

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

Pedro Roberto Lopes Vieira

Defeitos e co-dopagem em uma monocamada de MoS₂

BELO HORIZONTE
2023

Pedro Roberto Lopes Vieira

Defeitos e co-dopagem em uma monocamada de MoS₂

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: Hélio Chacham

Coorientador: Jonathan da Rocha
Martins

Belo Horizonte
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V658d Vieira, Pedro Roberto Lopes.
Defeitos e co-dopagem em uma monocamada de MoS₂ / Pedro Roberto Lopes
Vieira. – 2023.
59f. : il.

Orientador: Hélio Chacham.
Coorientador: Jonathan da Rocha Martins.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 48-53.

1. Nanomateriais. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3. Estrutura eletrônica. I. Título. II. Chacham, Hélio. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)



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

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 701ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR PEDRO ROBERTO LOPES VIEIRA, orientado pelo professor Hélio Chacham e coorientado pelo professor Jonathan da Rocha Martins, para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 14 horas de quatro de agosto de 2023, no auditório 4117, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Hélio Chacham** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Jonathan da Rocha Martins** (Coorientador - Departamento de Física/UFPI – por videoconferência), **Mario Sérgio de Carvalho Mazzoni** (Departamento de Física/UFMG), **Ana Paula Moreira Barboza** (Departamento de Física/UFOP) e **Matheus Josué de Souza Matos** (Departamento de Física/UFOP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **PEDRO ROBERTO LOPES VIEIRA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Defeitos e co-dopagem em uma monocamada de MoS₂”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 04 de agosto de 2023.

Prof. Hélio Chacham
Orientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Prof. Jonathan da Rocha Martins
Coorientador do aluno
Departamento de Física/UFPI

Prof. Mario Sérgio de Carvalho Mazzoni
Departamento de Física/UFMG

Profa. Ana Paula Moreira Barboza
Departamento de Física/UFOP

Prof. Matheus Josué de Souza Matos
Departamento de Física/UFOP

Candidato: Pedro Roberto Lopes Vieira



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Josué de Souza Matos, Usuário Externo**, em 04/08/2023, às 22:38, 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 **Jonathan da Rocha Martins, Usuário Externo**, em 05/08/2023, às 10:04, 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 **Ana Paula Moreira Barboza, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 15:02, 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 **Helio Chacham, Membro**, em 07/08/2023, às 16:16, 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 07/08/2023, às 22:45, 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 **Pedro Roberto Lopes Vieira, Usuário Externo**, em 07/08/2023, às 22:56, 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, informando o código verificador **2519242** e o código CRC **D59EA351**.

Agradecimentos

Agradeço ao meu Deus, por Sua poderosa mão me sustentar.

Agradeço ao meu orientador, prof. Hélio Chacham, e ao meu coorientador, prof. Jonathan da Rocha Martins, pela orientação segura, confiança, apoio e paciência. Certamente, sem o suporte proporcionado pelos mesmos, este mestrado teria sido muito mais difícil.

Agradeço à minha família, minha mãe Yolanda, meu pai Francisco, meu irmão Isacc, minha tia Socorro e a todos os demais pelo apoio e incentivo desde o começo desta caminhada.

Agradeço ao curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais pelo apoio institucional, e aos funcionários do departamento de Física pelas ótimas condições de trabalho.

Agradeço ao pr. Evaldo e a Igreja Quadrangular do Jaraguá, por me fornecer uma segunda família em Belo Horizonte.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço ao prof. Matheus Josué de Souza Matos pela ajuda, dicas e conselhos sempre úteis.

Agradeço ao INCT de Nanomateriais de Carbono e a Fapemig.

Agradeço aos amigos e amigas de mestrado, João Vitor, Mateus Cardoso, Júlia, Will e Joás.

Resumo

Nesta dissertação, investigamos teoricamente, por métodos de primeiros princípios, propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos em uma monocamada (MC) de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) na estrutura 2H. Consideramos defeitos nativos (vacâncias atômicas), o dopante aceitador substitucional de nióbio em um sítio de Mo, ($MoS_2 : Nb$), o dopante doador resultante de uma molécula de benzil viológeno (BZV) depositada sobre uma MC de MoS_2 2H, ($MoS_2 + BZV$) e, por fim, o par aceitador-doador (co-dopagem) consistindo destes dois dopantes ($MoS_2 : Nb + BZV$). Mostramos que as vacâncias alteram a estrutura eletrônica do MoS_2 MC, e que o dopante aceitador substitucional de nióbio induz um estado de defeito com a ausência de um elétron, próximo ao topo da banda de valência. Encontramos três configurações estáveis para a molécula BZV depositada na MC. Em todos os casos, molécula BZV, dá origem a dois estados ocupados próximos ao fundo da faixa de condução. Finalmente, mostramos que o par aceitador-doador dá origem a dois níveis profundos próximos ao centro da faixa do gap de energia, um totalmente ocupado e outro totalmente desocupado.

Palavras-chave: Dissulfeto de Molibdênio, Defeitos Intrínsecos, Dopante Aceitador Substitucional, Dopante Doador, Par Aceitador-Doador.

Abstract

In this dissertation we investigate theoretically, through first-principles methods, the electronic and structural properties of defects in monolayers of a molybdenum disulfide (MoS_2) in the 2H structure. We consider native defects (atomic vacancies), the substitutional acceptor dopant of niobium at a Mo site ($MoS_2 : Nb$), the donor dopant resulting from a deposited benzyl viologen (BZV) molecule, ($MoS_2 + BZV$), and, finally, the acceptor-donor pair consisting of these two dopants, ($MoS_2 : Nb + BZV$). We show that vacancies modify the MoS_2 electronic structure, and that the substitutional Nb acceptor induces a defect state with the absence of an electron, with energy near the top of the valence band. We found three stable configurations of the BZV molecule deposited at the monolayer. All configurations give rise to two occupied states near the bottom of the MoS_2 conduction band. We also show that the acceptor-donor pair gives rise to two deep levels near the center of the bandgap, one fully occupied and the other unoccupied.

Keywords: Molybdenum Disulfide, Intrinsic Defects, Substitutional Acceptor Dopant, Donor Dopant, Acceptor-Donor Pair.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	METODOLOGIA	12
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	12
2.2	O sistema auxiliar Kohn-Sham	13
2.2.1	As equações variacionais de Kohn-Sham	14
2.3	Pseudopotenciais	16
2.3.1	Pseudopotenciais de norma conservada	16
2.4	Aproximações dos funcionais	18
2.4.1	Aproximação da densidade local	18
2.4.2	Aproximações do gradiente generalizado	19
2.4.3	Expressões LDA e GGA para o potencial $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$	20
2.5	Implementação da metodologia de primeiros princípios	22
3	IMPUREZAS NO MoS_2	24
3.1	Defeitos Nativos	24
3.2	A impureza aceitadora substitucional de nióbio	25
3.3	A molécula benzil viológeno e a co-dopagem	27
3.4	Células propostas para os cálculos	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Defeitos Nativos	35
4.2	A impureza aceitadora substitucional de nióbio	37
4.3	A molécula benzil viológeno e a co-dopagem	38
4.3.1	Estabilidade energética	38
4.3.2	Estrutura eletrônica	41
5	CONCLUSÕES	44
6	FUTUROS TRABALHOS E PERSPECTIVAS	45
	REFERÊNCIAS	48

	APÊNDICES	54
	APÊNDICE A – PROVA DOS TEOREMAS DE HOHENBERG- KOHN	55
A.1	Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn	55
A.2	Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	56
	APÊNDICE B – CICLO DE AUTOCONSISTÊNCIA REALIZADO PELO SIESTA	58

1 Introdução

Transistores, principais componentes da eletrônica, são de fundamental importância para a tecnologia de modo geral, onde os mesmos podem atuar como amplificadores ou interruptores em circuitos eletrônicos. Os transistores estão presentes nos circuitos integrados, que compõem as portas lógicas utilizadas em circuitos elétricos de diversas máquinas, eletrodomésticos, computadores, celulares etc [1] [2].

O dissulfeto de molibdênio (MoS_2) é um dos materiais considerados atualmente para uso na nano-eletrônica devido às suas excelentes propriedades que podem ser usadas em diferentes aplicações. O MoS_2 tem apresentado diferentes aplicações em eletrônica, especialmente em sensores tais como sensores ópticos, biossensores e transistores. Uma proposta recente de aplicação do MoS_2 ocorre no desenvolvimento de biossensores utilizados na detecção de várias doenças, tais como o câncer e o Alzheimer [3] [4]. O mesmo possui uma ampla gama de potenciais aplicações em energia tais como baterias e células solares. É também um material promissor em nível de nanoescala, com características favoráveis para aplicações em spintrônica e magnetorresistência [5] [6].

O MoS_2 é classificado como um dicalcogeneto metálico de transição (transition metal dichalcogenide - TMD). Os TMDs permanecem sendo estudados por décadas devido a uma ampla gama de propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas, químicas e térmicas [7] [8]. TMDs como o MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2 tem gaps de energia da ordem de 1 eV, que mudam de gap indireto (onde o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem em diferentes pontos \vec{k}) para gap direto (topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrendo no mesmo ponto \vec{k}) [9] em função do número de camadas, permitindo aplicações tais como em fotodetectores e dispositivos eletroluminescentes. Recentemente, conseguiu-se fabricar com o MoS_2 o menor transistor já feito [10].

Existem vários métodos experimentais para a síntese da camada bidimensional de MoS_2 . Dentre estas técnicas, podemos citar a exfoliação micromecânica, exfoliação em fase líquida, deposição física de vapor e deposição de vapor químico [11].

Nesta dissertação, estudaremos teoricamente uma monocamada MoS_2 com defeitos estruturais (vacâncias atômicas), com uma impureza aceitadora (tornado MoS_2 um semiconductor tipo p), com uma impureza doadora (tornado MoS_2 um semiconductor tipo n) [12], e, por fim, um par aceitador-doador. Estes problemas encontram-se na fronteira de pesquisa do tema [13]. No Capítulo 2, detalhamos a metodologia utilizada para a realização do trabalho, partindo dos conceitos fundamentais da teoria do funcional da densidade até a implementação computacional no SIESTA. No Capítulo 3, apresentamos com maior

riqueza de detalhes o estudo, caracterizando as estruturas e os átomos envolvidos que proporcionam a vacância em algumas estruturas, a dopagem com o aceitador substitucional, a dopagem com a impureza doadora e a co-dopagem. No Capítulo 4, fornecemos e explicamos os resultados obtidos com respeito à estabilidade energética e à estrutura eletrônica dos diversos defeitos e dopantes. No Capítulo 5, finalizamos com as conclusões e no Capítulo 6 expomos os futuros trabalhos e perspectivas.

2 Metodologia

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

O princípio fundamental da teoria do funcional da densidade (density functional theory - DFT) é que diversas propriedades físicas de um sistema de muitas partículas interagentes podem ser obtidas a partir de um funcional da densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$. Desta maneira, uma função escalar da posição $n_0(\vec{r})$ pode, em princípio, conter a informação das funções de onda de muitos corpos para o estado fundamental, e mesmo de estados excitados. O DFT aplica-se a sistemas de partículas interagentes sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, incluindo-se o problema de elétrons sob o potencial de núcleos fixos, onde o hamiltoniano pode ser escrito como [14]

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.1)$$

onde:

- $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ é o operador energia cinética eletrônica;
- $\sum_i V_{ext}(\vec{r}_i)$ é o potencial externo agindo em cada elétron;
- $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons.

A teoria tem seus alicerces em dois teoremas fundamentais, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn [15] e este capítulo de metodologia é baseado em umas das referências deste trabalho [14].

Teorema I: Para qualquer sistema de partículas interagentes sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este potencial é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade de partícula do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Corolário I: Desde que o hamiltoniano é então completamente determinado, exceto por uma constante da energia, segue que as autofunções de muitos corpos para todos os estados (fundamental e excitados) são determinadas. *Portanto, todas as propriedades do sistema são determinadas dada apenas a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Teorema II: Um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Para qualquer potencial particular $V_{ext}(\vec{r})$, a energia exata do estado fundamental é um valor mínimo

global deste funcional, e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza este funcional é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Corolário II: O funcional $E[n]$ é suficiente para determinar-se a energia e densidade exatas do estado fundamental. Em geral, estados excitados devem ser determinados por outros meios.

As demonstrações dos teoremas de Hohenberg e Kohn podem ser encontradas em diversos livros específicos sobre estrutura eletrônica de moléculas e sólidos [16]. As demonstrações podem ser encontradas no apêndice A.

