24], que é cerca de 100 vezes maior do que a mobilidade eletrônica do silício, característica importante para aplicações em transistores de efeitos de campo (FETs), por exemplo. Esse material 2D também apresenta um regime de transporte balístico, ou seja, os portadores de carga se deslocam sem sofrer espalhamento e os elétrons (buracos) de baixa energia podem se comportar como partículas relativísticas [25] e essa característica especial faz com que o grafeno possa servir como um laboratório para estudar diversos fenômenos físicos.

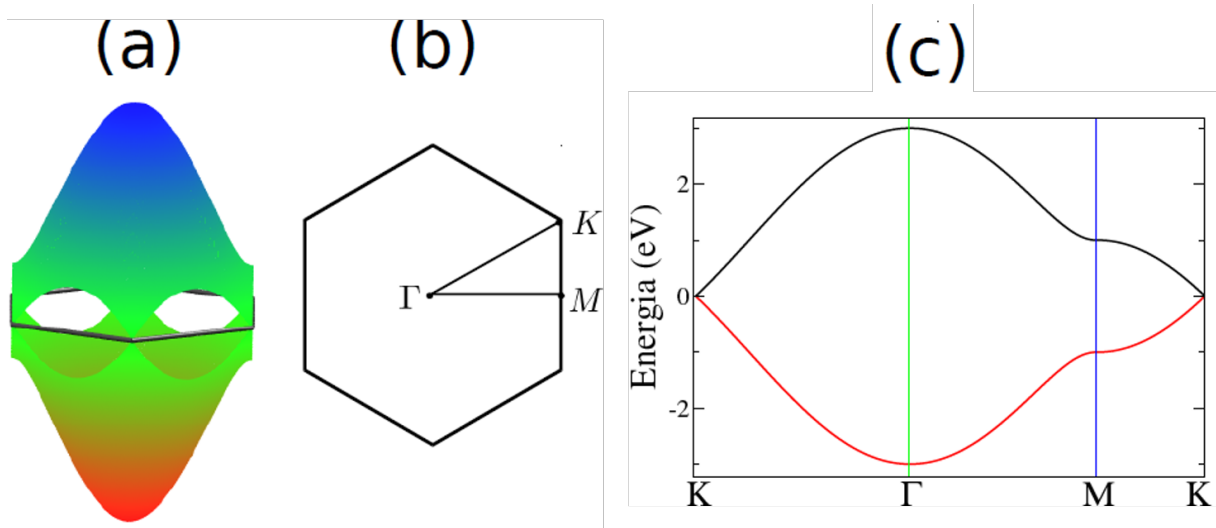


Figura 4: (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno na primeira zona de Brillouin (painel (b)) e (c) ao longo dos eixos de alta simetria [1].

Uma das características mais fascinantes do grafeno é sua alta condutividade eletrônica, o que nos leva a pensar que esse seja um material ideal para aplicação em eletrônica, o que não é totalmente verdade. Precisamos ter um certo cuidado nessa afirmação, pois os dispositivos eletrônicos necessitam de semicondutores com um *gap* de energia específico para seu funcionamento e como vimos na figura 4, o grafeno em sua estrutura infinita e ideal não possui *gap*, já que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos  $K$  e  $K'$  da zona de Brillouin. Apesar das propriedades peculiares do grafeno, essa ausência de *gap* faz com que seu uso fique limitado e para ser utilizado em aplicações eletrônicas deve-se encontrar uma maneira de criar *gap* nesses sistemas baseados em grafeno. Os cientistas passaram a estudar diversas técnicas para esse fim como dopagem molecular, introdução de defeitos na estrutura, entre outros. Um método largamente estudado consiste no confinamento quântico em uma das direções no plano criando assim estruturas chamadas nanofitas de grafeno (GNRs) [26] [2] [27].

Os primeiros estudos envolvendo nanofitas de grafeno datam de 1996 em um estudo realizado por Fujita e colaboradores [28], e que utilizando o método tight-binding para o cálculo de estruturas de bandas, mostraram que os estados eletrônicos dessas fitas são dependentes da forma de suas bordas. As nanofitas de grafeno passaram então a ser uma alternativa bastante estudada pela comunidade científica para a introdução de um *gap* de energia no grafeno.

Quando a folha de grafeno ideal é cortada, fazendo com que a mesma tenha uma largura finita e seja infinita na direção perpendicular, cria-se um confinamento eletrônico ao longo de uma direção e esse confinamento faz com que algumas energias sejam proibidas para o elétron, ou seja, cria-se uma estrutura de bandas discreta, que

pode gerar um *gap* eletrônico sem nenhuma das bandas cruzar o nível de Fermi.

As propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno são fortemente dependentes do tipo de borda e de sua largura, podendo variar de semicondutoras à metálicas [26, 29]. Essa possibilidade de manipular as propriedades eletrônicas através da mudança de geometria dessas nanofitas, tornam-as atrativas para fabricação de nanodispositivos [30]. As principais geometrias para as GNRs são com bordas do tipo *armchair* (A-GNR, Figura 5(a)) e bordas *zigzag* (Z-GNR, 5(b)).

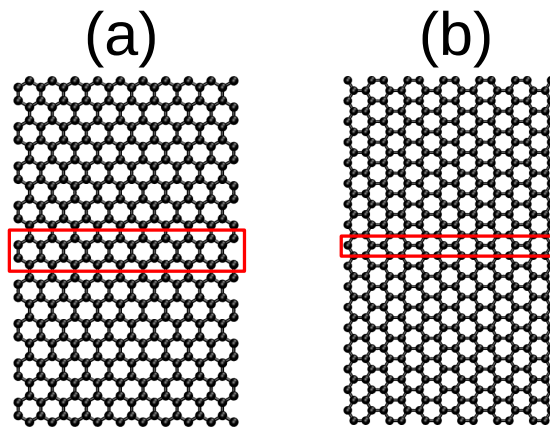


Figura 5: Nanofita de Grafeno Armchair A-GNR (a) e nanofita de Grafeno Zig-Zag Z-GNR (b). A marcação em vermelho indica a célula unitária [1].

As A-GNRs são semicondutoras e podemos controlar seu *gap* de energia variando a largura da fita. Em geral, nanofitas de largura menor que dez nanômetros apresentam propriedades semicondutoras [2].

As nanofitas de bordas *zigzag* apresentam propriedades mais interessantes do que esta última, pois elas possuem estados localizados nas bordas fazendo com que esse tipo de nanofita possua uma polarização de *spin*, ausente nas A-GNRs. A polarização de borda para borda pode ser de duas configurações distintas, ferromagnética (FM) onde os momentos de *spin* em ambas as bordas apontam em uma mesma direção, ou anti-ferromagnética (AFM) onde os *spins* são antiparalelos [29], como mostrado na figura 9 (a). Uma outra configuração possível é aquela em que as bordas não estão polarizadas, sendo chamada de paramagnética (PM)(figura 9 (a)). Os estados PM e FM são metálicos, enquanto o AFM, que corresponde ao estado fundamental, é semicondutor.

Outra característica das Z-GNRs é que suas propriedades magnéticas podem ser controladas por meio da aplicação de um campo elétrico externo, como proposto na referência [31]. Os cientistas observaram que se um campo elétrico homogêneo é aplicado em nanofitas com bordas *zigzags*, um comportamento semi-metálico é induzido, ou seja, uma banda de *spin* apresenta comportamento metálico enquanto a banda de *spin*

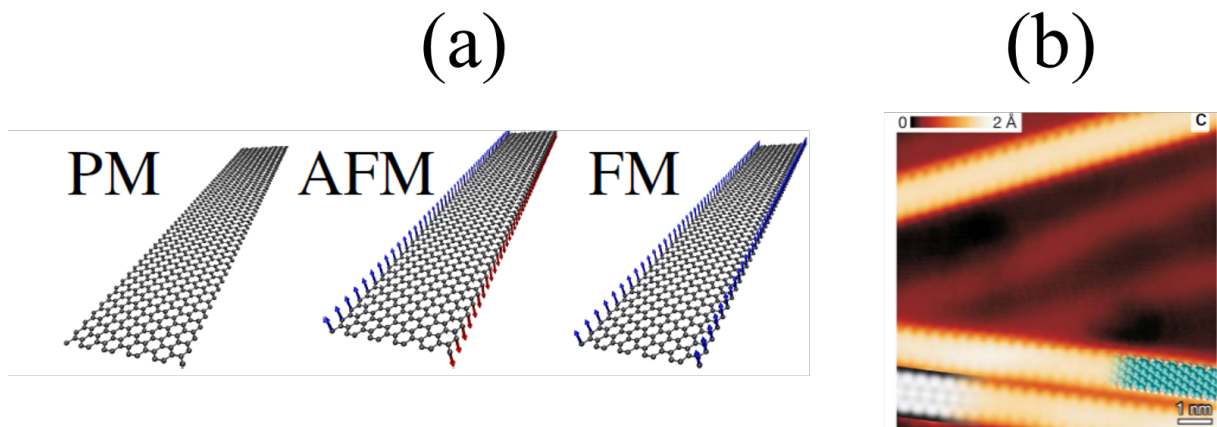


Figura 6: (a) Representação dos estados paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético nas nanofitas de grafeno, onde o *spin up* está representado pela cor azul e o *spin down* pela vermelha. (b) Imagem de STM de alta resolução de uma fita de grafeno Adaptado de [2]).

de orientação oposta possui caráter semicondutor. Com isso, as Z-GNRs tornaram-se bastante atrativas cientificamente e chamaram atenção para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica.

Do ponto de vista experimental, diversos estudos estão sendo realizados para se produzir nanofitas estreitas e com bordas bem definidas. Uma das técnicas estudadas consiste no desenrolamento de nanotubos de carbono reportado por Kosynkin e colaboradores [32]. Uma fabricação do tipo *bottom-up* proposta por Cai e colaboradores [2] mostra-se bastante efetiva para a produção de nanofitas de grafeno com precisão atômica. O método utilizado por esses cientistas consiste na sublimação térmica de monômeros em uma superfície metálica de ouro ou prata. Ao serem aquecidos, esses monômeros criam cadeias de polímeros que sofrem uma desidrogenação formando nanofitas de bordas *armchair*. A figura 9 (b), adaptada da referência [2] mostra uma imagem de STM de alta resolução, onde podemos observar como é obtida uma nanofita *armchair* com perfeita precisão atômica.

O grande interesse e pesquisa envolvendo materiais à base de carbono, em especial o grafeno, fez também com que a comunidade científica investigasse outros elementos, levantando o questionamento de que os nanomateriais à base de carbono não deveriam ser os únicos com propriedades interessantes para aplicações. Sabe-se que o material ideal para aplicação em eletrônica é um semicondutor e esse foi o grande desafio encontrado pelos cientistas ao estudar o grafeno para esse fim já que em sua forma pura ele é sempre condutor. Foi então que uma nova classe de materiais começou a atrair atenção, os TMDCs (Metais de transição dicalcogenados), que embora já sejam estudados à décadas em sua forma tridimensional (ou *bulk*) [33], recentemente passou a ser explorado em sua

forma 2D atômicamente fina, de forma similar ao grafeno.

Na seção seguinte falaremos sobre os TMDCs que serão o foco desse trabalho.

## 2.2 Metais de Transição Dicalcogenados (TMDCs)

Os metais de transição dicalcogenados, também conhecidos como TMDCs (do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*), compreendem uma grande variedade de materiais que possui fórmula geral  $MX_2$ , onde  $M$  é um metal de transição do grupo *IV*, *V* ou *VI* e  $X$  é um calcogênio (*S*, *Se* ou *Te*) [34], como representado na figura 7.

$MX_2$																	
M = Metal de Transição X = Calcogênio																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figura 7: Tabela periódica de elementos, onde encontra-se em destaque os metais de transição e os calcogênios adaptada da referência [3].

Em sua forma *bulk* os TMDCs são formados por várias camadas atômica-mente finas da forma X-M-X, com o metal de transição localizado entre duas camadas de calcogênios, como podemos visualizar na figura 8.

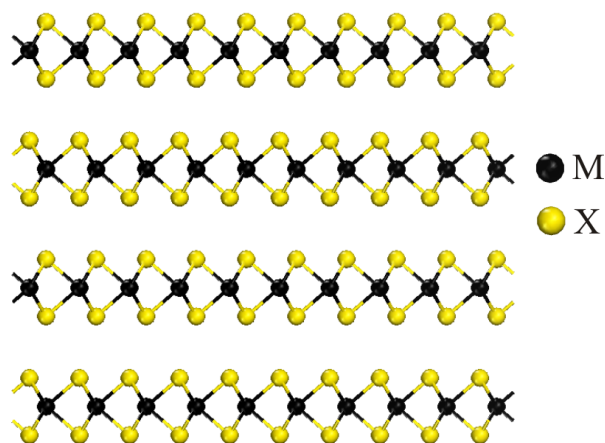


Figura 8: Representação de um cristal de TMDC. Cada monocamada é composta por um metal de transição representado pela esfera de cor preta e dois calcogênios representados pelas esferas amarelas.

Os metais e calcogênios estão unidos por ligações covalentes, porém as camadas são ligadas por forças de Van der Waals, ou seja, estão fracamente unidas, podendo

ser facilmente esfoliadas e separadas, assim como feito no grafite. Essa facilidade de separar as camadas tornaram esses materiais excelentes lubrificantes sólidos. As propriedades eletrônicas das monocamadas são completamente diferentes das propriedades do material não esfoliado, como mudanças graduais no *gap* conforme reduzimos o número de camadas [35].

Os TMDCs podem ser metálicos, semicondutores ou isolantes, dependendo da escolha do metal de transição e do calcogênio. Temos mais de quarenta combinações possíveis de compostos com a fórmula  $MX_2$ , porém algumas atraíram uma maior atenção como os do tipo  $MoX_2$  e  $WX_2$  [35]. Esses materiais, em sua forma *bulk* são semicondutores com *gap* indireto, já na forma de monocamada eles sofrem uma transição de *gap* indireto para *gap* direto, uma mudança muito interessante quando se pensa em aplicações eletrônicas.

Os TMDCs  $MoS_2$  e  $WSe_2$ , por exemplo, são muito estudados tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. O dióxido de Molibdênio,  $MoS_2$ , possui um *gap* indireto de aproximadamente 1,2 eV segundo cálculos feitos com a teoria do funcional da densidade (DFT) [36] e sua monocamada apresenta um *gap* direto com valor teórico de 1,9 eV [36]. Essa transição na natureza do *gap* eletrônico é confirmada experimentalmente através da identificação de uma forte luminescência apresentada pela monocamada [37] abrindo novas possibilidades de aplicações na engenharia de materiais e em dispositivos. A monocamada de  $WSe_2$  possui um *gap* direto menor do que o  $MoS_2$ , sendo previsto na literatura como tendo um valor teórico de 1,6 eV [38]. O disseleneto de Tungstênio,  $WSe_2$ , é um material bastante promissor para aplicação em nanoeletrônica, recentemente, Sanfeng Wu [39] e colaboradores fabricaram o primeiro sistema a laser baseado em materiais bidimensionais, aproveitando as vantagens que esses possuem de serem extremamente finos para geração de luz coerente, configurando um grande avanço para a aplicação real desses materiais na tecnologia optoeletrônica.

Os semicondutores apresentam *gap* direto quando o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, isso significa que esses pontos críticos ocorrem para um mesmo valor de vetor de onda  $\vec{K}$ . Em um semicondutor de *gap* indireto os pontos de mínimo e máximo das bandas de condução e valência, respectivamente, ocorrem em diferentes pontos da zona de Brillouin, como pode ser visto na Figura 9. As propriedades ópticas dos semicondutores são bastante influenciadas pela forma, curvatura e alinhamento dos pontos críticos das bandas. A transição de um elétron excitado da banda de condução para a banda de valência em um semicondutor de *gap* direto é possível apenas com a emissão de um fóton. Já em semicondutores de *gap* indireto, para haver conservação do momento e ser possível o deslocamento é necessário também a



emissão ou absorção de um fônon e então a probabilidade de emissão de um fóton é muito menor que no primeiro caso e por essa razão é mais apropriado usar semicondutores de *gap* direto para fabricação de dispositivos com emissão de luz.

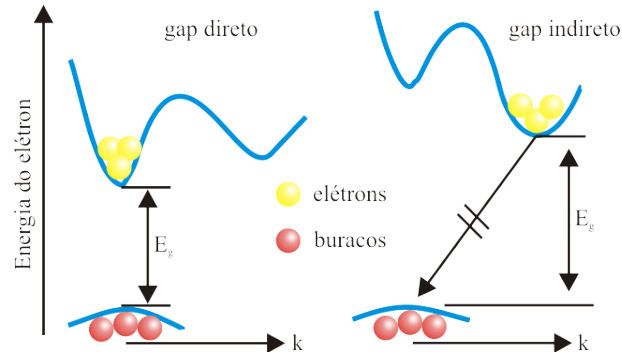


Figura 9: Representação da estrutura de bandas de semicondutores com *gap* direto e indireto.

As propriedades eletrônicas dos metais de transição dicalcogenados são também bastante sensíveis ao arranjo estrutural de seus átomos, o que representa uma outra característica bastante interessante e que tem sido muito explorada. Esses materiais podem coexistir principalmente em duas fases distintas, a fase 2H conhecida como fase hexagonal ou trigonal prismática e a fase 1T também chamada de octaédrica. A estrutura atômica de ambas as fases são mostradas na figura 10 (a). A fase hexagonal é a fase de menor energia, ou seja, corresponde ao estado fundamental e o  $MoS_2$  e  $WSe_2$  são semicondutores nessa fase. As propriedades eletrônicas desses materiais mudam drasticamente na fase octaédrica, apresentando caráter metálico [4]. Esse fato é bastante promissor, já sendo encontrada a existência de ambas as fases em uma mesma amostra, como mostrado na figura 10 (b) [4], e com isso, ser possível no futuro fabricar um dispositivo cujo semicondutor esteja localizado entre contatos metálicos do mesmo material, reduzindo assim os efeitos de acoplamento de diferentes materiais.

Estruturas unidimensionais, como nanotubos e nanofitas são de grande interesse científico, devido suas propriedades eletrônicas associadas ao confinamento quântico, como já discutimos nas nanofitas de grafeno, cujas propriedades eletrônicas e magnéticas foram bastante exploradas. O mesmo conceito pode ser aplicado a nanofitas de outros materiais bidimensionais. Estudos recentes mostraram a síntese controlada de nanofitas de  $MoS_2$  ( $MoS_2NRs$ ) [40,41], possibilitando assim o desenvolvimento da eletrônica baseada em nanofitas de TMDCs.

