

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WELESSON HENRIQUE NATANAEL SILVA

Transições tipo-Peierls em  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado:  
Estudo por primeiros princípios

BELO HORIZONTE  
2022

Welesson Henrique Natanael Silva

**Transições tipo-Peierls em  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado:  
Estudo por primeiros princípios**

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

Orientador: Mario Sergio de Carvalho Mazzoni

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586t Silva, Welesson Henrique Natanael.  
Transições do tipo Peierls no MoS2 semi-hidrogenado: Estudo por primeiros princípios/ Welesson Henrique Natanael. – 2022.  
54f. : il.

Orientador: Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 51-54.

1. Teoria do Funcional da Densidade. DFT. 2. Matéria Condensada.  
3. MoS2. I.Título. II. Mazzoni, Mário Sérgio de Carvalho. III. Universidade  
Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 538.9 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “Transições tipo-Peierls em MoS<sub>2</sub> semi-hidrogenado: Estudo por primeiros princípios”, de autoria de **WELESSON HENRIQUE NATANAEL SILVA**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 14 de março de 2022.

Belo Horizonte, 14 de março de 2022.

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni  
Orientador do estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Ronaldo Junio Campos Batista  
Departamento de Física/UFOP



Documento assinado eletronicamente por **Ronaldo Júnio Campos Batista, Usuário Externo**, em 15/03/2022, às 11:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Myriano Henriques de Oliveira Junior, Professor do Magistério Superior**, em 15/03/2022, às 14:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 15/03/2022, às 17:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1310283** e o código CRC **EAF0263F**.

---

Referência: Processo nº 23072.213919/2022-37

SEI nº 1310283

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a meu orientador, Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, que sempre se manteve disponível para tirar todas as minhas dúvidas e facilitar a minha trajetória acadêmica. Assim como também agradeço a todos os professores que tive e me inspiraram a seguir os estudos e manter a dedicação para atingir os meus objetivos.

Agradeço a meus pais, Paulo e Aparecida, e meu irmão, Leandro, por terem apoiado a minha decisão de seguir essa trajetória e por terem paciência quando tive que faltar a eventos familiares por conta dos estudos. Também agradeço a todos os meus amigos e colegas que, mesmo à distância durante o período da pandemia, sempre estiveram presentes quando mais precisei.

Por fim, agradeço ao apoio financeiro do CNPq que, sem ele, esse trabalho e minha permanência no programa de pós não seriam possíveis.

# Resumo

Aplicamos um formalismo de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da densidade para estudar propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de dissulfeto de molibdênio monocamada semi-hidrogenado. Consideramos uma funcionalização completa dos átomos de enxofre da superfície superior do  $\text{MoS}_2$ , e investigamos, primeiramente, a emergência de transições estruturais. De fato, constatamos que a estrutura resultante de menor energia apresenta uma deformação na forma de uma dupla dimerização de linhas de átomos de Mo, levando a uma descrição baseada em uma célula primitiva  $2 \times 2$ . A dimerização, além disso, é responsável pela abertura de um gap de energia na estrutura eletrônica - o sistema, se descrito em uma célula  $1 \times 1$ , é metálico. A fenomenologia é consistente, assim, com uma transição tipo-Peierls bidimensional. Além disso, verificamos, ao incluir as variáveis de spin, a existência de uma série de estruturas metaestáveis, entre elas destacamos o aparecimento de uma fase 1T que pode apresentar ordenamentos ferromagnético ou antiferromagnético. Em particular, neste último caso, constatamos que uma deformação, também baseada em dimerização de linhas de Mo, podia diminuir a energia do sistema em relação à estrutura AF original, em uma transição que pode ser associada a uma fenomenologia do tipo spin-Peierls. Finalmente, a estabilidade da estrutura de menor energia foi verificada por meio de cálculo do espectro de fônons.

**Palavras-chave:** TMDs,  $\text{MoS}_2$ , teoria do funcional da densidade, transição de Peierls, instabilidade spin-Peierls.

# Abstract

We apply a first principles formalism based on the density functional theory to study structural, electronic and magnetic properties of semi-hydrogenated monolayer molybdenum disulfide. We consider a complete functionalization of the sulphur atoms of the upper MoS<sub>2</sub> surface, and we investigated, firstly, the emergence of structural transitions. In fact, we found that the resulting structure with the lowest energy has a deformation in the form of a double dimerization of lines of Mo atoms, leading to a description based on a 2x2 primitive cell. The dimerization, moreover, is responsible for the opening of a bandgap in the electronic structure - the system, if described in a 1x1 cell, is metallic. The phenomenology is consistent, thus, with a two-dimensional Peierls-like transition. In addition, we verified, by including the spin variables, the existence of a series of metastable structures, among them we highlight the appearance of a 1T phase that can present ferromagnetic or antiferromagnetic orderings. In particular, in the latter case, we found that a deformation, also based on dimerization of Mo lines, could decrease the energy of the system in relation to the original AF structure, in a transition which can be associated with a spin-Peierls phenomenology. Finally, the stability of the lowest energy structure was verified by means of the calculating of the phonon spectrum.

**Keywords:** TMDs, MoS<sub>2</sub>, density functional theory, Peierls transition, spin-Peierls instability.



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Problema de muitos corpos</b>	<b>12</b>
2.1.1	Teoria do Funcional da Densidade	13
2.1.1.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	13
2.1.1.2	Formulação de Kohn-Sham	15
2.1.2	SIESTA	18
<b>3</b>	<b>TRANSIÇÃO DE PEIERLS</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Modelo de elétrons quase livres</b>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Instabilidade de Peierls</b>	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Instabilidade Spin-Peierls</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>MOS<sub>2</sub> SEMI-HIDROGENADO</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>26</b>
4.1.1	Transição de Peierls em TMDs	29
4.1.2	Transições de fase estrutural no MoS <sub>2</sub>	32
<b>4.2</b>	<b>Resultados</b>	<b>37</b>
4.2.1	Cálculos usando célula 1x1	37
4.2.2	Transição do tipo Peierls 2D	41
4.2.3	Ordenamentos magnéticos	42
4.2.4	Uma discussão sobre a fase AF	48
<b>4.3</b>	<b>Uma discussão sobre estabilidade</b>	<b>50</b>
<b>4.4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>52</b>

# 1 Introdução

Desde os primórdios da mecânica quântica surgiram tentativas de explicar propriedades de sólidos a partir de interações fundamentais. A partir disso surgiram modelos teóricos que buscavam explicar não apenas materiais “tridimensionais” (bulk) do nosso dia a dia, mas também dos compostos bidimensionais (2D) e unidimensionais (1D). A baixa dimensionalidade desses materiais podem implicar novas propriedades oriundas de interações puramente quânticas. Como exemplo, temos o grafeno, que consiste em uma plano de átomos dispostos de forma a manter uma simetria hexagonal e, quando acoplado a outros planos via interação de van der Waals, forma o grafite. O grafeno possui características de interesse como alta condutividade elétrica e térmica, alta elasticidade e flexibilidade, além de apresentar fenômenos com o efeito Hall quântico [1], [2].

O fato da interação de van der Waals ser relativamente mais fraca (comparada a interações covalentes, por exemplo) possibilita que outros materiais bidimensionais sejam facilmente obtidos em laboratório utilizando uma fita adesiva, processo conhecido como esfoliação mecânica [1]. Essa descoberta abriu possibilidade de explorar a física de diversos outros materiais chamados de ‘materiais de van der Waals’. Além do interesse acadêmico em estudar suas propriedades, a fabricação de materiais bidimensionais pode ser de interesse tecnológico, por exemplo.

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são uma classe de materiais formados pela fórmula  $MX_2$ , em que M é um metal de transição e X é um calcogeneto. Sua estrutura é formada por átomos de metais e calcogenetos ligados formando um arranjo hexagonal. Podem se apresentar em duas fases dependendo da forma em que ocorre as ligações entre o metal M e os calcogenetos X: fase H, que se refere à geometria trigonal prismática, e a fase T, que se refere à geometria octaédrica. As propriedades desses materiais são diversas, podendo ser isolantes, semicondutores ou metais. Alguns desses materiais, ao passarem de bulk para sua versão monocamada, podem apresentar mudanças em suas estruturas eletrônicas, como a passagem de um gap indireto para um gap direto, permitindo a sua aplicação na optoeletrônica [3], [4], [5]. Além dessas propriedades, alguns TMDs podem apresentar fenômenos como supercondutância e o aparecimento das ondas de densidade de carga [6], [7], [8], [9].

O disulfeto de molibdênio,  $MoS_2$ , é um dos TMDs mais estudados nos últimos anos. Ele consiste em átomos de molibdênio ligados a átomos de enxofre via ligações covalentes no plano. Sua versão mais comum obtida via esfoliação, é a fase 2H, mas também é possível encontrá-lo em outras fases estruturais, como a 1T e 1T', que são

menos estáveis [10].

Outro ponto importante é que funcionalizações químicas podem ser usadas para a modulação das propriedades de materiais 2D em geral e dos TMDs em particular [11]. Esta dissertação relaciona-se com esse tema. O objetivo central consiste em aplicar um formalismo teórico de primeiros princípios para investigar quais são as propriedades estruturais e eletrônicas de  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado. Algumas perguntas que pretendemos tratar são: Há alguma transformação estrutural associada a esta funcionalização? O comportamento eletrônico mantém-se ou é alterado com a ligação de átomos de hidrogênio? Propriedades magnéticas podem emergir desse processo de modificação química? Como mostraremos, as respostas envolvem uma rica fenomenologia. Para descrevê-la, discutiremos transições estruturais do tipo Peierls, e descreveremos uma série de ordenamentos magnéticos metaestáveis no sistema considerado.

A dissertação segue a partir daqui com uma descrição da metodologia no capítulo 2; a explicação das transições tipo Peierls no capítulo 3; e a apresentação dos resultados no capítulo 4.

## 2 Metodologia

### 2.1 Problema de muitos corpos

Para descrevermos a estrutura eletrônica dos sólidos, precisamos resolver a equação de Schroedinger independente do tempo de um sistema com N elétrons e M núcleos:

$$H\Psi = E\Psi, \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

com o hamiltoniano H dado por:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo diz respeito às interações elétrons - núcleos e os dois últimos são referentes às interações núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. Tipicamente, os núcleos se movem de maneira mais lenta que os elétrons. Isso implica que estes se adaptam rapidamente a mudanças nas posições nucleares. Esse é o efeito do teorema adiabático que diz que dada uma perturbação atuando lentamente, o sistema se encontrará sempre em um autoestado instantâneo. A partir dessa ideia, podemos usar a aproximação de Born – Oppenheimer [12] e separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos. Portanto, o Hamiltoniano fica sendo

$$H = -\sum_i \frac{\hbar}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.3)$$

no qual o termo de energia cinética dos núcleos foi desconsiderado pela aproximação citada, e o termo de repulsão entre os núcleos se tornou uma constante que pode ser tomada como sendo nula.

Apesar de termos utilizado de uma aproximação, o problema ainda é difícil de se resolver. Pela equação de Schroedinger independente do tempo, com o hamiltoniano dado por (2.3), vemos que, sem considerar o spin, ainda teremos que resolver uma equação que depende de 3N variáveis.

Existem diferentes métodos de resolver esse problema. Um deles consiste em assumir que a função de onda total do sistema é igual ao produto das funções de onda de cada átomo. A ideia consiste em variar as funções de onda a fim de obter o extremo da energia. Esse é o chamado método de Hartree. O problema com esse método é que ele não leva em consideração o princípio de exclusão de Pauli, isto é, o produto

das funções de onda não leva em consideração a antissimetrização da função de onda total. Isso também implica que efeitos dos spins e a correlação entre os elétrons não é levada em conta.

Levando em consideração a antissimetrização, teremos o método de Hartree Fock. Esse método é melhor que o anterior por conter um termo adicional, o potencial de troca. Ele é o potencial responsável por manter elétrons de mesmo spin separados e elétrons de spins antiparalelos aproximados. Para uma melhor descrição que leve em conta a correlação entre os elétrons, podemos usar uma função de onda total que é uma combinação linear de determinantes de Slater.

Os métodos acima são de alto custo computacional e podem não ser viáveis para se calcular certos tipos de sólidos. Por isso, uma solução viável é utilizar outra variável com a qual é mais fácil de se trabalhar e que preveja os fenômenos físicos de interesse.

## 2.1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade explora essa ideia, colocando a densidade eletrônica como a variável básica do problema. Abaixo, os teoremas que justificam essa escolha serão demonstrados, e mostraremos como o método é implementado por meio do chamado formalismo de Kohn-Sham

### 2.1.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Dois teoremas propostos por P. Hohenberg e W. Kohn embasam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [13]. Antes de enunciá-los, note que o Hamiltoniano do sistema eletrônico pode ser escrito como:

$$H = T + U + V_{ext} \quad (2.4)$$

Em que  $T$  é o termo de energia cinética dos elétrons,  $U$  é o potencial de repulsão coulombiana e  $V_{ext}$  é o potencial externo que pode ser o potencial cristalino atuando sobre os elétrons. Usaremos  $V_{ext} = V$  para simplificação.

**Primeiro teorema de Hohenberg e Kohn:** O potencial externo  $v(\vec{r})$  pode ser escrito como um funcional único da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ :

$$v(\vec{r}) = v[n](\vec{r}) \quad (2.5)$$

Podemos demonstrá-lo da seguinte maneira:

Seja  $\psi$  o estado fundamental do Hamiltoniano  $H$  com o potencial  $v(r)$ , onde  $H$  é dada pela equação (2.4). Agora suponha um outro potencial  $v'(\vec{r})$  que resulta em

um hamiltoniano  $H'$  e em um estado fundamental  $\psi'$ . Considere que ambos potenciais levam à mesma densidade  $n(\vec{r})$ .

Usando o Princípio Variacional, ficamos com:

$$E = \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle < \langle \psi' | T + U + V | \psi' \rangle \quad (2.6)$$

$$E' = \langle \psi' | T + U + V' | \psi' \rangle < \langle \psi | T + U + V' | \psi \rangle \quad (2.7)$$

temos

$$\langle \psi' | T + U + V | \psi' \rangle = \langle \psi' | T + U + V' | \psi' \rangle + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle \quad (2.8)$$

e então

$$\langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle \quad (2.9)$$

Seja  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  o vetor posição do  $i$ -ésimo elétron. Podemos escrever a densidade  $n(\vec{r})$  e o potencial  $V$  como:

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle ; V = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \implies \langle \psi | V | \psi \rangle = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r \quad (2.10)$$

Usando a equação (2.9), temos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.11)$$

Repetindo os procedimentos anteriores para  $\langle \psi' | H' | \psi' \rangle$  ficaremos com:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.12)$$

Somando as equações (2.11) e (2.12) temos:

$$E + E' < E' + E \quad (2.13)$$

Tínhamos assumido a mesma densidade para potenciais diferentes e isso levou à contradição acima. Concluimos, então, que a densidade eletrônica do sistema de elétrons interagentes, submetido a um certo potencial externo  $v(\vec{r})$ , determina esse potencial unicamente.