2.2 O sistema auxiliar Kohn-Sham

A aproximação de Kohn-Sham consiste em substituir o complexo sistema real de muitos corpos interagentes por um sistema auxiliar diferente que pode ser resolvido mais facilmente. O *ansatz* de Kohn e Sham assume que a densidade do estado fundamental do sistema original de partículas interagentes é igual a aquela de um sistema escolhido de partículas não interagentes. Isto leva a equações de partícula independente para o sistema não-interagente que pode ser considerado exatamente solúvel, com todos os termos de muitos corpos incorporados em um funcional da densidade de exchange-correlation (troca-correlação). A construção de Kohn-Sham deste sistema auxiliar baseia-se em duas suposições:

- **1.** A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental do sistema auxiliar de partículas não interagentes. Isto leva para a relação entre os sistemas real e auxiliar.
- **2.** O hamiltoniano auxiliar é escolhido para ter o operador usual de energia cinética e um potencial local efetivo agindo em um elétron de spin σ na posição \vec{r} . A forma local não é essencial mas é uma simplificação extremamente útil que é frequentemente tomada como sendo a característica definidora da aproximação de kohn-Sham. .

Os cálculos reais são executados no sistema auxiliar de partícula independente definido pelo hamiltoniano auxiliar (usando unidades atômicas de Hartree $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$)

$$\mathcal{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{\nabla^2}{2} + V^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Para um sistema de $N = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}$ de elétrons independentes obedecendo o hamiltoniano acima, o estado fundamental tem um elétron de spin σ em cada dos N^{σ}

orbitais e $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ populando-se os orbitais com os autovalores mais baixos ϵ_i^σ do hamiltoniano acima. A densidade do sistema auxiliar é dada pela soma dos módulos quadrados dos orbitais para cada spin,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (2.3)$$

A energia cinética de partícula independente T_s é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^\sigma(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3r |\nabla \psi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (2.4)$$

A aproximação de Kohn-Sham para o problema de muitos corpos interagentes consiste em escrever a expressão de Hohenberg-Kohn para o funcional energia do estado fundamental na forma

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n], \quad (2.5)$$

onde $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo devido ao núcleo e qualquer outro campo externo (assumido ser independente de spin) e E_{II} é a interação entre os núcleos. Todos os efeitos de muitos corpos de troca e correlação são agrupados na energia E_{xc} .

2.2.1 As equações variacionais de Kohn-Sham

A solução do sistema auxiliar de Kohn-Sham pode ser vista como o problema de minimização com respeito a qualquer densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ ou potencial efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$, onde este último será especificado nessa seção. Sendo T_s explicitamente expressa como um funcional dos orbitais, e todos os outros termos de (2.5) sendo funcionais da densidade, podemos considerar variações nas funções de onda e utilizar a regra da cadeia para derivar a equação variacional

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{KS}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})}, \quad (2.6)$$

sujeita as restrições de ortonormalização

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (2.7)$$

Usando-se as equações acima para $n^\sigma(\vec{r})$ e T_s ,

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{\nabla^2}{2} \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad ; \quad \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.8)$$

e o método dos multiplicadores de Lagrange para lidar com as restrições, isto conduz às equações do tipo Kohn-Sham

$$(\mathcal{H}_{KS}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0 \quad (2.9)$$

onde os ϵ_i^σ são os autovalores e \mathcal{H}_{KS}^σ é o hamiltoniano efetivo (em unidades de Hartree)

$$\mathcal{H}_{KS}^\sigma = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}^\sigma(\vec{r}), \quad (2.10)$$

com

$$V_{KS}^\sigma(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Segue-se que, portanto, dos teoremas de Hohenberg-Kohn, a densidade do estado fundamental determina unicamente o potencial no mínimo (exceto por uma constante trivial), tal que exista um único potencial de Kohn-Sham $V_{KS}^\sigma(\vec{r}) \equiv V_{eff}^\sigma(\vec{r})|_{min}$ associado com qualquer dado sistema de elétrons interagentes.

A genialidade da aproximação de Kohn-Sham é que, por separar-se explicitamente a energia cinética de partículas independentes e os termos de Hartree de longo alcance, o funcional $E_{xc}[n]$ que permanece pode ser razoavelmente ser aproximado como funcional da densidade local ou proximamente local. Isto significa que a energia E_{xc} pode ser expressa como

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}([n], \vec{r}) \quad (2.12)$$

onde $\epsilon_{xc}([n], \vec{r})$ é uma energia por elétron no ponto \vec{r} que só depende da densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ em algum vizinho no ponto \vec{r} . O potencial de *exchange-correlation* $V_{xc}^\sigma(\vec{r})$ é o funcional derivado de E_{xc} , que pode ser escrito como

$$V_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_{xc}([n], \vec{r}) + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}([n], \vec{r})}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \quad (2.13)$$

2.3 Pseudopotenciais

A ideia fundamental de um pseudopotencial é a substituição de um sistema por outro com menos elétrons. A sua aplicação primária na estrutura eletrônica consiste em substituir o forte potencial de Coulomb dos núcleos e os efeitos dos elétrons fortemente ligados ao núcleo por um potencial iônico efetivo, ou pseudopotencial, agindo nos elétrons de valência, tal que a equação de Schrödinger contém um termo de energia potencial efetiva modificado ao invés do potencial coulombiano para os elétrons mais próximos do núcleo. O pseudopotencial é um potencial efetivo construído para substituir o potencial atômico de todos os elétrons tal que os estados mais próximos ao núcleo são eliminados e os elétrons de valência são descritos por pseudo-funções de onda com um número significativamente menor de nós. A ideia é ilustrada na figura 1.

Isto permite as pseudo-funções de onda serem descritas com muito menos modos de Fourier, tornando então o uso do espaço recíproco prático computacionalmente. Nesta aproximação, usualmente apenas os elétrons de valência quimicamente ativos são tratados explicitamente, enquanto os elétrons do núcleo são tomados como ‘congelados’, sendo considerados juntamente com os núcleos como núcleos iônicos rígidos e não polarizáveis. Assim, a motivação para esta abordagem é: (a) redução do tamanho do conjunto da base de autofunções, (b) redução do número de elétrons e (c) inclusão de efeitos relativísticos e de outros tipos de efeitos. Vale lembrar que esta abordagem é feita dentro da aproximação de elétrons independentes e que o núcleo é considerado pequeno, de tal forma que não há *overlap* significativo entre as função de onda nuclear e as funções de onda dos elétrons de valência. O uso de pseudopotenciais nos sólidos foi proposto nos anos 1950 por Antoncik [17], Phillips e Kleinman [18], que mostraram que o método de ondas planas ortogonalizadas (OPW) de Herring pode ser reformulado na forma de equações para apenas os estados de valência que envolve um potencial efetivo mais fraco.

2.3.1 Pseudopotenciais de norma conservada

As formas de norma conservada e ultra-suaves são as duas formas mais comuns de pseudopotenciais usados em modernos códigos de estrutura eletrônica. Pseudopotenciais de norma conservada foram primeiramente propostos por Hamann, Schlüter, e Chiang

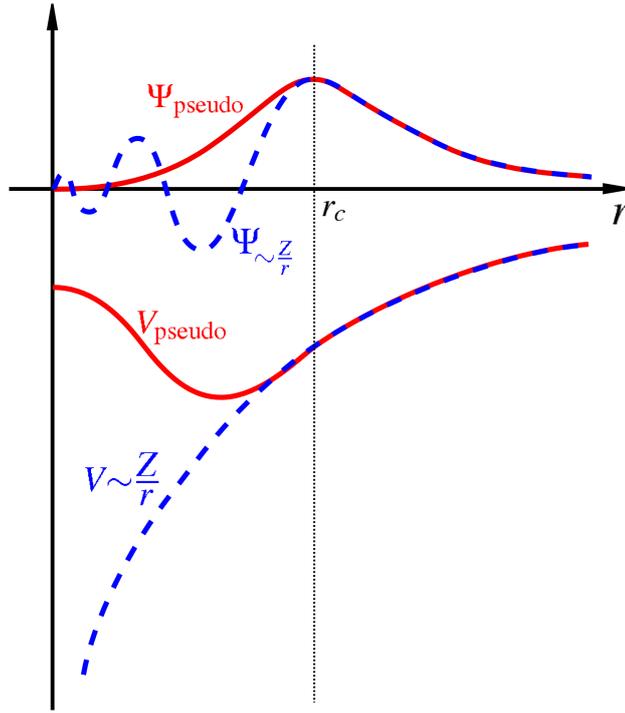


Figura 1 – Funções de onda e potenciais, reais e pseudo combinadas até o raio r_c . Em vermelho, a pseudo-função de onda e o pseudopotencial. Em azul tracejado, a função de onda e o potencial reais. As linhas e os tracejados são combinados a partir da linha vertical pontilhada, que é o raio de corte.

(HSC) em 1979 [19]. O pseudopotencial de norma conservada original HSC tem a seguinte forma:

$$V_{ps}(r) = \sum_l \sum_m |\psi_{lm}\rangle V_{lm}(r) \langle \psi_{lm}| \quad (2.14)$$

onde $|\psi_{lm}\rangle$ projeta a função de onda de uma partícula, tal como um orbital de Kohn-Sham, ao momento angular rotulado por $\{l, m\}$. $V_{lm}(r)$ é o pseudopotencial que age na componente projetada. Diferentes estados de momento angular sentem diferentes potenciais. Portanto, o pseudopotencial de norma conservada HSC é não-local, em contraste com o pseudopotencial local que atua em todas as funções de onda de uma partícula da mesma maneira.

Pseudopotenciais de norma conservada são construídos para reforçar duas condições:

- **1.** Dentro do raio de corte r_c , a norma de cada pseudofunção de onda é idêntica à sua correspondente função de onda de todos os elétrons [20].

$$\int_{r < r_c} d^3\vec{r} \phi_{\vec{R},i}(\vec{r}) \phi_{\vec{R},j}(\vec{r}) = \int_{r < r_c} d^3\vec{r} \tilde{\phi}_{\vec{R},i}(\vec{r}) \tilde{\phi}_{\vec{R},j}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

onde $\phi_{\vec{R},i}(\vec{r})$ e $\tilde{\phi}_{\vec{R},i}(\vec{r})$ são os estados de referência de todos os elétrons e pseudo para o pseudopotencial no átomo \vec{R} .

- **2.** As funções de onda de todos os elétrons e pseudo são idênticas fora do raio de corte r_c .

Os pseudopotenciais ultra-suaves relaxam a restrição de norma conservada para reduzir ainda mais o tamanho do conjunto da base necessário à custa da introdução de um problema generalizado de autovalor [21]. Com uma diferença não nula nas normas, podemos agora definir:

$$q_{\vec{R},ij}(\vec{r}) = \langle \phi_{\vec{R},i}(\vec{r}) | \{ \phi_{\vec{R},j}(\vec{r}) \} - \langle \tilde{\phi}_{\vec{R},i}(\vec{r}) | \tilde{\phi}_{\vec{R},j}(\vec{r}) \rangle. \quad (2.16)$$

Assim um autoestado normalizado do pseudohamiltoniano agora obedece à equação generalizada

$$\mathcal{H}|\psi_i\rangle = \epsilon_i S|\psi_i\rangle \quad (2.17)$$

onde o operador S é definido como

$$S = 1 + \sum_{\vec{R},ij} |p_{\vec{R},i}\rangle q_{\vec{R},ij} \langle p_{\vec{R},j}|,$$

onde $p_{\vec{R},i}$ são projetores que formam uma base dual com os pseudoestados de referência dentro do raio de corte e são zero fora:

$$\langle p_{\vec{R},i} | \tilde{\phi}_{\vec{R},j}(\vec{r}) \rangle_{r < r_c} = \delta_{ij}$$

onde δ_{ij} é uma delta de Kronecker. A teoria do pseudopotencial pode ser encontrada mais detalhadamente em textos nas referências desta dissertação [22] [23] [24].

2.4 Aproximações dos funcionais

2.4.1 Aproximação da densidade local

Kohn e Sham apontaram que, em sólidos, são por vezes considerados como modelos casos limite de um gás de elétrons homogêneo. Neste limite, é conhecido que os efeitos de *exchange-correlation* tem caráter local. Propuseram, então fazer-se uma aproximação

da densidade local (local density approximation - LDA), na qual a energia de *exchange-correlation* é simplesmente uma integral sobre todo o espaço com a densidade da energia de *exchange-correlation* em cada ponto assumida como sendo a mesma da de em um gás de elétrons homogêneo com a densidade $n(\vec{r})$ [14]. No caso em que consideramos polarização de spin, obtém-se a aproximação LSDA (local spin density approximation),

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA} [n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom} (n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) \\ &= \int d^3r n(\vec{r}) \left[\epsilon_x^{hom} (n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom} (n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

A LSDA pode ser formulada em termos de quaisquer duas densidades de spin $n^\uparrow(\vec{r})$ e $n^\downarrow(\vec{r})$, ou a densidade total de $n(\vec{r})$ e a polarização de spin fracionada $\zeta(\vec{r})$ definida por

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})}{n(\vec{r})} \quad (2.19)$$

Para sistemas não polarizados a LDA é encontrada simplesmente definindo $n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2}$. Desde que o funcional $E_{xc} [n^\uparrow, n^\downarrow]$ é universal, segue que ele é exatamente o mesmo para o gás o homogêneo.