Na seção seguinte descreveremos um pouco sobre nanofitas de  $MoS_2$ , tendo em vista que as nanofitas formadas por outras famílias dos metais dicalcogenados seguem a mesma estrutura. Um avanço na fabricação dessas nanofitas foi publicado em 2010, onde

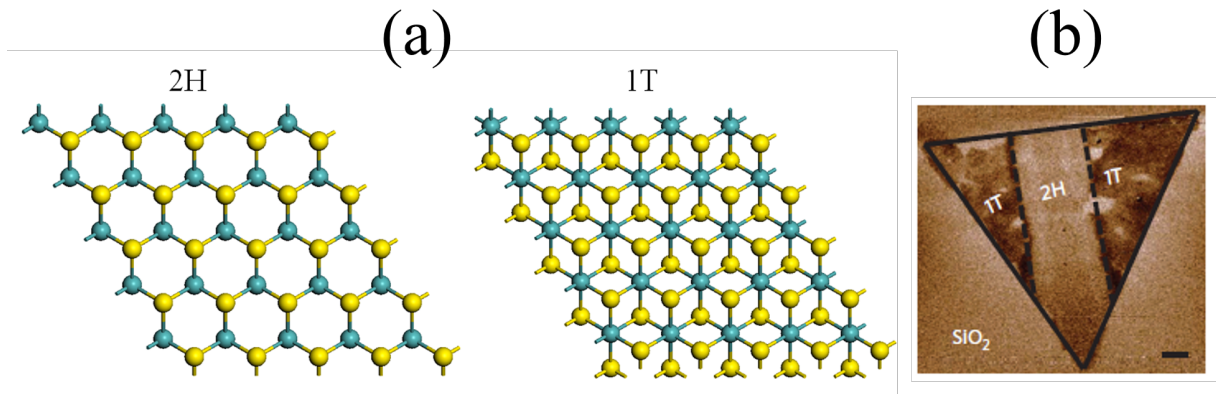


Figura 10: (a) Fases hexagonal (2H) e octaédrica (1T) de um metal de transição dicalcogenado e (b) coexistência das fases 2H e 1T em uma mesma amostra, adaptada da referência [4].

desenvolveu-se a síntese de  $MoS_2NR$  com bordas cristalinas e largura uniforme dentro de nanotubos de carbono [42], abrindo assim várias possibilidades já que esse modelo pode ser estendido para fabricação de nanofitas de outros metais de transição dicalcogenados.

### 2.3 Nanofitas de $MoS_2$

Uma única camada de  $MoS_2$  é composta de três camadas de átomos, a camada de molibdênio ( $Mo$ ) encontra-se localizada entre duas camadas de enxofre ( $S$ ). Similar ao grafeno, as nanofitas de  $MoS_2$  são construídas cortando-se a monocamada ao longo de uma direção, obtendo-se assim estruturas quasi-unidimensionais que são classificadas de acordo com o tipo de borda podendo ser *armchair* ( $A - MoS_2NRs$ ) ou *zigzag* ( $Z - MoS_2NRs$ ) respectivamente, como podemos ver na figura 11. As propriedades eletrônicas dessas nanofitas são dependentes da geometria das bordas e da sua largura. A largura é determinada pelo número de linhas *armchairs* ( $N_a$ ) ou *zigzags* ( $N_z$ ), conforme indicado na figura 11.

As  $A - MoS_2NRs$  são semicondutoras e seu *gap* converge para um valor à medida que aumentamos a largura da nanofita, sendo este menor que o *gap* da sua monocamada. Já as  $Z - MoS_2NRs$  são metálicas e possuem uma polarização de *spin* nas bordas, apresentando um estado fundamental ferromagnético. Essas propriedades magnéticas se reduzem à medida que aumentamos a largura da nanofita, desaparecendo conforme tendemos a largura ao infinito e no *bulk*, em geral essas nanofitas *zigzags* são mais estáveis que as *armchairs* [43, 44].

Além de podermos manipular as propriedades eletrônicas e magnéticas das  $MoS_2NRs$  pela geometria das bordas e sua largura, a criação de defeitos na estrutura, dopagem e aplicação de um campo elétrico, são alguns exemplos de estratégias usadas

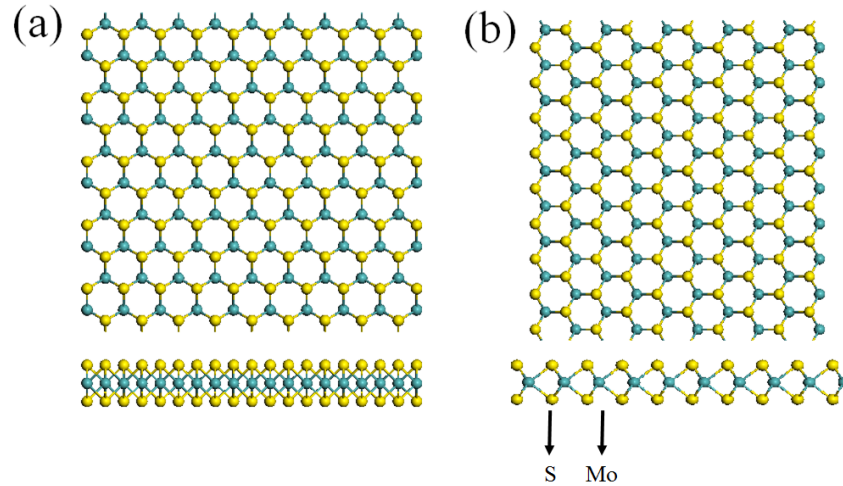


Figura 11: Nanofitas *armchair* (a) e *zigzag* (b) de  $MoS_2$ . Nos painéis inferiores temos a visão da nanofita em perspectiva, onde identificamos o átomo de molibdênio (Mo) sanduichado entre dois átomos de enxofre (S).

com a finalidade de controlar o *gap* nessas nanofitas. Estudos mostraram que a aplicação de campo elétrico externo ( $E_{ext}$ ) transversal em  $A - MoS_2NRs$ , faz com que o *gap* decresça mais rapidamente conforme aumenta-se a largura da nanofita, além disso, existe um campo elétrico crítico ( $E_c$ ) onde a nanofita sofre uma transição de semicondutora para metálica [45].

Nesse trabalho estudamos estruturas de TMDCs formadas por quatro (*quadrilayer*) e três (*trilayer*) camadas, essas estruturas são formadas do empilhamento de monocamadas. No capítulo seguinte discutiremos os resultados obtidos para os sistemas estudados nessa tese.

### 3 HETEROJUNÇÕES DE TMDCS

Nesse capítulo apresentamos os resultados obtidos no estudo das propriedades eletrônicas e de transporte de heterojunções metal/semicondutor e metal/metal de metais de transição dicalcogenados (TMDCs) empilhadas. Os TMDCs utilizados como os materiais semicondutores são  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  e  $WSe_2$ , enquanto  $NbS_2$ ,  $NbSe_2$ ,  $CoS_2$  e  $CoSe_2$  são os contatos metálicos. Nossos cálculos foram realizados tendo como base a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e revelam uma condutância fortemente spin-polarizada para esses sistemas. Além disso, nossos resultados indicam que o *gap* do semicondutor muda para uma energia acima do nível de Fermi, levando alguns sistemas a apresentarem uma assimetria na condutância, podendo indicar um efeito tipo diodo. O cálculo de condutância quântica para essas junções é feito utilizando o formalismo de Landauer-Büttiker para o transporte balístico e mostra que mesmo as junções metal/metal tem um comportamento típico de diodo próximo ao nível de Fermi. Esse comportamento interessante é discutido em termos do desalinhamento entre estados eletrônicos de cada material que compõe a junção.

#### 3.1 Introdução

Metais de transição dicalcogenados (TMDCs) são sólidos de van der Waals compostos pelo empilhamento de camadas individuais de materiais com fórmula geral  $MX_2$ , onde M representa o átomo do metal de transição e X é um átomo da família dos calcogênios. Cada camada individual de um TMDC é formada por uma camada monoatômica de um metal de transição localizada entre duas camadas atômicas de um átomo dos calcogênios. O estudo dos TMDCs pode ser rastreado até os últimos sessenta anos quando Wilson e Yoffe discutiram as propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de vários TMDCs [?]. No entanto, alguns anos atrás, após a exfoliação bem sucedida de grafite, gerando sistemas com monocamadas, bicamadas, tricamadas, etc de grafeno [18] os TMDCs tiveram sua atenção renovada pela comunidade científica. Dentre as várias espécies de TMDCs, o dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) [46], disseleneto de molibdênio ( $MoSe_2$ ) [47], dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ) [48] e disseleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ) têm sido alvo de muitas investigações [49]. Uma das principais razões para esse interesse está no fato de que esses sistemas possuem *gap* consideravelmente grande, sendo assim materiais potenciais para aplicações eletrônicas [36, 50]. Além disso, essas espécies compartilham uma propriedade interessante, suas monocamadas possuem um *gap* direto,

enquanto seus *bulks* correspondentes são semicondutores de *gap* indireto. Esse efeito é previsto pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [36] e confirmado experimentalmente pelo grande aumento da intensidade da fotoluminescência das monocamadas desses materiais [?, 37, 51, 52]. Essas propriedades também permitem que esses materiais sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos. Por exemplo,  $MoS_2$  tem sido utilizado para produzir células solares [53] (multicamadas) e fototransistores (monocamada) [54]. Também, utilizando o  $WSe_2$ , como agente ativo, foram fabricados foto-transistores de efeito de campo (p-FETs) e transistores de efeito de campo (FETs) [54, 55].

Embora a maioria das pesquisas sejam focadas nos TMDCs semicondutores, as espécies metálicas também tem atraído interesse. Por exemplo, recentemente o  $NbS_2$  tem sido sintetizado via deposição de vapor químico (CVD) [56–58]. Também, o crescimento de  $NbSe_2$  tem sido relatado na literatura [59]. Outro TMDC metálico com potencial para aplicações em nanoeletrônica é o  $CoS_2$  [60, 61]. Além disso, heterojunções planares formadas por diferentes TMDCs tem sido produzidas e estudadas nos últimos anos. Por exemplo, junções planares de  $MoS_2 - WS_2$  foram reportadas nas referências [62, 63], enquanto junções formadas por monocamadas de  $MoSe_2 - WSe_2$  estão apresentadas na referência [64]. Também tem sido mostrado que junções planares de  $MoS_2 - WSe_2$  podem ser muito atrativas para aplicações optoeletrônicas [65]. Além disso, heterojunções envolvendo TMDCs bem como outros materiais bidimensionais desempenham um papel importante na engenharia de nanodispositivos. O grafeno tem sido utilizado como eletrodo em junções verticais formadas com  $MoS_2$  [66, 67] e  $WS_2$  [68]. Heterojunções verticais de TMDCs também tem sido obtidas experimentalmente, como o empilhamento de monocamadas de  $WS_2$  e  $MoS_2$  reportado na referência [69]. Finalmente, junções verticais metal/semicondutor tem sido obtidas pelo empilhamento de  $NbSe_2$  e  $WSe_2$  como discutido na referência [59].

Os recentes avanços experimentais na preparação de heterojunções verticais de TMDCs, e o fato de que o empilhamento de diferentes espécies de TMDCs trazem novas propriedades eletrônicas interessantes [70], indicam que o estudo dessas heteroestruturas é conveniente e importante. Nesse trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e de transporte de heterojunções verticais de TMDCs empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) associada ao formalismo de Landauer-Büttiker para o transporte balístico. Nós consideramos  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  e  $WSe_2$  como os TMDCs semicondutores e  $NbS_2$ ,  $NbSe_2$ ,  $CoS_2$  e  $CoSe_2$  como materiais metálicos. Nossa escolha desses TMDCs metálicos como metais ativos nas junções estudadas é justificada pelo fato de que especialmente o  $NbS_2$  [71] está previsto como sendo os mais favoráveis metais para junções envolvendo TMDCs semicondutores. Essa característica advém do fato que a elevada

função trabalho desses materiais impede a fixação do nível de Fermi [72], levando a um considerável decréscimo na resistência de contato.

Nesse trabalho, estudamos o transporte eletrônico na direção vertical de interfaces metal/semicondutor e metal/metal de TMDCs. Nossos resultados mostram claramente que o *gap* dos TMDCs semicondutores deslocam-se majoritariamente para acima do nível de Fermi da junção. Tal efeito tem implicações consideráveis para a condutância quântica. Nós também prevemos que as interfaces metal/metal podem desempenhar um papel importante no transporte vertical para esses materiais. Além disso, de acordo com nossos resultados, o *spin* é de importância determinante nestes arranjos verticais, tornando essas heterojunções interessantes para spintrônica. Descobrimos que as junções verticais têm um forte efeito de retificação em algumas energias, o que leva as estruturas empilhadas a serem fortes candidatos a materiais ativos em nanodispositivos.

### 3.1.1 Modelo e Métodos

Os cálculos de estrutura eletrônica nesse artigo é feito inteiramente dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [73, 74] implementada no código SIESTA [75]. A aproximação do gradiente generalizado (GGA) proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [76] foi empregada para as interações de troca e correlação. Escolhemos o GGA para evitar possíveis problemas com a descrição do *gap* dos TMDCs semicondutores, desde que aproximações semi-locais para o potencial de troca-correlação são conhecidas por subestimar a energia do *gap* [77]. O conjunto de base dupla-Zeta polarizada (DZP) [78] foi utilizado para representar os elétrons de valência. As contribuições dos elétrons do núcleo interno são incluídas usando a aproximação do pseudopotencial proposto por Troullier-Martins [79]. Além disso, um *grid* de 400 Ry foi utilizado para resolver as integrais de densidade de carga. Para a zona de Brillouin usamos um *grid* de Monkhorst-Pack de 13 x 13 x 1, que é consistente com a supercélula bidimensional [80]. O método do gradiente conjugado [81] é utilizado para minimização da energia, das posições atômicas e dos vetores da célula unitária. A geometria foi considerada relaxada quando a componente da força máxima é menor que 0,01 eV/Å. Também, um ciclo de auto consistência é considerado convergido quando a diferença entre duas etapas consecutivas cai abaixo de  $10^{-4}$  eV. A célula unitária básica empregada nesse trabalho é composta por duas bicamadas diferentes empilhadas de TMDCs distintos. Escolhemos o empilhamento AA' que é previsto como sendo a configuração mais estável de acordo com a referência [82]. Além disso, nossos resultados mostram que a mudança na configuração de empilhamento tem pouco efeito nas propriedades eletrônicas, com diferença de energia da ordem de 1 meV. Uma região de vácuo de pelo menos 15 Å é imposta na direção vertical para evitar interações entre

imagens de espelho.

Para o cálculo de transporte, uma supercélula vertical composta por 6 camadas de cada um dos materiais da heterojunção é considerada. Na região central, 2 camadas de cada material, compõe a região de espalhamento, enquanto mais 4 camadas de cada espécie são adicionadas acima e abaixo da região de espalhamento para formar os contatos. Nós então usamos um modelo de duas sondas para calcular a condutância quântica das heterojunções. A Figura 12e) descreve o sistema esquematicamente. O TMDC no topo da geometria genérica retratada na Fig 12 têm espécies atômicas denominadas como "a", enquanto o material de baixo tem átomos denominados como "b". O cálculo de estrutura eletrônica e a otimização da geometria é feita apenas para a região central. Após isso, duas camadas (bicamadas) de cada material são repetidas três vezes acima e abaixo da região central, como descrito anteriormente. Tendo a supercélula do transporte eletrônico vertical, um cálculo de um único ponto é realizado, afim de gerar o Hamiltoniano convergido e as matrizes de *overlap* necessárias para o cálculo de transporte. Após esse procedimento, a condutância quântica do sistema é calculada utilizando o formalismo de Landauer-Büttiker [83], como implementado no código TRANSFOR [84, 85]. Outras informações sobre o formalismo do transporte quântico podem ser encontradas nas refs [85, 86] e nas referências nele contidas.

### 3.1.2 Resultados de transporte eletrônico vertical *spin* polarizado em heterojunções empilhadas de TMDCs

As estruturas de bandas de heterojunções verticais formadas pelo empilhamento de diferentes bicamadas de (a) MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>, (b) MoSe<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>, (c) NbS<sub>2</sub>/NbSe<sub>2</sub> e (d) CoS<sub>2</sub>/CoSe<sub>2</sub> são mostradas na figura 12. Nossa escolha para levar em conta a contribuição do *spin* é devido ao fato de que o mesmo desempenha um papel importante nos sistemas baseados no Nb, como previsto na ref [87]. Além disso, nossos cálculos mostraram que o estado ferromagnético é energeticamente mais favorável do que o estado não magnético para os sistemas estudados nessa tese, mesmo quando uma grande supercélula é empregada no cálculo da condutância quântica. Esse efeito é principalmente devido à tensão  $\frac{\Delta a}{a}$  [87] imposta a esses materiais (ver Tabela I) pela compatibilidade da supercélula. Nesse sentido, nossos cálculos devem descrever as propriedades de transporte de sistemas em que a interface entre os dois materiais é coerente e a tensão relaxa lentamente longe da interface. Nesses sistemas, as propriedades de transporte serão determinadas pelas propriedades da interface tensionada, e assim apresentar a polarização de spin prevista. Além disso, os momentos magnéticos  $\mu$  para os sistemas calculados são mostrados na Tabela I junto com a diferença de energia  $\Delta E$  entre os estados ferromagnético e não magnético

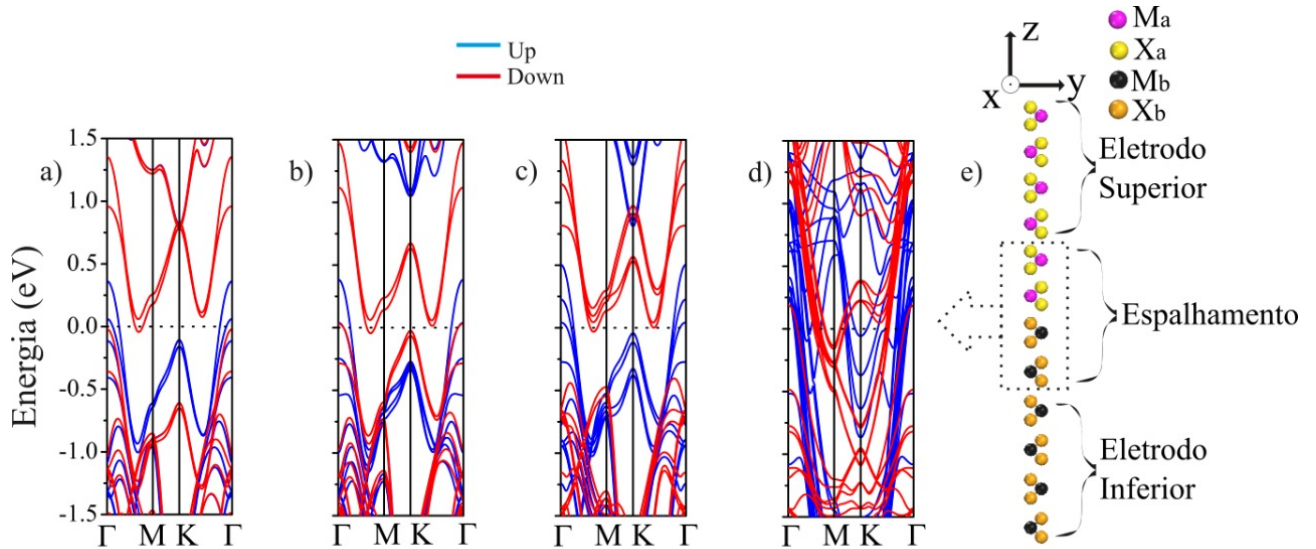


Figura 12: Estrutura de bandas spin polarizada calculada com DFT-GGA para bicamadas de heterojunções distintas. A dispersão eletrônica de energia para os seguintes sistemas de duas camadas; (a)  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ , (b)  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$  (c)  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$  e (d)  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ . A linha cheia azul (vermelha) representa a componente de spin Up (Down). A linha preta pontilhada representa o nível de Fermi. (e) representação esquemática da supercélula vertical utilizada no cálculo da condutância quântica. A região central, na qual todos os cálculos eletrônicos mostrados em (a-d) foram feitos, está destacada pela caixa pontilhada.

dessas estruturas.