Temos então que  $v_{ext}(\vec{r})$  determina  $n(\vec{r})$ . Mas a densidade  $n(\vec{r})$  deve conter informações sobre o estado do sistema, assim como a função de onda, então a função de onda também é um funcional único da densidade. Isso implica que o valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade.

**Segundo Teorema de Hohenberg e Kohn:** A energia do estado fundamental  $E_0[n]$  é mínima para a densidade eletrônica exata:

$$E_0[n] = \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle \quad (2.14)$$

Demonstração:

Sabemos pelo teorema anterior que qualquer observável pode ser escrito como funcional único da densidade eletrônica. Então podemos escrever a energia total da forma:

$$E[n] = \langle \psi[n] | T + U + V | \psi[n] \rangle = F[n] + \langle \psi[n] | V | \psi[n] \rangle \quad (2.15)$$

Onde  $F[n] = \langle \psi[n] | T + U | \psi[n] \rangle$  é um funcional universal que não depende do sistema em questão e  $\langle \psi[n] | V | \psi[n] \rangle$  é um funcional específico de cada sistema.

Para o estado fundamental

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \quad (2.16)$$

Sabendo que  $n_0$  determina  $\psi_0$  e  $n$  determina  $\psi$  podemos aplicar o Princípio Variacional assumindo que o mesmo potencial externo determina  $n_0$  e todos  $n$ :

$$E[\psi_0] < E[\psi]$$

$$\langle \psi_0 | T + U + V | \psi_0 \rangle < \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle$$

$$E[n_0] < E[n] \quad (2.17)$$

Portanto podemos encontrar a energia do estado fundamental variando a densidade para minimizar a energia total, desde que se saiba a forma do funcional  $E[n]$ .

### 2.1.1.2 Formulação de Kohn-Sham

Em 1965 W. Kohn e L. J. Sham [14] propuseram resolver o problema de muitos elétrons fazendo uso de um sistema auxiliar, fictício, não interagente que tenha a mesma densidade do sistema real.

Seja o sistema de  $N$  elétrons não interagentes em um potencial  $V_S$ . O Hamiltoniano desse sistema será:

$$H_S = T_S + V_S \quad (2.18)$$

O funcional energia pode ser escrito como

$$E_S[n] = T_S[n] + \langle \psi | V_S | \psi \rangle = T_S[n] + \int V_S(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$E_S[n] = T_S[n] + V_S[n] \quad (2.19)$$

A densidade eletrônica desse sistema é a soma da densidade dos átomos individuais:

$$n_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})| \quad (2.20)$$

Para o sistema real temos:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.21)$$

Vamos agora tentar reescrever o funcional de energia do sistema em termos do funcional de energia do sistema auxiliar. Além disso vamos incluir o termo de energia de Hartree. Esse termo representa uma interação coulombiana clássica entre um elétron e a nuvem eletrônica devido a presença de outros elétrons.

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + E_S[n] - E_S[n] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.22)$$

$$E[n] = T_S[n] + \{T[n] - T_S[n] + V_{ee}[n] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'\} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

$$E[n] = T_S[n] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[n] \quad (2.24)$$

Em que  $E_{XC}[n]$  é o termo entre chaves na equação (2.23) e é chamado funcional de correlação e troca.

Agora usaremos o segundo teorema de Hohenberg Kohn. Através do Princípio Variacional faremos variações na densidade impondo  $\delta E = 0$  com as restrições que o número de partículas do sistema deve se manter constante e deve ser satisfeita a ortogonalidade entre as autofunções.

Definimos um funcional de Lagrange

$$E'[n] = E[n] - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(r) \psi_i^{\sigma}(r) - 1 \right\} \quad (2.25)$$



Em que o termo  $\epsilon_i^\sigma$  é o multiplicador de Lagrange e o termo entre chaves é um vínculo a ser satisfeito. Vemos na equação acima que foi acrescentado um somatório em  $\sigma$  que representa o papel do spin na energia e na densidade eletrônica. Como não se conhece a forma funcional da energia em termos da densidade eletrônica, são introduzidos os orbitais. Isso justifica acima a introdução dos multiplicadores de Lagrange associados a cada um desses orbitais, uma vez que a minimização é feita com a restrição de que eles se mantenham normalizados.

Buscaremos então o extremo do funcional da equação (2.23):

$$\frac{\delta E'}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta E}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} - \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N\sigma} \epsilon_i^\sigma \left\{ \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(r) \psi_i^\sigma(r) - 1 \right\} = 0 \quad (2.26)$$

Resolvendo essa equação, obtemos a equação de Kohn e Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Em que  $v_H$  é o potencial de Hartree,  $v_{ext}$  representa a interação núcleo-elétron ou qualquer outro potencial externo e  $v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}$  é o potencial de correlação e troca. Um dos desafios desse método é conhecer a forma funcional de  $E_{XC}[n]$ .

Existem diferentes tipos de aproximação para o funcional  $E_{XC}[n]$ . Abaixo são listadas algumas.

Local Density Approximation (LDA): assume que a energia de troca e correlação por elétron em um ponto é a mesma do que aquela em um sistema homogênea com a mesma densidade naquele ponto ( $\epsilon_{xc}$ )

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc} d^3r \quad (2.28)$$

Generalized Gradient Approximation (GGA): leva em conta não apenas o valor da densidade em um ponto no cálculo da energia de troca e correlação em um ponto, mas também o gradiente da densidade.

$$E_{XC}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r \quad (2.29)$$

Então a equação de Kohn-Sham com os respectivos potenciais é:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.30)$$

$$v_{ef} = v_{ext} + v_H + v_{XC}, \quad (2.31)$$

$$v_{ext}(\vec{r}) = - \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}, \quad (2.32)$$

$$\nabla^2 v_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}), \quad (2.33)$$

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}(\vec{r}). \quad (2.34)$$

Para além do cálculo do potencial de correlação e troca, temos que calcular o potencial externo que se refere à interação entre os elétrons e os núcleos. Poderíamos fazer isso usando as funções de onda para todos os elétrons constituintes, mas isso pode ser de um alto custo computacional sem um grande retorno. Usamos, então, os chamados pseudopotenciais.

Ao construir um pseudopotencial levamos em conta que as ligações químicas são, em uma boa aproximação, feitas com a partir dos elétrons de valência, nos permitindo ignorar o papel dos elétrons de caroço nos cálculos para as situações em que eles não exercem um grande papel. Também definimos um raio  $r_C$  no qual, para além desse raio, o pseudopotencial é igual ao potencial real e a pseudo função de onda é igual a função de onda real dos elétrons. Para valores menores que  $r_C$ , a pseudo função é construída de forma a não possuir nodos e manter a norma. Fazemos isso ao mesmo tempo que tentamos atingir um pseudopotencial cujas flutuações sejam bem localizadas no espaço real e recíproco.

As equações de Kohn Sham são resolvidas de forma auto-consistente. Primeiro definimos a densidade,

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum_i n_i^\sigma |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2, \quad (2.35)$$

e, partindo dessa escolha, calculamos os potenciais que serão usados. Sabendo os potenciais, resolvemos a equação de Kohn-Sham e, a partir das autofunções, calculamos a densidade e comparamos com a inicial. Esse processo vai se repetindo até atingirmos a convergência determinada.

### 2.1.2 SIESTA

Os resultados desse trabalho foram obtidos através de cálculos DFT usando o programa SIESTA [15]. *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*, ou SIESTA, é um método e programa para resolver problemas usando cálculos de primeiros princípios. Ele se utiliza do método auto-consistente de Kohn-Sham usando aproximações para o funcional de correlação-troca como o LDA, o GGA e o VDW-DF.

Alguns programas se utilizam de ondas planas como funções base para resolver as equações de Kohn-Sham. O uso de ondas planas permite alterações na base mudando um único parâmetro e também permite que as bases sofram uma melhora passo a passo. Além disso, esse método não depende muito do número de átomos utilizados. Porém, a quantidade de ondas planas necessárias aumenta conforme

o volume da célula utilizada, aumentando assim o custo computacional. Portanto esse método pode ser problemático para cálculos de moléculas, por exemplo, pois é necessário criar uma célula grande a fim de evitar que uma molécula interaja com a molécula da célula vizinha.

O SIESTA utiliza uma base numérica de funções centradas nos átomos, que são as pseudofunções de onda. Elas são definidas com alcance limitado, definido por raios de corte, para que a construção do hamiltoniano tenha um custo que escale linearmente com o tamanho do sistema. Além disso, o hamiltoniano tem, no método SIESTA, seus termos construídos de forma a deixá-los de curto alcance, o que também limita o número de elementos de matriz necessários para o cálculo.

Outra característica importante do SIESTA é que ele faz uso de pseudopotenciais. Alguns outros programas utilizam o potencial real incluindo os elétrons de caroço. Para cálculos típicos como a determinação da geometria no equilíbrio, espectro de fônons e determinação da estrutura de bandas, o uso de pseudopotenciais cumpre um bom papel. No entanto, caso queira se determinar propriedades que dependem dos elétrons de caroço, é necessário o uso do potencial real e de outros programas.

## 3 Transição de Peierls

Em certos materiais pode haver uma redistribuição eletrônica produzida por mudança estrutural que diminui a energia do sistema - diz-se então que o material apresenta uma instabilidade. Formam-se, assim, as chamadas ondas de densidade de carga (CDW), que são modulações eletrônicas periódicas que acompanham a transição estrutural [16], [17].

No modelo de Peierls [18], mostra-se que um cristal metálico unidimensional com um elétron por sítio apresenta tal instabilidade. Como resultado, ocorre um deslocamento dos íons de suas posições de equilíbrio, formando dímeros. A distorção periódica muda o parâmetro de rede, que passa a ser o dobro do inicial, e resulta na abertura de um gap de energia na estrutura eletrônica. Em materiais reais, o efeito é, de fato, observado, e pode ser detectado por medidas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) [19] e HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) [20]. Além disso, a transição metal-isolante pode ser observada por meio de medidas da resistividade em função da temperatura [21], uma vez que a instabilidade é associada a uma temperatura de transição. No modelo de Peierls, há ainda a divergência da susceptibilidade elétrica nessa temperatura. Isso afeta a interação entre íons por efeito de blindagem, o que leva à anomalia de Kohn, detectável no espectro de fônons.

As ondas de densidade de cargas já foram obtidas, experimentalmente e teoricamente, em diferentes TMDs. Alguns trabalhos com MoTe<sub>2</sub> [22], 1T - TiSe<sub>2</sub> [23], 1T - TaS<sub>2</sub> [24] e MoS<sub>2</sub> [19], [20] demonstram o aparecimento da CDW em diferentes contextos, gerando características peculiares. Nas próximas seções será utilizado o modelo de elétron quase livre para explicar como uma mudança na periodicidade do potencial da rede pode levar a uma diminuição de energia e à abertura de gap em uma rede unidimensional.

### 3.1 Modelo de elétrons quase livres

Nessa seção será considerado um sistema unidimensional de gás de elétrons livres para mostrar como um potencial periódico pode levar à uma abertura de gap. Seguiremos a abordagem de M. Fowler em "Electrons in one dimension: the Peierls transition" [18].

O Hamiltoniano desse sistema pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (3.1)$$

Em que  $V(x)$  representa um potencial periódico, ou seja,  $V(x + a) = V(x)$  e  $a$  representa o período do sistema, ou seja,  $a$  é o parâmetro de rede.

Nesse modelo, o potencial  $V(x)$  é considerado como sendo fraco o suficiente para que possa ser tratado como uma perturbação e definimos  $H_0 = \frac{p^2}{2m}$  como sendo o hamiltoniano do sistema não perturbado.

O sistema, de comprimento  $L = Na$ , em que  $N$  é o número total de átomos, tem os seguintes autoestados não perturbados, que representam a solução para um elétron livre:

$$\langle x | k^0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (3.2)$$

com os seguintes autovalores de energia:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.3)$$

Para esse sistema, sem considerar o potencial periódico, a energia em função de  $k$  tem um comportamento parabólico. O vetor de onda de Fermi para esse sistema, que é constituído de  $N$  íons e  $2N$  elétrons (2 spins por estado) e pode ser obtido a partir do teorema de Bloch, é:

$$k_f = \frac{\pi}{a} \quad (3.4)$$

Para tratarmos o efeito perturbativo, precisamos calcular os elementos de matriz do potencial no espaço de auto-estados de  $H^0$ :

$$V_{k'-k} = \langle k'^{(0)} | V(x) | k^{(0)} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \quad (3.5)$$

Então  $V_{k'-k}$  representa uma componente da transformada de  $V(x)$ , que é escrita como:

$$V(x) = \sum_n V_{k_n} e^{ik_n x} \quad \text{onde, } k_n = k' - k \quad (3.6)$$

Da condição de periodicidade temos  $e^{ik_n a} = 1$ , portanto:

$$k_n = \frac{2n\pi}{a} = nK, \quad \text{com } K = \frac{2\pi}{a} \quad (3.7)$$

Usando o método da teoria da perturbação não degenerada, teremos problemas em  $k = 0$  e  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  pois o denominador da correção em segunda ordem diverge.

Para resolvermos o problema, usamos a aproximação de elétrons quase livres e diagonalizamos o Hamiltoniano no subespaço expandido pelos estados  $|k^{(0)}\rangle$  e

$|k - K^0\rangle$ :

$$\begin{bmatrix} E_k^0 & V_{-K}^* \\ V_{-K} & E_{k-K}^0 \end{bmatrix}$$

onde os elementos da matriz acima são:

$$\begin{aligned} E_k^0 &= \langle k^{(0)} | H | k^{(0)} \rangle \\ V_{-K} &= \langle k - K^{(0)} | H | k^{(0)} \rangle \\ V_{-K}^* &= \langle k^{(0)} | H | k - K^{(0)} \rangle \\ E_{k-K}^0 &= \langle k - K^{(0)} | H | k - K^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Obtemos os seguintes auto valores ao diagonalizar o hamiltoniano:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_k^0 + E_{k-K}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k-K}^0}{2}\right)^2 - |V_{-K}^2|} \quad (3.8)$$

Recuperamos os auto valores não degenerados  $E_k^0$  e  $E_{k-K}^0$  quando  $|E_k^0 - E_{k-K}^0| \gg |V_{-K}|$ . Mas quando o valor de  $k$  se aproxima de  $\frac{\pi}{a}$ ,  $|E_k^0 - E_{k-K}^0|$  é da ordem de  $|V_{-K}|$  e a perturbação se torna relevante.