2.4.2 Aproximações do gradiente generalizado

O sucesso da LSDA tem levado ao desenvolvimento de várias aproximações de gradiente generalizado (generalized gradient approximations - GGAs) com notável melhoramento sobre a LSDA para muitos casos. Nesta seção, é descrita de uma forma breve as ideias físicas que são os fundamentos para a construção de GGAs [14]. O primeiro passo além da aproximação local é um funcional da magnitude do gradiente da densidade $|\nabla n^\sigma|$ bem como o valor de n em cada ponto. Tal aproximação de expansão de gradiente (gradient expansion approximation - GEA) foi sugerido no trabalho original de Kohn-Sham, entretanto, a GEA não leva a um melhoramento consistente sobre a LSDA. O problema básico é que gradientes em materiais reais são tão grandes que a expansão falha. O termo expansão do gradiente generalizado (GGA) denota uma variedade de formas propostas para funções que modificam o comportamento em grandes gradientes de tal maneira a preservar propriedades desejadas. É conveniente [25] definir o funcional como uma forma generalizada de $E_{xc}^{LSDA} [n^\uparrow, n^\downarrow]$,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA} [n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc} (n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc} (n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde F_{xc} é adimensional e $\epsilon_x^{hom}(n)$ é a energia *exchange* do gás não polarizado.

2.4.3 Expressões LDA e GGA para o potencial $V_{xc}^\sigma(\vec{r})$

O potencial pode ser expresso explicitamente para os funcionais LDA e GGA,(i) e (ii), uma vez que eles são expressos em termos de funções da densidade local de cada spin $n(\vec{r}, \sigma)$ e seu gradiente no ponto \vec{r} . Na LDA, a forma é,

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int dr \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\vec{r}, \sigma} \delta n(\vec{r}, \sigma) \quad (2.21)$$

então o potencial se escreve

$$V_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\vec{r}, \sigma}. \quad (2.22)$$

O termo de *exchange* LDA é

$$V_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \frac{4}{3} \epsilon_x^{hom}(n(\vec{r}, \sigma)). \quad (2.23)$$

Na GGA, pode-se identificar o potencial por encontrar a mudança $\delta E_{xc}[n]$ para a ordem linear em δn e $\delta \nabla n = \nabla \delta n$,

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int dr \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\vec{r}, \sigma} \delta n(\vec{r}, \sigma) \quad (2.24)$$

O termo entre colchetes pode ser considerado como sendo o potencial, entretanto, ele não tem a forma de um potencial local devido a último termo que é um operador diferencial. Existem três aproximações para lidar com o último termo. O primeiro é encontrar o $V_{xc}^\sigma(\vec{r})$ local por integração parcial do último termo no colchete, de modo que

$$V_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} + \nabla \left(n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right) \right]_{\vec{r}, \sigma}. \quad (2.25)$$

Um segunda aproximação é usar a forma do operador (2.24) diretamente modificando-se as equações de Kohn-Sham [26]. Usando o fato que a densidade pode ser escrita em termos das funções de onda ψ_i , os elementos da matriz do operador podem ser escritos como

$$\langle \psi_j | V_{xc} | \psi_i \rangle = \int \left[\tilde{V}_{xc} \psi_j^* \psi_i + \psi_j^* \vec{V}_{xc} \cdot \nabla \psi_i + (\vec{V}_{xc} \cdot \nabla \psi_j^*) \psi_i \right] \quad (2.26)$$

onde $\tilde{V}_{xc} = \epsilon_{xc} + n \left(\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} \right)$ e $\vec{V}_{xc} = n \left(\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \right)$

Finalmente, um aproximação diferente proposta por White e Bird [27], consiste em tratar E_{xc} como sendo uma função da densidade. Então podemos escrever, utilizando a regra da cadeia:

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int dr \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\vec{r}, \sigma} \delta n(\vec{r}, \sigma) + \sum_{\sigma} \int \int d\vec{r} d\vec{r}^* n(\vec{r}) \left[\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right]_{\vec{r}, \sigma} \frac{\delta \nabla n(\vec{r}^*)}{\delta n(\vec{r})} \delta n(\vec{r}, \sigma), \quad (2.27)$$

onde $\frac{\delta \nabla n(\vec{r}^*)}{\delta n(\vec{r})}$ denota uma derivada funcional. Por exemplo, em uma rede, a densidade de qualquer spin é dada apenas nos pontos da rede $n(\vec{r}_m)$ e o gradiente em $\nabla n(\vec{r}_m)$ é determinado pela densidade por uma fórmula da forma

$$\nabla n(\vec{r}_m) = \sum_{m'} \vec{C}_{m-m'} n(\vec{r}_{m'}) \quad (2.28)$$

tal que

$$\frac{\delta \nabla n(\vec{r}_m)}{\delta n(\vec{r}_{m'})} \rightarrow \frac{\partial \nabla n(\vec{r}_m)}{\partial n(\vec{r}_{m'})} = \vec{C}_{m-m'}. \quad (2.29)$$

Por fim, variando $n(\vec{r}_m, \sigma)$ na expressão para E_{xc} e utilizando a regra da cadeia

$$V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} \right]_{\vec{r}_{m'}, \sigma} + \sum_{m'} \left[n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \frac{\nabla n}{|\nabla n|} \right]_{\vec{r}_{m'}, \sigma} \vec{C}_{m-m'}. \quad (2.30)$$

2.5 Implementação da metodologia de primeiros princípios

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [28] é um programa de computador que implementa uma metodologia para se executar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Todo o formalismo utilizado na solução é baseado na teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação do pseudopotencial. O programa é implementado para resolver de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham, definida previamente neste capítulo. Descreveremos como nossa metodologia para cálculos de primeiros princípios é implementada no SIESTA, que vai desde a escolha dos orbitais que servirão como base até a solução do hamiltoniano. O SIESTA pode usar tanto os funcionais de troca e correlação LDA quanto o GGA, incluindo polarização de spin. Os estados eletrônicos de caroço são substituídos por pseudopotenciais de norma conservada [19] na forma Kleinman-Bylander [29], incluindo efeitos relativísticos. As forças nos átomos e o tensor de stress são obtidos do teorema de Hellmann-Feynman [30].

O SIESTA pode também ser utilizado para a relaxação estrutural e simulações de dinâmica molecular. As equações do DFT são resolvidas autoconsistentemente. Para um dado hamiltoniano, a equação de Schrödinger de uma partícula é resolvida, obtendo-se a energia e a matriz densidade para o estado fundamental. Uma vez que a matriz densidade é obtida, o processo de autoconsistência continua com o cálculo de uma nova matriz hamiltoniana. Termos que envolvem integrais sobre dois átomos são calculados como função da distância entre os centros e armazenados em tabelas para uma interpolação posterior. Outros termos são calculados com a ajuda de um grid uniforme de pontos no espaço real.

As autofunções no SIESTA são expandidas em uma base formada por pseudo-orbitais atômicos, que são autofunções do pseudo-hamiltoniano atômico $H' = T + V_{PS}$. Estas funções de base são do tipo atômico ou simplesmente uma função radial multiplicada por um harmônico esférico e são feitas finitas, tornando-se zero além de algum raio de corte. Para gerar uma base, três características são importantes: O tamanho da base (número de orbitais por sítio atômico), o seu alcance (raio de corte) e a sua forma radial [31]. Expandimos as funções de onda em uma base numérica. Estas funções não têm alcance muito longo, sendo limitadas em um determinado ponto por um raio de corte r_c . O uso de funções de alcance limitado na base reduz o número de elementos de matriz do hamiltoniano que devem ser calculados e assim tomamos apenas os elementos do hamiltoniano mais relevantes para um dado problema.

As soluções do hamiltoniano consistem em resolvermos a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\nabla}{2} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

onde o potencial $v(\vec{r})$ é substituído por uma contribuição local e outra não local. Neste ponto, os pseudopotenciais são aplicados para não considerarmos os estados de caroço. No SIESTA a parte não local é feita na forma proposta por Kleinman-Bylander [29]. A parte local, em princípio, é tida como sendo arbitrária. No SIESTA, a parte local é otimizada de tal forma que se torne suave e é feita igual ao potencial criado por uma distribuição de carga positiva da forma

$$n^{local}(r) \propto \exp \left[- \left(\frac{\sinh(abr)}{\sinh(b)} \right)^2 \right], \quad (2.32)$$

onde a e b são escolhidos de modo a fornecer uma localização boa no espaço real e uma convergência otimizada no espaço recíproco. Logo após, escolhemos uma base, que no SIESTA é o produto de uma função radial numérica e um harmônico esférico, limitada por um raio de corte. O próximo passo é reescrever a densidade eletrônica como

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}), \quad (2.33)$$

onde $n_0(\vec{r}) = \sum n_i^N(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros. Isso é importante para que o hamiltoniano possua apenas termos de curto alcance. Tendo sido obtido o hamiltoniano, obtemos as energias dos autoestados diagonalizando-se uma equação secular. Resolvida a equação secular, obtemos a energia total e podemos obter as forças sobre os átomos com o cálculo do gradiente da energia total. Esta seção é uma abreviada descrição sobre o SIESTA e uma descrição completa pode ser encontrada na literatura [28].

Em nossos cálculos descritos nos capítulos seguintes, utilizamos o potencial de troca-correlação GGA na versão Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), a base DZP (*double* - ζ mais polarização de orbitais), K-grid Monkhorst Pack de 8x8x1 e Mesh Cutoff de 300 Ry. A tolerância na diferença máxima da matriz densidade foi de 0.0001. As estruturas foram relaxadas até que as forças atingissem 0.04 eV/Å e no stress 0.1 GPa. As ocupações dos níveis de energia, nos cálculos, foram determinadas por uma distribuição de Fermi-Dirac com $T = 300K$. A polarização de spin foi considerada para a monocamada 7x7 de MoS_2 com defeito de nativo de Mo, a monocamada 7x7 de $MoS_2 : Nb$, a estrutura s0, s1 e s2 de $MoS_2 + BZV$ e $MoS_2 : Nb + BZV$. Os sistemas mencionados anteriormente são elucidados no capítulo seguinte.

3 Impurezas no MoS_2

3.1 Defeitos Nativos

O principal minério de dissulfeto de molibdênio é um sólido preto-prateado que ocorre naturalmente na forma de um mineral chamado molibdenita. Uma amostra do mineral molibdenita é mostrada na figura 2 [32]. O MoS_2 cristalino tridimensional (“bulk”)



Figura 2 – Mineral molibdenita, o principal minério para o dissulfeto de molibdênio, o MoS_2 .

possui um gap de energia de cerca de 1.2 eV [33], de forma que esse gap o caracteriza como um material semiconductor. Existem diversas estruturas bulk para o MoS_2 [34]. Na figura 17-(a) é mostrada a representação gráfica de uma camada da estrutura MoS_2 , e na figura 17-(b) mostra-se em detalhe a unidade básica do politipo 2H, considerado neste trabalho. Para fins ilustrativos e de escopo experimental, podemos ver uma sobreposição de átomos de Mo e S do modelo de bulk 2H com a imagem de um microscópio eletrônico na figura 4 obtida da referência [35].

Como já foi dito anteriormente, o MoS_2 é um material semiconductor que possui potencial, em sua forma bidimensional (2D), para aplicação em transistores [36]. Para seu uso em dispositivos eletrônicos, tornam-se necessárias dopagens do tipo n (por meio de doadores) ou do tipo p (por meio de aceitadores), como descrito na figura 5. Na figura 5-(a) mostra-se o caso de um semiconductor perfeito, em que $T = 0$, todos os estados da Banda de Valência (BV) são ocupados, e os estados da Banda de condução (BC) desocupados. Em $T \neq 0$, o potencial químico eletrônico μ_e está próximo ao meio do bandgap. Na figura 5-(b) mostra-se o caso de um semiconductor tipo p, no limite de uma única impureza substitucional “Z-1”. Em $T = 0$, havendo um elétron a menos no sólido, o potencial repulsivo no sítio da impureza dá origem a um estado localizado (nível aceitador) próximo ao topo da BV (TBV), que tem um buraco (um elétron a menos). Em $T \neq 0$, μ_e se encontra próximo ao TBV. Na figura 5-(c) mostra-se o caso de um semiconductor tipo n, no limite de uma única impureza doadora de um elétron. Em $T = 0$, havendo um elétron