Todas as estruturas de bandas das heterojunções consideradas descrevem os sistemas como sendo metálicos. Isso é algo esperado, desde que nós tomamos ao menos um TMDC metálico para compor o sistema de 4 camadas. É interessante notar a interpenetração das bandas sobre nível de Fermi para o caso em que o átomo de Nb está presente. Esse efeito é mais forte para a estrutura  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ , conforme mostra a figura 12 a). Esse resultado concorda bem com os resultados mostrados na ref. [88] para bicamadas híbridas formadas por dois TMDCs diferentes. A análise da densidade parcial de estados (PDOS) para o  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$  revela que os estados eletrônicos próximos do nível de Fermi estão principalmente associados ao componente metálico ( $\text{NbS}_2$ ), e que o *gap* de energia associado à camada do semiconductor ( $\text{MoS}_2$ ) é deslocado para acima do nível de Fermi. Esse comportamento também está em concordância com a ref. [88]. Podemos observar, pela análise da PDOS spin-polarizada, figura 13, que a polarização de *spin* do sistema é quase inteiramente concentrada na parte metálica, enquanto a bicamada semicondutora permanece praticamente sem polarização de *spin*.

Nossos cálculos não levam em conta os efeitos do acoplamento spin-órbita, que é normalmente considerado para descrição das estruturas de bandas dos TMDCs semicondutores. Isso é justificado pelo fato de que o acoplamento spin-órbita tem um



Tabela 1: Momento magnético  $\mu$ , diferença de energia entre os estados ferromagnético e não magnético  $\Delta E$ , parâmetros de rede relaxados  $\mathbf{a}$  para as heterojunções e as relativas tensões de cada material. Cada estrutura é formada empilhando uma bicamada de cada material TMDC, formando um sistema de 4 camadas. A tensão relativa é calculada como a diferença entre os parâmetros de rede do TMDC isolado da heterojunção dividido por  $\mathbf{a}$ .

Hetero-junção	$\mu$ ( $\mu B$ )	$\Delta E$ (meV)	$\mathbf{a}$ (Å)	$\Delta \mathbf{a}/\mathbf{a}$ (%)
MoS <sub>2</sub> /NbS <sub>2</sub>	1,85	85,0	3,30	3,1%/-8,5%
MoSe <sub>2</sub> /NbS <sub>2</sub>	1,78	107,6	3,37	0,3%/-7,1%
NbS <sub>2</sub> /NbSe <sub>2</sub>	3,72	279,1	3,44	-4,9%/-7,5%
CoS <sub>2</sub> /CoSe <sub>2</sub>	5,48	329,7	3,36	-3,2%/-2,0%
MoS <sub>2</sub> /CoS <sub>2</sub>	2,60	86,4	3,23	0,9%/-0,6%
MoSe <sub>2</sub> /CoS <sub>2</sub>	2,56	71,3	3,33	-0,9%/2,4%

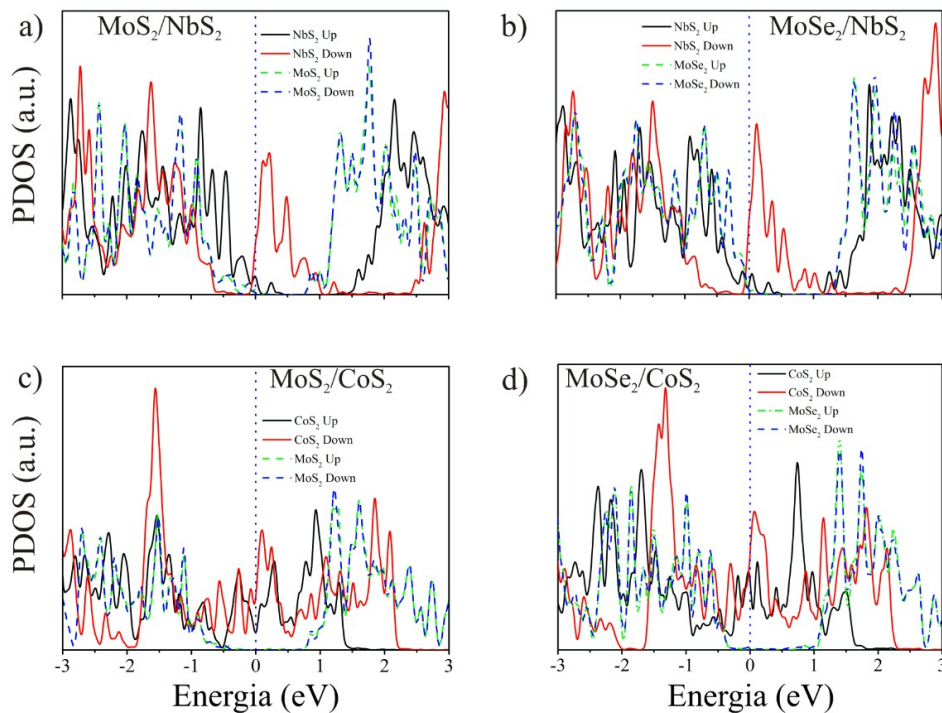


Figura 13: A densidade de estados projetada (PDOS), para MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>, considerando ambas as componentes de spin a). As linhas cheias preta e vermelha representam as componentes de spin *up* e *down* para a espécie de TMDC metálica, respectivamente. As linhas pontilhadas verde e azul são as componentes de spin *up* e *down* para o TMDC semiconductor nessa ordem. As PDOS para MoSe<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> são mostradas em b), c) and d), respectivamente. A linha pontilhada azul em 0,0 eV representa a energia de Fermi.

efeito muito mais fraco do que a polarização de spin obtida para o TMDC metálico considerado nesse trabalho.

Para entender melhor o transporte eletrônico na direção vertical dessas heterojunções nós calculamos a condutância quântica para ambas as junções metal/semicondutor

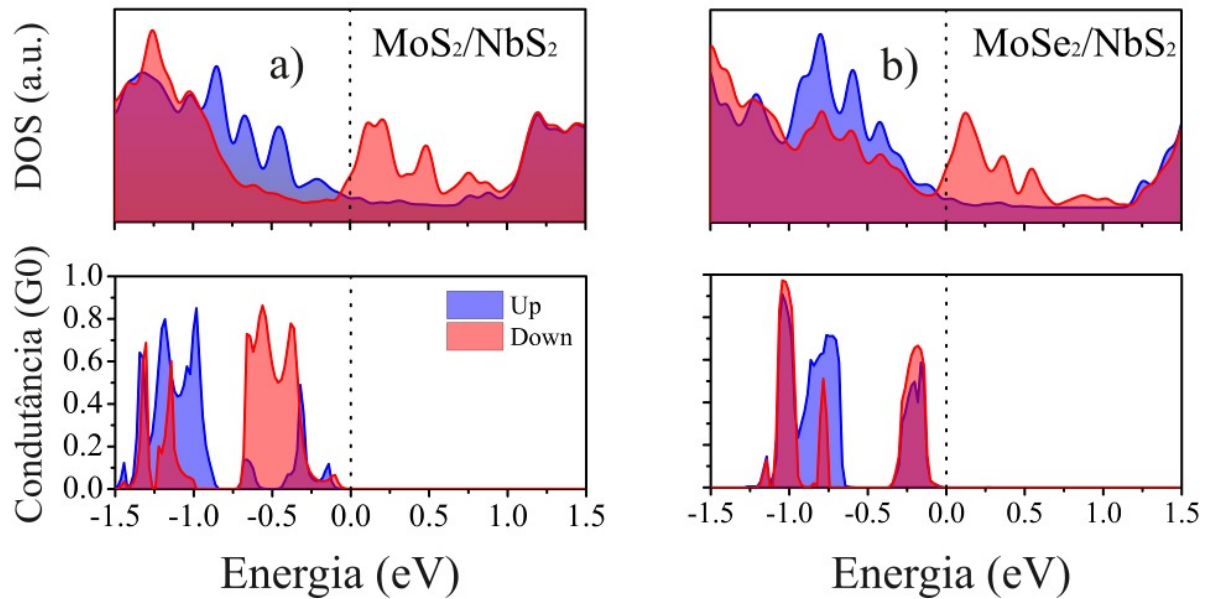


Figura 14: Densidade de estados spin-polarizada (painel superior) e condutância quântica (painel inferior) para as junções a)  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$  e b)  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$ . A linha preta pontilhada no gráfico representa o nível de Fermi.

e metal/metal. A figura 14 a) mostra a DOS (painel superior) e a condutância (painel inferior) para a junção  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ . O gráfico da DOS mostra que essa junção é metálica e exibe uma polarização de spin. Por outro lado, a condutância é fortemente dependente da energia e apresenta uma forte assimetria para energias acima e abaixo do nível de Fermi (definido em 0,0 eV). Para o intervalo de energia entre -1,50 a 1,50 eV, todo pico de condutância significativa aparece abaixo do nível de Fermi, enquanto que para o intervalo de energia positivo a condutância é fortemente reduzida. Além disso, a condutância é altamente spin-polarizada para o sistema  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ . Por exemplo, o pico de condutância em -0,56 eV para a componente de *spin down* e o pico em -0,98 eV para a componente *up*, ilustra regiões onde esses sistemas poderiam atuar como efetivos filtros de *spin*. A figura 14 b) mostra a DOS e a condutância para o sistema  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$ . A condutância quântica para esse sistema é também concentrada na região de intervalo de energia negativo. Além disso, a condutância é spin-polarizada para a heterojunção  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$  embora a polarização não seja tão forte quanto no sistema  $\text{MoS}_2/\text{NbS}_2$ .

Para maior entendimento sobre a intrigante ausência de condutância para energias acima do nível de Fermi observada nos nossos cálculos, nós mostramos na figura 15 a) e b), a PDOS para as bicamadas de  $\text{NbS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ , respectivamente. Como discutido anteriormente, podemos ver claramente que a polarização de spin é concentrada na componente metálica do sistema. Além disso, é possível observar que o *gap* do semiconductor ( $\text{MoS}_2$ ) se desloca para energias acima do nível de Fermi do sistema conjugado. Um efeito similar é também obtido para as heterojunções de  $\text{MoSe}_2$  (mostrado na figura 13). Esse

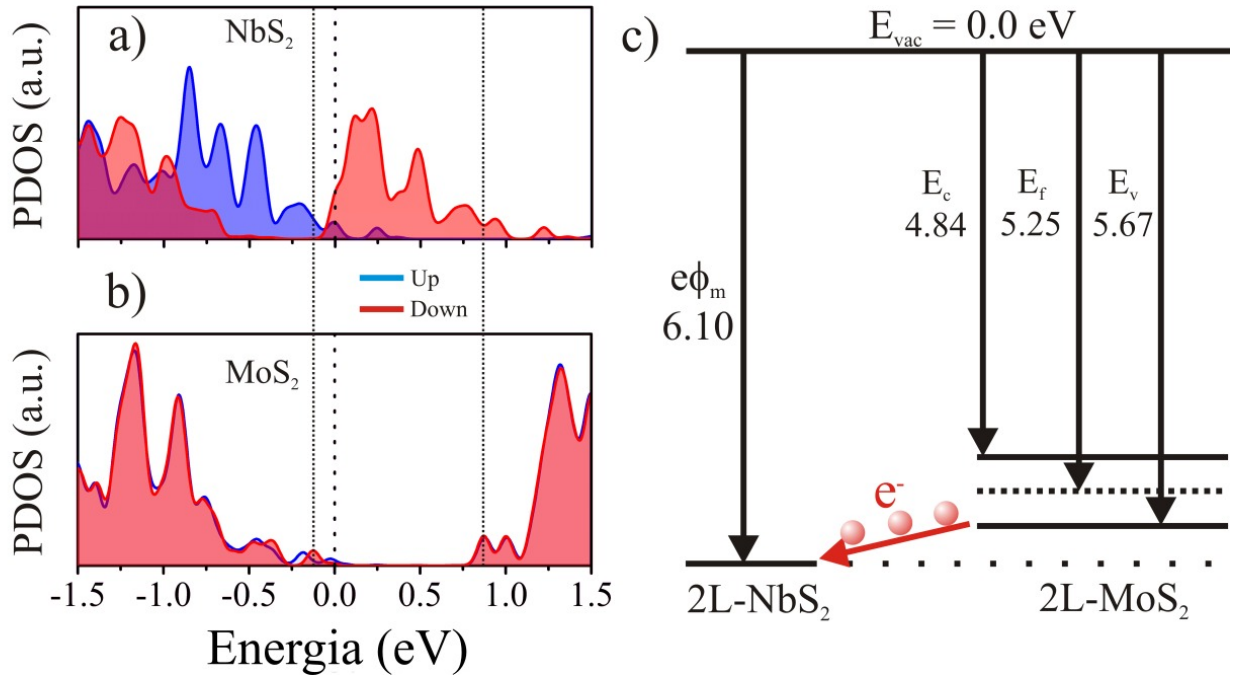


Figura 15: Densidade de estados eletrônicos parcial (PDOS) para a região a) do NbS<sub>2</sub> e a região b) do MoS<sub>2</sub> na heterojunção MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>. A linha sólida azul representa a componente de *spin up*, enquanto a linha sólida vermelha representa a componente *down*. A linha preta pontilhada em 0,0 eV representa o nível de Fermi da heterojunção. As duas linhas finas pretas pontilhadas delimitam a região de *gap* do semiconductor. A representação esquemática dos níveis energéticos nas bicamadas isoladas de NbS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> (longe dos contatos) é mostrada em c). A seta vermelha e os círculos em c) retratam os elétrons fluindo do contato semiconductor para o contato metálico.

comportamento, também previsto pelo cálculo de DFT com ondas planas [88], é extremamente importante para o transporte eletrônico no regime de baixas energias. Isso implica uma forte diminuição na probabilidade de transmissão na região de energia do *gap* do semiconductor. Esse efeito contribui para a assimetria vista nos gráficos de condutância desses sistemas. A mudança na energia do *gap* observada para essas heterojunções pode ser entendida em termos da combinação das funções trabalho dos materiais que a compõem. As funções trabalho para ambos materiais metálico e semiconductor, podem ser calculadas de acordo com a metodologia apresentada na ref. [89]. A função trabalho  $\Phi$  é calculada usando a equação 3.1, onde  $E_{vac}$  representa o nível de vácuo, considerado como o potencial eletrostático longe da superfície de cada bicamada do TMDC e  $E_F$  é a energia de Fermi.

$$\Phi = E_{vac} - E_F \quad (3.1)$$

. Usando essa metodologia nós calculamos a função trabalho da monocamada do MoS<sub>2</sub> como sendo aproximadamente 5,31 eV que é muito próximo do valor medido experimentalmente de 5,25 eV para o material *bulk* [90].

A figura 15 c) mostra uma representação esquemática dos níveis de energia

da bicamadas isoladas de NbS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>. Nossos cálculos indicam que o valor da função trabalho  $\Phi$  para o NbS<sub>2</sub> é de aproximadamente 6,10 eV. Para a bicamada de MoS<sub>2</sub> a energia de Fermi  $E_F$  é encontrada estando a 5,25 eV abaixo da energia de vácuo. O máximo da banda de valência  $E_v$  está em 5,67 eV, enquanto que o valor mínimo para a banda de condutância é de 4,84 eV. Desses resultados, a mudança da energia do *gap* do semiconductor quando as duas camadas são empilhadas para formar as quatro camadas na junção pode ser entendida em termos do NbS<sub>2</sub> ter uma função trabalho de alto valor de energia, abaixando assim a banda de valência da bicamada de MoS<sub>2</sub>. Esse arranjo das bandas de energia faz com que o nível de Fermi da heterojunção se alinhe um pouco abaixo do valor máximo da banda de valência do semiconductor, deslocando assim o nível de Fermi do semiconductor para cima do nível de Fermi alinhado. É importante mencionar que essa característica está de acordo com os cálculos anteriores baseados em DFT [71]. A barreira de Schottky tipo-p,  $\Phi_{Bp}$ , é calculada como sendo de 0,43 eV. Uma situação similar é obtida para a heterojunção MoSe<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub> que possui uma barreira de Schottky tipo-p de 0,68 eV, como pode ser visto na representação da figura 16.

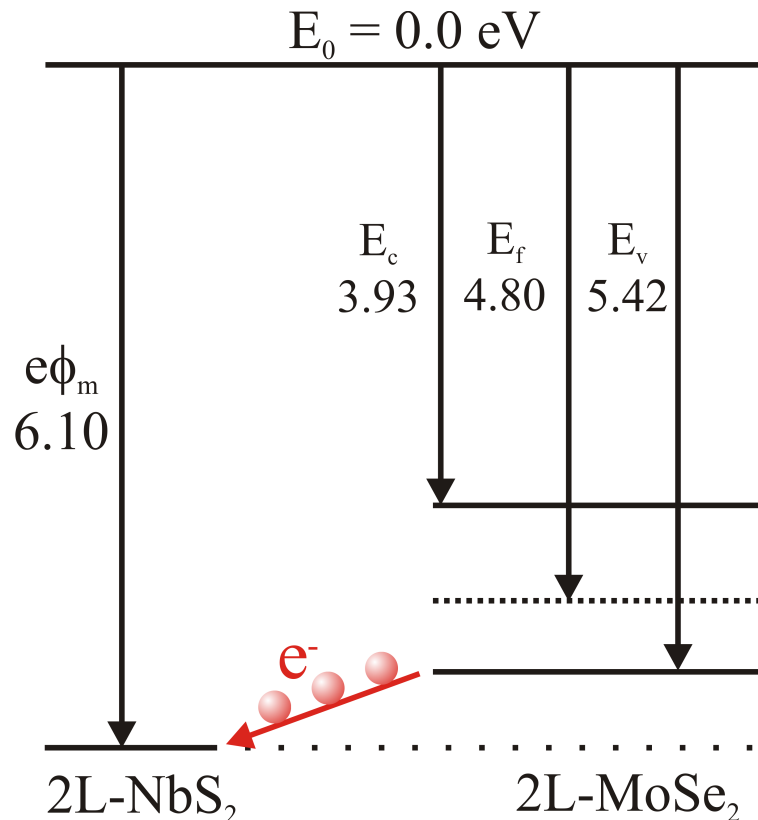


Figura 16: Representação esquemática dos níveis energéticos das bicamadas separadas de NbS<sub>2</sub> e MoSe<sub>2</sub>.