A perturbação causa uma diminuição nos auto valores de energia em estados com  $|k| \lesssim \frac{\pi}{a}$  e em  $k = \frac{\pi}{a}$  as energias são  $E_{\pm} = E_{\frac{\pi}{a}} \pm |V_{-K}|$ . Então vemos que a periodicidade é responsável por abrir um gap de energia de valor  $2|V_{-K}|$ .

Para o sistema descrito com  $2N$  elétrons, todos os estados até  $k = \frac{\pi}{a}$  são ocupados e o material é um isolante.

## 3.2 Instabilidade de Peierls

Considerando agora que o sistema é constituído por átomos com um único elétron de valência, as bandas agora são semi preenchidas e o material é um condutor. É nesse tipo de sistema que ocorre a instabilidade de Peierls. Os átomos na rede se movem formando pares igualmente espaçados e, como consequência, há uma abertura de gap causando a transição metal - isolante. Esse processo de formação dos pares, e consequentemente o aumento do parâmetro de rede, é chamado de dimerização.

Para entender esse fenômeno poderíamos usar o método da seção anterior. O ponto principal é que se os átomos movem-se juntos formando pares, o cristal terá um período igual a  $2a$  ao invés de  $a$ . Isso implica que o potencial tem componente não nula em  $K = \frac{\pi}{a}$  assim como os elementos de matriz entre os estados  $k = \pm \frac{\pi}{2a}$  também serão nulos. Portanto ao invés do gap se abrir em  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , ele se abre em  $k = \pm \frac{\pi}{2a}$ .

Assim, há um ganho de energia com essa redistribuição de elétrons devido à mudança da zona de Brillouin do cristal. Paralelamente, a distorção envolve necessariamente energia elástica. Pode-se mostrar [18] que o ganho de energia é predominante sobre o custo elástico, levando à conclusão que uma rede linear igualmente espaçada com um elétron por sítio é instável.

A demonstração matemática desse fenômeno foi feita por Kennedy e Lieb [25] a partir da diagonalização do hamiltoniano:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} K (u_{i+1} - u_i)^2 + \sum_{i,s} [t_0 - \alpha(u_{i+1} - u_i)] (c_{i+1,s}^\dagger c_{i,s} + c_{i,s}^\dagger c_{i+1,s}) \quad (3.9)$$

em que  $u_i$  representa o deslocamento do  $i$ -ésimo núcleo em relação à sua posição não distorcida,  $c_{i,s}^\dagger$  e  $c_{i,s}$  são os operadores de criação e aniquilação para elétrons de spin  $s$  e do sítio  $i$ . Os primeiros dois termos do hamiltoniano representam a energia cinética dos núcleos e a energia gasta durante a distorção, respectivamente. O último termo está relacionado ao acoplamento dos estados eletrônicos.

Considerando a distorção que dobra o parâmetro de rede,

$$u_{i+1} - u_i = (-1)^{i+1} \times 2u_0 + \delta a, \quad (3.10)$$

e diagonalizando o hamiltoniano da equação (3.9), obtemos expressões para as dispersões eletrônicas e, fazendo a integração no espaço  $k$ , vemos que a energia total é mínima para o deslocamento acima.

Temos abaixo as dispersões eletrônicas para o deslocamento dado por (3.10):

$$E(k) = -[(2t \cos(ka))^2 + (4\alpha u_0 \sin(ka))^2]^{1/2} \quad \text{para } 0 < k < \frac{\pi}{2a} \quad (3.11)$$

e

$$E(k) = +[(2t \cos(ka))^2 + (4\alpha u_0 \sin(ka))^2]^{1/2} \quad \text{para } \frac{\pi}{2a} < k < \frac{\pi}{a} \quad (3.12)$$

Através das expressões acima obtemos a formação de um gap em  $k = \frac{\pi}{2a}$  devido à dimerização. E, sabendo que da dimerização decorre o mínimo de energia para dado  $u_0$ , vemos que isso caracteriza a distorção de Peierls.

### 3.3 Instabilidade Spin-Peierls

Um outro tipo de transição que envolve dimerização da estrutura é análogo magnético da transição de Peierls, e por isso denominada transição spin-Peierls. Ela

é modelada em uma rede de spins de Heisenberg com ordem antiferromagnética (AF) e acoplamento  $J$  entre sítios dependente da separação deles [26]. A transição consiste em uma dimerização periódica ao longo da rede de spins. Entre os elementos do dímeros, o acoplamento é aumentado, passando a ser  $J + \delta J$ , enquanto que entre elementos mais próximos de dímeros adjacentes ele é reduzido por  $\delta J$ . Ainda, os dímeros formam um estado singleto, e a estrutura final não é, portanto, magnética. Uma excitação para outro estado requer energia, o que representa a existência de um gap magnético no sistema. Interessante observar que o efeito, diferentemente do Peierls convencional, ocorre entre dois estados semicondutores. A figura abaixo ilustra esquematicamente o efeito.

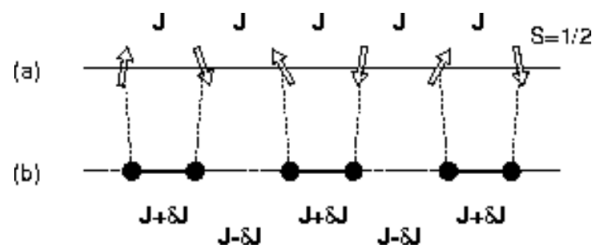


Figura 1 – (a) Cadeia de spins em uma configuração AF com  $S = 1/2$ . (b) Rede dimerizada após o efeito da transição spin-Peierls. [27]

Matematicamente, o efeito pode ser descrito a partir do hamiltoniano abaixo [26], que inclui um termo relacionado às vibrações da rede e, que, trata, portanto, de uma rede de spins acoplada um sistema de fônons.

$$H = \sum_j J(j, j + 1)(\vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1}) + \sum_{q, \alpha} \omega_0(\vec{q}, \alpha) b_{q\alpha}^\dagger b_{q\alpha} \quad (3.13)$$

em que  $b_{q\alpha}^\dagger$  e  $b_{q\alpha}$  são os operadores de criação e aniquilação dos fônons com vetor de onda  $\vec{q}$ , ramo  $\alpha$  e energia  $\omega_0$  (usando  $\hbar = 1$ ). A soma é feita apenas sobre os primeiros vizinhos e  $J(j, j + 1)$  representa a energia de troca.

Experimentalmente, o efeito foi detectado pela primeira vez na década de 70 por J. W. Bray et al [28] em um material composto do tipo aceitador-doador chamado tetrathiafulvalinium bis-cis-(1,2-perfluoromethylene-1,2- dithiolato)-copper,  $\text{TTFCuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ . Nele, TTF refere-se a tetrathiafulvalinium, e é um cátion que possui um elétron desemparelhado, enquanto o  $\text{CuS}_4(\text{CF}_3)_4$  é um ânion diamagnético. A figura abaixo ilustra o arranjo cristalino.



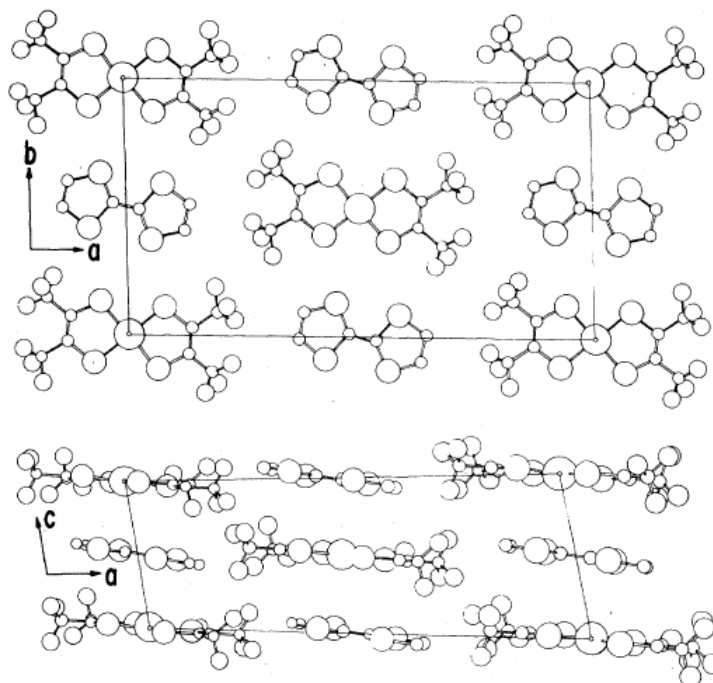


Figura 2 – Estrutura do  $\text{TTFCuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$  mostrando dois planos,  $a$ - $b$  e  $a$ - $c$ . [28]

Importante notar o empilhamento ao longo do eixo  $c$ , que é formado pela alternância dos ânions e cátions, separados por 3.9 Å. Isso leva a uma configuração AF entre os elétrons desemparelhados do cátion por meio de uma interação de superexchange. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostraram um decréscimo acentuado dessa quantidade em aproximadamente 12 K - esse comportamento foi descrito por um modelo de instabilidade de uma rede 1D AF com respeito a uma dimerização de spin, levando, como explicado acima, a dois acoplamentos  $J_s$  que se alternavam na rede:  $J_{1,2} = J(1 \pm \delta)$ .

Pouco depois, em 1979, S. Huizinga et al mostraram efeito semelhante em outro composto, o N-methyl-N-ethyl-morpholinium-ditetra-cyanoquinodimethanide ( $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ ) [29].

## 4 MoS<sub>2</sub> semi-hidrogenado

### 4.1 Introdução

O MoS<sub>2</sub> pertence à classe dos dicalcogenetos de metais de transição. Ele é composto por átomos de molibdênio e enxofre ligados em uma rede hexagonal. A interação entre os átomos no plano é de natureza covalente e as camadas estão ligadas entre si via interação de van der Waals.

Os TMDs podem se apresentar nas fases 2H e 1T, diferindo entre si pelo primeiro ter uma simetria hexagonal que se repete a cada duas camadas e o último ter uma simetria tetragonal que se repete a cada camada. A fase adotada pelos TMDs depende da quantidade de elétrons no orbital d dos metais de transição e do tamanho dos átomos [30]. Metais do grupo IVB têm estrutura octaédrica, assim como a maioria dos metais do grupo VB. No grupo VIB, grupo do molibdênio, os metais, em sua maioria, tendem a gerar estrutura trigonal-prismática. Os outros grupos podem ter estruturas octaédricas ou distorcidas. A estrutura cristalina da fase 2H do MoS<sub>2</sub>, a mais estável e mais estudada, é composta pelos seguintes vetores de rede que foram usados nesse trabalho para os cálculos do MoS<sub>2</sub> bulk:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a \hat{i} + \frac{1}{2}a \hat{j}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a \hat{i} - \frac{1}{2}a \hat{j}$$

$$\vec{a}_3 = c \hat{k}$$

onde  $a = 3,297$  Ang e  $c = 12.690$  Ang são parâmetros de rede para a fase 2H do material. A seguinte célula primitiva foi usada:

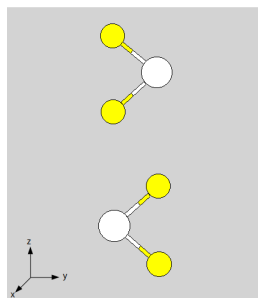


Figura 3 – Célula primitiva do MoS<sub>2</sub> bulk

A figura abaixo mostra uma visão estendida da estrutura de duas camadas do  $\text{MoS}_2$  na fase 2H. O bulk é formado pela repetição periódica dessa estrutura na direção vertical.

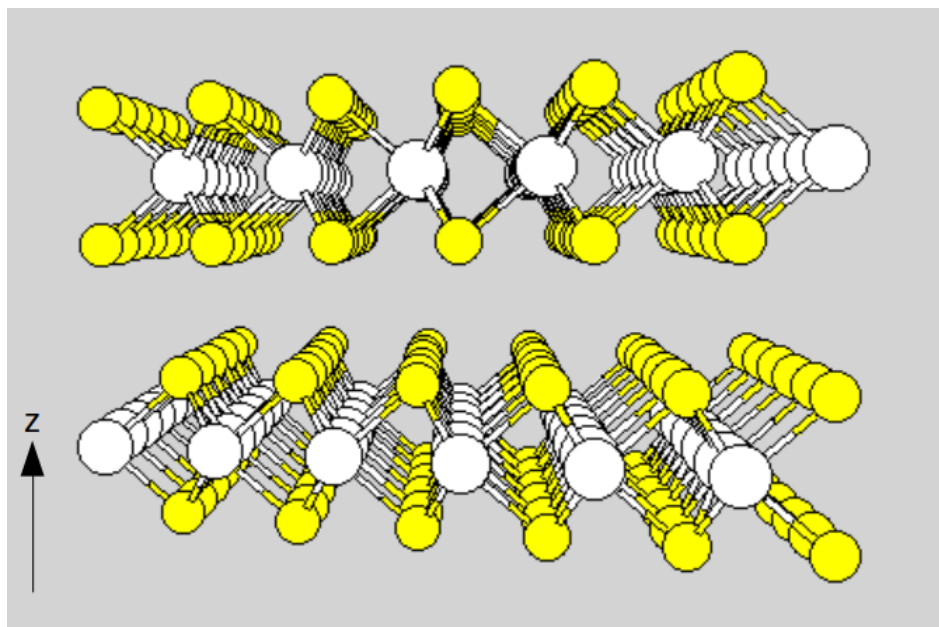


Figura 4 – Visão estendida da estrutura de duas camadas do  $\text{MoS}_2$ .

Para calcular a estrutura de bandas, foi usado a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com o funcional de Perdew, Burke e Enzerhhof (PBE) [31]. A tolerância para a convergência das forças foi de  $1 \times 10^{-4}$  Ry/Bohr com um MeshCutoff de 450 Ry e um Kgrid cutoff de 50 Ang. A seguinte estrutura de bandas foi obtida, com um gap de aproximadamente 0,920 eV:

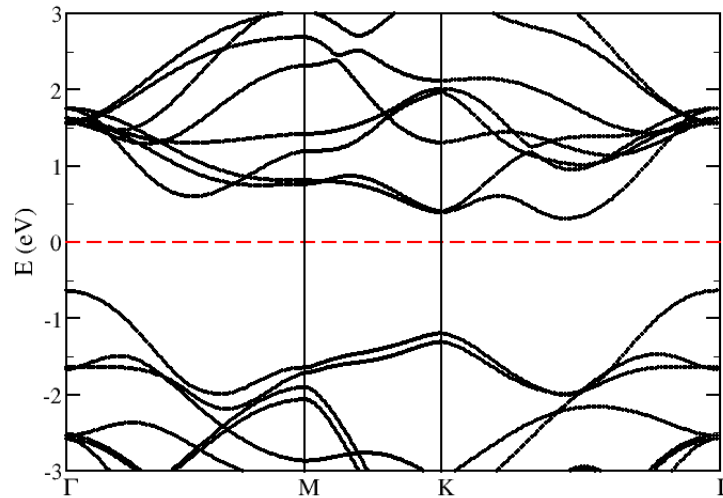


Figura 5 – Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> bulk

Comparando com os dados experimentais, temos um gap de 1,29 eV [32]. Essa discrepância é esperada para quando se utiliza o método descrito no Capítulo 2 pois o DFT, nesse caso, subestima o valor do gap.