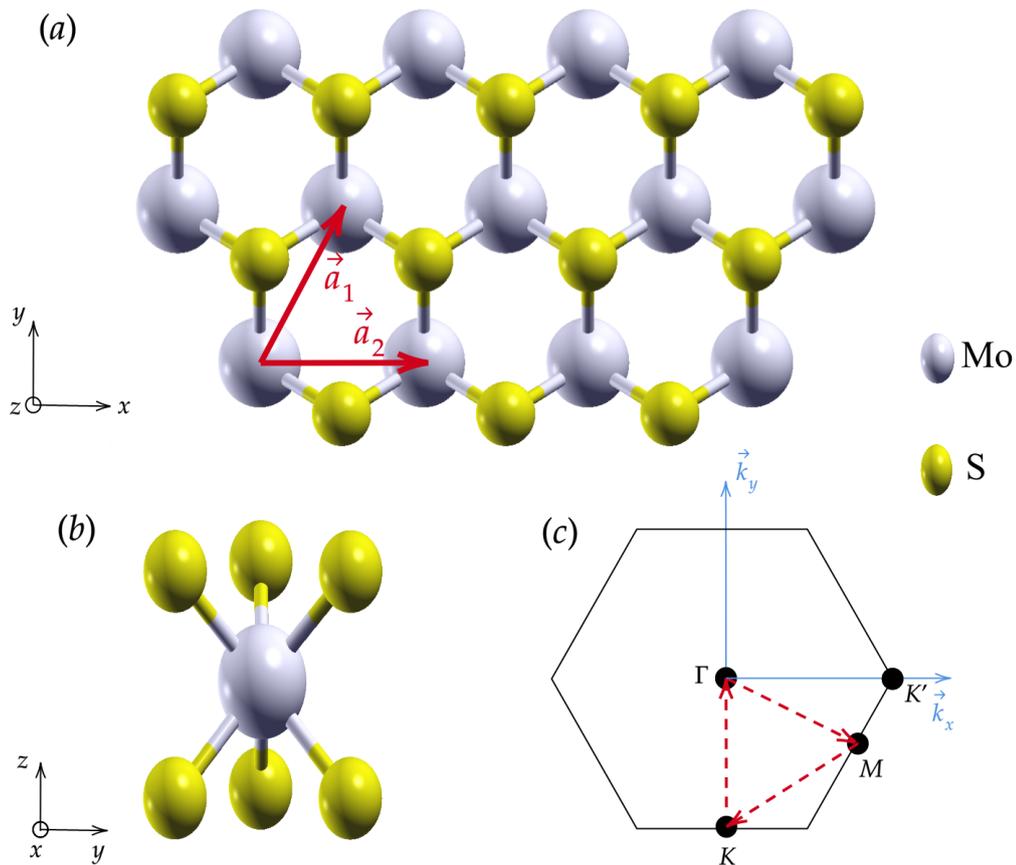


Figura 3 – (a) Camada MoS_2 , onde são mostrados os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A camada foi gerada com a replicação de três vetores na direção \vec{a}_2 na direção x . Na figura, o amarelo representa os átomos de S e o branco representa o Mo. (b) Detalhe da estrutura do MoS_2 2H (simetria hexagonal, duas camadas por unidade de repetição, coordenação prismática trigonal). (c) A primeira zona de Brillouin do MoS_2 com os pontos de alta simetria, vetores do espaço recíproco e caminho de integração especificados na figura.

a mais no sólido (transferido da molécula doadora, em nosso caso), o potencial atrativo próximo a impureza (da molécula doadora “ionizada” na superfície, como será em nosso caso) dá origem a um estado localizado (nível doador) próximo ao fundo da BC (FBC), que contém um elétron. Em $T \neq 0$, μ_e se encontra próximo ao FBC. Consideraremos aqui um dopante usual aceitador, o Nb substitucional no sítio central do Mo, e um dopante usual doador, a molécula benzil viológeno depositada sobre o MoS_2 . Existe uma vasta literatura sobre dopantes [37] [38].

3.2 A impureza aceitadora substitucional de nióbio

O nióbio, elemento químico de símbolo Nb, é um metal de transição, assim como o Mo, na classificação da tabela periódica dos elementos. Devido a fazerem parte da mesma

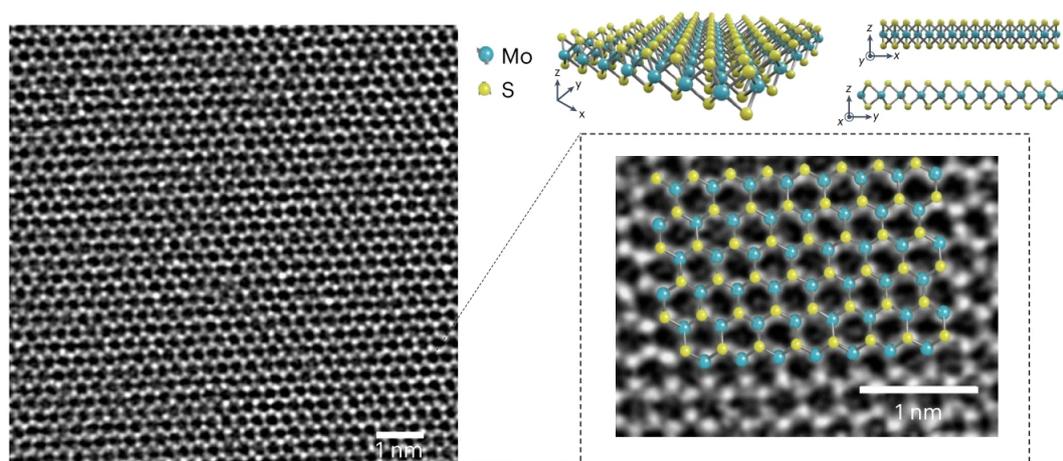


Figura 4 – Sobreposição de átomos de Mo e S do modelo de bulk 2H com a imagem de um microscópio eletrônico. A monocamada de MoS_2 , pode ser vista de vários referenciais.

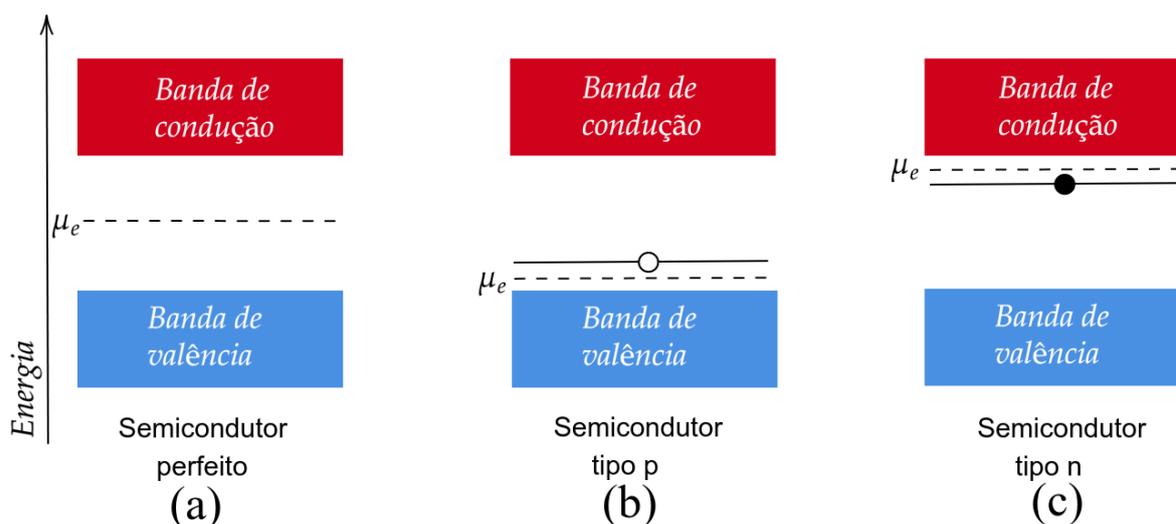


Figura 5 – Descrição esquemática de níveis de impurezas rasas em semicondutores. (a) Semicondutor perfeito (ou intrínseco); (b), semicondutor do tipo p; (c), semicondutor do tipo n. O potencial químico eletrônico μ_e é indicado em cada caso.

família química, o Nb possui uma massa atômica $M = 92,90638$ u e número atômico $Z = 41$ valores estes próximos ao do Mo, que são $M = 95,94$ u e $Z = 42$, respectivamente. Assim, o Nb se torna uma possível impureza substitucional através da substituição de um átomo de Mo na camada de MoS_2 , caracterizando o Nb como uma impureza aceitadora “Z-1”. A impureza substitucional de Nb na camada de MoS_2 , pode ser vista na figura 6, no centro da estrutura. Existe uma vasta literatura sobre as aplicações do Nb em MoS_2 ,

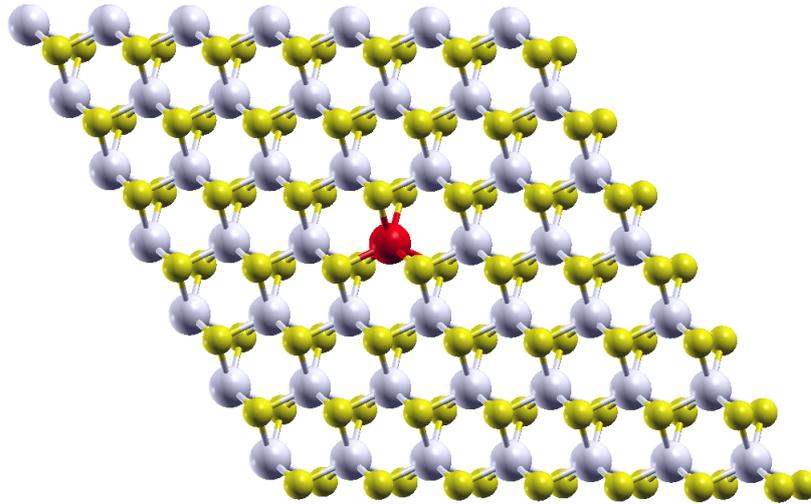


Figura 6 – Célula de MoS_2 7x7 gerada a partir da célula unitária mostrada na figura 17-(b) com uma impureza de Nb substitucional no sítio do Mo central. O átomo de Nb é representado pela cor vermelha nesta figura.

onde podemos destacar a aplicação em filmes finos [39] [40], e em transistores de efeito de campo [41] [42]. Em um dos trabalhos citados [39], os autores relatam a primeira demonstração de dopagem do tipo p em filmes de poucas camadas de grande área de MoS_2 depositado por vapor químico orientado. Os mesmos conseguiram verificar que o nióbio atua como um aceitador eficiente até densidades relativamente altas, $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, em filmes de MoS_2 . Neste trabalho de dissertação, investigaremos como a estrutura eletrônica do MoS_2 modifica-se com esta dopagem. Uma discussão detalhada sobre os resultados obtidos para a monocamada de MoS_2 dopada com nióbio se encontra no capítulo 4.

3.3 A molécula benzil viológeno e a co-dopagem

Uma outra possível forma de fornecermos portadores de carga para o MoS_2 é através de impurezas doadoras. A literatura possui uma vasta gama de exemplos [37] [43] [44] [45] [46] [47]. O dopante molecular que estudaremos neste trabalho é a molécula benzil viológeno (BZV) que pode ser vista na figura 7 isoladamente, e depositada sobre uma monocamada de MoS_2 na figura 7. Este dopante molecular é composto por 24 átomos de carbono, 22 átomos de hidrogênio e 2 átomos de nitrogênio, totalizando 48 átomos. A dopagem obtida utilizando-se a molécula doadora BZV depositada sobre a monocamada de MoS_2 torna-o um semiconductor do tipo n [12]. A dopagem por transferência de carga superficial (SCTD), na qual uma molécula doadora depositada na superfície do material 2D transfere um elétron para o material, tem sido considerada uma abordagem eficaz para adaptar as características elétricas de TMDs atômica e finos de uma maneira não destrutiva graças à sua natureza bidimensional. No entanto, a dificuldade de se alcançar o SCTD de uma forma controlada racionalmente em TMDs por meio de métodos convencionais de

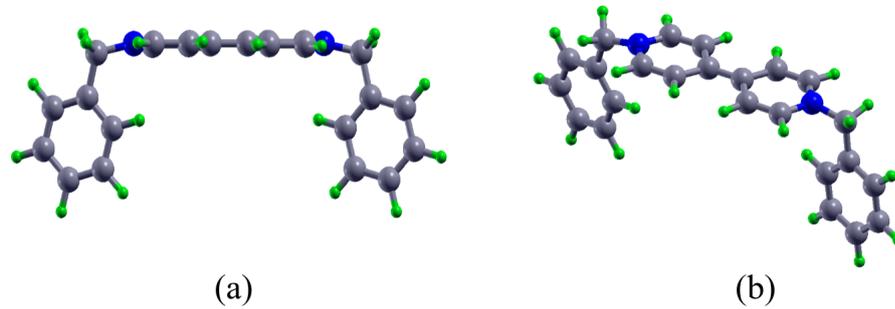


Figura 7 – Molécula benzil viológeno. Visão lateral (a) e visão diagonal-superior (b) da impureza doadora. Os átomos de carbono são representados pela cor cinza, os átomos de hidrogênio são representados pela cor verde e os átomos de nitrogênio são representados pela cor azul.