O fluxo eletrônico vertical nesses sistemas é também fortemente dependente do alinhamento dos níveis eletrônicos entre os dois materiais que compõem a heteroestrutura. Na ausência de orbitais ressonantes conectando os dois contatos, a probabilidade

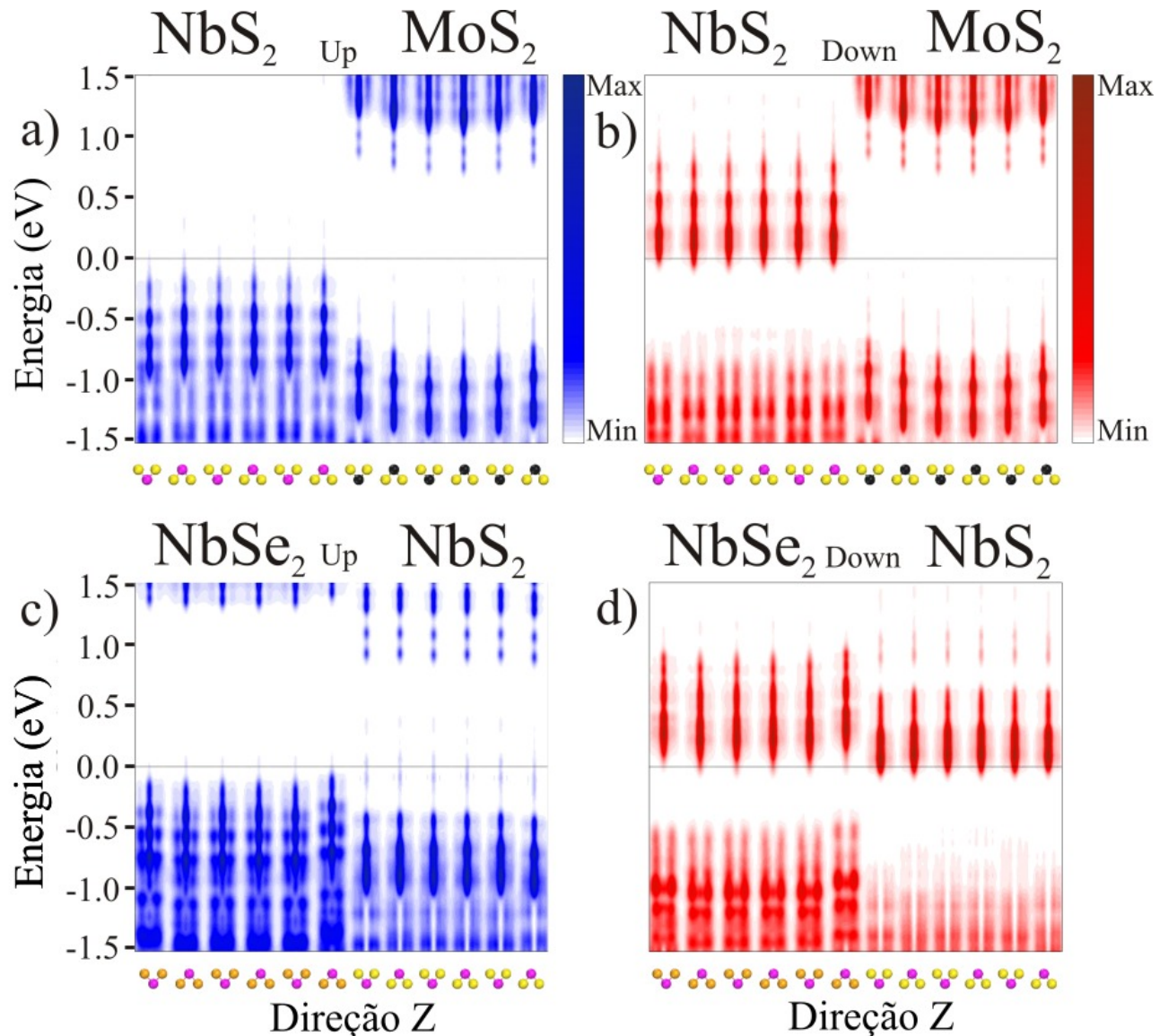


Figura 17: Densidade de estados local (LDOS) projetada na direção Z para as componentes de *spin up* (escala azul) e *down* (escala vermelha) para toda a célula unitária da heterojunção. As figuras a) e b) são as projeções para a heterojunção MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>, enquanto c) e d) estão relacionados ao sistema NbS<sub>2</sub>/NbSe<sub>2</sub>. As esferas roxas e preta representam os átomos de Nb e Mo, respectivamente. As esferas amarela e laranja representam os átomos de S e Se, nessa ordem. A linha preta pontilhada no meio de cada gráfico representa o nível de Fermi.

de transmissão é esperada ser baixa. Para ilustrar isso, a figura 17 a) e b) mostram a densidade de estados local projetada em Z (PLDOS) para as componentes *up* e *down* da junção semiconductor/metal de MoS<sub>2</sub>/NbS<sub>2</sub>. Pode ser ver que, para ambas as componentes de *spins* a única região de energia em que aparecem orbitais dispersos ao longo de toda estrutura é abaixo do nível de Fermi. Para energias acima do nível de Fermi, embora existam estados permitidos para todos os valores de energia, os estados localizados no metal (NbS<sub>2</sub>) e os estados localizados no semiconductor (MoS<sub>2</sub>) estão desalinhados, impedindo o

fluxo eletrônico. Esse resultado explica a ausência de condutância para valores de energia positivos, como visto na parte inferior da figura 14 a). Resultados similares podem ser vistos para as heterojunções  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$  e  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$  na figura 18.

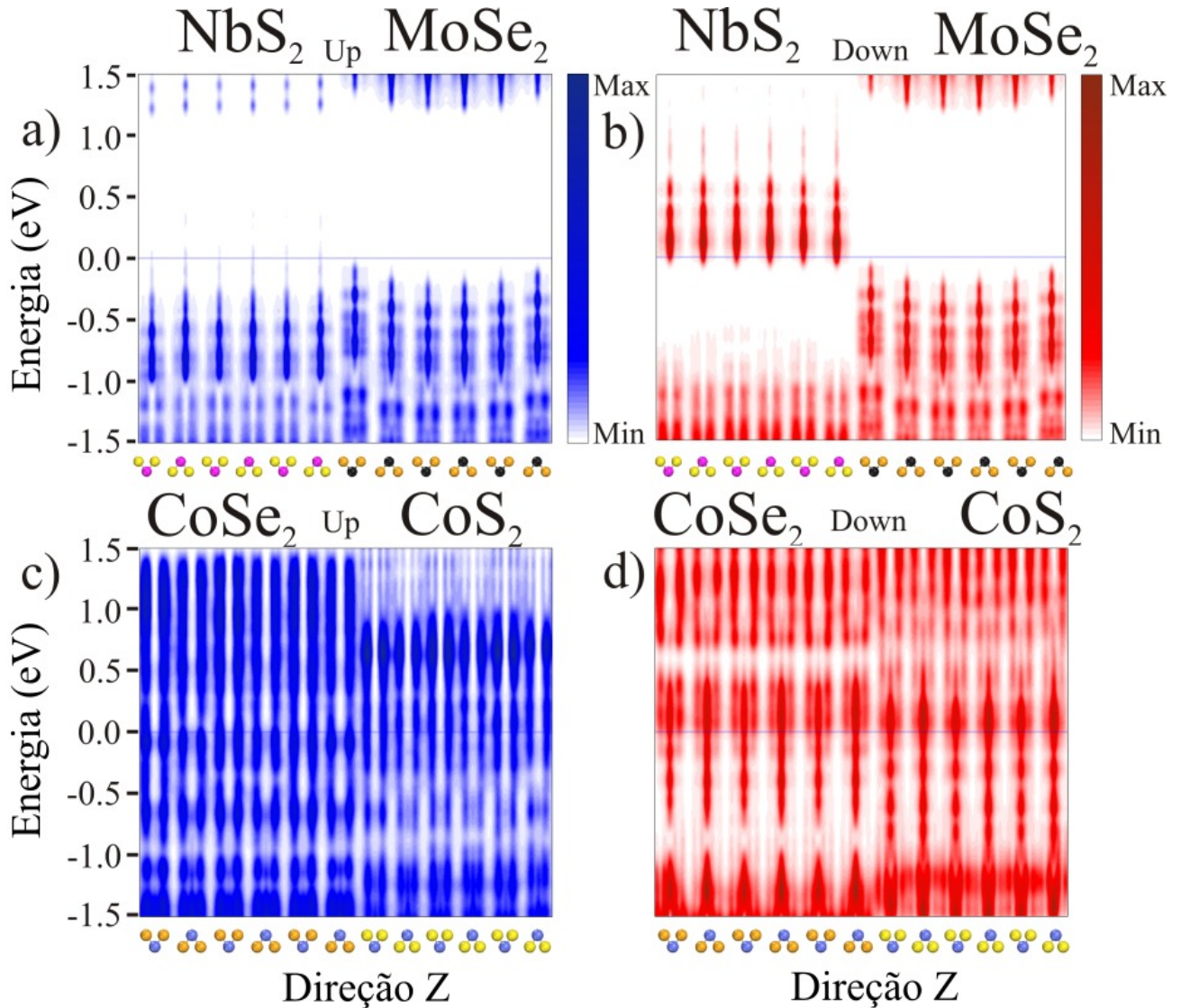


Figura 18: Densidade de estados local (LDOS) projetada na direção Z para as componentes de *spin up* (escala azul) e *spin down* (escala vermelha). As figuras a) e b) são as projeções para a heterojunção  $\text{MoSe}_2/\text{NbS}_2$ , enquanto c) e d) estão relacionadas ao sistema  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ . As esferas roxa, preta e azul claro representam os átomos de Nb, Mo e Co, respectivamente. As esferas amarela e laranja representam os átomos S e Se nessa mesma ordem. A linha pontilhada azul no meio de cada gráfico representa o nível de Fermi.

Deve ser esclarecido que a PLDOS na direção z mostrada na figura 17 é calculada considerando somente a densidade eletrônica convergida do cálculo de DFT (desconsiderando os efeitos das auto-energias dos terminais semi-infinitos). Por essa razão, os valores de energia para os quais o alinhamento ocorre na figura 17 pode não corresponder precisamente com a posição do pico de condutância nas figuras 14 e 19 (que leva em conta

os efeitos dos contatos). Nesse sentido, a figura 17 deve ser vista somente como um guia para entender o comportamento da condutância desses materiais.

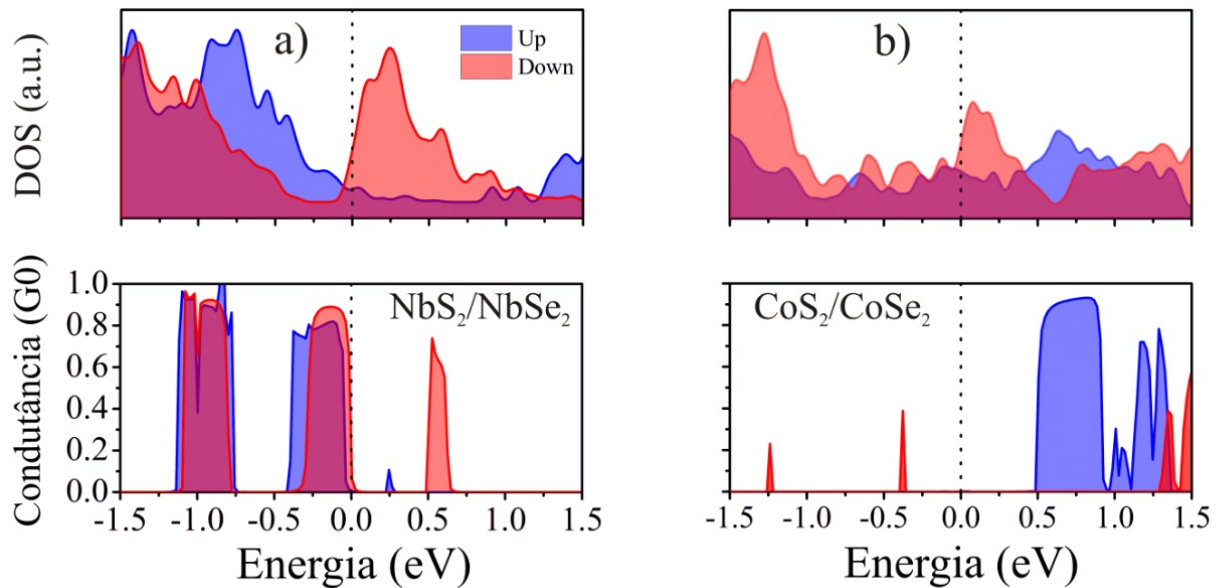


Figura 19: Densidade de estados (painéis superiores) e condutância (painéis inferiores) para (a)  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$  e (b)  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ . A linha preta pontilhada em zero eV representa a energia de Fermi.

Mostramos na figura 19 (a) e (b) a DOS (painel superior) e a condutância (painel inferior) para as junções metal/metal de  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$  e  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$  respectivamente. As estruturas de banda eletrônica da região central para essas estruturas são mostradas na figura 12 (c) e (d) nessa ordem. Para a junção  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$ , uma condutância spin polarizada é observada. Além disso, no intervalo de energia entre -0,50 eV e 0,50 eV, a condutância apresenta uma forte assimetria, indicando um comportamento do tipo diodo. A condutância está principalmente concentrada no intervalo de energia negativo, com excessão de um pico de condutância forte obtido em torno de 0,53 eV para a componente de *spin down*. Para a heteroestrutura  $\text{CoS}_2/\text{CoSe}_2$ , o espectro de condutância foi observado como sendo altamente spin polarizado, tendo um platô de condutância de *spin up* entre 0,50 e 1,0 eV, sem nenhuma condutância considerável para a componente *down* no mesmo intervalo de energia. Esses resultados indicam que junções verticais de TMDCs metal/metal podem ser materiais interessantes nos dispositivos de eletrônica e spintrônica.

Para melhor entender as junções metal/metal, nós também fizemos uma análise baseada na densidade local de estados projetada na direção Z para esse tipo de heterojunção. Como no caso das junções metal/semicondutor o alinhamento das bandas de energia dos diferentes materiais que compõem a junção tem um papel importante, como visto na figura 17 c) e d) para o caso  $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$ . Podemos ver que os níveis relaci-

onados a componente de *spin up* acima do nível de Fermi para a junção NbS<sub>2</sub>/NbSe<sub>2</sub> são desalinhados, levando a uma ausência de condutância nessa região de energia. Pode também ser mencionado, que para energias positivas os estados são fortemente localizados em torno do átomo de Nb, o que leva a condutância quântica ser fortemente reprimida, mesmo para valores de energia altos, como mostrado no painel inferior da figura 19 a). Um efeito similar é visto para a componente de *spin down* da junção NbS<sub>2</sub>/NbSe<sub>2</sub> como mostrado na figura 19 b). Existe, entretanto, uma região de energia para a qual existe algum alinhamento entre os níveis de energia dos materiais NbS<sub>2</sub> e NbSe<sub>2</sub>, levando a um pico de condutância ressonante para a componente *down* em torno de 0,6 eV (ver painel inferior da figura 19 a). É então claro que o desalinhamento entre os estados de energia dos materiais que compõem a heteroestrutura, e a localização dos elétrons nos átomos de Nb, levam a uma condutância quântica insignificante para energias acima do nível de Fermi e originam o comportamento semelhante a diodo anteriormente mencionado. Uma análise similar para a junção CoS<sub>2</sub>/CoSe<sub>2</sub> é mostrada na figura 18.

### 3.2 Conclusões

Estudamos as propriedades eletrônicas e de transporte de heterojunções verticais semicondutor/metalo e metal/metalo de metais de transição dicalcogenados. Nossos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade têm previsto que uma tensão interfacial faz os estados ferromagnéticos serem mais favoráveis do que os estados não polarizados. Além disso, nossa análise de estrutura eletrônica mostra que o *gap* do TMDC semicondutor é transferido para acima do nível de Fermi da junção devido a grande função trabalho dos metais considerados (NbS<sub>2</sub> e CoS<sub>2</sub>). A condutância quântica para as junções semicondutor/metalo e também metal/metalo apresentam uma forte assimetria para baixas energias. Esse comportamento não esperado é explicado em termos do desalinhamento entre os estados eletrônicos dos dois metais para ambas as componentes de *spin*. Além disso, nossos cálculos mostram que a condutância quântica para todos os sistemas estudados apresentam uma polarização de *spin*, chamando atenção para esses sistemas, como materiais interessantes para pesquisas teóricas e experimentais no campo da spintrônica. Finalmente, nosso estudo sugere que o NbS<sub>2</sub> é um bom substrato metálico para os TMDCs semicondutores, enquanto o CoS<sub>2</sub> é um eletrodo metálico pobre para esses sistemas. Estes resultados têm o potencial de motivar novas pesquisas experimentais envolvendo heterojunções de TMDCs metal/semicondutor bem como de metal/metalo.



## 4 TRICAMADA DE $\text{MoS}_2$ SOB TENSÃO AXIAL

Nesse capítulo investigamos como as propriedades eletrônicas de uma tricamada de  $\text{MoS}_2$  são modificadas quando a mesma é submetida a uma tensão axial. Nossos cálculos foram realizados tendo como base a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como implementada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [75] e revelam que o *gap* é reduzido com o aumento da pressão.

### 4.1 Introdução

A motivação para o desenvolvimento desse trabalho teórico é um experimento que está sendo realizado no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O experimento consiste em colocar algumas camadas de  $\text{MoS}_2$  sob um substrato de ouro e investigar o comportamento da corrente elétrica ao exercer diferentes forças sob essa estrutura com a ponta do AFM. O arranjo desse experimento é mostrado na figura 20 (a). De acordo com o experimento realizado, foi verificado que a corrente, que apresenta um comportamento de diodo para baixas forças (linha preta), passa a ser verificada em todo o intervalo de energia à medida que a força exercida pela ponta do AFM é aumentada, esse comportamento é mostrado no gráfico da figura 20 (b), que foi obtido experimentalmente.

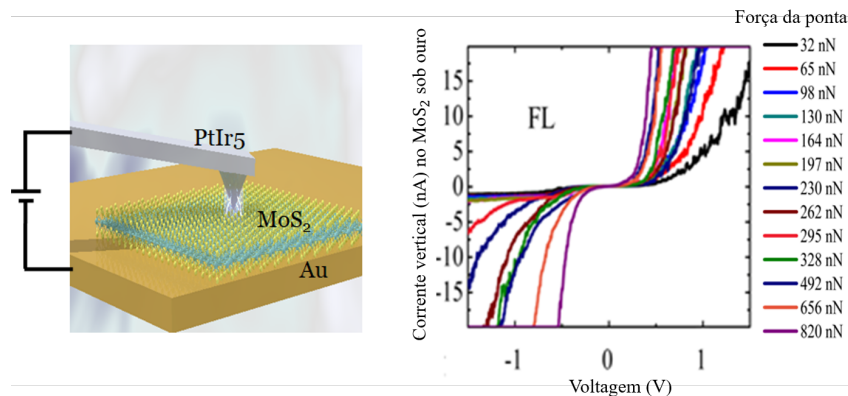


Figura 20: Arranjo experimental a) e comportamento da corrente vertical no  $\text{MoS}_2$  quando diferentes forças são exercidas com a ponta do AFM b) (arquivo do grupo).