Partindo para a monocamada, os seguintes vetores de rede foram usados:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a \hat{i} - \frac{1}{2}a \hat{j}$$

$$\vec{a}_2 = a \hat{j}$$

$$\vec{a}_3 = 10 a \hat{k}$$

O valor de  $a = 3,21$  Ang foi obtido na relaxação estrutural. O vetor  $\vec{a}_3$  é escolhido de forma que a distância entre camadas é grande o suficiente para que elas não interajam entre si e tenhamos de fato um sistema bidimensional. A célula unitária usada foi:

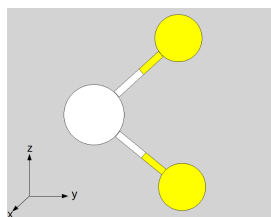


Figura 6 – Célula unitária da monocamada do MoS<sub>2</sub>

Usando os mesmos métodos do MoS<sub>2</sub> bulk, obtemos a estrutura de bandas abaixo com um gap de 1,638 eV, menor que o valor obtido experimentalmente, (1,8 - 1,9) eV [3].

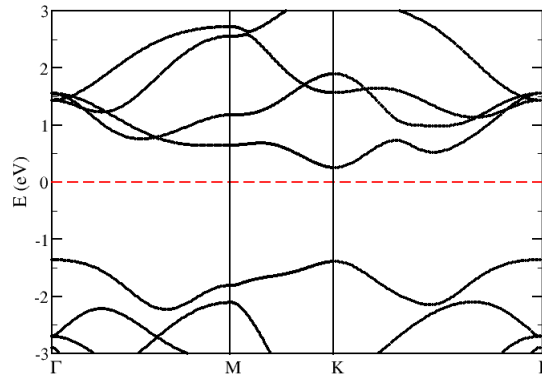


Figura 7 – Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> monocamada.

Vemos que houve um aumento do valor do gap e transição de semicondutor de gap indireto para semicondutor de gap direto no ponto K. Para entender o motivo, temos que saber quais são as contribuições dos orbitais dos átomos de S e Mo para o topo e fundo das bandas de valência e condução respectivamente.

No ponto K, os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do metal se hibridizam com os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  dos calcogenetos contribuindo para a formação dos estados do topo da banda de valência. Já a banda de condução, para o ponto K, recebe como maior contribuição o orbital  $d_{z^2}$  do metal.

Estados do ponto  $\Gamma$  são formados por uma combinação de orbitais  $p_z$  e  $d_{z^2}$  dos calcogenetos e do metal, respectivamente. Ao diminuir o número de camadas do MoS<sub>2</sub>, a distância entre elas aumenta, diminuindo a interação entre si. Disso decorre a diminuição na energia dos estados antiligantes em  $\Gamma$ . Como a banda de valência em K tem como maior contribuição orbitais no plano xy, a redução no número de camadas, e, conseqüentemente mudança nas distâncias entre elas no eixo z, não a afeta tanto. Então a diminuição da energia em  $\Gamma$  é responsável pelo aumento do gap e, aliado a isso, a não alteração significativa das energias em K são responsáveis pela mudança de natureza do gap, que passa de indireto para direto [33], [34], [35].

#### 4.1.1 Transição de Peierls em TMDs

Distorções devido a fatores externos como variação de temperatura, dopagem e o material que é usado como substrato foram observadas em alguns TMDs causando

a formação de CDW [19], [20]. Li Wang e colaboradores relataram uma distorção do tipo Peierls com o triplo do parâmetro de rede no  $\text{MoTe}_2$ , formando uma modulação na densidade de cargas [22].

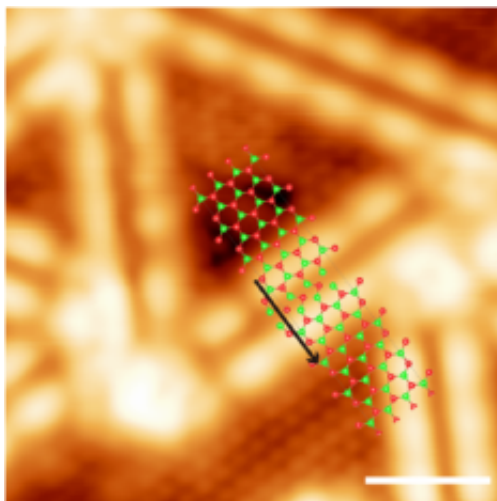


Figura 8 – Imagem obtida via STM da monocamada do  $\text{MoTe}_2$  mostrando os domínios triangulares com uma imagem de um modelo com esferas por cima representando os átomos nesse sistema. Esferas vermelhas representam átomos de molibdênio e esferas verde representam átomos de enxofre [22].

Li Wang et al. cresceram epitaxialmente o  $\text{MoTe}_2$  sobre uma bicamada de grafeno. Devido à técnica utilizada no crescimento, domínios com bordas duplas triangulares foram formados graças aos deslocamentos dos centros de nucleação. Esse domínio triangular confina os elétrons em bordas unidimensionais e imagens obtidas via STM (*Scanning tunneling microscope*) mostram essas bordas duplas com pontos espaçados por  $\sim 3a$ , em que  $a = 3,52 \text{ \AA}$  é o parâmetro de rede do  $\text{MoTe}_2$  (Fig. 8).

O fato de ter havido deslocamentos dos átomos formando células espaçadas por  $3a$  causam a transição do tipo Peierls, conforme mostrado na Figura 9. Um modelo teórico foi construído a fim de entender como aconteciam esses deslocamentos e é mostrado na Figura 10.

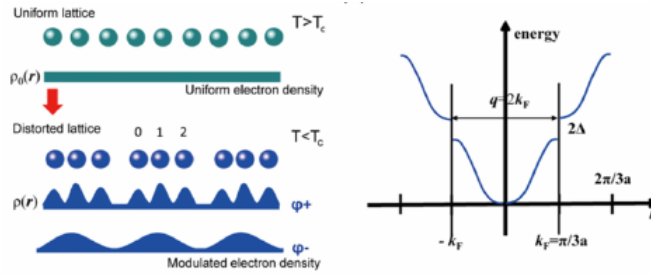


Figura 9 – À esquerda temos um modelo ilustrando a formação de ondas de densidade de cargas (CDW) a partir da distorção de Peierls e à direita temos o efeito dessa distorção na estrutura de bandas, mostrando uma abertura de gap em  $k = \pi/3a$  [22].

Vemos pela Figura 10 que houve deslocamento de átomos de Te formando trios em duas linhas, com dois Mo no centro. A Figura 9 mostra o efeito desse deslocamento na estrutura eletrônica do material causando uma redução no valor da borda de Brillouin,  $k_F = \pm \frac{\pi}{3a}$ , implicando em uma abertura de gap e indicando a transição metal-isolante.

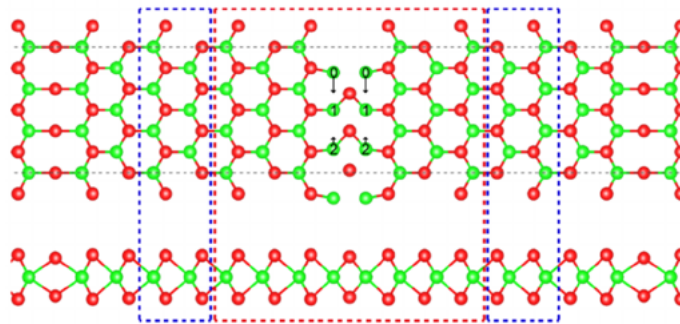


Figura 10 – Modelo teórico ilustrando a região próxima às bordas duplas. Esferas vermelhas representam átomos de Mo e esferas verdes representam átomos de S. O átomo número com 1 é mantido fixo, enquanto átomos numerados com 0 e 2 se movem conforme as setas. [22]

Mohammed K. Bin Subhan e colaboradores identificaram a formação de CDW no  $\text{MoS}_2$  altamente dopado com potássio [19]. A CDW foi demonstrada tendo duas modulações distintas,  $2 \times 2$  e  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ , que foram atribuídas ao acoplamento elétron-fônon e aninhamento da superfície de Fermi (FSN) respectivamente. Através de observação via STM e de sua transformada de Fourier (FFT), Figura 11, pode-se identificar as duas modulações de carga presentes no material.

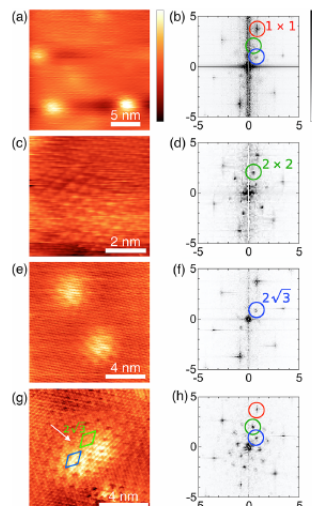


Figura 11 – (a,c,e) Estrutura do  $\text{K}_{0.4}\text{MoS}_2$  obtida através de STM. (b,d,f) Imagens obtidas via a transformação de Fourier 2D das respectivas imagens citadas. Pontos de Bragg mostram as periodicidades  $1 \times 1$ ,  $2 \times 2$  e  $2\sqrt{3}$ . (g) Imagem de STM mostrando um par defeitos no  $\text{K}_{0.4}\text{MoS}_2$  e sua respectiva transformada de Fourier (h) mostrando as periodicidades  $1 \times 1$ ,  $2 \times 2$  e  $2\sqrt{3}$  [19].

Também observaram uma transição metal-semicondutor ao medirem a resistência em função da temperatura. A transição ocorre em 85 K, conforme observado na Figura 12.

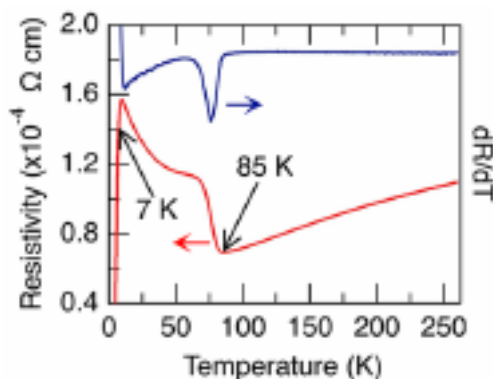


Figura 12 – [19] Curva em vermelho mostra a resistividade em função da temperatura e curva em azul mostra  $dR/dT$  no eixo da direita. Podemos ver que em 85K ocorre uma transição metal-isolante [19].

#### 4.1.2 Transições de fase estrutural no $\text{MoS}_2$

Conforme dito na Introdução deste capítulo, os TMDS podem se apresentar em diferentes fases estruturais dependendo de sua estrutura eletrônica e tamanho dos átomos. O  $\text{MoS}_2$  monocamada pode se apresentar em diferentes fases a depender do modo como ela for obtida. A esfoliação química usando intercalação de Li gera  $\text{MoS}_2$



na fase 1T, que é metálica [36]. Outros métodos, como a esfoliação mecânica, geram a fase 2H, que é semicondutora [3].

Como a fase também depende da contagem de elétrons nos orbitais  $d$  do metal, é possível causar uma transição de fase deslizando planos atômicos do S através da mudança nessa contagem [20]. Uma das maneiras de se ter essa transição é através do uso de funcionalização do material através da hidrogenação.

Sang Wook Han e colaboradores, através das medidas experimentais e teóricas envolvendo hidrogenação do  $\text{MoS}_2$ , relataram uma transição de fase com o material passando da fase 2H para uma intermediária entre 2H e 1T [20]. Através de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) foi observada a formação de linhas de átomos na superfície do material.

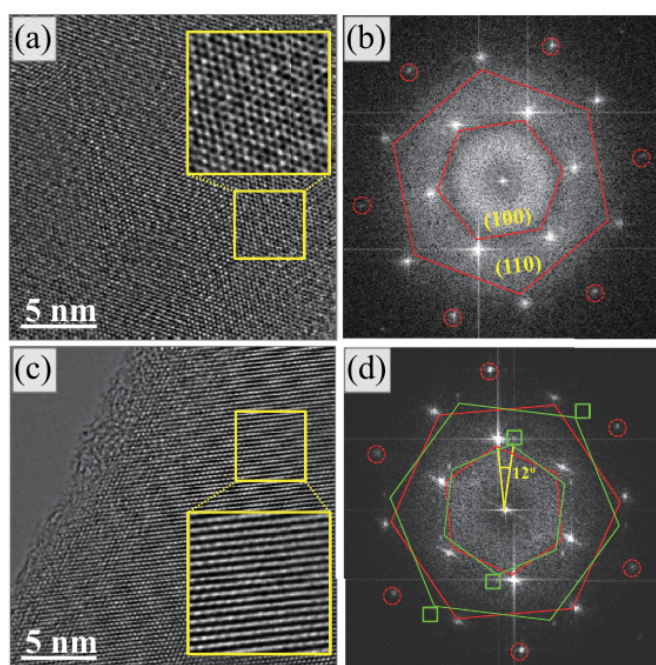


Figura 13 – (a) Imagem obtida por HRTEM do  $\text{MoS}_2$ . (b) Transformada de Fourier (FFT). O hexágono interno representa o plano (100) e o externo representa o plano (110). (c) Imagem obtida por HRTEM do  $\text{MoS}_2$  hidrogenado. (d) Imagem de FFT mostra cada plano que consistem em dois hexágonos, que são rotacionados entre si por um ângulo de  $12^\circ$  [20].

A figura 13(a) mostra uma imagem de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução do  $\text{MoS}_2$  e a figura 13(c) mostra a imagem do  $\text{MoS}_2$  hidrogenado onde pode-se observar a presença de linhas de átomos decorrentes de uma distorção a partir da hidrogenação. A figura 13(d) mostra dois grupos de hexágonos rodados entre si por  $12^\circ$ . A causa disso foi atribuída ao arranjo superficial sobre as subcamadas que mantém o padrão hexagonal [20].