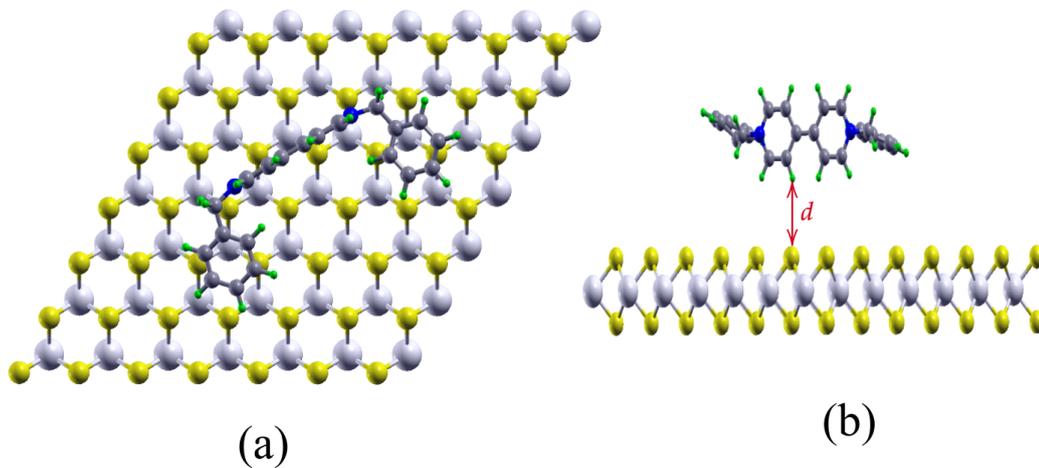


Figura 8 – Estrutura s0. Monocamada de 7×7 MoS_2 com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

dopagem, como imersão em solução e vaporização de dopante, torna difícil a realização de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos práticos. Em um dos trabalhos citados [48], os autores conseguem demonstrar o SCTD controlável em transistores de efeito de campo (FET) de MoS_2 usando-se a molécula benzil viológeno impresso a jato de tinta como um dopante do tipo n.

Ao fornecemos simultaneamente impurezas aceitadoras e doadoras ao MoS_2 , isto se chama co-dopagem. Existem diversos estudos sobre a co-dopagem em MoS_2 e em outros materiais [49] [50] [51] [52] [53]. Nesta dissertação, a co-dopagem é obtida depositando-se

a molécula BZV (doadora) próxima a um aceitador substitucional de Nb (aceitadora). A princípio, devido à forma da molécula consideramos três configurações possíveis de estruturas. Mostraremos os detalhes da construção das supercélulas utilizadas nos cálculos na próxima seção.

3.4 Células propostas para os cálculos

Partindo-se da estrutura do cristal bidimensional perfeito mostrado na figura 3-(b), construímos super-células de MoS_2 de tamanhos 3x3, 5x5 e 7x7 mostradas na figura 9, através da repetição da estrutura da célula primitiva 2H. Este estudo com diversos

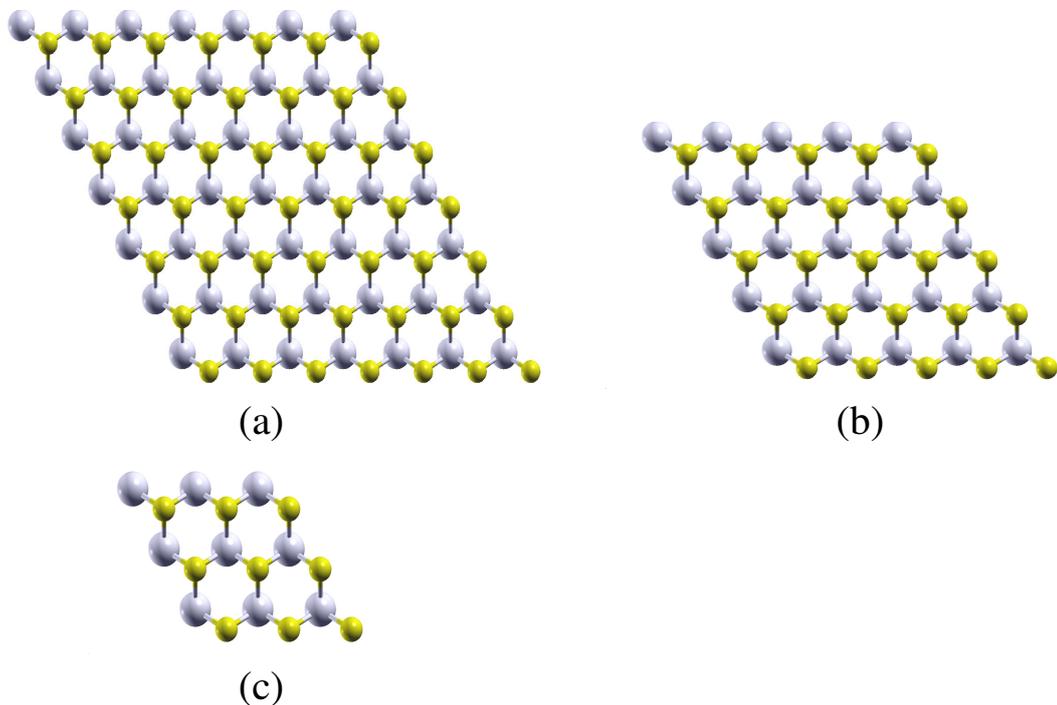


Figura 9 – Célula de MoS_2 7x7 (a), 5x5 (b) e 3x3 (c) gerada a partir da célula unitária mostrada na figura 3-(b).

tamanhos de supercélula tem como objetivo verificar qual é o tamanho ideal para o estudo, levando-se em conta o tempo e o custo computacional para a realização dos cálculos utilizando a metodologia já descrita anteriormente. Além disso, desejamos tanto quanto possível, reduzir o efeito do fato da supercélula ser finita. Nossos testes mostraram que o tamanho da super célula adequado foi a de 7x7, pois combina um custo computacional adequado com a redução dos efeitos de tamanho finito da super-célula. A monocamada perfeita de MoS_2 7x7 possui 49 átomos de molibdênio e 98 átomos de enxofre, totalizando 147 átomos.

Uma das formas mais simples de se considerar um defeito estrutural são defeitos nativos, tais como vacâncias de átomos na estrutura perfeita ou a troca de um átomo

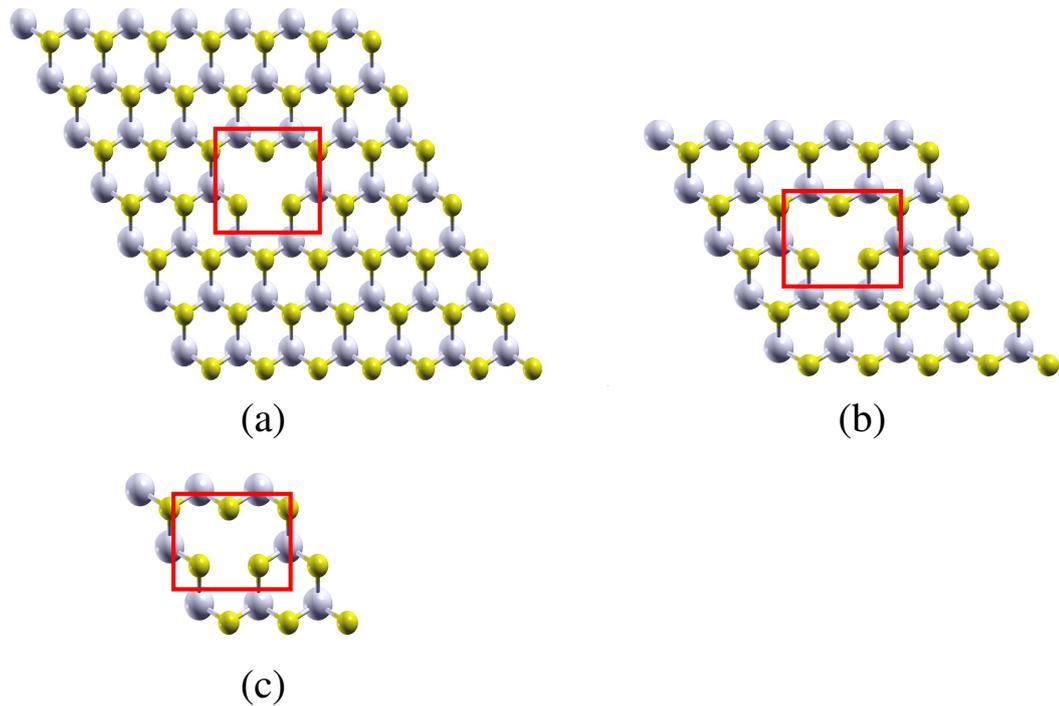


Figura 10 – Célula de MoS_2 7x7 (a), 5x5 (b) e 3x3 (c) gerada a partir da célula unitária mostrada na figura 3-(b) com uma vacância de Mo.

por outro da estrutura, com o objetivo de modificarmos propriedades eletrônicas do material [54] [55] [56]. Como a monocamada de MoS_2 é composta por átomos de Mo e S, realizamos computacionalmente a retirada de um átomo de Mo, e, alternativamente, a retirada de um átomo de S, para analisarmos essas estruturas separadamente. A vacância de Mo nas células de MoS_2 3x3, 5x5 e 7x7 pode ser vista na figura 10. A vacância de S nas células de MoS_2 3x3, 5x5 e 7x7 pode ser vista na figura 11. As vacâncias na estrutura perfeita são formas simples de fornecemos defeitos estruturais à super-célula, e existe uma vasta literatura sobre as mesmas no MoS_2 e em outros TMDs [57] [58] [59] [60]. Em um dos trabalhos citados [57], os autores explicam que, à medida que a concentração de vacâncias de Mo aumenta na estrutura, os estados de impureza tornam-se deslocalizados e se misturam às bandas de valência superiores, resultando na diminuição do gap de energia. As pesquisas nas vacâncias de enxofre fornecem também resultados interessantes. Em um dos trabalhos citados [59], os autores propõem uma estratégia de incorporação de fase para induzir ferromagnetismo à temperatura ambiente em nanofolhas semicondutoras de MoS_2 . Um método hidrotérmico de duas etapas foi usado para introduzir intencionalmente vacâncias de enxofre em uma parte da nanofolha ultrafina 2H- MoS_2 , que origina uma transformação da rede local 2H- MoS_2 circundante para uma fase trigonal (1T- MoS_2).

Consideremos agora as super-células a serem utilizadas para o estudo da deposição do benzil viológeno sobre o MoS_2 . Como foi dito anteriormente, devido à forma geométrica da molécula, consideramos três maneiras distintas de a posicionarmos em relação à

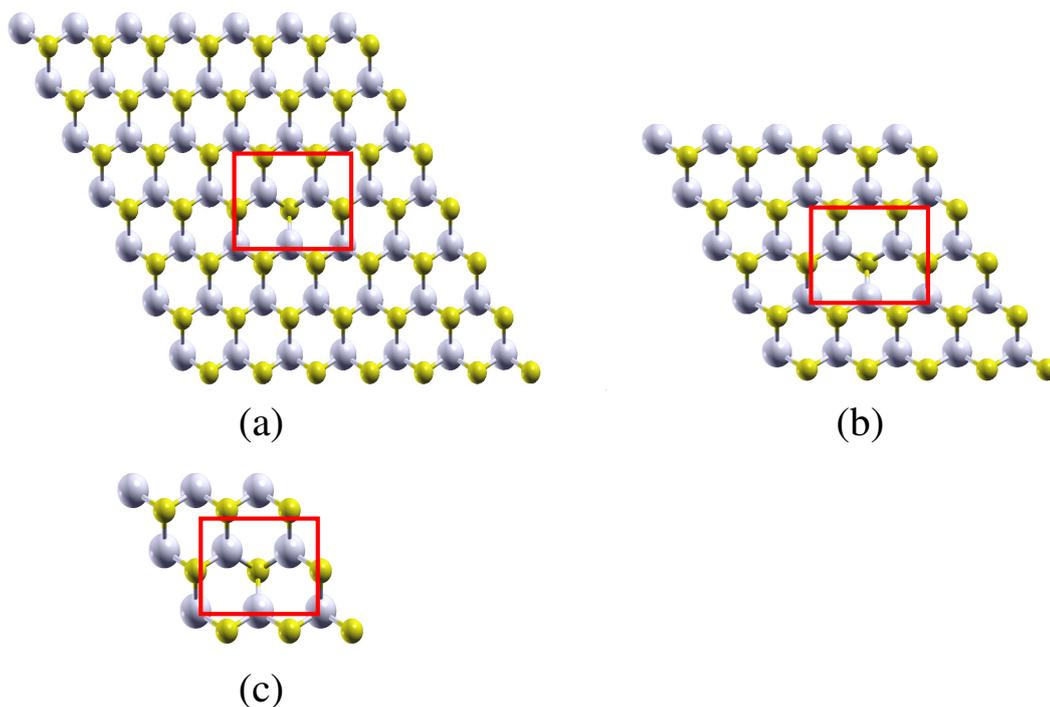


Figura 11 – Célula de MoS_2 7x7 (a), 5x5 (b) e 3x3 (c) gerada a partir da célula unitária mostrada na figura 3-(b) com uma vacância de S.