Nos cálculos teóricos utilizamos uma tricamada de  $\text{MoS}_2$ , que consiste no empilhamento de três monocamadas de disseleneto de molibdênio, onde cada camada está separada da camada posterior por uma distância de  $3.591\text{\AA}$ , conforme mostrado na figura 21 (a). Como podemos observar na estrutura de bandas, esse material possui característica de um semicondutor com um *gap* indireto de  $1.31\text{ eV}$  do ponto  $\Gamma$  para o ponto

$K$  (21 b)).

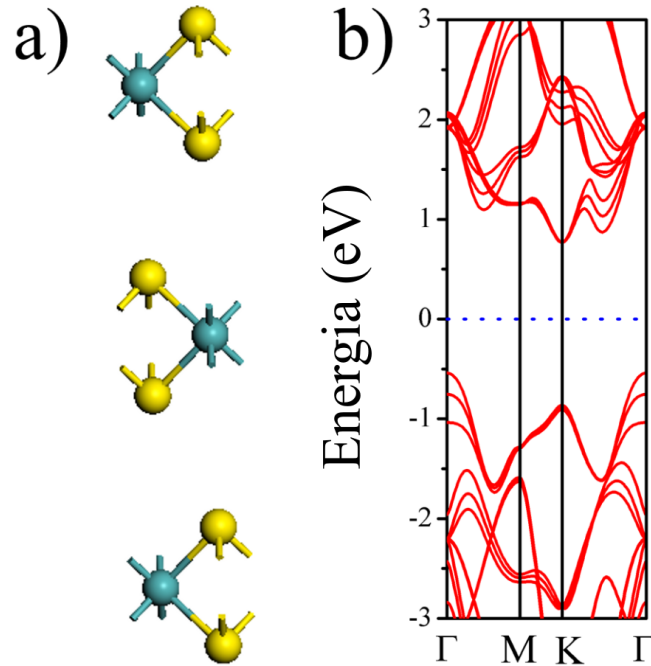


Figura 21: tricamada de MoS<sub>2</sub> relaxada a) e sua correspondente estrutura de bandas b).

A distância entre as camadas da estrutura relaxada foi reduzida em passos de 0.1Å, para simular o efeito de uma tensão axial. É importante ressaltar que a geometria da estrutura não foi otimizada ao reduzir a distância entre camadas, ou seja, a distância se manteve fixa em cada cálculo. O objetivo é observar o comportamento do *gap* eletrônico do sistema quando a distância entre camadas é reduzida.

#### 4.1.1 Modelo e Métodos

Os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos inteiramente dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada no código SIESTA, a aproximação do gradiente generalizado (GGA) proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [76] foi empregada para as interações de troca e correlação. A estrutura de bandas foi calculada para as distâncias entre camadas de 3,191Å, 2,791Å, 2,391Å e 1,991Å, conforme mostradas, respectivamente, nos gráficos da figura 22.

A pressão exercida sobre cada tricamada, pode ser calculada por meio da equação 4.1, como sugerida na referência [91]

$$P = \frac{E - E_0}{(d_0 - d)A}, \quad (4.1)$$

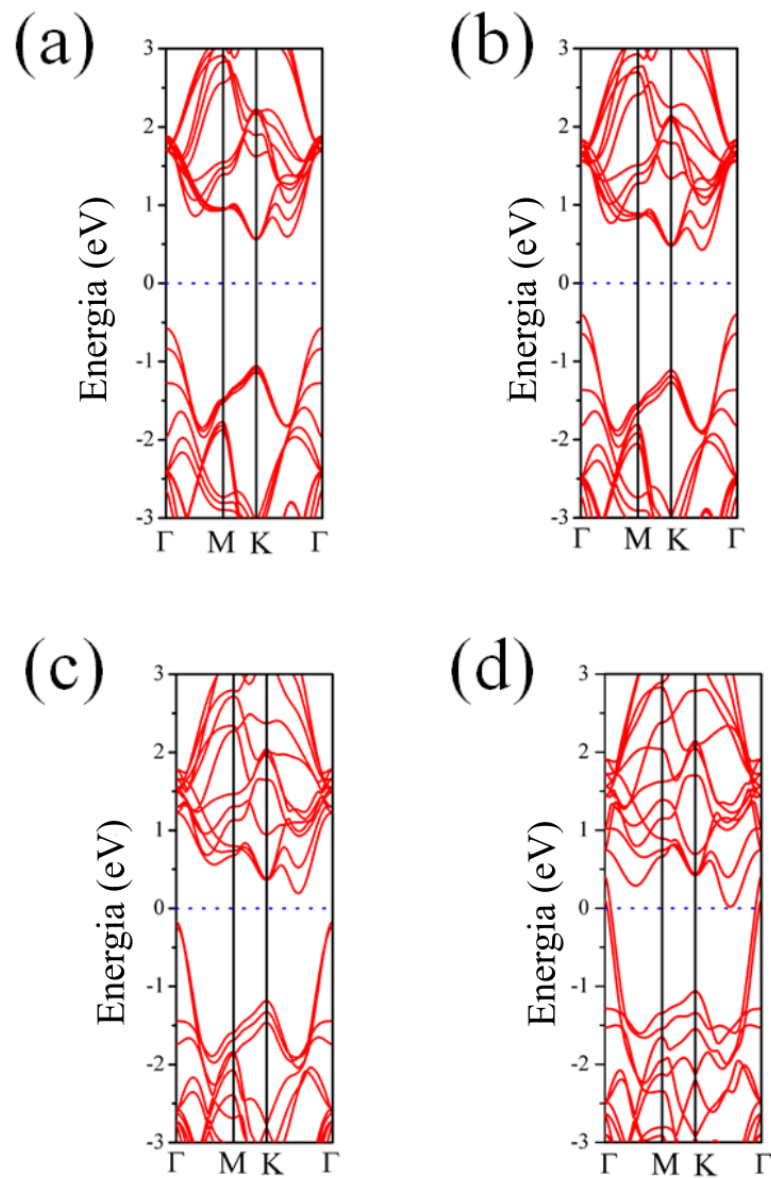


Figura 22: Estrutura de bandas para uma trilayer de  $MoS_2$  sob uma tensão axial, onde a distância entre camadas é (a)  $3.191\text{\AA}$ , (b)  $2.791\text{\AA}$ , (c)  $2.391\text{\AA}$  e (d)  $1.991\text{\AA}$ . A linha em azul representa o nível de Fermi.

onde  $A$  é a área da célula unitária,  $d$  e  $d_0$  são as distâncias entre as camadas quando a tricamada está submetida à pressão, e quando está relaxada, respectivamente. As energias são representadas por  $E$  e  $E_0$ . A pressão é, portanto, simulada através da diminuição da distância entre camadas, que nesses cálculos é mantida fixa. Como a geometria da estrutura não é otimizada após a redução da distância entre camadas, os efeitos de mudança de fase, ou rearranjo dos átomos não foram investigados.

#### 4.1.2 Resultados da estrutura eletrônica de uma tricamada de MoS<sub>2</sub> sob tensão axial

As estruturas de bandas mostradas na figura 22, indica que existe uma pressão crítica, que chamaremos  $P_c$ , onde ocorre uma transição de semicondutor para metal. Isso significa que o *gap* eletrônico presente na estrutura da tricamada relaxada, se reduz a zero. Analisando os gráficos 22 (a) - (c) que correspondem a uma pressão de 0,452 GPa, 1,59 GPa, 4,32 GPa respectivamente, observamos que quanto maior a pressão exercida sobre a tricamada, menor o *gap*. No gráfico 22 (d) a pressão exercida é de 10,9 GPa e o sistema já é metálico. Na figura a seguir 23 apresentamos um gráfico da distância entre as camadas em função da pressão exercida, onde a pressão de 0,0 GPa corresponde à distância entre camadas da estrutura relaxada.

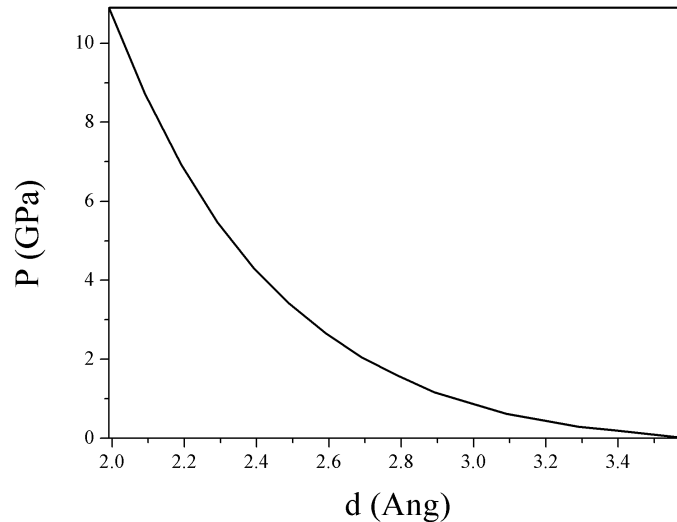


Figura 23: Gráfico da distância entre as camadas em função da pressão exercida.

O sistema torna-se metálico para uma distância entre camadas de 2,091Å então estimamos a  $P_c$  como sendo aproximadamente 8,72 GPa, que corresponde a uma força de 78,2 nN. Esse valor é próximo do cálculo pra uma bicamada de MoS<sub>2</sub> proposto por [91]. No gráfico da figura 24 (a) temos a deformação em função do *gap* para a tricamada de MoS<sub>2</sub> e observamos que o sistema torna-se metálico para uma deformação de aproximadamente 39 por cento. A figura 24 (b) mostra a estrutura de bandas quando uma deformação de 39 por cento foi feita e observamos o caráter metálico pelo cruzamento das bandas com o nível de Fermi. Nossos resultados são fisicamente válidos somente no regime de baixas pressões, devido ao fato da não otimização da estrutura. No entanto, a fim de complementar a análise do comportamento do *gap* e verificar o ponto de transição semicondutor-metal, os cálculos foram feitos também para pressões maiores.

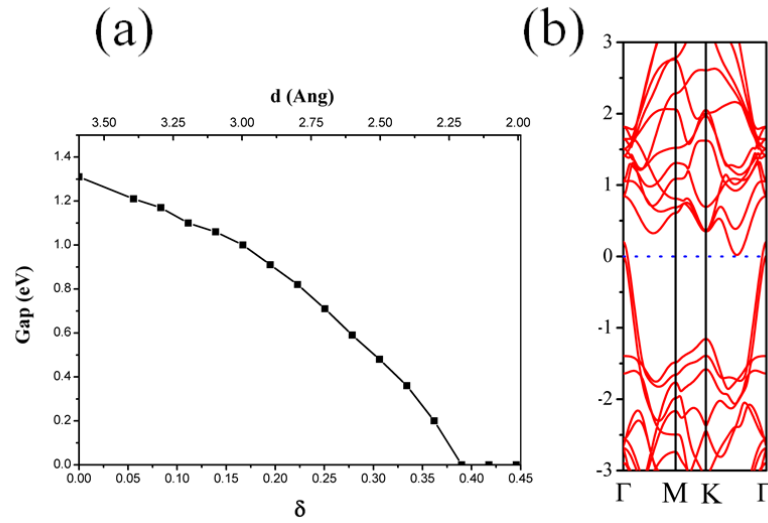


Figura 24: Gráfico do *gap* em função da pressão (a) e estrutura de bandas para uma *trilayer* de  $MoS_2$  submetida à  $P_c$ .

Calculamos a variação do *gap* em função da deformação próximo do ponto de deformação zero, por meio da equação 4.2

$$\frac{dE_g}{d\delta} = \frac{E_1 - E_0}{\delta_1 - \delta_0}, \quad (4.2)$$

onde,  $E_1 = 1,21$  eV e  $E_0 = 1,31$  eV são as energias do *gap* para uma deformação  $\delta_1 = 0,055\text{\AA}$  e a energia da tricamada relaxada, correspondente a deformação  $\delta_0 = 0\text{\AA}$ , respectivamente. A taxa com que o *gap* varia com a deformação foi estimada em aproximadamente  $-1,79$  eV.

Calculamos também a constante elástica  $C_{33}$  da tricamada de  $MoS_2$ , que determina a resposta à deformação sob ação de uma tensão. A constante é calculada através da equação 4.3.

$$C_{33} = \frac{P}{\delta}, \quad (4.3)$$

onde,  $P$  é tensão efetuada e  $\delta$  é a correspondente deformação. A constante elástica da tricamada foi encontrada como sendo aproximadamente  $3,7$  GPa. Cálculos como esse são apresentados nas referências [92, 93].

Esse tipo de estudo abre diversas possibilidades para aplicações em nanoeletrônica, ja que possibilita o controle do *gap* eletrônico. Estudos como esse, vem sendo desenvolvidos tanto teórico quanto experimentalmente [94–96].

## 4.2 Conclusões

Nesse trabalho investigamos o efeito de uma tensão axial sob uma tricamada de MoS<sub>2</sub>. Como é conhecido da literatura, essa estrutura relaxada, que possui distância entre camadas de 3,591Å, é semicondutora com um *gap* eletrônico de 1,3 eV. Quando aplicamos uma tensão axial nessa estrutura verificamos que o *gap* é reduzido e a estrutura torna-se metálica para uma deformação de 39 por cento. Essa deformação corresponde a uma distância entre camadas de 2,091Å.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

- Os cálculos de DFT mostraram que as heteroestruturas relaxadas possuem um estado fundamental polarizado em ambos os tipos, metal/semicondutor e metal/metal.
- A organização dos níveis eletrônicos nas diferentes camadas da junção faz com que essas estruturas se comportem teoricamente como diodos dependentes das componentes de spin, logo estes materiais se mostram promissores para aplicações em spintrônica.
- Na junção metal/metal devido às diferenças entre funções trabalho dos metais ou níveis eletrônicos polarizados também colaboram para que haja um efeito de magnetoresistência presente na junção metálica, como pode ser visto através das curvas de condutância.
- Para o caso da tricamada de MoS<sub>2</sub>, através de nossos cálculos de estrutura de bandas que a simples diminuição da distâncias entre camadas causa um efeito considerável no valor do gap eletrônico, tendo como ponto crítico a distancia de 2,091 Å para transição semicondutor/metal.
- Como uma perspectiva deste trabalho podemos considerar diferentes TMDCs semicondutores para o transporte eletrônico empregando NbS<sub>2</sub> ou NbSe<sub>2</sub> como metal.
- Aplicar pressão hidrostática na tricamada de MoS<sub>2</sub> para calculo de transporte também é deixado como trabalho futuro.
- O estudo do efeito provocado por defeitos na rede sobre a condutância quântica também é uma perspectiva futura.

## REFERÊNCIAS

- [1] Ana Luiza Mariano Torres. Costa. Electronic transport in three-terminal triangular carbon nanopatches, 2015.
- [2] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Muellen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [3] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5:263 EP –, Mar 2013. Review Article.
- [4] Rajesh Kappera, Damien Voiry, Sibel Ebru Yalcin, Brittany Branch, Gautam Gupta, Aditya D. Mohite, and Manish Chhowalla. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin mos2 transistors. *Nature Materials*, 13:1128 EP –, Aug 2014. Article.
- [5] Alain Nouailhat. *What are Nanos?: Putting Things into Perspective*, pages 1–14. ISTE, 2010.
- [6] R. P. Feynman. *There’s Plenty of Room at the Bottom*. American Physical Society meeting at Caltech, 1959.
- [7] Norio Taniguchi. On the Basic Concept of ‘Nano-Technology’. pages 18–23, 1974.
- [8] Stephen C. Lee and Bharat Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. 01 2010.
- [9] Lee Jia. Global governmental investment in nanotechnologies. *Curr Nanosci*, 1(3):263–266, Nov 2005. 19865495[pmid].
- [10] Ganesh R. Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier, Yeonwoong Jung, Judy Cha, Saptarshi Das, Di Xiao, Youngwoo Son, Michael S. Strano, Valentino R. Cooper, Liangbo Liang, Steven G. Louie, Emilie Ringe, Wu Zhou, Steve S. Kim, Rajesh R. Naik, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Fengnian Xia, Yeliang Wang, Jun Zhu, Deji Akinwande, Nasim Alem, Jon A. Schuller, Raymond E. Schaak, Mauricio Terrones, and Joshua A. Robinson. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 9(12):11509–11539, Dec 2015.
- [11] V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus. Physical properties of low-dimensional  $sp^2$ -based carbon nanostructures. *Rev. Mod. Phys.*, 88:025005, May 2016.
- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [13] S Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.



- [14] S Iijima and T Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature*, 363(6430):603–605, 1993.
- [15] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic layerwalls. *Nature*, 363(6430):605–607, 1993.
- [16] Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468):526–530, September 2013.
- [17] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, and Cees Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680):49–52, May 1998.
- [18] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [19] Yoshiko Fujibayashi and Sanchi Mizushima. The residual resistivity of thin graphite crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 34(1):281–281, 1973.
- [20] Yoshiko Fujibayashi. Electronic properties of very thin graphite crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 34(4):989–993, 1973.
- [21] K. S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.*, 83:837–849, Aug 2011.
- [22] Benjamin Collins Brodie. Xiii. on the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149:249–259, 1859.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [24] Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson, and Craig E. Banks. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9):426 – 432, 2014.
- [25] Mikhail Katsnelson, K S. Novoselov, and A K. Geim. Chiral tunneling and the klein paradox in graphene. 2:620–625, 09 2006.
- [26] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97(21):216803, 2006.
- [27] Eduardo Costa Girão. *Electronic and transport properties of carbon nanostructures*. Doutorado em física, Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.
- [28] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.
- [29] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, and N. M. Harrison. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B*, 75(6):064418, 2007.