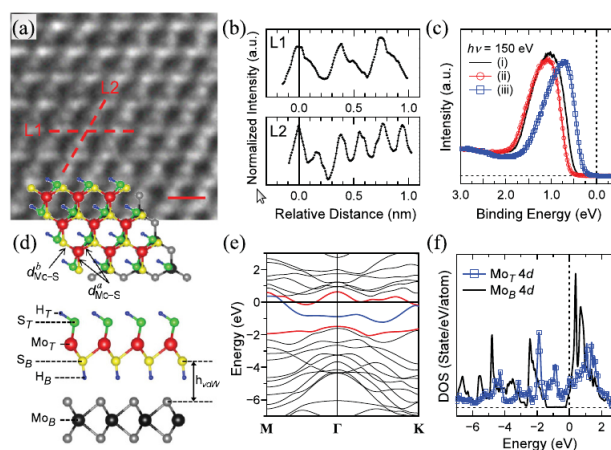


Figura 14 – (a) Uma imagem HRTEM ampliada mostrando uma anisotropia entre as direções L1 e L2. (b) Perfis de sinais de TEM ao das direções L1 e L2 mostradas em (a). (c) Comparação da banda de valência em diferentes estágios de deformação. (d) Modelo teórico do sistema estudado sobreposto à figura (a). (e) estrutura de bandas e (f) densidade de estado correspondentes à estrutura vista em (a). [20]

A figura 14(d) representa a configuração atômica teórica do  $\text{MoS}_2$  hidrogenado. Vemos que as direções das ligações H-S são diferentes para os átomos na superfície, que receberam o índice 'T', e os átomos próximos à camada abaixo, não hidrogenada, que recebem o índice 'B'. A ligação  $\text{H}_B\text{-S}_B$  é orientada em direção à camada anterior devido a interação de van der Waals. Assim, somente o plano do  $\text{S}_T$  desliza em direção a ligação  $\text{H}_T\text{-S}_T$  formando o conjunto de linhas observado na figura 13. Na figura 14 (e) as bandas em vermelho têm origem nos orbitais 4d do Mo e 3p do S, enquanto a banda em azul é devido à contribuição da hidrogenação. Então a hidrogenação induz, através da ligação H-S, uma distorção na rede e a metalização da superfície do material. A figura 14 (f) mostra a densidade de estados do sistema. Vemos que os estados 4d do  $\text{Mo}_T$  tem um pequeno gap, enquanto os estados 4d do  $\text{Mo}_B$  tem um gap de aproximadamente 1.2 eV. Isso demonstra a tendência a um caráter metálico da superfície [20].

Houlong L. Zhuang e colaboradores realizaram um estudo teórico usando DFT que indicou uma transição estrutural do  $\text{MoS}_2$  monocamada dopado. Além das fases 2H e 1T, o  $\text{MoS}_2$  monocamada também pode se apresentar em outras fases, como a 1T' (Fig. 15), mas a fase 2H é a mais estável dentre elas ([37], [38]) e a fase 1T' é a segunda mais estável, mas só é obtida partindo da 1T. Nesse artigo foi observado que a dopagem tipo n e tipo p facilitam a transição de fases entre 2H e 1T, assim como diminui a diferença de energia entre as duas estruturas. Também observaram que a diferença na estabilidade das fases 1T e 1T' pode ser controlada via dopagem. A dopagem tipo n estabiliza a fase 1T e a dopagem tipo p estabiliza a fase 1T'.

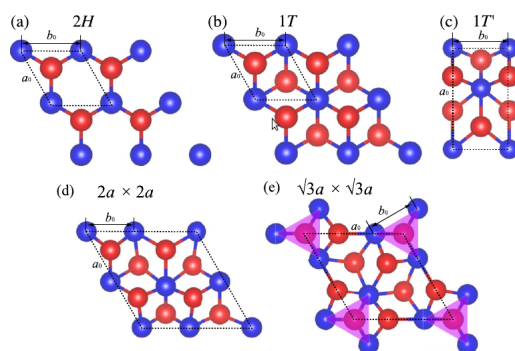


Figura 15 – Estruturas das fases (a) 2H, (b) 1T, (c) 1T', (d)  $2a \times 2a$ , e (e)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  do  $\text{MoS}_2$  monocamada. As células unitárias estão contornadas por linhas pontilhadas. Os átomos de molibdênio estão em azul e os de enxofre estão em vermelho [39].

Através da figura 16 podemos ver que a dopagem favorece a transição de fase estrutural diminuindo a barreira energética da transformação. Vemos que a dopagem tipo p é a mais efetiva em diminuir essa barreira de energia para a transição entre as fases 2H e 1T.

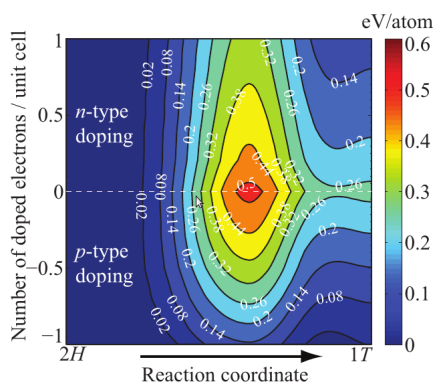


Figura 16 – *Energy landscape* ao longo de um caminho entre as estruturas 2H e 1T como função da coordenada de reação e da dopagem [39].

Também fizeram cálculos para o espectro de fônons com intenção de verificar a estabilidade da rede do  $\text{MoS}_2$  em diferentes configurações. A figura 17 (a) mostra o espectro de fônons do 2H -  $\text{MoS}_2$  e, como não apresenta frequências negativas, é uma estrutura dinamicamente estável. As figuras 17 (b) e (c) mostram os espectros da estrutura 1T intrínseca, em azul, e as dopagens tipo n e p, respectivamente, em linhas vermelhas pontilhadas. Vemos que todos apresentam frequências negativas indicando instabilidade, porém os espectros da figura 17 (c) mostram que a dopagem tipo p reduz essa instabilidade e também age contra a transição para a fase 1T' ao diminuir a suavização de fônons [39].

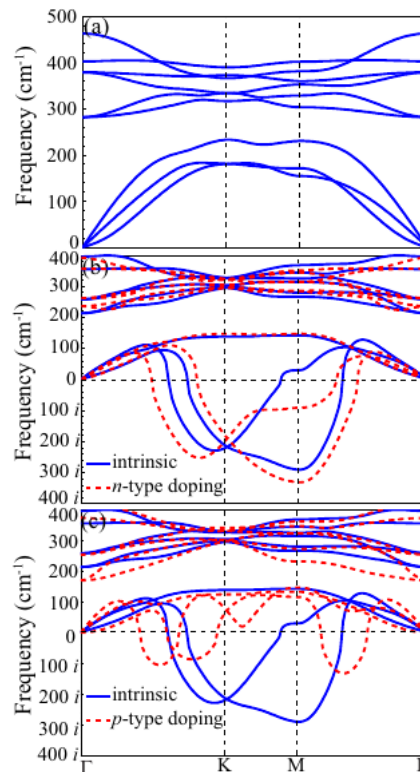


Figura 17 – (a) Espectro de fônons do  $\text{MoS}_2$  na fase 2H. (b,c) Espectro de fônons do  $\text{MoS}_2$  na fase 1T intrínseco, em azul e, em linhas vermelhas pontilhadas,  $\text{MoS}_2$  com dopagem do tipo n (b) e p (c). [39]

Em seguida estudaram a estrutura eletrônica do 1T  $\text{MoS}_2$  para verificar se a instabilidade estrutural tem uma origem eletrônica. A CDW é observada em outras fases estruturais do  $\text{MoS}_2$  como as estruturas apresentadas nas figuras 15 (c), (d) e (e). Ao calcular a susceptibilidade eletrônica, foi concluído que a formação da CDW devido à transição de fase 1T - 1T' não tem origem na FSN (Fermi Surface Nesting) e que o acoplamento elétron fônon em um papel importante nessa transição.

A figura 18 mostra as estruturas de bandas das estruturas descritas nos parágrafos acima com e sem o efeito do acoplamento spin-órbita (SOC). Vemos que as transições estruturais que dão origem as estruturas  $2 \times 2$  e  $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$  levam a formação de materiais semicondutores. A estrutura eletrônica de 1T' tem como característica a formação de um cone de Dirac entre os pontos B e  $\Gamma$ , mas quando leva-se em consideração o efeito do SOC, há uma divisão desse cone, abrindo um gap de aproximadamente 50 meV.

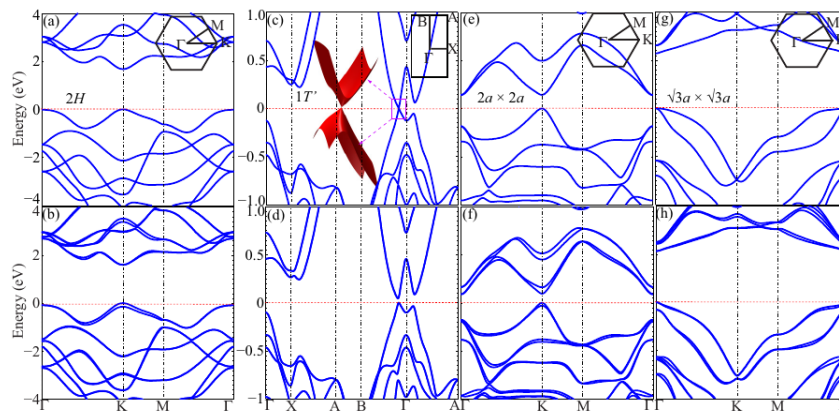


Figura 18 – Estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub> nas fases (a) 2H, (c) 1T', (e)  $2a \times 2a$  e (g)  $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ . Nos gráficos abaixo (b,d,f,h), temos as estruturas com o efeito do acoplamento spin órbita levado em consideração [39].

## 4.2 Resultados

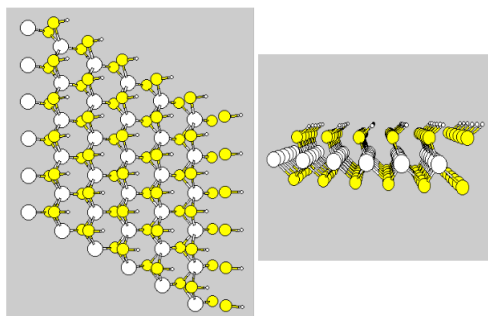
Apresentaremos os resultados de nossos cálculos para a descrição do MoS<sub>2</sub> semi-hidrogenado. Começaremos pelos cálculos feitos em células 1x1 nas fases 2H e 1T, e, em seguida, mostraremos a emergência de uma fenomenologia tipo-Peierls em células estendidas. Além disso, descreveremos também estruturas com ordenamentos magnéticos que são metaestáveis.

Todos cálculos aqui apresentados foram feitos com o formalismo DFT dentro da aproximação GGA com parametrização Perdew, Burke e Enzerhof (PBE) [31]. Foi usado um meshcutoff de 450 Ry para definição do grid de integração no espaço direto, e as geometrias foram consideradas relaxadas quando a máxima componente de força em qualquer átomo foi inferior a  $1 \times 10^{-4}$  Ry/Bohr. Usamos um grid de pontos K's para representar a zona de Brillouin definido a partir de um kgridcutoff de 50 Ang.

Todas as energias das redes apresentadas nesse trabalho foram escritas tomando como referência a energia total da estrutura mais estável que encontramos e será discutida posteriormente. Além disso, as energias são apresentadas como sendo energia por unidade de MoS<sub>2</sub> semi-hidrogenado.

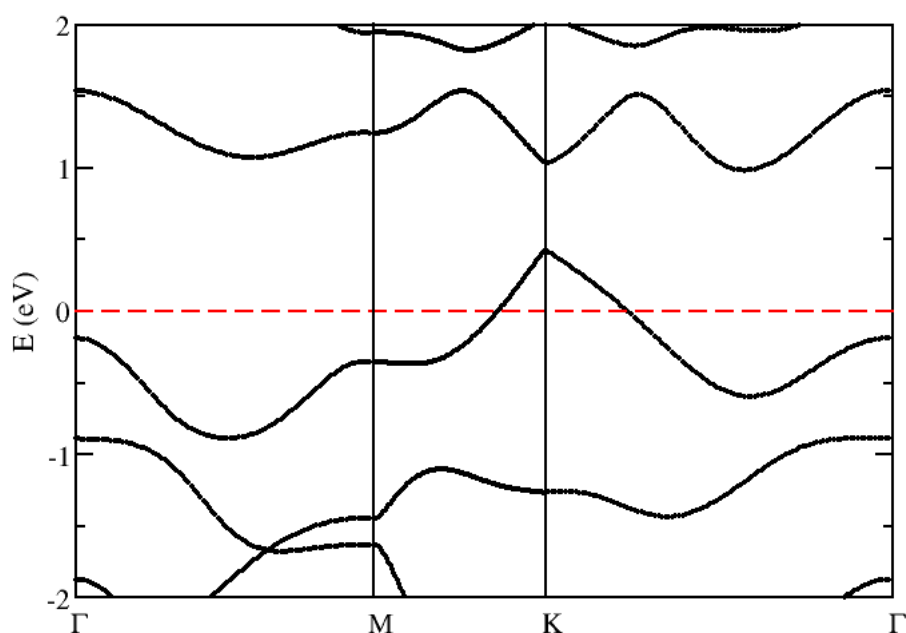
### 4.2.1 Cálculos usando célula 1x1

Inicialmente, construímos uma célula 1x1 de MoS<sub>2</sub> monocamada na fase 2H parcialmente hidrogenado. Os átomos de hidrogênios foram posicionados verticalmente acima dos átomos de enxofre da superfície superior. Após a relaxação, foi obtida a geometria mostrada nas vistas superior (esquerda) e lateral (direita) na Fig. 19 (estendida para fins de visualização).

Figura 19 – Estrutura do  $\text{MoS}_2$  semi hidrogenado

Percebe-se que os átomos de hidrogênio convergiram para uma configuração inclinada em relação à linha S-H inicial, e que os átomos de enxofre hidrogenados sofreram deslocamentos laterais. Esses deslocamentos já haviam sido descritos em trabalhos anteriores [20] - eles tendem a levar o sistema a uma situação intermediária entre as fases 2H e 1T, lembrando que na 1T os átomos de enxofre da camada superior estariam exatamente no centro dos hexágonos formados pelos átomos de Mo e de S da camada inferior. No nosso caso, observamos que esse deslocamento foi de 0.341 Ang.