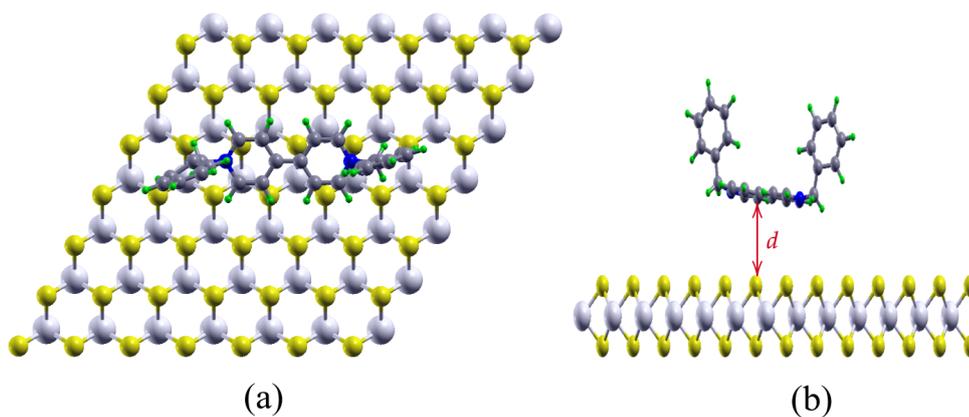


Figura 12 – Estrutura s1. Monocamada de 7x7 MoS_2 com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

monocamada de MoS_2 . Nomeamos essas configurações de estruturas s_0 , s_1 e s_2 , mostradas respectivamente nas figuras 8, 12 e 13. As estruturas s_0 , s_1 e s_2 de $MoS_2 : Nb + BZV$, formando um par doador-aceitador, podem ser vistas nas figuras 14, 15 e 16 respectivamente. Estas configurações distintas nascem do objetivo de se investigar possíveis configurações estáveis ou metaestáveis energeticamente. Na configuração s_0 , átomos de hidrogênio da

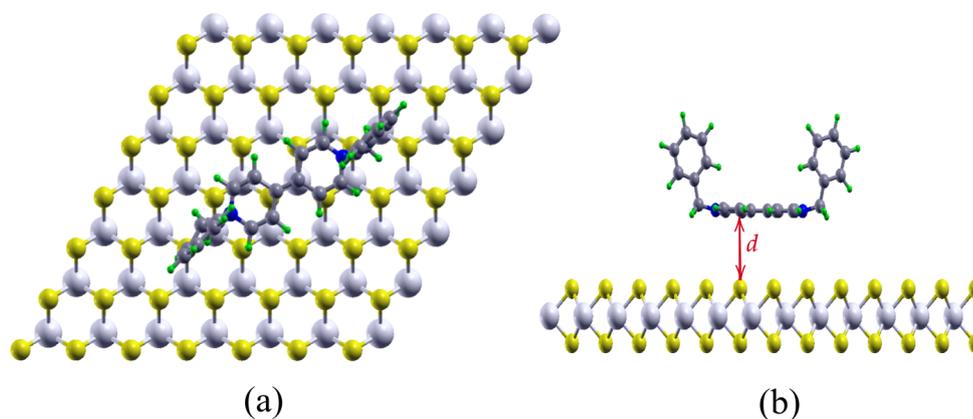


Figura 13 – Estrutura s2. Monocamada de 7×7 MoS_2 com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

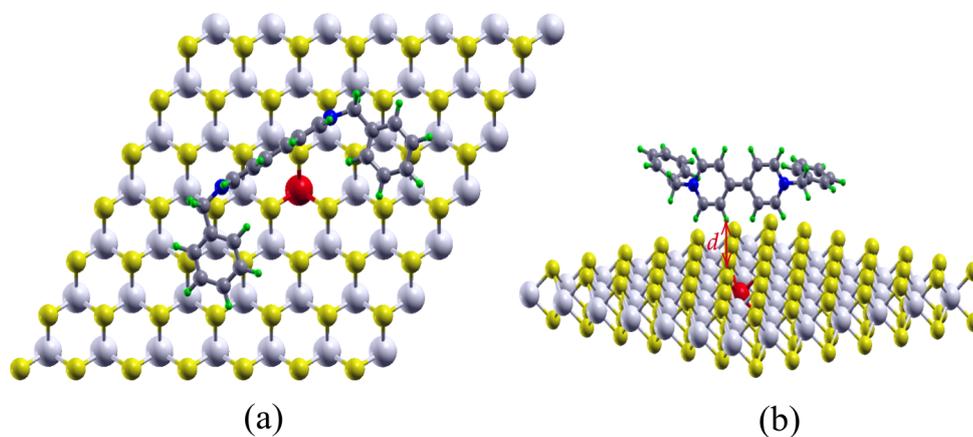


Figura 14 – Estrutura s0. Monocamada de 7×7 $MoS_2 : Nb$ com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão diagonal-superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

molécula se situam mais próximos à monocamada, resultando na menor distância (1.50 Å) obtida entre átomos da molécula e da monocamada de modo a não haver ligações covalentes entre as mesmas. O par de átomos mais próximos, e a distância d entre estes, para a configuração s0, podem ser vistos nas figuras 8 e 14. Para as configurações s1 e s2, os pares de átomos mais próximos no complexo molécula- MoS_2 foram um de carbono (na molécula) um de enxofre (no MoS_2), devido aos anéis aromáticos de carbono se encontrarem agora paralelos à monocamada. A distância mínima para as configurações s1

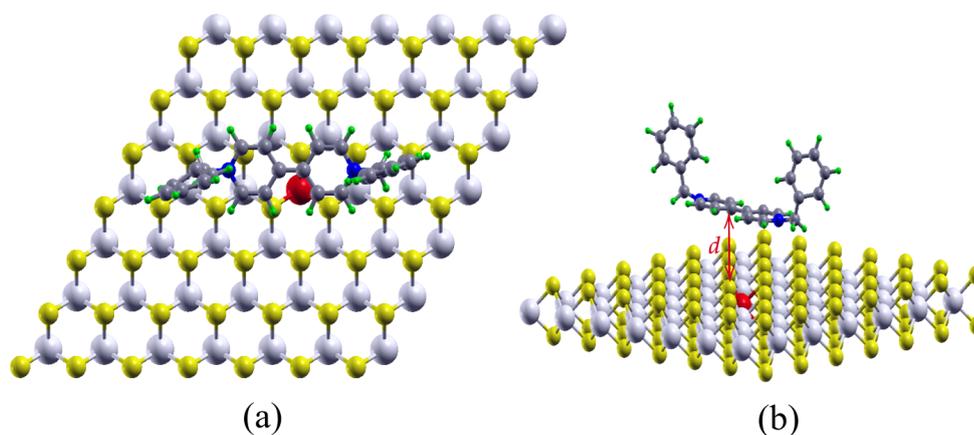


Figura 15 – Estrutura s1. Monocamada de $7 \times 7 MoS_2 : Nb$ com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão diagonal-superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

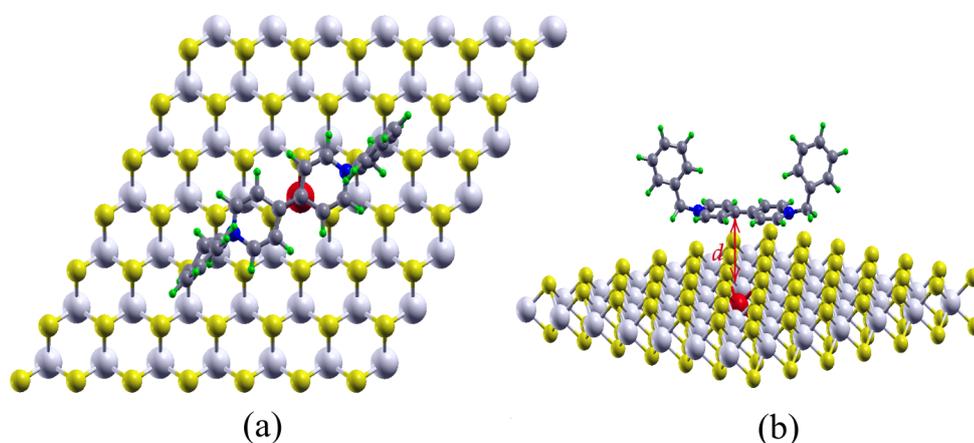


Figura 16 – Estrutura s2. Monocamada de $7 \times 7 MoS_2 : Nb$ com a molécula BZV. Visão lateral (a) e visão diagonal-superior (b). A distância d é representada pela seta de ponta dupla em vermelho.

e s2 pode ser vista nas figuras 12 e 13, e o seu menor valor possível para que não haja ligações covalentes foi de 2.22 Å. Como já é conhecido da literatura [61], o comprimento da ligação entre o carbono e o hidrogênio é de 1.09 Å. Isto explica o fato de a estrutura s0 ter uma distância menor entre a molécula e a monocamada do que as das estruturas s1 e s2. Como pode ser visto nas figuras 15 e 16, a molécula está girada, entre as figuras, por um ângulo de $\pi/6$. Isto se dá com o intuito de alinharmos os anéis aromáticos da molécula às direções zig-zag e armchair do MoS_2 , respectivamente, e testarmos estas orientações

sob o ponto de vista de estabilidade energética. Um dos principais motivos de escolhermos a molécula BZV como impureza doadora encontra-se em um dos trabalhos citados [45]. Os autores demonstram que as amostras da monocamada MoS_2 dopadas com a mesma exibem excelente estabilidade tanto no ar ambiente quanto no vácuo. A dopagem com este doador em questão já foi previamente aplicada a nanoestruturas de carbono, incluindo grafeno [62] e nanotubos [63], demonstrando sua estável característica doadora de elétrons. A estabilidade energética para todas essas configurações e as modificações na estrutura eletrônica das mesmas serão discutidas no capítulo seguinte.

4 Resultados e Discussão

4.1 Defeitos Nativos

Neste capítulo, mostraremos que por meio de cálculos computacionais, fazendo uso da teoria do funcional da densidade, podemos estudar diversas propriedades dos sistemas propostos, a dizer, a monocamada perfeita de MoS_2 , a camada com defeitos do tipo vacância, a camada com defeito substitucional de Nb, a molécula doadora benzil viológeno e o par Nb-benzil viológeno. O nosso enfoque será a otimização das diversas estruturas e o estudo de suas propriedades eletrônicas.

Começemos pela estrutura perfeita, que não possui vacâncias ou impurezas. As bandas de energia para a monocamada de MoS_2 2H podem ser vistas na figura 17. O

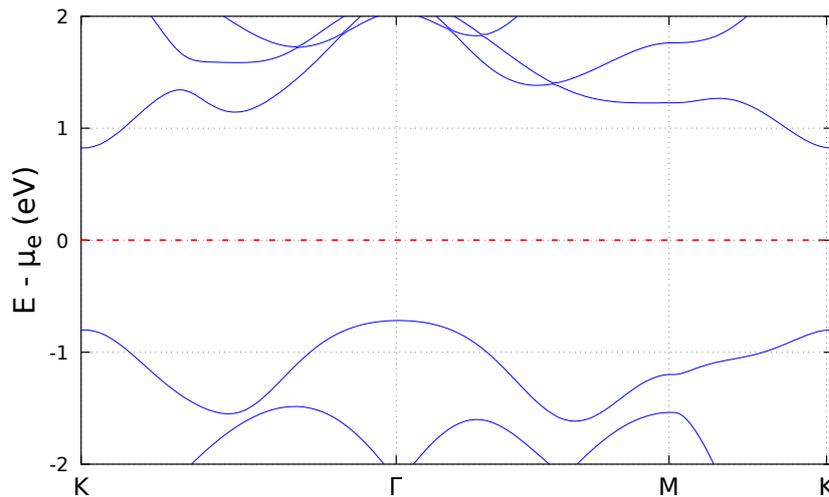


Figura 17 – Bandas de energia do MoS_2 . O gap de energia obtido para essa estrutura foi de 1.60 eV. Os caminhos no espaço recíproco (eixo horizontal) conectam os pontos especiais da zona de Brillouin mostrados na figura 5-(c).

gap de energia obtido foi de 1.60 eV. Como já havíamos comentado anteriormente, este gap (E_g) caracteriza o material como um semiconductor. Este valor obtido é similar a outro valor teórico (1.78 eV [64]), que utiliza metodologias similares as deste trabalho de dissertação, mas é abaixo dos valores experimentais (1.90 eV [65], 1.98 eV [66]). A diferença entre o valor teórico citado acima e o valor obtido neste trabalho pode ser atribuído ao método computacional utilizado, como por exemplo a expansão das autofunções em uma base LCAO em nosso caso. Os autores do trabalho citado [65] utilizam outro software, o VASP (Vienna ab-initio simulation package), e parâmetros computacionais distintos dos que foram utilizados nesta dissertação. Já a diferença com respeito aos experimentos,

provavelmente se dá devida à bem conhecida subestimação na abordagem convencional do DFT [67]. Como foi comentado anteriormente, um dos motivos pelo qual o tamanho da super-célula escolhida foi a 7×7 , é devido a termos resultados mais confiáveis na estrutura eletrônica como podemos observar comparando-se os resultados para as vacâncias. Na figura 18, podemos ver as bandas de energia para as super-células 3×3 , 5×5 , 7×7 com uma vacância de Mo. Para esta última, consideramos também a polarização de spin. Na figura