- [30] Veronica Barone, Oded Hod, and Gustavo E. Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 6(12):2748–2754, 2006.
- [31] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, 2006.
- [32] Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, and James M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240):872, 2009.
- [33] J.A. Wilson and A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969.
- [34] Qing Hua Wang, Kourosch Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, 11 2012.
- [35] Xidong Duan, Chen Wang, Anlian Pan, Ruqin Yu, and Xiangfeng Duan. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges. *Chem. Soc. Rev.*, 44:8859–8876, 2015.
- [36] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $ts_2$ . *Phys. Rev. B*, 83:245213, Jun 2011.
- [37] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging Photoluminescence in Monolayer  $MoS_2$ . *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, April 2010.
- [38] Yuqiang Ma, Bilu Liu, Anyi Zhang, Liang Chen, Mohammad Fathi, Chenfei Shen, Ahmad N. Abbas, Mingyuan Ge, Matthew Mecklenburg, and Chongwu Zhou. Reversible semiconducting-to-metallic phase transition in chemical vapor deposition grown monolayer  $wse_2$  and applications for devices. *ACS Nano*, 9(7):7383–7391, 2015. PMID: 26125321.
- [39] Sanfeng Wu, Sonia Buckley, John R. Schaibley, Liefeng Feng, Jiaqiang Yan, David G. Mandrus, Fariba Hatami, Wang Yao, Jelena Vučković, Arka Majumdar, and Xiaodong Xu. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. *Nature*, 520:69 EP –, Mar 2015.
- [40] Yuan Huang, Jing Wu, Xiangfan Xu, Yuda Ho, Guangxin Ni, Qiang Zou, Gavin Kok Wai Koon, Weijie Zhao, A. H. Castro Neto, Goki Eda, Chengmin Shen, and Barbaros Özyilmaz. An innovative way of etching  $MoS_2$ : Characterization and mechanistic investigation. *Nano Research*, 6(3):200–207, March 2013.
- [41] Xiaofei Liu, Tao Xu, Xing Wu, Zhuhua Zhang, Jin Yu, Hao Qiu, Jin-Hua Hong, Chuan-Hong Jin, Ji-Xue Li, Xin-Ran Wang, Li-Tao Sun, and Wanlin Guo. Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets. *Nat Commun*, 4:1776, Apr 2013. Article.

- [42] Zhiyong Wang, Hong Li, Zheng Liu, Zujin Shi, Jing Lu, Kazu Suenaga, Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Zhennan Gu, Jing Zhou, Zhengxiang Gao, Guangping Li, Stefano Sanvito, Enge Wang, and Sumio Iijima. Mixed low-dimensional nanomaterial: 2d ultranarrow mos2 inorganic nanoribbons encapsulated in quasi-1d carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(39):13840–13847, 2010. PMID: 20828123.
- [43] Yafei Li, Zhen Zhou, Shengbai Zhang, and Zhongfang Chen. Mos2 nanoribbons: High stability and unusual electronic and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16739–16744, 2008. PMID: 19007118.
- [44] Shansheng Yu and Weitao Zheng. Fundamental insights into the electronic structure of zigzag mos2 nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:4675–4683, 2016.
- [45] Kapildeb Dolui, Chaitanya Das Pemmaraju, and Stefano Sanvito. Electric field effects on armchair mos2 nanoribbons. *ACS Nano*, 6(6):4823–4834, 2012. PMID: 22546015.
- [46] Keng-Ku Liu, Wenjing Zhang, Yi-Hsien Lee, Yu-Chuan Lin, Mu-Tung Chang, Ching-Yuan Su, Chia-Seng Chang, Hai Li, Yumeng Shi, Hua Zhang, Chao-Sung Lai, and Lain-Jong Li. Growth of large-area and highly crystalline mos2 thin layers on insulating substrates. *Nano Letters*, 12(3):1538–1544, 2012. PMID: 22369470.
- [47] Chulseung Jung, Seung Min Kim, Hyunseong Moon, Gyuchull Han, Junyeon Kwon, Young Ki Hong, Inturu Omkaram, Youngki Yoon, Sunkook Kim, and Jozeph Park. Highly crystalline cvd-grown multilayer mose2 thin film transistor for fast photodetector. *Scientific Reports*, 5:15313 EP –, Oct 2015. Article.
- [48] Kathleen M. McCreary, Aubrey T. Hanbicki, Glenn G. Jernigan, James C. Culbertson, and Berend T. Jonker. Synthesis of large-area ws2 monolayers with exceptional photoluminescence. *Scientific Reports*, 6:19159 EP –, Jan 2016. Article.
- [49] Bilu Liu, Mohammad Fathi, Liang Chen, Ahmad Abbas, Yuqiang Ma, and Chongwu Zhou. Chemical vapor deposition growth of monolayer wse2 with tunable device characteristics and growth mechanism study. *ACS Nano*, 9(6):6119–6127, 2015. PMID: 26000899.
- [50] Nourdine Zibouche, Agnieszka Kuc, Janice Musfeldt, and Thomas Heine. Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications. *Annalen der Physik*, 526(9-10):395–401, 2014.
- [51] B. B. Wang, K. Ostrikov, T. van der Laan, K. Zheng, R. Shao, M. K. Zhu, and S. S. Zou. Growth and photoluminescence of oriented mose2 nanosheets produced by hot filament cvd. *RSC Adv.*, 6:37236–37245, 2016.
- [52] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V. Allain, Dominik S. Lembke, Andras Kis, and A. Imamoğlu. Valley zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer wse2. *Nature Physics*, 11:141 EP –, Jan 2015.
- [53] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, and Hua Zhang. Single-layer mos2 phototransistors. *ACS Nano*, 6(1):74–80, 2012. PMID: 22165908.

- [54] Hui Fang, Steven Chuang, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Toshitake Takahashi, and Ali Javey. High-performance single layered wse<sub>2</sub> p-fets with chemically doped contacts. *Nano Letters*, 12(7):3788–3792, 2012. PMID: 22697053.
- [55] Wei Liu, Jiahao Kang, Deblina Sarkar, Yasin Khatami, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type wse<sub>2</sub> field effect transistors. *Nano Letters*, 13(5):1983–1990, 2013. PMID: 23527483.
- [56] Hunyoung Bark, Sanghyuk Kwon, and Changgu Lee. Bias-assisted atomic force microscope nanolithography on nbs<sub>2</sub> thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(48):484001, 2016.
- [57] Takashi Yanase, Sho Watanabe, Mengting Weng, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, Taro Nagahama, and Toshihiro Shimada. Chemical vapor deposition of nbs<sub>2</sub> from a chloride source with h<sub>2</sub> flow: Orientation control of ultrathin crystals directly grown on sio<sub>2</sub>/si substrate and charge density wave transition. *Crystal Growth & Design*, 16(8):4467–4472, 2016.
- [58] Sihan Zhao, Takato Hotta, Takashi Koretsune, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Katsuaki Sugawara, Takashi Takahashi, Hisanori Shinohara, and Ryo Kitaura. Two-dimensional metallic nbs<sub>2</sub>: growth, optical identification and transport properties. *2D Materials*, 3(2):025027, 2016.
- [59] Ah Ra Kim, Yonghun Kim, Jaewook Nam, Hee-Suk Chung, Dong Jae Kim, Jung-Dae Kwon, Sang Won Park, Jucheol Park, Sun Young Choi, Byoung Hun Lee, Ji Hyeon Park, Kyu Hwan Lee, Dong-Ho Kim, Sung Mook Choi, Pulickel M. Ajayan, Myung Gwan Hahm, and Byungjin Cho. Alloyed 2d metal–semiconductor atomic layer junctions. *Nano Letters*, 16(3):1890–1895, 2016. PMID: 26839956.
- [60] Can Su, Jianyong Xiang, Fusheng Wen, Laizhou Song, Congpu Mu, Dongyang Xu, Chunxue Hao, and Zhongyuan Liu. Microwave synthesized three-dimensional hierarchical nanostructure cos<sub>2</sub>/mos<sub>2</sub> growth on carbon fiber cloth: A bifunctional electrode for hydrogen evolution reaction and supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 212:941 – 949, 2016.
- [61] Yan Cui, Chunwu Zhou, Xinze Li, Yuan Gao, and Jian Zhang. High performance electrocatalysis for hydrogen evolution reaction using nickel-doped cos<sub>2</sub> nanostructures: experimental and {DFT} insights. *Electrochimica Acta*, 228:428 – 435, 2017.
- [62] Kevin Bogaert, Song Liu, Jordan Chesin, Denis Titow, Silvija Gradečak, and Slaven Garaj. Diffusion-mediated synthesis of mos<sub>2</sub>/ws<sub>2</sub> lateral heterostructures. *Nano Letters*, 16(8):5129–5134, 2016. PMID: 27438807.
- [63] Kun Chen, Xi Wan, Jinxiu Wen, Weiguang Xie, Zhiwen Kang, Xiaoliang Zeng, Huanjun Chen, and Jian-Bin Xu. Electronic properties of mos<sub>2</sub>–ws<sub>2</sub> heterostructures synthesized with two-step lateral epitaxial strategy. *ACS Nano*, 9(10):9868–9876, 2015. PMID: 26373884.
- [64] Chunming Huang, Sanfeng Wu, Ana M. Sanchez, Jonathan J. P. Peters, Richard Beanland, Jason S. Ross, Pasqual Rivera, Wang Yao, David H. Cobden, and Xiaodong Xu. Lateral heterojunctions within monolayer MoSe<sub>2</sub>–WSe<sub>2</sub> semiconductors. *Nat Mater*, 13(12):1096–1101, December 2014.

- [65] Youngwoo Son, Ming-Yang Li, Chia-Chin Cheng, Kung-Hwa Wei, Pingwei Liu, Qing Hua Wang, Lain-Jong Li, and Michael S. Strano. Observation of switchable photoresponse of a monolayer wse<sub>2</sub>–mos<sub>2</sub> lateral heterostructure via photocurrent spectral atomic force microscopic imaging. *Nano Letters*, 16(6):3571–3577, 2016. PMID: 27120519.
- [66] Dongri Qiu and Eun Kyu Kim. Electrically Tunable and Negative Schottky Barriers in Multi-layered Graphene/MoS<sub>2</sub> Heterostructured Transistors. *Scientific Reports*, 5:13743, September 2015.
- [67] Woo Jong Yu, Zheng Li, Hailong Zhou, Yu Chen, Yang Wang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters. *Nat Mater*, 12(3):246–252, March 2013.
- [68] Thanasis Georgiou, Rashid Jalil, Branson D. Belle, Liam Britnell, Roman V. Gorbachev, Sergey V. Morozov, Yong-Jin Kim, Ali Gholinia, Sarah J. Haigh, Oleg Makarovskiy, Laurence Eaves, Leonid A. Ponomarenko, Andre K. Geim, Kostya S. Novoselov, and Artem Mishchenko. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS<sub>2</sub> heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nat Nano*, 8(2):100–103, February 2013.
- [69] Yongji Gong, Junhao Lin, Xingli Wang, Gang Shi, Sidong Lei, Zhong Lin, Xiaolong Zou, Gonglan Ye, Robert Vajtai, Boris I. Yakobson, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Beng Kang Tay, Jun Lou, Sokrates T. Pantelides, Zheng Liu, Wu Zhou, and Pulickel M. Ajayan. Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayers. *Nat Mater*, 13(12):1135–1142, December 2014.
- [70] Humberto Terrones, Florentino López-Urías, and Mauricio Terrones. Novel heterolayered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides. *Scientific Reports*, 3:1549, March 2013.
- [71] Yuanyue Liu, Paul Stradins, and Su-Huai Wei. Van der waals metal-semiconductor junction: Weak fermi level pinning enables effective tuning of schottky barrier. *Science Advances*, 2(4), 2016.
- [72] R. T. Tung. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011304, March 2014.
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136(3B):B864, 1964.
- [74] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):1133, 1965.
- [75] JM Soler, E Artacho, JD Gale, A Garcia, J Junquera, P Ordejon, and D Sanchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, 2002.
- [76] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.

- [77] John P. Perdew. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28(S19):497–523, 1985.
- [78] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64:235111, 2001.
- [79] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43:1993–2006, 1991.
- [80] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [81] M. R. Hestenes and E. Stiefel. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 49:409–436, 1952.
- [82] Jiangang He, Kerstin Hummer, and Cesare Franchini. Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides  $\text{mos}_2$ ,  $\text{mose}_2$ ,  $\text{ws}_2$ , and  $\text{wse}_2$ . *Phys. Rev. B*, 89:075409, Feb 2014.
- [83] Horacio M. Pastawski. Classical and quantum transport from generalized landauer-büttiker equations. *Physical Review B*, 44(12):6329, 1991.
- [84] Eduardo Costa Girão and Vincent Meunier. Patchwork algorithm for the parallel computation of the green’s function in open systems. *Journal of Computational Electronics*, 12(2):123, 2013.
- [85] Eduardo Costa Girão, Eduardo Cruz-Silva, and Vincent Meunier. Electronic transport properties of assembled carbon nanoribbons. *ACS Nano*, 6(7):6483–6491, 2012.
- [86] K. Kazymyrenko and X. Waintal. Knitting algorithm for calculating Green functions in quantum systems. *Physical Review B*, 77(11):115119, 2008.
- [87] Yungang Zhou, Zhiguo Wang, Ping Yang, Xiaotao Zu, Li Yang, Xin Sun, and Fei Gao. Tensile strain switched ferromagnetism in layered  $\text{nbs}_2$  and  $\text{nbse}_2$ . *ACS Nano*, 6(11):9727–9736, 2012. PMID: 23057936.
- [88] Humberto Terrones and Mauricio Terrones. Bilayers of transition metal dichalcogenides: Different stackings and heterostructures. *Journal of Materials Research*, 29(3):373–382, 002 2014.
- [89] Javier Junquera, Magali Zimmer, Pablo Ordejón, and Philippe Ghosez. First-principles calculation of the band offset at  $\text{bao}/\text{batio}_3$  and  $\text{sro}/\text{srtio}_3$  interfaces. *Phys. Rev. B*, 67:155327, Apr 2003.
- [90] Guolin Hao, Zongyu Huang, Yundan Liu, Xiang Qi, Long Ren, Xiangyang Peng, Liwen Yang, Xiaolin Wei, and Jianxin Zhong. Electrostatic properties of few-layer  $\text{mos}_2$  films. *AIP Advances*, 3(4):042125, 2013.
- [91] Swastibrata Bhattacharyya and Abhishek K. Singh. Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 86:075454, Aug 2012.
- [92] H. Peelaers and C. G. Van de Walle. Elastic constants and pressure-induced effects in  $\text{mos}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(22):12073–12076, 2014.

- [93] Yanyuan Zhao, Xin Luo, Hai Li, Jun Zhang, Paulo T. Araujo, Chee Kwan Gan, Jumiati Wu, Hua Zhang, Su Ying Quek, Mildred S. Dresselhaus, and Qihua Xiong. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer mos2 and wse2. *Nano Letters*, 13(3):1007–1015, 2013. PMID: 23432683.
- [94] Huaihong Guo, Teng Yang, Peng Tao, Yong Wang, and Zhidong Zhang. High pressure effect on structure, electronic structure, and thermoelectric properties of mos2. *Journal of Applied Physics*, 113(1):013709, 2013.
- [95] Xiaofeng Fan, C.-H. Chang, W. T. Zheng, Jer-Lai Kuo, and David J. Singh. The electronic properties of single-layer and multilayer mos2 under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10189–10196, 2015.
- [96] Avinash P. Nayak, Swastibrata Bhattacharyya, Jie Zhu, Jin Liu, Xiang Wu, Tribhuwan Pandey, Changqing Jin, Abhishek K. Singh, Deji Akinwande, and Jung-Fu Lin. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide. *Nature Communications*, 5:3731 EP –, May 2014. Article.
- [97] Richard M. Martin. *Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- [98] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. A John Wiley e Sons, inc., publications, September 2009.
- [99] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [100] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [101] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981.
- [102] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, 26:4199–4228, Oct 1982.
- [103] David Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32:8412–8415, Dec 1985.
- [104] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl. Nanotube radio. *Nano Letters*, 7(11):3508–3511, 2007.
- [105] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *Philosophical Magazine*, 21(172):863, 1970.
- [106] R. Landauer. Conductance determined by transmission - probes and quantized constriction resistance. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1(43):8099–8110, 1989.
- [107] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [108] M. Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge University Press, 2008.

- [109] A L M T Costa, F W N Silva, and E B Barros. Spin polarized vertical transport in stacked TMDCs hetero-junctions. *Semiconductor Science and Technology*, 33(7):075018, jun 2018.
- [110] F W N Silva, A L M T Costa, Lei Liu, and E B Barros. Intense conductivity suppression by edge defects in zigzag MoS2 and WSe2 nanoribbons: a density functional based tight-binding study. *Nanotechnology*, 27(44):445202, sep 2016.



## APÊNDICE A – CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Os cálculos de estrutura eletrônica realizados neste trabalho tratam de sistemas multi-eletrônicos. Devido a esse fato, resolver analiticamente a equação de Schrödinger para obter a solução do problema torna-se inviável. Alguns métodos aproximativos foram propostos ao longo do século XX para calcular a estrutura eletrônica dos sólidos, dentre esses métodos, dois deles se destacam por serem largamente utilizados no estudo de moléculas e sólidos, o *Tight-Binding* (TB) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*). No nosso trabalho empregamos a DFT para calcular a estrutura eletrônica dos materiais estudados, e dessa forma, esse apêndice é dedicado a descrever de forma resumida o problema quântico em questão, o formalismo da DFT e suas aproximações.

O Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) que descreve esse tipo de sistema e que é utilizado para o cálculo de estrutura eletrônica, pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}, \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

onde as letras minúsculas representam os elétrons e as maiúsculas os núcleos. As quantidades  $\mathbf{r}_i$  ( $\mathbf{r}_I$ ),  $m_i$  ( $M_I$ ) e  $Z_I$  são as posições dos elétrons (núcleos), massa dos elétrons (núcleos) e o número atômico. Os termos  $\hbar$ ,  $\epsilon_0$  e  $e$ , são a constante de Planck dividida por  $2\pi$ , a permissividade dielétrica do espaço livre e a carga do elétron, respectivamente. As energias cinéticas de elétrons ( $\hat{T}_e$ ) e núcleos ( $\hat{T}_n$ ) são representadas por  $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$  e  $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ , por fim,  $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  ( $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J|}$ ) e  $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}$  representam a energia de interação entre elétrons ( $\hat{E}_{e-e}$ ) (núcleos ( $\hat{V}_{n-n}$ )) e entre elétron-núcleo ( $\hat{V}_{e-n}$ ) [97]. Dessa forma, a Eq. A.1 pode ser reescrita como;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{E}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{A.2})$$

Nesse ponto, precisamos fazer uma primeira aproximação quando estamos tratando de um problema de muitos átomos. A observação chave consiste em separar o problema físico em duas partes, isso é possível encontrando-se uma aproximação válida que nos permita separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. A solução para esse

problema é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (BO), também conhecida como aproximação adiabática e baseia-se no princípio de que o núcleo atômico é muito mais massivo do que os elétrons individuais (cada próton ou neutron no núcleo tem aproximadamente 1800 vezes mais massa do que um elétron [98]).