A energia total dessa estrutura é igual a 0,340 eV e a estrutura de bandas indicou que o material é um condutor, conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 – Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> semi-hidrogenado

Fizemos também uma projeção dos estados eletrônicos, que indicou que as contribuições mais relevantes para os estados próximos ao nível de Fermi vinham dos átomos de molibdênio. Os átomos de enxofre hidrogenados contribuíam ligeiramente mais que os não hidrogenados nessa faixa de energia.

Para testar possíveis novas configurações, refizemos o cálculo na célula 1x1 desta vez partindo da fase 1T, conforme mostrado na Fig. 21 (a). O resultado da relaxação é mostrado ao lado, na Fig. 21 (b). Houve um deslocamento dos átomos de S hidrogenados de aproximadamente  $|r| = 0,810$  Ang, que tenderam agora à fase 1H, porém em uma estrutura diversa daquela obtida no primeiro cálculo.



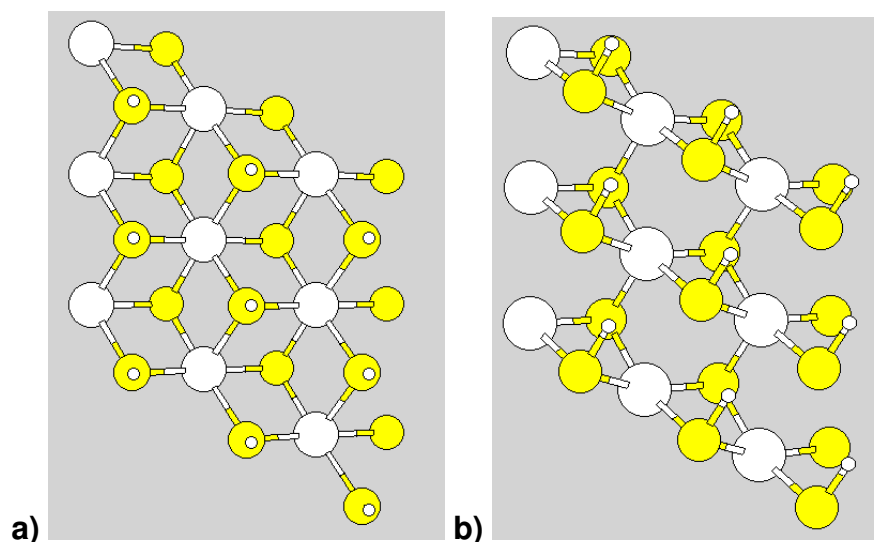


Figura 21 – (a) Estrutura inicial na fase 1T. (b) Estrutura relaxada mostrando deslocamento dos enxofres hidrogenados.

A energia total aumentou em relação àquele cálculo, sendo agora 0.430 eV, e o sistema tem propriedades metálicas, como mostrado na estrutura de bandas apresentada na Fig. 22

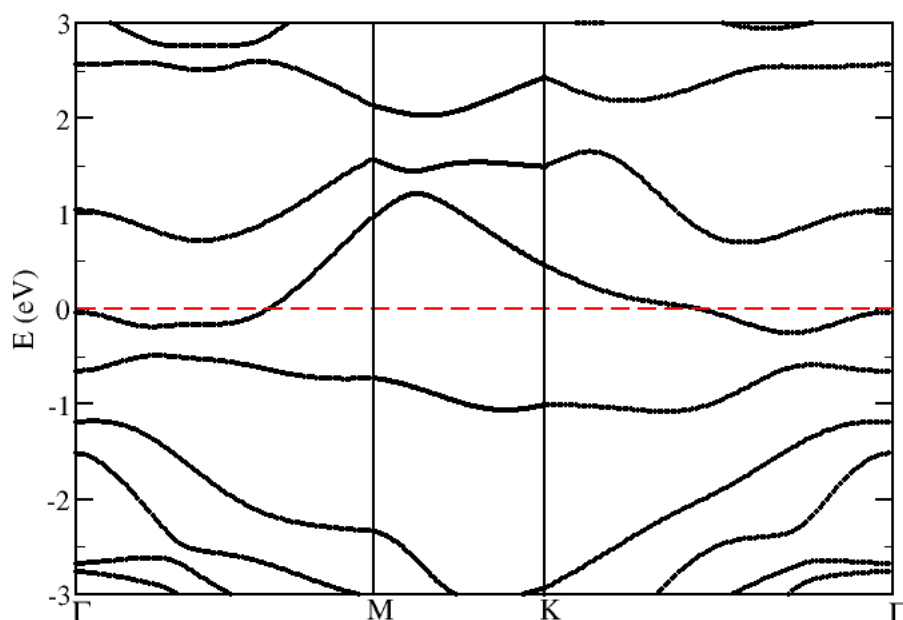


Figura 22 – Estrutura eletrônica do  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado na fase 1T indicando um caráter metálico.



### 4.2.2 Transição do tipo Peierls 2D

Passamos agora a descrever uma deformação que detectamos na estrutura do  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado e que diminui consideravelmente a energia total, ao mesmo tempo em que abre um gap no espectro eletrônico. Ela foi obtida a partir da fase 1T em cálculos feitos em uma célula  $2 \times 2$ . A estrutura inicial foi idêntica àquela mostrada na figura 21(a); após a relaxação, observamos uma dupla dimerização de linhas que unem átomos de Mo, como mostrado na figura abaixo.

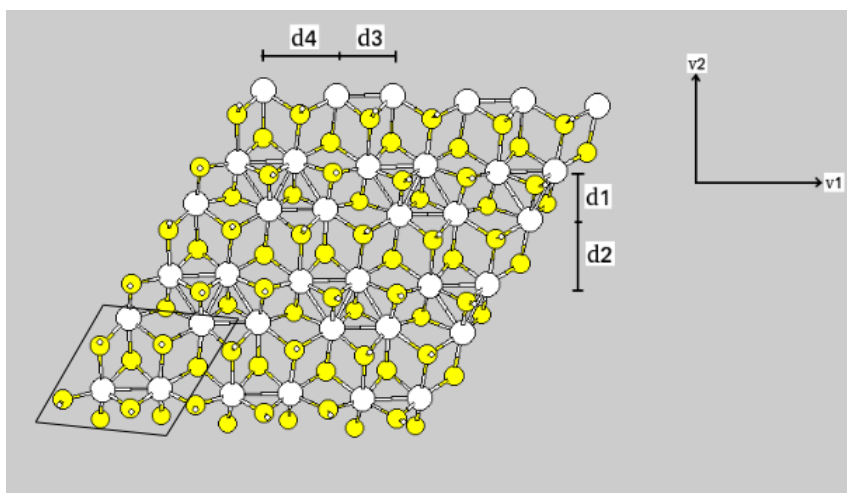


Figura 23 – Estrutura do  $\text{MoS}_2$  semi hidrogenado formando linhas duplas de Molibdênio. Em destaque temos a célula primitiva.

Essa dimerização é mais clara na direção  $\vec{v}_2$ : as distâncias entre linhas de Mo indicadas na figura passaram do valor comum 3,803 Ang para  $d_1 = 2,532$  Ang e  $d_2 = 3,563$  Ang. Na direção  $\vec{v}_1$ , também ocorre uma dimerização. Desta vez, as distâncias  $d_3$  e  $d_4$  indicadas valem, respectivamente, 2,966 Ang e 3,858 Ang.

No geral, a deformação leva a novos parâmetros de rede, dados por  $a_1 = 6,930$  Ang,  $a_2 = 6,816$  Ang. Podemos interpretar o resultado como uma transição tipo Peiers 2D. De fato, a deformação, além de aproximadamente dobrar os vetores de rede em ambas direções, também abre um gap na estrutura eletrônica, como mostrado na Fig. 24. Essa gap é direto, aparece no ponto  $\Gamma$  e tem o valor de 0,844 eV. A projeção da densidade de estados mostrada à direita indica a predominância de estados do Mo nas proximidades do nível de Fermi. Além disso, vemos que o topo da faixa de valência tem contribuições importantes dos átomos de enxofre não funcionalizados, enquanto que o fundo da faixa de condução possui contribuições oriundas das ligações S-H

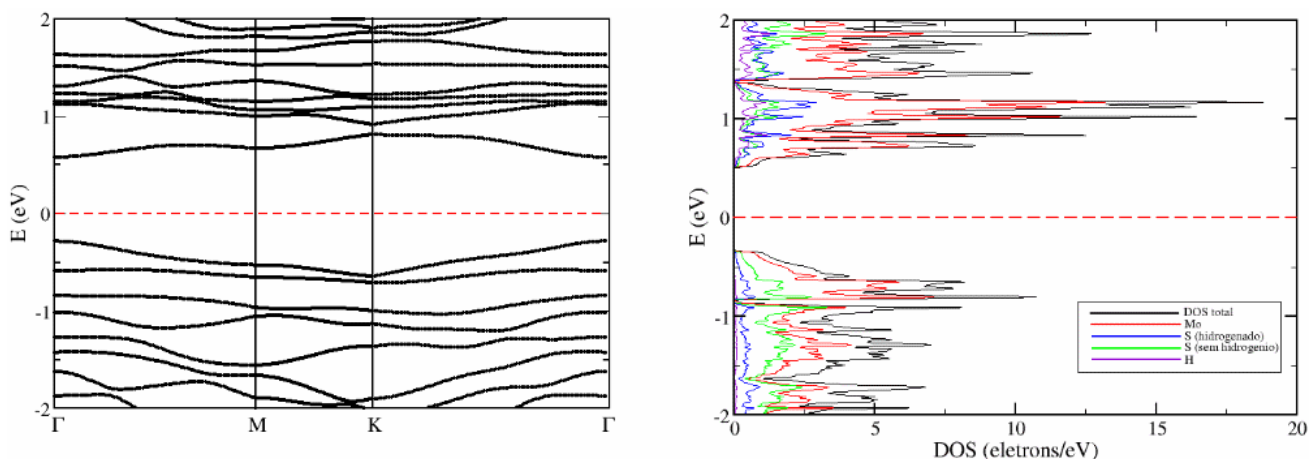


Figura 24 – À esquerda temos as bandas da estrutura deformada e à direita temos a densidade de estados. No gráfico da direita, em preto temos a densidade de estados total, em vermelho a projeção nos átomos de Mo, em azul temos a projeção nos átomos de S hidrogenados, em verde a projeção nos átomos de S não hidrogenados e em violeta temos a projeção nos átomos de H.

Assim, estabelecemos nesses cálculos um resultado importante: o  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado apresenta uma dupla dimerização, levando a abertura de gap no espectro eletrônico e à formação de ondas de densidade de carga associadas à movimentação dos átomos de Mo.

Também foram feitos cálculos partindo de uma célula  $4 \times 4$  nas condições descritas nos parágrafos acima. Não houve uma mudança significativa nos resultados obtidos para a célula  $2 \times 2$  que deu origem à estrutura dimerizada acima.

A seguir, exploraremos o sistema um pouco mais, mostrando a existência de ordenamentos magnéticos metastáveis, e, finalmente, voltaremos a essa estrutura de mais baixa energia para atestar sua estabilidade.

### 4.2.3 Ordenamentos magnéticos

Cálculos com ordenamentos magnéticos serão feitos em células  $2 \times 2$ . Antes de apresentá-los, mostraremos que, em uma célula desse tipo, há quebras de simetria que levam a estruturas mais estáveis que aquela da fase 2H obtida no cálculo  $1 \times 1$  (porém, a estrutura deformada descrita na seção anterior continuará sendo a mais estável).

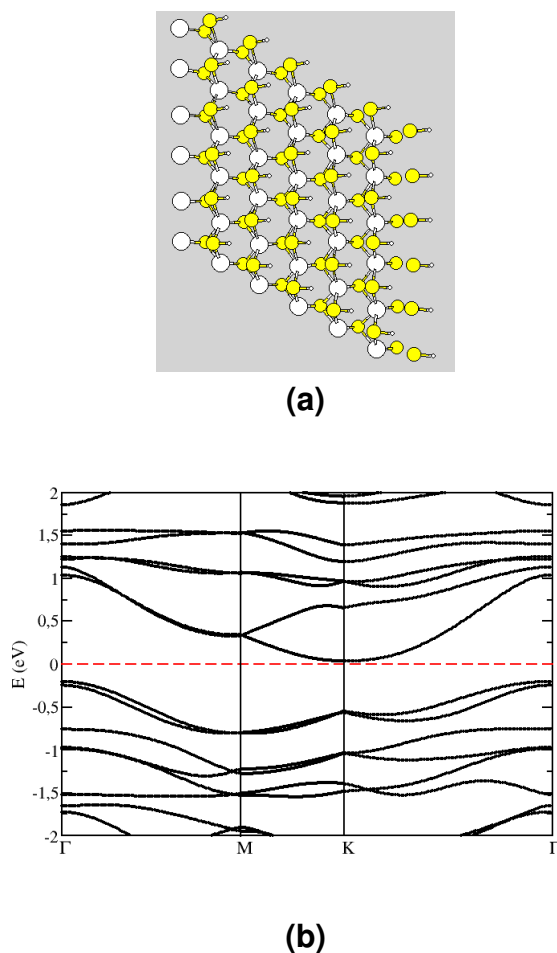


Figura 25 – a) Estrutura da célula 2x2 do  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado. b) Estrutura de bandas da célula 2x2 do  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado

Ao se usar uma célula maior, durante o processo de relaxação, alguns átomos podem deixar de ser equivalentes devido a uma quebra de simetria durante o processo. Vemos na Figura 25-a que houve um pequeno deslocamento dos átomos de Mo e, pela Figura 25-b, vemos uma mudança na estrutura eletrônica. O material que apresentava anteriormente um comportamento metálico agora aparece com o nível de Fermi entre bandas, indicando um comportamento semiconductor. A energia do sistema foi 0,305 eV, 0,034 eV menor que o cálculo 1x1 correspondente.

A introdução das variáveis de spin pode permitir a descrição de possíveis ordens magnéticas no  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado. Para estudar essa possibilidade, começamos com um arranjo antiferromagnético (AF) na fase 2H, definindo, como ponto de partida, uma configuração de spin caracterizada por linhas de átomos de Mo que alternam polarização "up" e "down" - em uma linha todos os átomos têm a mesma polarização inicial, que é oposta à polarização da linha adjacente. Isso é mostrado na Figura 26:

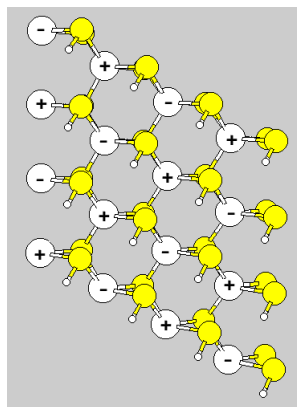


Figura 26 – Configuração antiferromagnética inicial com a estrutura na fase 2H.