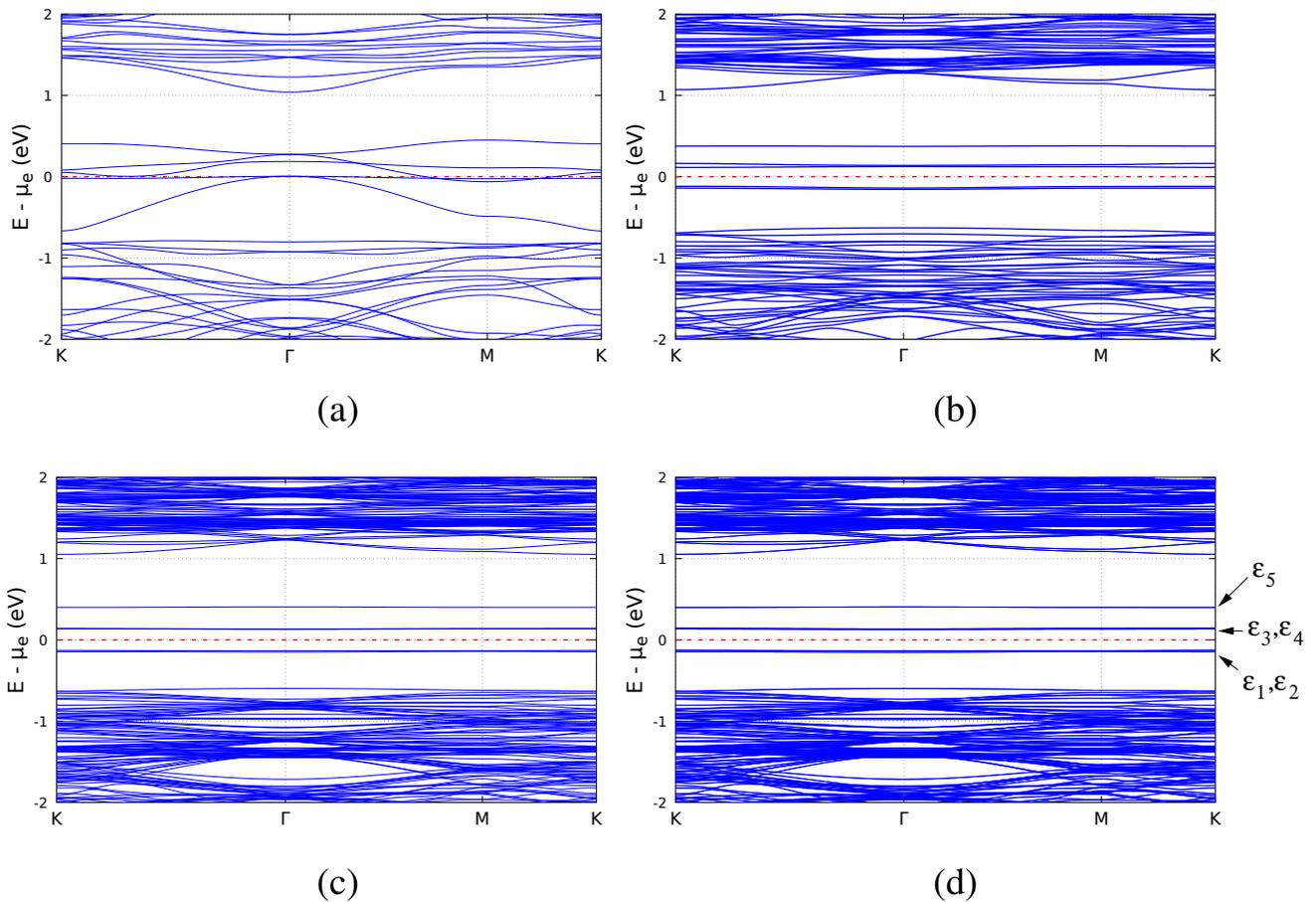


Figura 18 – Bandas de energia da célula de MoS_2 3×3 (a), 5×5 (b) e 7×7 (c) com vacância de Mo. Em (d), a polarização de spin foi considerada para a monocamada 7×7 com vacância de Mo.

18-(a), a retirada do átomo de Mo na célula 3×3 , o que pode ser visto na figura 10-(c), faz com que não exista mais gap de energia na estrutura, que se torna metálica. Já a vacância do átomo de Mo na célula 5×5 , que pode ser vista 10-(b), possui um gap de energia de 0.23 eV que pode ser visto na figura 18-(b). Assim, a super-célula 3×3 , não é uma escolha adequada, sequer sob o ponto de vista qualitativo, para estudarmos esse material no que se refere a propriedades eletrônicas. Na figura 10-(a), podemos observar a vacância na super célula 7×7 , que possui um gap de energia de 0.25 eV e pode ser visto na figura 18-(c). Como podemos ver nessa figura, existem estados eletrônicos sem dispersão no espaço recíproco próximos ao nível de Fermi. Esta ausência de dispersão, na escala da figura, mostra que estas bandas são, de fato, estados localizados oriundos da inclusão da

vacância. Portanto, o cálculo indica que a vacância de Mo induz dois estados de defeito ocupados, ϵ_1 e ϵ_2 , e três desocupados, ϵ_3 , ϵ_4 e ϵ_5 , que podem ser vistos na figura 18-(d) no qual se mostra o cálculo considerando a polarização de spin. Não observamos efeitos de polarização de spin nas bandas deste sistema.

Com respeito às vacâncias de S, os gaps de energia obtidos para as super-células 3x3, 5x5, 7x7 foram de 0.82 eV, 1.04 eV e 1.05 eV respectivamente e podemos observar as bandas de energia na figura 19. Isto, e o fato de que as bandas introduzidas na região do gap

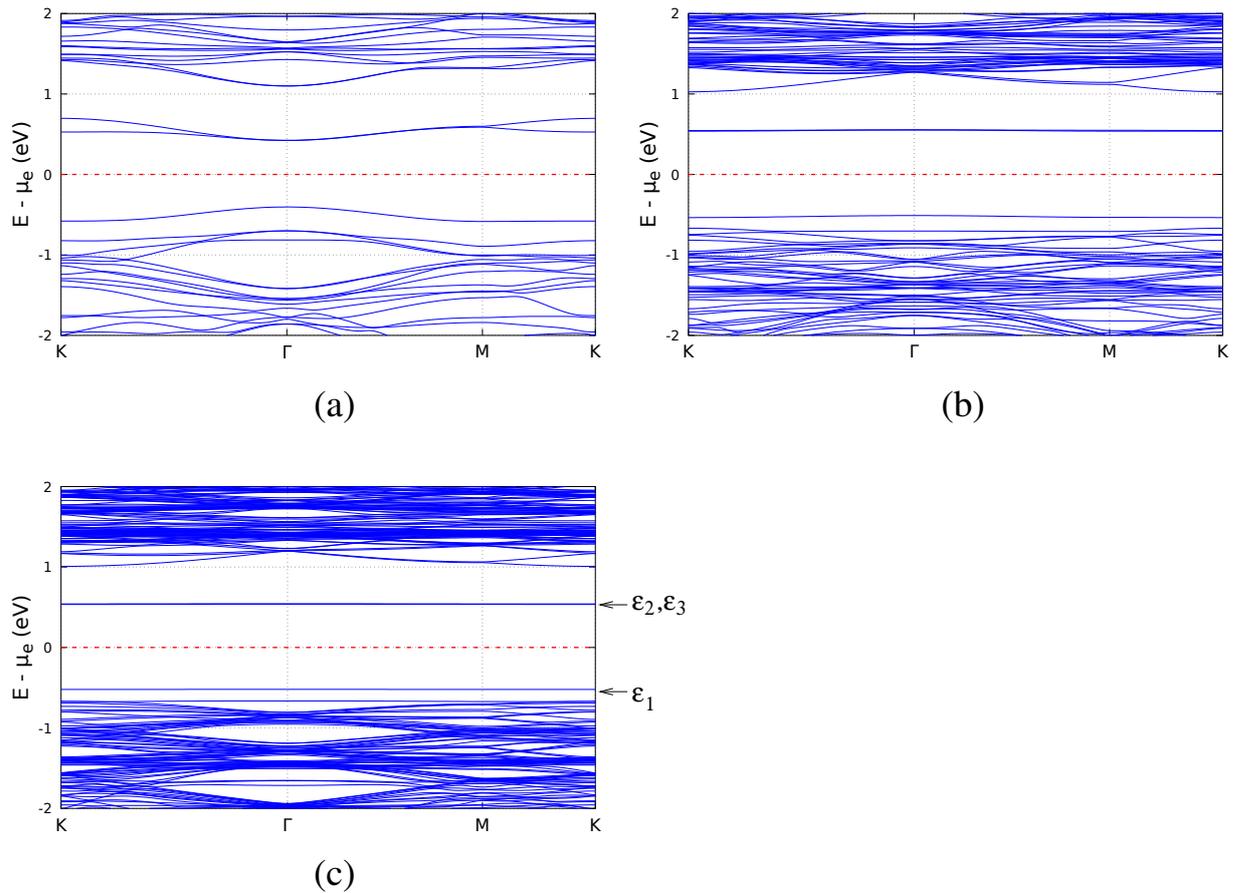


Figura 19 – Bandas de energia da célula de MoS_2 3x3 (a), 5x5 (b) e 7x7 (c) com vacância de S como mostrado na figura 11.

do MoS_2 perfeito não apresentam dispersão, indicam que a célula 7x7 permite a descrição do defeito, que é caracterizado por dois estados desocupados de defeito degenerados, ϵ_1 e ϵ_3 , e um estado ocupado ϵ_1 . Os resultados obtidos neste trabalho para as vacâncias em MoS_2 são similares aos de trabalhos anteriores [57] [58].

4.2 A impureza aceitadora substitucional de nióbio

Após a análise dos defeitos intrínsecos (vacâncias), consideremos agora a impureza substitucional de nióbio. As bandas de energia obtidas para a estrutura que pode ser

vista na figura 6 encontram-se na figura 20. Observa-se na figura um estado de defeito ϵ_1

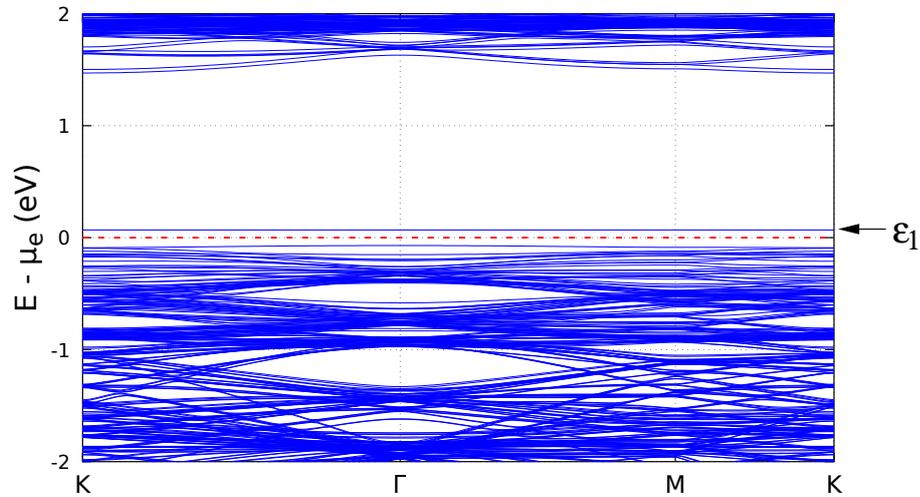


Figura 20 – Bandas de energia da célula de MoS_2 7x7 com uma impureza de Nb substitucional no sítio do Mo central.

(com a ausência de um elétron) situado a 0.14 eV acima do TBV, o que caracteriza o Nb substitucional como uma impureza aceitadora quase rasa. Como foi dito anteriormente, a ocupação dos autovalores é obtida pela distribuição de Fermi-Dirac a 300 K, o que coloca o potencial químico μ_e entre ϵ_1 e o TBV.