### A.1 Aproximação de Born Oppenheimer (BO)

A hipótese básica que estabelece a aproximação BO consiste no fato de que sendo a razão entre as massas dos elétrons ( $m_e$ ) e núcleo ( $m_n$ ) muito pequena ( $m_e/m_n \ll 1$ ), a nuvem eletrônica responde às mudanças em sua vizinhança muito mais rapidamente do que os núcleos e então podemos considerá-los em repouso. Isso implica que o termo de energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_n$  presente na eq. A.2 pode ser considerado nulo. Esse fato nos permite desacoplar os movimentos de núcleos e elétrons e com essa aproximação, a equação de Schrödinger independente do tempo que devemos resolver se reduz a

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_e)\Omega(\vec{r}_n) = E\Psi(\vec{r}_e)\Omega(\vec{r}_n), \quad (\text{A.3})$$

sendo  $\vec{r}_e$  e  $\vec{r}_n$  as posições dos elétrons e núcleos, respectivamente. Tomando a interação núcleo-núcleo como um parâmetro do sistema reduzimos ainda mais o problema para

$$\hat{H}_e\Psi(\vec{r}_e) = E_e\Psi(\vec{r}_e), \quad (\text{A.4})$$

onde o hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$  é escrito como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{E}_{e-e}. \quad (\text{A.5})$$

Em resumo, a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite reduzir o hamiltoniano do sistema em um hamiltoniano apenas com a parte eletrônica. Entretanto, quando se trata de um sistema de muitos elétrons essa solução é ainda muito difícil e para isso existem diversos métodos destinados ao cálculo da estrutura eletrônica da matéria. Nas seções seguintes discutiremos o método utilizado nesse trabalho que é o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

### A.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A teoria do funcional da densidade foi proposta em dois artigos publicados por, Hohenberg e Kohn [73] e por Kohn e Sham [74] na década de 60 e tem sido largamente empregada no estudo de moléculas e sólidos desde o século XX, mostrando-se ser o método mais eficiente para o cálculo das propriedades eletrônicas de sistemas no estado fundamental [99]. Nessa teoria, a grandeza fundamental é a densidade eletrônica

do sistema, que é calculada como

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (\text{A.6})$$

onde o princípio de exclusão de Pauli está contido no fator 2 [98]. Tratar o problema por meio da densidade eletrônica é vantajoso já que a mesma é uma função de apenas três coordenadas e contém toda informação fisicamente observável da função de onda que é solução da equação de Schrödinger e é uma função de  $3N$  variáveis. Ou seja, substituímos a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons que contém uma função de  $3N$  variáveis por uma equação da densidade eletrônica de três variáveis. A teoria do funcional da densidade baseia-se em dois teoremas fundamentais, propostos por Hohenberg e Kohn [73] em 1964 e que serão descritos rapidamente abaixo.

### A.2.1 Teoremas fundamentais da DFT

- Teorema I: A energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica.

Para provarmos esse teorema vamos supor que existam dois potenciais externos,  $U_1(\vec{r})$  e  $U_2(\vec{r})$ , onde o primeiro determina o hamiltoniano  $\hat{H}_1$  e a função de onda  $\Psi_1(\vec{r})$  e o segundo determina o hamiltoniano  $\hat{H}_2$  e a função de onda  $\Psi_2(\vec{r})$ . Iremos considerar por hipótese que o teorema acima esteja errado, ou seja, vamos supor que ambos os potenciais sugeridos determinem a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . A energia total de um sistema é dada por

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{U} + \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.7})$$

onde  $\hat{U}$ ,  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  são respectivamente os operadores potencial externo, energia cinética e energia de interação elétron-elétron. Podemos escrever o valor esperado do potencial externo como sendo

$$\langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int U(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{A.8})$$

A energia total de um sistema é dada por

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int U(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.9})$$

e no caso particular, onde consideramos o potencial externo  $U_1(\vec{r})$  temos

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int U_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_1 \rangle \quad (\text{A.10})$$

e quando consideramos  $U_2(\vec{r})$ , de forma análoga temos

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = \int U_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_2 \rangle. \quad (\text{A.11})$$

Se considerarmos  $U_1(\vec{r})$  como sendo a energia do estado fundamental, ou seja, a menor energia do sistema e consequentemente o menor valor esperado de  $\hat{H}_1$ , temos a seguinte desigualdade

$$E_1 < \int U_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_2 \rangle, \quad (\text{A.12})$$

somando e subtraindo  $U_2(\vec{r})$  ao primeiro termo da desigualdade A.12, temos

$$\int U_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r = \int [U_1(\vec{r}) - U_2(\vec{r}) + U_2(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (\text{A.13})$$

Substituindo na eq A.12, obtemos

$$E_1 < \int [U_1(\vec{r}) - U_2(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r + \int U_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_2 \rangle, \quad (\text{A.14})$$

reconhecemos os dois ultimos termos da desigualdade. A.14 como sendo  $E_2$ , portanto

$$E_1 < \int [U_1(\vec{r}) - U_2(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r + E_2. \quad (\text{A.15})$$

Se considerarmos agora  $E_2$  como sendo a energia do estado fundamental e seguirmos o mesmo procedimento que fizemos para  $E_1$ , obtemos a seguinte desigualdade

$$E_2 < \int [U_2(\vec{r}) - U_1(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r + E_1. \quad (\text{A.16})$$

Adicionando as desigualdades A.15 e A.16, chegamos a uma inconsistência matemática;

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1, \quad (\text{A.17})$$

isso significa que se assumirmos a existência de dois potenciais distintos que geram a mesma densidade eletrônica do estado fundamental temos uma contradição matemática.

Então concluímos que conhecendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental determinamos o potencial externo, que por sua vez determina a hamiltoniana e consequentemente a função de onda e assim, podemos determinar o valor esperado de qualquer grandeza física do sistema. O potencial externo, a hamiltoniana e a função de onda são ditos então serem funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental, uma grandeza de três variáveis e independente do número de elétrons do sistema.

- Teorema II: A energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental.

Para provar esse segundo teorema vamos considerar um dado potencial externo  $U_2(\vec{r})$  e supor que a afirmação do teorema seja falsa, o que significa dizer que existe uma outra densidade  $\rho_2$ , diferente de  $\rho_1$ , que é conhecida como sendo a densidade do estado fundamental, gerando uma energia  $E_2$  menor do que  $E_1$  (energia do estado fundamental). Matematicamente temos;

$$E_2[\rho_2] < E_1[\rho_1]. \quad (\text{A.18})$$

Pelo teorema I, sabemos que a densidade do estado fundamental determina a função de onda do estado fundamental,  $\Psi_1$ , então, supondo como correta a desigualdade A.18 podemos escrever

$$\langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{A.19})$$

Porém, o valor esperado da função de onda  $\Psi_1$  produz deve ser o menor possível, já que essa função de onda corresponde ao estado fundamental do sistema. Sendo assim, a desigualdade acima não pode existir, implicando que a suposição pré-estabelecida na desigualdade A.18 está incorreta, provando que realmente  $E[\rho]$  atinge seu mínimo quando  $\rho$  for a densidade do estado fundamental.

Um ano após o trabalho de Hohenberg-Kohn [73], W. Kohn e L. Sham foram os primeiros a resolverem um problema de estrutura eletrônica utilizando a energia como um funcional da densidade. Eles reduziram a dificuldade do problema em um conjunto de equações que levaram seus nomes, ficando conhecidas por equações de Kohn-Sham que será o tópico a ser discutido a seguir [74].

## A.2.2 Equações de Kohn-Sham

Como já mostrado anteriormente, a equação para a energia total de um sistema é dada pela eq. A.9. Vamos reescrever essa energia substituindo o termo que não depende do potencial externo  $U(\vec{r})$ , por um outro funcional da densidade  $F[\rho]$ , temos então

$$E[\rho] = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + F[\rho], \quad (\text{A.20})$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema Coulombiano.

A energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo e de partículas interagentes é dada, de acordo com a ref. [73], por

$$E[\rho] = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (\text{A.21})$$

onde  $G[\rho]$  é também um funcional universal que pode ser escrito como

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (\text{A.22})$$

onde  $T_0[\rho]$  é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons livres com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{XC}[\rho]$  é o funcional da energia de troca e correlação que não possui uma forma conhecida. Reescrevendo a eq. A.21, obtemos;

$$E[\rho] = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + T_0[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{A.23})$$

e como estamos trabalhando com um sistema de  $N$  elétrons, devemos ter o seguinte vínculo;

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N. \quad (\text{A.24})$$

Do princípio variacional, a equação para  $E[\rho]$  deve satisfazer a condição;

$$\frac{\delta(E[\rho] - \lambda \int \rho(\vec{r})d^3r)}{\delta\rho} = 0 \quad (\text{A.25})$$

o símbolo  $\delta$  significa que trata-se de uma derivada funcional. Aplicando-se o teorema variacional à eq. A.23 temos

$$\frac{\delta T_0}{\delta\rho(\vec{r})} + U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) - \lambda = 0, \quad (\text{A.26})$$

onde  $V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r'$  é o chamado potencial de Hartree e  $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(\vec{r})}$  é o potencial de troca e correlação.

Chamando o segundo, terceiro e quarto termos da eq. A.26 de um potencial efetivo,  $V^{KS}$ , ou seja

$$V^{KS} = U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{A.27})$$

a eq. A.26 torna-se

$$\frac{\delta T_0}{\delta\rho(\vec{r})} + V^{KS} - \lambda = 0, \quad (\text{A.28})$$

escrevendo  $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r$  essa equação se reduz a uma equação do tipo Schrödinger para uma partícula

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (\text{A.29})$$

com  $i = 1, 2, \dots, N$ . As grandezas  $\epsilon_i = \lambda_i$ , que são os multiplicadores de Lagrange, são

as energias correspondentes a cada elétron e a densidade eletrônica é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.30})$$

Podemos ainda reescrever a eq. A.29 da seguinte forma,

$$\hat{h}^{KS} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{A.31})$$

essa equação é conhecida como equação de Kohn-Sham (KS) e chamaremos  $\hat{h}^{KS}$  de hamiltoniano de Kohn-Sham.

Observe que a vantagem desse método é que temos agora uma equação do tipo Schrödinger para um elétron, ou seja, nesse formalismo precisamos resolver N equações de apenas três variáveis.

Temos um problema recursivo na equação de KS, pois para obtermos a solução da equação, ou seja, determinarmos  $\Psi_i(\vec{r})$  precisamos conhecer os potenciais  $V_H(\vec{r})$  e  $V_{XC}(\vec{r})$  que dependem da densidade eletrônica, porém a densidade depende de  $\Psi_i(\vec{r})$  que estamos interessados em determinar. Para quebrarmos esse círculo, a equação de KS deve ser resolvida de forma auto-consistente, como no esquema apresentado na figura 25

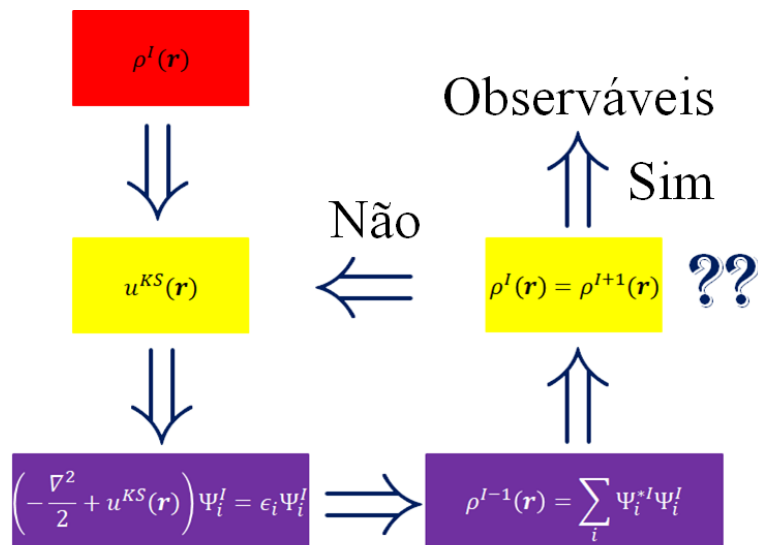


Figura 25: Representação do ciclo de autoconsistência.

O algoritmo desse ciclo de autoconsistência para esse problema consiste em construir uma densidade inicial,  $\rho^I(\vec{r})$  e com ela obter os potenciais. Então resolve-se a equação de KS obtendo-se as novas funções  $\Psi_i(\vec{r})$  e então é calculada uma nova densidade. Se essa densidade for próxima, por um erro bastante pequeno, da densidade inicial, o

problema está resolvido. Caso contrário, usamos essa nova densidade para recomeçar o processo, o qual continuará até que o parâmetro de entrada concorde com o de saída.

A dificuldade do formalismo da teoria do funcional da densidade está contida no funcional de troca e correlação,  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  que não possui uma forma analítica conhecida para os sistemas tratados utilizando essa técnica. Porém existem diversas aproximações para esse termo que dão resultados satisfatórios e discutiremos sobre elas adiante.

### A.2.3 Aproximações para o funcional de troca-correlação

Encontrar a energia do estado fundamental para um sistema de muitos átomos é um problema extremamente difícil. A beleza do formalismo proposto por Hohenberg, Kohn e Sham está no fato de podermos resolver esse problema encontrando uma solução auto-consistente de um conjunto de equações para um elétron, reduzindo então a dificuldade do problema para uma equação de apenas três variáveis.

Porém, existe ainda uma complicação crítica mesmo tratando-se de uma equação de uma partícula. Essa complicação está relacionada ao funcional de troca-correlação que não possui uma forma analítica conhecida. Existe apenas um caso, onde podemos determinar esse potencial de maneira exata, que é em um gás de elétrons uniforme, nesse caso a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , é constante em todos os pontos do espaço e é esse caso bastante limitado que servirá de base para as aproximações desenvolvidas para que se possa empregar a teoria do funcional da densidade nos sistemas de interesse.

A primeira dessas aproximações é a aproximação da densidade local (LDA), onde a energia de troca-correlação de um sistema de densidade  $\rho(\vec{r})$  é assumido ser igual a energia de troca-correlação de um gás de elétrons uniforme com a mesma densidade. Matematicamente temos

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^h(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (\text{A.32})$$

onde  $\epsilon_{XC}^h(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . Esse termo pode ser reescrito como [99]

$$\epsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r})] = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})), \quad (\text{A.33})$$

onde  $\epsilon_X(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e  $\epsilon_C(\rho(\vec{r}))$  a de correlação. Dessa forma, o potencial de troca-correlação na aproximação LDA é obtido derivando-se

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{dE_{XC}^{LDA}}{d\rho(\vec{r})} = \frac{d}{d\rho(\vec{r})} \left( \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r})] \right). \quad (\text{A.34})$$



A densidade eletrônica em um gás de elétrons homogêneo, pode ser escrita em função do raio de Wigner, que é a distância interatômica média,  $r_s$  [99],

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (\text{A.35})$$

O termo de troca é conhecido para um gás de elétrons livres e é dado por [99];

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (\text{A.36})$$

reescrevendo essa energia em função do raio de Wigner, obtido da eq. A.35, podemos determinar  $\epsilon_X$ . Já o termo de correlação é ainda mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo no caso do gás de elétrons ideal. Porém, Ceperley e Alder [100] conseguiram obter  $\epsilon_C$  com alta precisão utilizando Monte Carlo quântico. Utilizando a parametrização proposta por Perdew e Zunger [101] a energia de troca e a energia de correlação são dadas por

$$\begin{aligned} \epsilon_X &= \frac{-0,4582}{r_s} \\ \epsilon_C &= -\frac{0,1423}{(1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334\sqrt{r_s})}; & r_s \geq 1 \\ &= -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s; & r_s < 1. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Como vimos, no método LDA até agora discutido, a densidade eletrônica é assumida ser constante em todo o sistema. No entanto, nem sempre essa suposição pode ser utilizada e então essa não será uma boa aproximação. Uma nova classe de funcionais utiliza informações sobre a densidade e o gradiente da densidade eletrônica local. Esse funcional mais refinado é chamado de GGA, aproximação do gradiente generalizado. Matematicamente esse funcional é representado por

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r. \quad (\text{A.38})$$

Existem vários funcionais GGA distintos. Nos cálculos envolvendo sólidos, dois deles se destacam sendo largamente utilizados por descreverem bem esses sistemas, são eles:

- Perdew-Wang (PW91)
- Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

É importante especificar o tipo de funcional utilizado já que funcionais diferentes dão resultados diferentes para uma configuração particular de átomos.

### A.2.4 O método do Pseudopotencial

Na configuração de um átomo temos o núcleo atômico no centro. Esse núcleo está rodeado de uma nuvem eletrônica que está fortemente ligada ao núcleo e mais externamente temos os elétrons de valência.

Do ponto de vista físico, os elétrons do núcleo não são importantes na definição das ligações químicas, são os elétrons de valência que determinam as propriedades físicas de um sólido ou molécula. Conceitualmente, um pseudopotencial substitui a densidade do elétron de um conjunto de elétrons do núcleo por uma densidade suave escolhida para combinar com as propriedades dos verdadeiros íons do núcleo [98]. Esse processo, onde os elétrons do núcleo são fixados por um pseudopotencial é conhecido como aproximação dos núcleos congelados e essa aproximação é hoje mais utilizada do que os cálculos envolvendo todos os elétrons por exigir menor esforço computacional e darem resultados tão precisos quanto no método anterior. Podemos escrever uma função de onda  $\Psi$  como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\phi$  e estados pertencentes ao caroço  $\phi_c$ . Como a função de onda deve ser ortogonal aos estados do caroço, então

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c a_c |\phi_c\rangle, \quad (\text{A.39})$$

podemos determinar o valor de  $a_c$  como  $a_c = -\langle \phi_c | \phi \rangle$ , assim

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\psi_c\rangle. \quad (\text{A.40})$$

Substituindo  $|\Psi\rangle$  na equação de Schrödinger

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle &= \epsilon|\Psi\rangle \\ \hat{H}\left(|\phi\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle\right) &= \epsilon\left(|\phi\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle\right) \\ \hat{H}|\phi\rangle - \sum_c \epsilon_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle &= \epsilon|\phi\rangle - \epsilon \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle \\ \hat{H}|\phi\rangle + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle &= \epsilon|\phi\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

$$, \quad (\text{A.42})$$

como  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , verificamos a presença de um potencial efetivo  $\hat{V}_{PS}$  na equação acima e ficamos com

$$\left(\hat{T} + \hat{V} + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \langle \phi_c | \right) |\phi\rangle = \epsilon|\phi\rangle, \quad (\text{A.43})$$

onde identificamos como o pseudopotencial o termo  $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\vec{r}) + \hat{V}_R$ ,  $\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|$  é um potencial repulsivo e  $\epsilon$  é o autovalor exato da equação de Schrödinger (equação de Kohn-Sham) só que agora é obtido através de uma função suave  $|\phi^{PS}\rangle$  que converge rapidamente com um número pequeno de ondas planas.

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial. Uma maneira consiste em parâmetros ajustáveis de modo a reproduzir dados experimentais que são os chamados potenciais empíricos. Existem também os pseudopotenciais *ab-initio* que são os mais frequentemente vistos na literatura. Os pseudopotenciais *ab-initio* podem ser de norma conservada, onde se destacam os trabalhos desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [102] e de Troullier-Martins [79] e podem ser de norma não conservada como o trabalho proposto por Vanderbilt [103] sendo o primeiro tipo o mais utilizado em cálculos de DFT.