A otimização de geometria não levou a distorções significativas em relação ao cálculo 2x2 sem a inclusão das variáveis de spin, como mostrado na Figura 27-a. No entanto, detectamos um ganho em energia: o valor obtido foi igual a 0,261 eV. O cálculo da estrutura de bandas, mostrado na Figura 27-b, indica um comportamento semicondutor, com gap de energia indireto de 0,504 eV com o topo da banda de valência no ponto  $\Gamma$  e o fundo da banda de condução no ponto  $K$ .

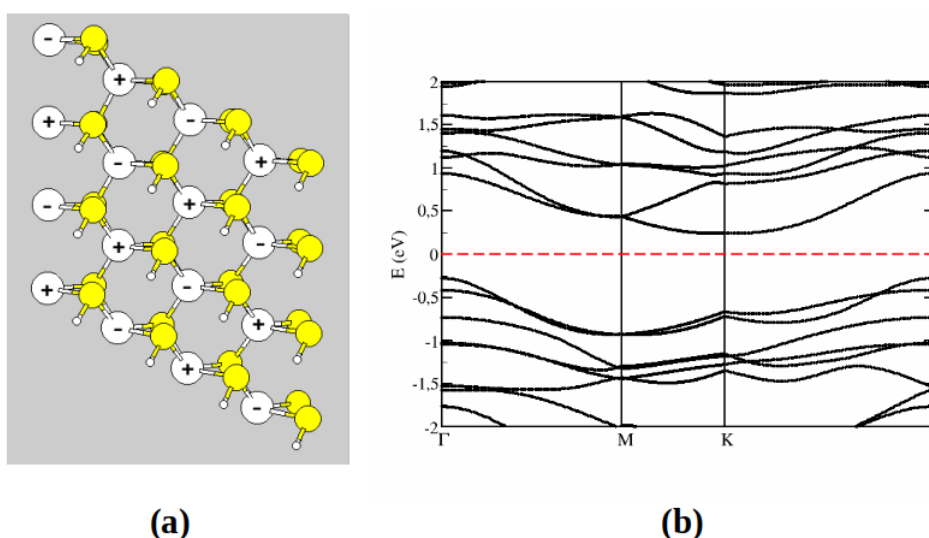


Figura 27 – a - Estrutura do  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado em uma configuração antiferromagnética. b - Estrutura de bandas da configuração AF vista em (a).

Investigamos também a possibilidade de uma ordem AF partindo do sistema 2x2 na fase 1T. Fizemos de duas maneiras, indicadas nas figuras 28(a) e (b). Na primeira (Fig. 28(a)), a geometria inicial era exatamente aquela da fase 1T; à direita, mostramos o resultado da otimização, indicando que a fase 1T se manteve e praticamente não houve variações nas posições atômicas. Na segunda (Fig. 28(b)), produzimos pequenas distorções na geometria inicial da fase 1T - três dos átomos de Mo foram aproximados

em uma direção distinta da distorção obtida anteriormente no caso não magnético causando quebra de ligações entre Mo e S - e o resultado final, após relaxação, foi a estrutura mostrada à direita que apresentou uma distorção. A distorção se caracteriza por uma dimerização das linhas de Mo de spins opostos, uma geometria semelhante à descrita na seção anterior como a de menor energia. Essa distorção é claramente vista na Figura 29, que mostra uma visão estendida dessa geometria. As energias totais por unidade de  $\text{MoS}_2$  semi hidrogenado desses dois arranjos AF da fase 1T são 0,198 eV (não distorcida) e 0,113 eV (dimerizada). Percebe-se, então, que a dimerização leva a um ganho de energia de 0,085 eV. Em relação à estrutura eletrônica, ambas estruturas são semicondutoras, com gaps de 1,311 eV (não distorcida), 0,542 eV (spin-up dimerizada) e 0,693 eV (spin-down dimerizada), como mostrado na Figura 30.

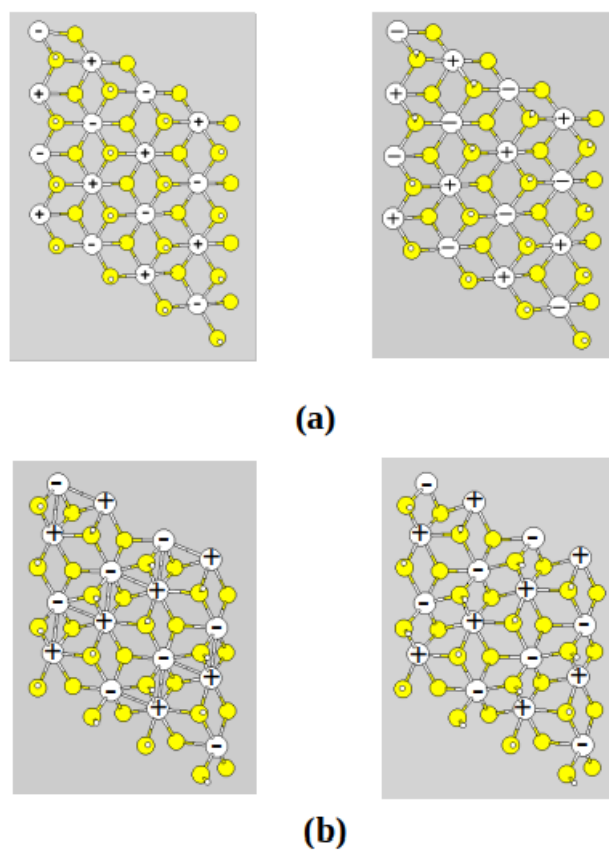


Figura 28 – (a) Geometria inicial na fase 1T à esquerda e a geometria relaxada à direita. (b) Geometria deformada inicial à esquerda e geometria relaxada à direita.

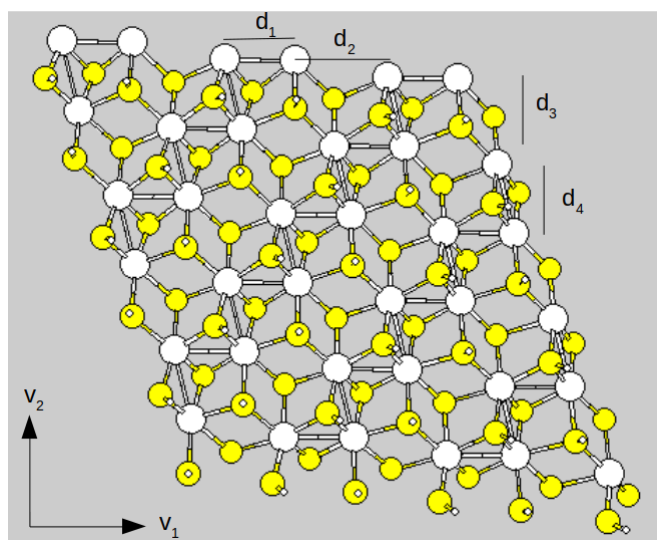


Figura 29 – Estrutura deformada, AF e estendida, com o ordenamento magnético ilustrado na figura 28. Com as distâncias  $d_1 = 3,009 \text{ \AA}$ ;  $d_2 = 6,758 \text{ \AA}$ ;  $d_3 = 2,876 \text{ \AA}$ ;  $d_4 = 3,643 \text{ \AA}$ .

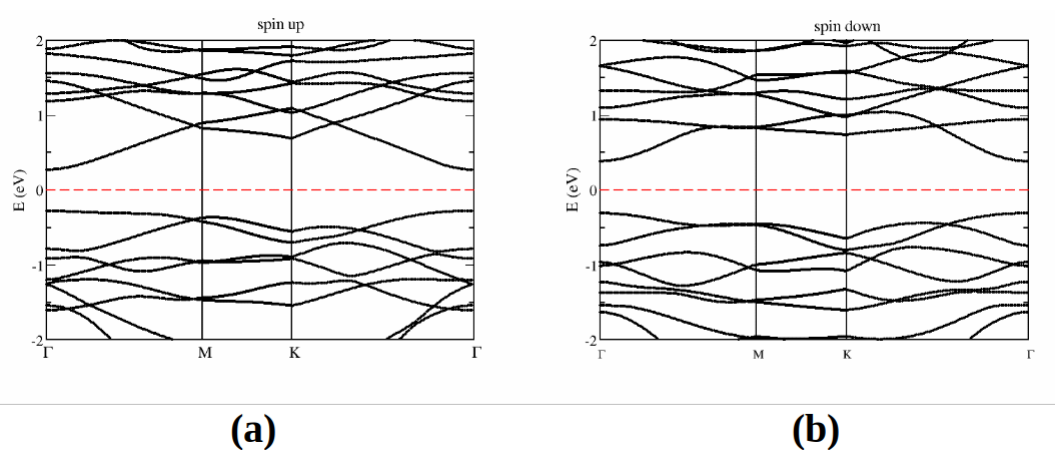


Figura 30 – Estrutura de bandas da estrutura representada na Fig. 29 para as componentes de (a) spin up e (b) spin down.

Para avaliar se um ordenamento ferromagnético é possível no  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado, realizamos cálculos nos quais o spin total do sistema era fixo - escolhemos os valores  $2 \mu_B$ ,  $4 \mu_B$ ,  $6 \mu_B$ ,  $8 \mu_B$ ,  $10 \mu_B$ ,  $12 \mu_B$  e empregamos a célula  $2 \times 2$ . A sequência de estruturas convergidas em cada caso é mostrada na Figura 31, juntamente com as energias totais por unidade de  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado. Curiosamente, a estrutura mais estável no arranjo FM caracterizou-se por uma transição da fase 2H para 1T, e correspondeu a spin total igual a  $12 \mu_B$

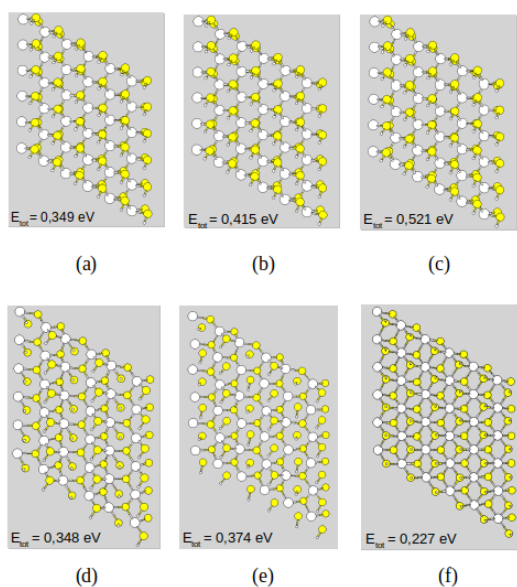


Figura 31 – Estruturas convergidas para as configurações ferromagnéticas com spin total igual (a)  $2 \mu_B$  com energia igual a 0,349 eV , (b)  $4 \mu_B$  com energia igual a 0,415 eV, (c)  $6 \mu_B$  com energia igual a 0,521 eV, (d)  $8 \mu_B$  com energia igual a 0,348 eV, (e)  $10 \mu_B$  com energia igual a 0,374 eV e (f)  $12 \mu_B$  com energia igual a 0,227 eV.

E obtivemos as seguintes estruturas eletrônicas para as diferentes componentes de spin nesse caso.

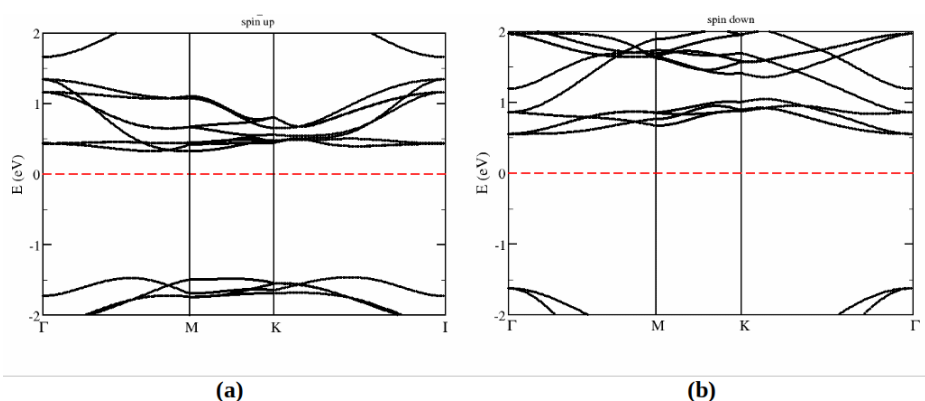


Figura 32 – Estruturas de bandas para as componentes spin up (a) e spin down (b), com spin total igual a 12.

Como podemos ver na figura 32 que, para as duas componentes de spin, o material semicondutor com gap aproximadamente igual a 1,770 eV para o spin up e aproximadamente igual a 2,160 eV para o spin down.

Os resultados obtidos até aqui podem ser resumidos na tabela abaixo, que fornece as energias totais das estruturas investigadas. Claramente, temos a especial estabilidade da estrutura com dupla dimerização (momento magnético nulo), seguida

da estrutura AF deformada ( 0.113 eV acima em energia). Na próxima seção, discutimos um pouco mais sobre a fase AF.

Estrutura	E (eV)
1x1 - 2H	0.340
1x1 - 1T	0.430
2x2 - 2H	0.305
Def	0.
AF - 2H	0.261
AF - 1T	0.198
AF - Def	0.113
spin12 - 1T	0.227

Tabela 1 – Estruturas e suas respectivas energias

#### 4.2.4 Uma discussão sobre a fase AF

Vimos que as células 1x1 nas fases 2H e 1T levam a estruturas condutoras. Em particular, a partir da fase 1T-1x1 ocorre uma deformação caracterizada por uma dimerização das linhas de átomos de Molibdênio, que é descrita por uma célula 2x2 e tem propriedades semicondutoras. O fenômeno é consistente com uma transformação tipo Peierls. No entanto, como explicado adiante, entre as estruturas com ordenamento magnético que obtivemos, algumas são particularmente estáveis e, associado a elas, é possível identificar uma dimerização guiada pelas propriedades magnéticas.

Para isso, focamos nas duas geometrias antiferromagnéticas que obtivemos e que são mostradas esquematicamente na figura abaixo. Nelas, apenas os átomos com momentos magnéticos não nulos, isto é, os átomos de molibdênio, são mostrados. Os símbolos + e - indicam componentes de spin. A primeira, à esquerda, corresponde à estrutura que convergiu na própria fase 1T, e cuja energia é a mais baixa entre todas estudadas nessa fase específica (sem distorções): 0,198 eV. A segunda, à direita, corresponde à geometria distorcida, cuja energia é menor que a anterior, valendo 0,113 eV, o que a classifica como a segunda estrutura mais estável entre todas que estudamos - lembrando que a mais estável é a geometria também dimerizada, porém sem ordenamento magnético, como mostrado na Tabela 1.



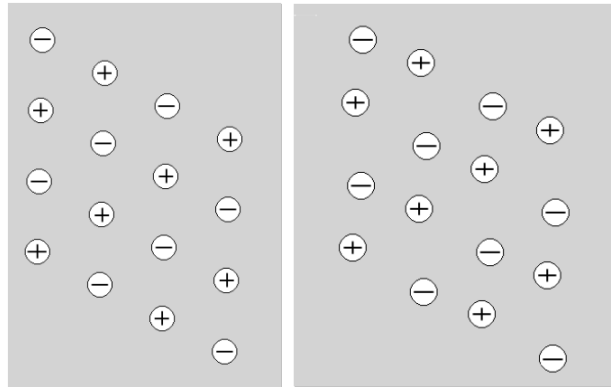


Figura 33 – Na esquerda temos a estrutura AF na fase 1T e na direita temos a estrutura deformada AF.

A condição inicial AF entre linhas de átomos de Mo, que é a mesma do arranjo convergido mostrado na figura 33, à esquerda, representa uma configuração do tipo rede triangular frustrada: as linhas com spins alternados (+ -) e com spins paralelos (- -) (ou (+ +)) são geometricamente equivalentes, refletindo a equivalência de todos átomos de Mo na estrutura, o que é característica desse tipo de rede (todas distância Mo-Mo são 3.6 Ang). No entanto, uma configuração que alterna spins + e - de forma perfeita não é possível nessa situação, e a condição inicial acaba por distinguir duas linhas de átomos de Mo: uma ao longo da qual os spins são paralelos, e outra em que são antiparalelos. Na estrutura final, à direita, ocorre a dimerização, que se caracteriza pela aproximação das linhas de spins antiparalelos, e distanciamento das linhas de spins paralelos. De fato, as distâncias Mo-Mo entre átomos de spins antiparalelos diminui para 3.0 Ang, e há um aumento dessa distância para 3.7 Ang no caso de átomos com spins paralelos. Em termos de distância entre linhas, os valores são 2.37 Ang (spin antiparalelos) e 3.7 Ang (spins paralelos).

O modelo fica análogo ao de uma cadeia de spins em forma de escada, descrito por um hamiltoniano de Heisenberg com acoplamentos (entre vizinhos)  $J_1$  entre degraus e  $J_2$  na direção perpendicular:

$$H = \sum_{i,j} J_{1,2} s_i s_j \quad (4.1)$$

Em uma cadeia desse tipo, considerando  $J < 0$ , o que leva ao fenômeno de antiferromagnetismo, e  $J_1 \gg J_2$ , ocorre também o fenômeno de dimerização [40]. Nesse caso, a proximidade entre os dois spins dimerizados leva o sistema a uma configuração singleto.

O modelo assemelha-se também a uma versão 2D da transição spin-Peierls, descrita na seção 3.3. Recapitulando, a dimerização ocorre na estrutura 1D ali descrita, aproximando spins antiparalelos, que passam a formar um par singleto e que levam ao

dobramento do vetor de translação da rede. Há uma energia requerida para promover uma excitação no sistema, o que corresponde a um gap magnético.

### 4.3 Uma discussão sobre estabilidade

Vimos, então, que entre todas estruturas, aquela que apresenta a dupla dimerização com spin nulo é a energeticamente mais estável. Discutimos um pouco mais sobre a sua estabilidade nesta seção, apresentando cálculos de espectro de fônons.

Para o cálculo de fônons, começamos com uma relaxação em uma célula com 144 átomos, com um critério de convergência nas forças de  $1 \times 10^{-4}$  Ryd/Bohr. Em seguida, montamos a matriz dinâmica em uma série de cálculos em que cada átomo não equivalente é deslocado de 0.04 Bohr nas direções  $\pm x$ ,  $\pm y$ ,  $\pm z$ , e as forças em todos os outros são determinadas. A diagonalização da matriz dinâmica leva ao espectro de fônons. O resultado é apresentado na Fig. 34.

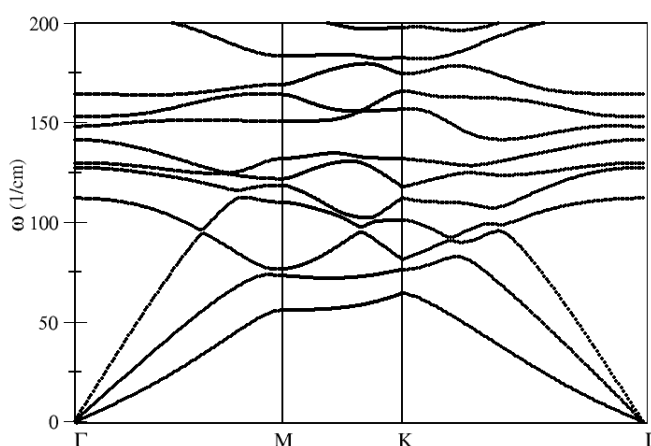


Figura 34 – Espectro de fônons da estrutura apresentada na figura 23

O resultado importante em nossa análise é a ausência de ramos com frequências negativas. Tais frequências, na verdade, são imaginárias - elas aparecem como negativas apenas para fins de representação. Frequências imaginárias são associadas a instabilidades, pois aparecem como resultado de forças não restauradoras nas superfícies de energia. É como em um ponto de equilíbrio instável, por exemplo, uma parábola com a concavidade para baixo. Isso levaria um átomo a se afastar daquela configuração se fosse perturbado, e isso representa uma instabilidade. Assim, o espectro de fônons mostrado acima é característico de uma estrutura dinamicamente estável.

## 4.4 Conclusões e Perspectivas

A principal conclusão do nosso trabalho é a caracterização da estrutura com dupla dimerização como a mais estável para a monocamada  $\text{MoS}_2$  semi-hidrogenado. Muito dessa discussão tem sido perdida na literatura pelo uso de células primitivas mínimas (1x1). A descrição mais sistemática, como a que conduzimos aqui, mostra a importância de células maiores. Mencionamos também que testamos nossos resultados em células ainda maiores (4x4), sem alteração nas conclusões. A existência da dupla dimerização e a consequente abertura de gap no espectro eletrônico é importante do ponto de vista de modulação de propriedades eletrônicas com funcionalização. Além disso, a descrição da fenomenologia Peierls em nanomateriais é uma área de grande interesse, pois envolve a elucidação do papel das interações elétron-rede na escala nano, definindo a estrutura dos compostos.

Outro ponto que tem sido omitido em estudos similares na literatura é o papel das variáveis de spin. Vimos aqui que a fenomenologia de ordenamentos magnéticos é muito rica. Em particular, o fenômeno do tipo spin-Peierls é, até onde sabemos, inédito nesse tipo de composto.

Nosso trabalho dá margem a uma série de ideias que podem ser aproveitadas em trabalhos futuros. Por exemplo, o que ocorreria em uma dupla funcionalização? Como se comportam outros TMDs? Como essas transições estruturais e eletrônicas dependem da temperatura? E em relação a outros nanomateriais com simetrias diversas do  $\text{MoS}_2$ , como o  $\text{ReSe}_2$ ? Qual o papel da interação spin-órbita nesses cálculos?

Essas são algumas propostas que procuraremos investigar na continuação deste trabalho.

# Referências

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. Citado na página 10.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and a. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005. Citado na página 10.
- [3] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin mos2: a new direct-gap semiconductor,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 10, 29 e 33.
- [4] T. Li and G. Galli, “Electronic properties of mos2 nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, pp. 16192–16196, 2007. Citado na página 10.
- [5] J. Padilha, H. Peelaers, A. Janotti, and C. Van de Walle, “Nature and evolution of the band-edge states in mos2: From monolayer to bulk,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 20, p. 205420, 2014. Citado na página 10.
- [6] J. Wilson, F. Di Salvo, and S. Mahajan, “Charge-density waves in metallic, layered, transition-metal dichalcogenides,” *Physical review letters*, vol. 32, no. 16, p. 882, 1974. Citado na página 10.
- [7] J. A. Wilson, F. Di Salvo, and S. Mahajan, “Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides,” *Advances in Physics*, vol. 24, no. 2, pp. 117–201, 1975. Citado na página 10.
- [8] W. McMillan, “Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 4, p. 1187, 1975. Citado na página 10.
- [9] K. Motizuki, *Structural phase transitions in layered transition metal compounds*, vol. 8. Springer Science & Business Media, 1986. Citado na página 10.
- [10] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, and A. Kumar, “A synoptic review of mos2: Synthesis to applications,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 128, pp. 274–297, 2019. Citado na página 11.

- [11] M. V. Bessa, W. D. Freitas, N. P. Neme, L. G. Martins, A. P. Barboza, M. J. Matos, M. S. Mazzoni, and B. R. Neves, “Electromechanical modulations in transition metal dichalcogenide nanosheets: Implications for environmental sensors,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 10, pp. 11305–11311, 2021. Citado na página 11.
- [12] M. Silva-Feaver, “Born oppenheimer approximation,” 2018. Citado na página 12.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 13.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 15.
- [15] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002. Citado na página 18.
- [16] M. Johannes and I. Mazin, “Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 16, p. 165135, 2008. Citado na página 20.
- [17] X. Zhu, J. Guo, J. Zhang, and E. Plummer, “Misconceptions associated with the origin of charge density waves,” *Advances in Physics: X*, vol. 2, no. 3, pp. 622–640, 2017. Citado na página 20.
- [18] M. Fowler, “Electrons in one dimension: the peierls transition,” *Introduction: Looking for Superconductors and Finding Insulators*, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 23.
- [19] M. K. Bin Subhan, A. Suleman, G. Moore, P. Phu, M. Hoesch, H. Kurebayashi, C. A. Howard, and S. R. Schofield, “Charge density waves in electron-doped molybdenum disulfide,” *Nano letters*, vol. 21, no. 13, pp. 5516–5521, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 20, 30, 31 e 32.
- [20] S. W. Han, W. S. Yun, J. Lee, Y. Hwang, J. Baik, H. Shin, W. G. Lee, Y. S. Park, and K. S. Kim, “Hydrogenation-induced atomic stripes on the 2h-mos<sub>2</sub> surface,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 24, p. 241303, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 20, 30, 33, 34 e 38.
- [21] K. Zhang, X. Liu, H. Zhang, K. Deng, M. Yan, W. Yao, M. Zheng, E. F. Schwier, K. Shimada, J. D. Denlinger, *et al.*, “Evidence for a quasi-one-dimensional charge

- density wave in cutie by angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Physical review letters*, vol. 121, no. 20, p. 206402, 2018. Citado na página 20.
- [22] L. Wang, Y. Wu, Y. Yu, A. Chen, H. Li, W. Ren, S. Lu, S. Ding, H. Yang, Q.-K. Xue, *et al.*, “Direct observation of one-dimensional peierls-type charge density wave in twin boundaries of monolayer mote2,” *ACS nano*, vol. 14, no. 7, pp. 8299–8306, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 20, 30 e 31.
- [23] B. Guster, E. Canadell, M. Pruneda, and P. Ordejón, “First principles analysis of the cdw instability of single-layer 1t-tise2 and its evolution with charge carrier density,” *2D Materials*, vol. 5, no. 2, p. 025024, 2018. Citado na página 20.
- [24] D. Sakabe, Z. Liu, K. Suenaga, K. Nakatsugawa, and S. Tanda, “Direct observation of mono-, bi-, and tri-layer charge density waves in 1t-tas\_2 by transmission electron microscopy without a substrate,” *arXiv preprint arXiv:1705.07736*, 2017. Citado na página 20.
- [25] T. Kennedy and E. H. Lieb, “Proof of the peierls instability in one dimension,” in *Condensed Matter Physics and Exactly Soluble Models*, pp. 85–88, Springer, 2004. Citado na página 23.
- [26] J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, and J. C. Bonner, “The spin-peierls transition,” in *Extended linear chain compounds*, pp. 353–415, Springer, 1983. Citado na página 24.
- [27] K. Kojima, *Muon Spin Relaxation Measurements of Singlet Ground-State Materials*. PhD thesis, THE UNIVERSITY OF TOKYO, 1995. Citado na página 24.
- [28] J. Bray, H. Hart Jr, L. Interrante, I. Jacobs, J. Kasper, G. Watkins, S. Wee, and J. C. Bonner, “Observation of a spin-peierls transition in a heisenberg antiferromagnetic linear-chain system,” *Physical Review Letters*, vol. 35, no. 11, p. 744, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [29] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. Sawatzky, B. Thole, K. Kopinga, W. De Jonge, and J. Roos, “Spin-peierls transition in n-methyl-n-ethyl-morpholinium-ditetracyanoquinodimethanide [mem-(tcnq) 2],” *Physical Review B*, vol. 19, no. 9, p. 4723, 1979. Citado na página 25.
- [30] M. Kertesz and R. Hoffmann, “Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, no. 12, pp. 3453–3460, 1984. Citado na página 26.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 37.

- [32] T. Böker, R. Severin, A. Müller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann, “Band structure of mos 2, mose 2, and  $\alpha$ - mote 2: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 23, p. 235305, 2001. Citado na página 28.
- [33] E. Cappelluti, R. Roldán, J. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea, “Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer mos 2,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 7, p. 075409, 2013. Citado na página 29.
- [34] L. Mattheiss, “Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds,” *Physical Review B*, vol. 8, no. 8, p. 3719, 1973. Citado na página 29.
- [35] T. Li and G. Galli, “Electronic properties of mos2 nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, pp. 16192–16196, 2007. Citado na página 29.
- [36] L. Wang, Z. Xu, W. Wang, and X. Bai, “Atomic mechanism of dynamic electrochemical lithiation processes of mos2 nanosheets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 18, pp. 6693–6697, 2014. Citado na página 33.
- [37] M. Kan, J. Wang, X. Li, S. Zhang, Y. Li, Y. Kawazoe, Q. Sun, and P. Jena, “Structures and phase transition of a mos2 monolayer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 3, pp. 1515–1522, 2014. Citado na página 34.
- [38] H. L. Zhuang and R. G. Hennig, “Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 40, pp. 20440–20445, 2013. Citado na página 34.
- [39] H. L. Zhuang, M. D. Johannes, A. K. Singh, and R. G. Hennig, “Doping-controlled phase transitions in single-layer mos2,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 16, p. 165305, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 35, 36 e 37.
- [40] E. Dagotto and T. Rice, “Surprises on the way from one-to two-dimensional quantum magnets: the ladder materials,” *Science*, vol. 271, no. 5249, pp. 618–623, 1996. Citado na página 49.