Os pseudopotenciais de norma conservada são construídos seguindo quatro regras básicas descritas a seguir

- Os autovalores  $\epsilon_i$  obtidos em um cálculo onde considera-se todos os elétrons devem ser idênticos aos autovalores  $\epsilon_i^{PS}$  do pseudopotencial;
- As autofunções calculadas para o átomo com todos os elétrons devem ser as mesmas das obtidas com o pseudopotencial para  $r > r_c$  onde  $r_c$  é o raio de corte;
- As integrais de 0 até  $r$ , para  $r > r_c$ , das densidades de carga da solução do cálculo envolvendo todos os elétrons devem ser iguais às obtidas com o pseudopotencial;
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da função de onda de um cálculo de todos os elétrons para  $r > r_c$ .

### A.2.5 Orbitais Atômicos

Em métodos *ab-initio* o uso de combinações de orbitais atômicos para formar um conjunto de bases é uma aproximação comum. A expansão de uma função conhecida é feita por meio de um conjunto de funções conhecidas com um número finito de termos.

Há dois tipos de orbitais atômicos (AO) utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica: Funções do tipo Slater (STF) e funções do tipo Gaussianas (GTF). Os orbitais do tipo Slater, tem a seguinte forma funcional [104]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (\text{A.44})$$

onde  $N$  é a constante de normalização e  $Y_{l,m}$  são harmônicos esféricos.

STOs são utilizados principalmente para sistemas atômicos e diatômicos onde deseja-se alta precisão e em métodos semi-empíricos, onde todas as integrais de três e quatro centros são negligenciadas. Os orbitais do tipo gaussianos podem ser escritos em termos de coordenadas polares e cartesianas como

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}.$$

O tipo de orbital é determinado pela soma de  $l_x + l_y + l_z$ , por exemplo, para o orbital P temos  $l_x + l_y + l_z = 1$ .

As funções do tipo Gaussianas são inferiores às do tipo Slater, o que significa que é necessário um maior número de GTOs para obter uma certa precisão em comparação com as STOs, porém o maior número de funções de ondas do tipo gaussianas é compensado, já que as integrais são de fácil resolução. Em termos de eficiência, as GTOs são as mais utilizadas como funções de base em cálculos de estrutura eletrônica.

Após determinarmos o tipo de função de base a ser utilizada e sua localização (pode ser localizada no centro do núcleo ou em alguns casos pode ser localizada no centro de uma ligação ou de átomos não ligados, para aperfeiçoar cálculos com interações de Van der Walls), devemos determinar o número de funções a ser utilizada.

A base com menor número de funções é a base mínima, conhecida do inglês como *single-Zeta (SZ)*. Essa base utiliza uma única função com números quânticos  $n$  e  $l$  distintos para representar cada orbital ocupado, isso faz com que essa base não represente bons resultados. Existem então as chamadas bases estendidas que são construídas a partir da base mínima, como a chamada base dupla zeta, conhecida do inglês como *Double-Zeta (DZ)*. A base DZ dobra o número de orbitais de valência, produzindo uma base de valência dividida (*split valence*).

Para os resultados apresentados nessa tese foi utilizada a base DZ com polarização, onde a polarização significa um artifício matemático para considerar a deformação dos orbitais causada pela formação das ligações químicas [75]. Esse método foi empregado por meio do programa **SIESTA** (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* [75]).

## APÊNDICE B - TRANSPORTE ELETRÔNICO

O sistema usado para estudar o transporte eletrônico em nanoescala é composto por uma região central espalhadora (CSR) conectada a um número  $N$  de terminais semi - infinitos, como mostrado na figura 26. Cada terminal é formado pela repetição da célula unitária ao longo da direção periódica.

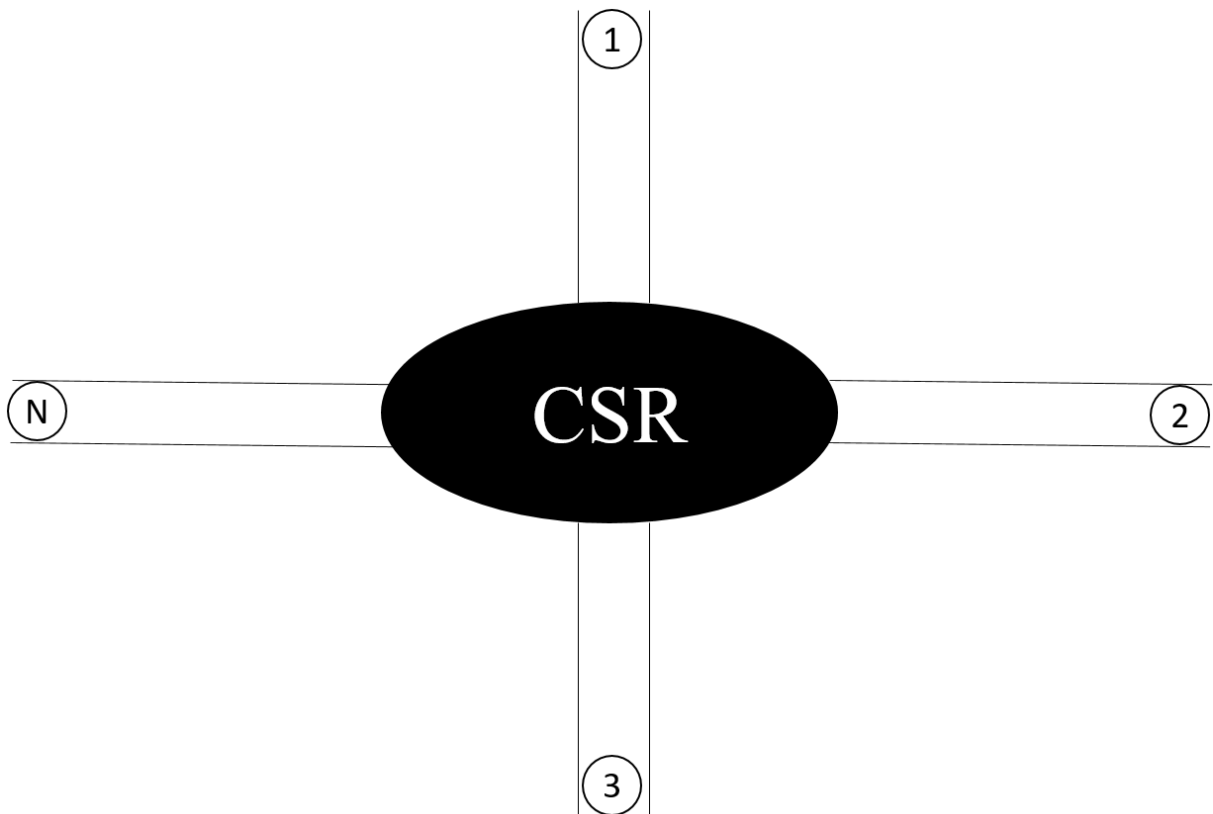


Figura 26: Representação do sistema utilizado para o cálculo de transporte eletrônico.

Para os eletrodos, nós aplicamos o conceito de camadas principais (PL), isso significa que cada célula do terminal interage somente com a célula vizinha. Nós descrevemos os terminais usando matrizes Hamiltonianas semi infinitas, onde cada célula do terminal é representada por um inteiro  $i$ , sendo  $i = 0$  a célula que encontra-se mais próxima da CSR, como representado na figura 27.

A matriz  $H_i^n$  descreve a célula unitária do  $i$ -ésimo terminal e  $H_{i,j}^n$  descreve a interação entre as células  $i$  e  $j$  do terminal. De acordo com a condição de camada principal,  $H_{i,j}^n$  somente será diferente de zero se  $i$  e  $j$  são primeiros vizinhos. Sobre essas

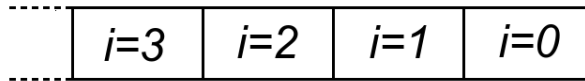


Figura 27: Células unitárias de um terminal semi - infinito enumeradas.

condições, nós podemos escrever a matriz Hamiltoniana  $H_n$  correspondente ao  $n$ -ésimo terminal, como

$$H_n = \begin{bmatrix} H_0^n & H_{01}^n & 0 & 0 & \dots \\ H_{10}^n & H_1^n & H_{12}^n & 0 & \dots \\ 0 & H_{21}^n & H_2^n & H_{23}^n & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

### B.0.1 Condutância Quântica

A descrição quântica das propriedades de transporte pode ser obtida por meio do formalismo de Landauer [105, 106], que associa a condutância quântica  $\mathcal{G}$  com a probabilidade  $\mathcal{T}_{nm}$  de um elétron ser transmitido de um terminal  $n$  para outro terminal  $m$ , pela equação B.2

$$\mathcal{G} = \frac{e^2}{\hbar} \mathcal{T}_{nm}, \quad (\text{B.2})$$

onde  $\frac{e^2}{\hbar}$  é chamado de condutância quântica. Para calcular essa condutância nós utilizamos o formalismo de funções de Green [107], que permite escrever a função de transmissão como

$$\mathcal{T}_{nm} = \text{Tr}(\Gamma_n G_C^r \Gamma_m G_C^a), \quad (\text{B.3})$$

onde  $G_C^r$  e  $G_C^a$  são respectivamente as funções de Green retardada e avançada do condutor e  $\Gamma_p$  ( $p = n, m$ ) representa o acoplamento entre a região central espalhadora e o terminal  $p$ . Esse acoplamento é definido em termo de uma auto - energia,  $\Sigma_p$ , dos terminais, representada por

$$\Gamma_p = i(\Sigma_p - \Sigma_p^\dagger). \quad (\text{B.4})$$

### B.0.2 Funções de Green de não equilíbrio

O Hamiltoniano para uma única partícula é dado pelo operador

$$H_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (\text{B.5})$$

A parte cinética chamaremos de  $\hat{H}_0$  e o potencial de  $\hat{V}$ . Podemos então resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo aplicando o hamiltoniano na função de onda  $|\Psi(t)\rangle$

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_S |\Psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}|\Psi(t)\rangle), \quad (\text{B.6})$$

essa equação tem a seguinte forma geral

$$\hat{L}\psi(t) = f(t) \quad (\text{B.7})$$

com

$$\hat{L} = i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H}. \quad (\text{B.8})$$

Da teoria geral de equações diferenciais, sabemos que existe uma quantidade, chamada função de Green ou propagador,  $\hat{G}(t)$ , que satisfaz a equação

$$\hat{L}\hat{G}(t) = \hat{1}\delta(t). \quad (\text{B.9})$$

Podemos escrever a equação de Schrödinger em termos de dois tipos de funções de Green

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_S \right) \hat{G}^\pm(t) = \hat{1}\delta(t), \quad (\text{B.10})$$

onde as funções de Green  $\hat{G}^+$  e  $\hat{G}^-$  têm as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} \hat{G}^+(t) &= 0 & t < 0 & \quad \text{retardado} \\ \hat{G}^-(t) &= 0 & t > 0 & \quad \text{avanzado.} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Essas soluções podem ser escritas como

$$\hat{G}^+ = -\frac{i}{\hbar} e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} \quad t > 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\hat{G}^- = \frac{i}{\hbar} e^{-i\hat{H}_S t/\hbar} \quad t < 0. \quad (\text{B.13})$$

Notamos que  $\hat{G}^+(t)$  é proporcional ao operador evolução temporal  $U(t, t_0)$  e podemos então escrever

$$|\Psi(t)\rangle = i\hbar \hat{G}^+(t) |\Psi(0)\rangle \quad (\text{B.14})$$

analogamente para,  $\hat{G}^-(t)$  temos

$$|\Psi(t)\rangle = -i\hbar \hat{G}^-(t) |\Psi(0)\rangle. \quad (\text{B.15})$$

Em palavras, isso significa que  $\hat{G}^+$  propaga a função de onda de um tempo passado  $t_0 = 0$  para um tempo futuro  $t > 0$  (retardada), enquanto  $\hat{G}^-$  propaga  $|\Psi\rangle$  de

$t_0 = 0$  para um tempo anterior  $t < 0$  (avançada).

Uma vez que obtemos a função de Green dependente do tempo, podemos obter sua correspondente independente do tempo através de uma transformada de Fourier

$$\begin{aligned}\hat{G}^+(E) &= \int dt e^{iEt/\hbar} \hat{G}^+(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int dt e^{i(E-\hat{H})t/\hbar} \\ &= -\frac{1}{E-\hat{H}} e^{i(E-\hat{H})t/\hbar} \Bigg|_0^\infty\end{aligned}\tag{B.16}$$

onde, iremos adicionar o termo  $i\eta$  ( $\eta \rightarrow 0^+$ ) para evitar polos no eixo real da energia, ficamos portanto com [108]

$$\hat{G}^+(E) = \frac{1}{E + i\eta - \hat{H}},\tag{B.17}$$

e

$$\hat{G}^-(E) = \frac{1}{E - i\eta - \hat{H}}.\tag{B.18}$$

Como exemplo de aplicação desse formalismo, vamos resolver um problema simples analiticamente, que é o problema de uma região central ligada a apenas um terminal, como mostrado na figura 28

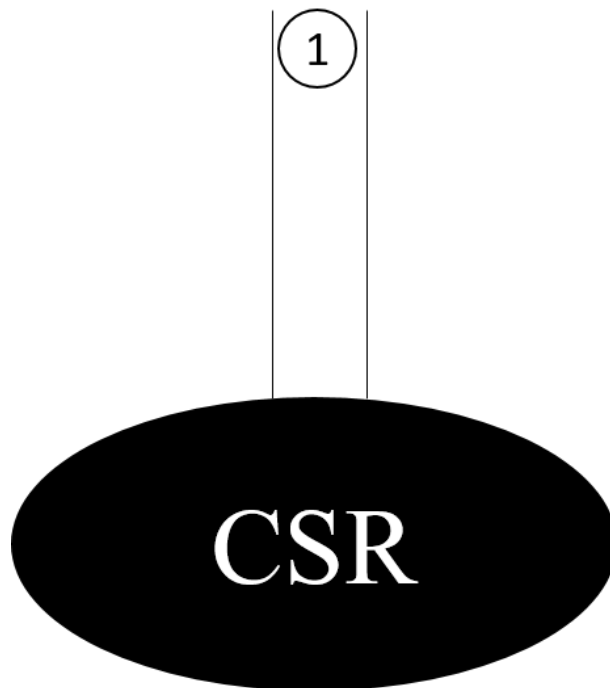


Figura 28: Sistema de um terminal.



Escrevemos a matriz Hamiltoniana nesse caso como

$$H = \begin{bmatrix} H_C & H_{CT} \\ H_{CT} & H_T \end{bmatrix}, \quad (\text{B.19})$$

onde  $H_C$  é o hamiltoniano da região central,  $H_{CT} = H_{TC}^\dagger$  é o hamiltoniano que descreve a relação entre a região central e o terminal e  $H_T$  é o hamiltoniano do terminal. Podemos reescrever a equação B.17 (or Eq. B.18) na forma matricial como

$$(\varepsilon \hat{1} - H) = \hat{1} \quad (\text{B.20})$$

onde  $\varepsilon = E + i\eta(E - i\eta)$  para a função de Green retardada (avançada), temos então

$$\begin{bmatrix} \varepsilon I_C - H_C & -H_{CT} \\ -H_{TC} & \varepsilon I_T - H_T \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} G_C & G_{CT} \\ G_{TC} & G_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_C & 0 \\ 0 & I_T \end{bmatrix} \quad (\text{B.21})$$

fazendo o produto, temos

$$(\varepsilon I_C - H_C)G_C - H_{CT}G_{TC} = I_C \quad (\text{B.22})$$

$$-H_{TC}G_C + (\varepsilon I_T - H_T)G_{TC} = 0. \quad (\text{B.23})$$

isolando  $G_{TC}$  na equação B.23, obtemos

$$G_{TC} = (\varepsilon I_T - H_T)^{-1} H_{TC} G_C = g_T H_{TC} G_C, \quad (\text{B.24})$$

onde  $g_T$  é a função de Green para o terminal isolado. Substituindo  $G_{TC}$  na equação B.22, ficamos com

$$(\varepsilon I_C - H_C - H_{CT} g_T H_{TC}) G_C = I_C. \quad (\text{B.25})$$

Usando  $\Sigma_T = H_{CT} g_T H_{TC}$

$$G_C = (\varepsilon I_C - H_C - \Sigma_T)^{-1}. \quad (\text{B.26})$$

A matriz  $\Sigma_T$  representa a auto energia do terminal, que pode ser vista como um potencial efetivo, que descreve os efeitos do terminal semi infinito na CSR finita. Dessa forma, criamos um hamiltoniano modificado, que reduz um sistema infinito a um sistema finito que satisfaz as mesmas condições de contorno do original. Agora, podemos generalizar esse problema a um sistema mais complexo, composto de uma região central

ligada a um número N de eletrodos semi infinitos (Fig 26). Usando a equação B.20, temos

$$\begin{bmatrix} \varepsilon I_C - H_C & -H_{C1} & -H_{C2} & \cdots & -H_{CN} \\ -H_{1C} & \varepsilon I_1 - H_1 & 0 & \cdots & 0 \\ -H_{2C} & 0 & \varepsilon I_2 - H_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ -H_{NC} & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon I_N - H_N \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} G_C & G_{C1} & G_{C2} & \cdots & G_{CN} \\ G_{1C} & G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1N} \\ G_{2C} & G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ G_{NC} & G_{N1} & G_{N2} & \cdots & G_{NN} \end{bmatrix} = \hat{1}. \quad (\text{B.27})$$

Fazendo o produto, temos

$$(\varepsilon I_C - H_C)G_C - \sum_{i=1}^N H_{Ci}G_{iC} = I_C \quad (\text{B.28})$$

$$G_{iC} = (\varepsilon I_i - H_i)^{-1} H_{iC} G_C. \quad (\text{B.29})$$

Fazendo  $g_i = (\varepsilon I_i - H_i)^{-1}$

$$G_{iC} = g_i H_{iC} G_C \quad (\text{B.30})$$

Substituindo a equação B.29 na equação B.28, temos

$$(\varepsilon I_C - H_C - \sum_i H_{Ci} g_i H_{iC}) G_C = I_C. \quad (\text{B.31})$$

Usando uma notação simplificada para os termos da soma ( $\Sigma_i = H_{Ci} g_i H_{iC}$ ), ficamos com

$$G_C = (\varepsilon I_C - H_C - \sum_i \Sigma_i)^{-1} \quad (\text{B.32})$$

e finalmente

$$G_C = (\varepsilon I_C - H_C - \Sigma_1 - \Sigma_2 - \cdots - \Sigma_N)^{-1}. \quad (\text{B.33})$$

**APÊNDICE C - REFERÊNCIAS DOS ARTIGOS PUBLICADOS.**

- A L M T Costa, F W N Silva, and E B Barros. Spin polarized vertical transport in stacked TMDCs hetero-junctions. *Semiconductor Science and Technology*, 33(7):075018, jun 2018. [109].
- F W N Silva, A L M T Costa, Lei Liu, and E B Barros. Intense conductivity suppression by edge defects in zigzag MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> nanoribbons: a density functional based tight-binding study. *Nanotechnology*, 27(44):445202, sep 2016. [110].