4.3 A molécula benzil viológeno e a co-dopagem

4.3.1 Estabilidade energética

Um de nossos objetivos é investigar a interação entre uma molécula benzil viológeno e a monocamada de MoS_2 , assim como a interação da molécula com um defeito aceitador de Nb. Para tal fim, foram escolhidos dois átomos de referência, um na monocamada e outro na molécula como já foi explicado anteriormente. Partindo-se da menor distância inicial, afastamos a molécula da monocamada e obtemos a energia inicial correspondente para cada distância. Podemos obter a energia de formação E_{for} através da equação

$$E_{for} = E_d - E_{mon} - E_{mol}, \quad (4.1)$$

ou ainda

$$E_{for} = E_d - E_{d=\infty}, \quad (4.2)$$

onde E_{for} , E_d , E_{mon} , E_{mol} , $E_{d=\infty}$ são a energia de formação, a energia do sistema MoS_2 com a molécula uma distância d um do outro, a energia da monocamada, a energia da molécula e a soma da energia da molécula isolada com a energia do MoS_2 . O gráficos da energia de formação versus a distância entre MoS_2 e a molécula para as três configurações diferentes, com as geometrias da molécula isolada e do MoS_2 perfeito (otimização parcial) podem ser vistos na figura 21. O gráficos da energia de formação versus distância do

MoS₂ - Benzil Viológeno

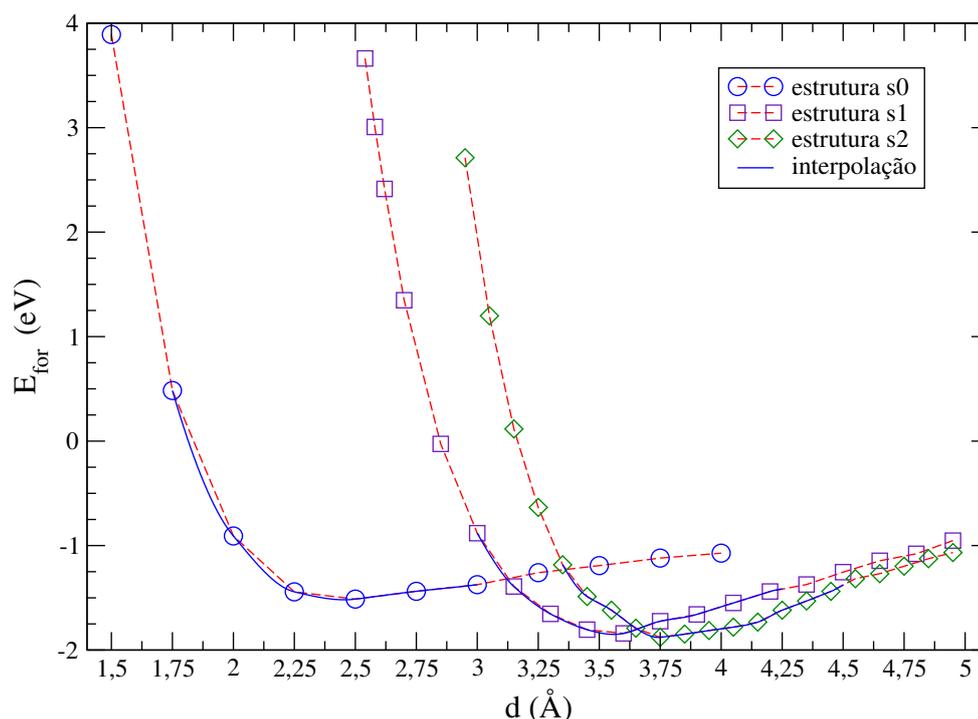


Figura 21 – Valores da energia de formação versus a distância d para o MoS_2 com a molécula BZV para as estruturas s0, s1 e s2 parcialmente otimizadas. A linha em azul, é uma curva de interpolação.

$MoS_2 : Nb$ e a molécula para as três configurações diferentes podem ser vistos na figura 22. As figuras indicam que a molécula realiza uma ligação fraca (do tipo Van der Waals) com a monocamada em ambos casos, com e sem impureza de Nb, devido à forma das curvas obtidas e as energias de formação resultantes. Observando-se as figuras 21 e 22, percebemos que as estruturas s0, s1 e s2 possuem uma energia de formação menor no ponto de mínima energia com a impureza de nióbio, com o poço de potencial sendo mais profundo, da ordem de 1,00 eV, 0,91 eV e 0,96 eV para as estruturas s0, s1 e s2 respectivamente. Isto provavelmente se deve à interação eletrostática atrativa entre o doador “positivo” e o aceitador “negativo”. Partindo-se das geometrias parcialmente otimizadas (PO) de menor energia nas 21 e 22, realizamos otimizações completas (CO) sem restrições, obtendo seis estruturas estáveis. Nas figuras 23 e 24, pode-se observar as estruturas com otimização completa para $MoS_2 + BZV$ e $MoS_2 : Nb + BZV$ respectivamente. A modificação

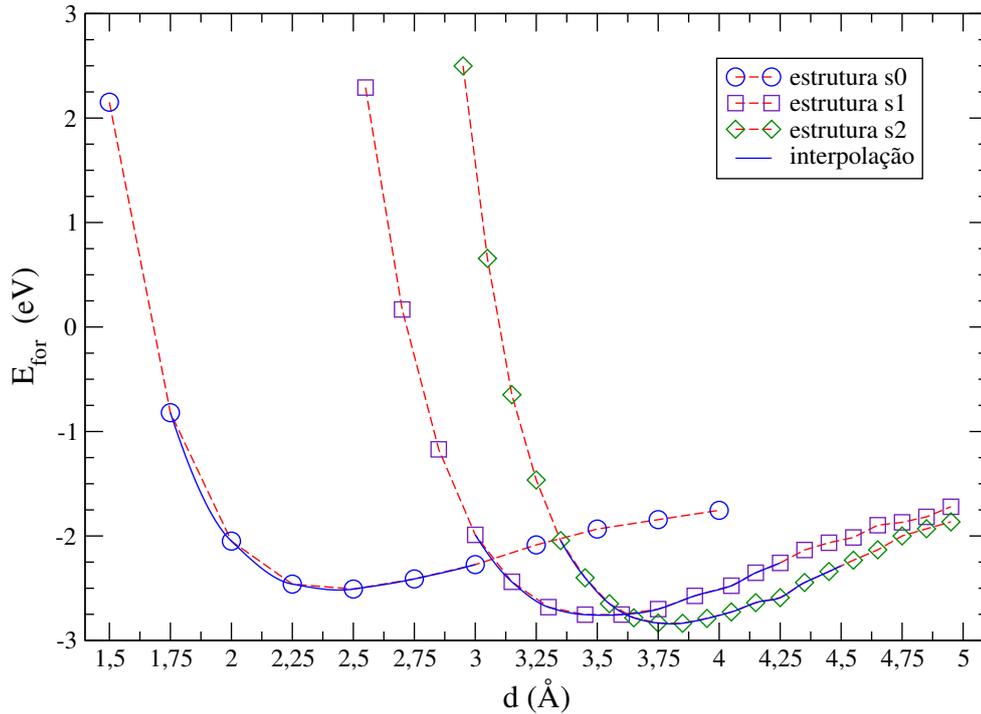
MoS₂:Nb - Benzil Viológeno

Figura 22 – Valores da energia de formação versus a distância d para o $MoS_2:Nb$ com a molécula BZV para as estruturas s0, s1 e s2 parcialmente otimizadas. A linha em azul, é uma curva de interpolação.

Otimização	PO	PO	CO	CO
Estruturas	$E_{min} - E_{d=\infty}$ (eV)	d_{min} (Å)	$E_{min} - E_{d=\infty}$ (eV)	d_{min} (Å)
s0	-1.52	2.45	-1.25	2.86
s1	-1.85	3.55	-1.18	3.57
s2	-1.88	3.74	-1.24	3.83
s0:Nb	-2.52	2.45	-2.61	2.72
s1:Nb	-2.76	3.55	-2.58	3.51
s2:Nb	-2.84	3.82	-2.62	3.83

Tabela 1 – Valores obtidos para a energia de formação em cada uma das estruturas parcialmente otimizadas (PO), e otimizações completas (CO), relativas à molécula no infinito, e a distância em que a molécula se encontra da monocamada, neste mínimo.

estrutural significativa encontra-se apenas na distância final entre os átomos de referência. Os valores de mínima energia de formação para as estruturas parcialmente otimizadas e com otimização completa, e as distâncias onde se encontram estes mínimos, podem vistos na tabela 1. Analisando-se a tabela, vemos que a forma preferencial com a qual molécula se encontra mais estável dentre as estruturas consideradas é a da estrutura s0, com energia muito próxima à de s2. Observa-se também na tabela 1, que a estrutura s2 com a impureza substitucional de Nb é a estrutura mais estável energeticamente, dentre

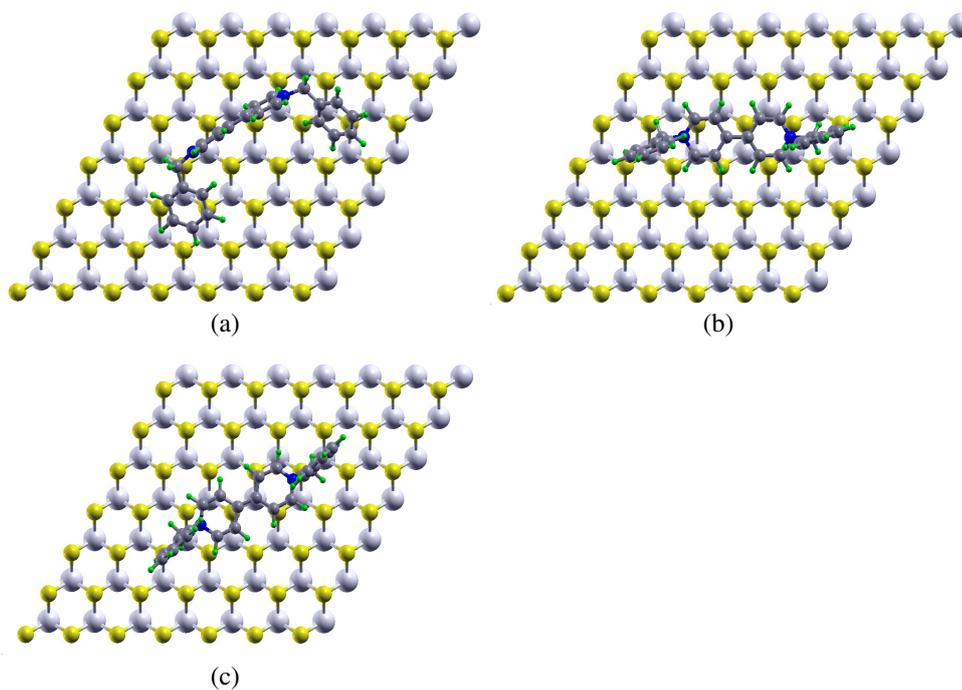


Figura 23 – Estruturas s0, s1 e s2 completamente otimizadas para o $MoS_2 + BZV$.

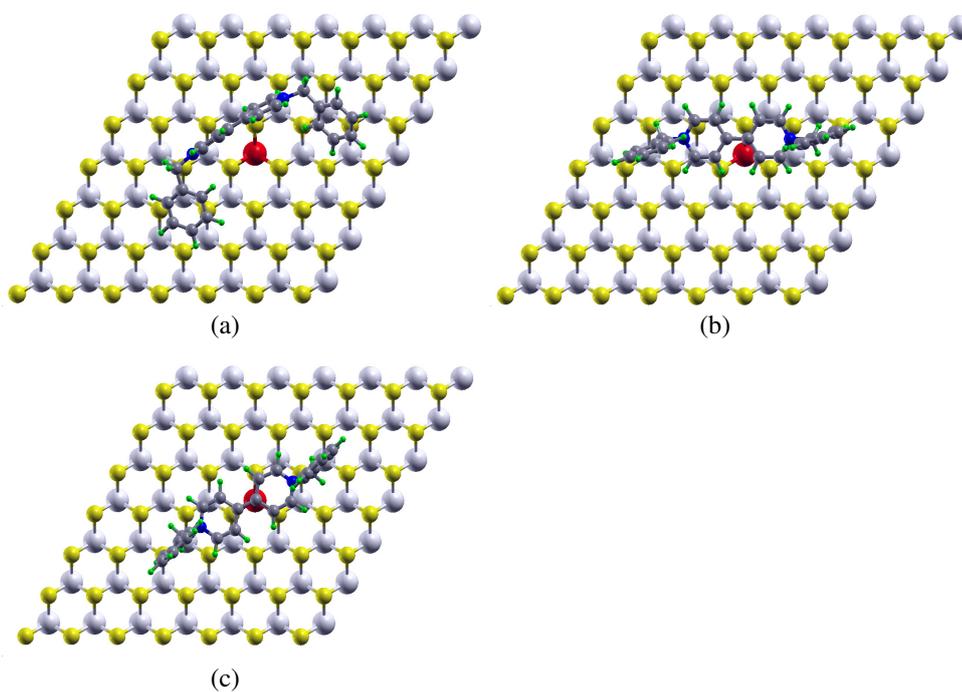


Figura 24 – Estruturas s0, s1 e s2 completamente otimizadas para o $MoS_2 : Nb + BZV$.

as três investigadas, com energia muito próxima à de s0.

4.3.2 Estrutura eletrônica

Como esperava-se, a molécula BZV doou elétrons para a monocamada, modificando a estrutura eletrônica desta última. As bandas de energia para as estruturas s0, s1 e s2

do $MoS_2 + BZV$ podem ser vistas na figura 25. Observando-se a figura 25, percebe-se

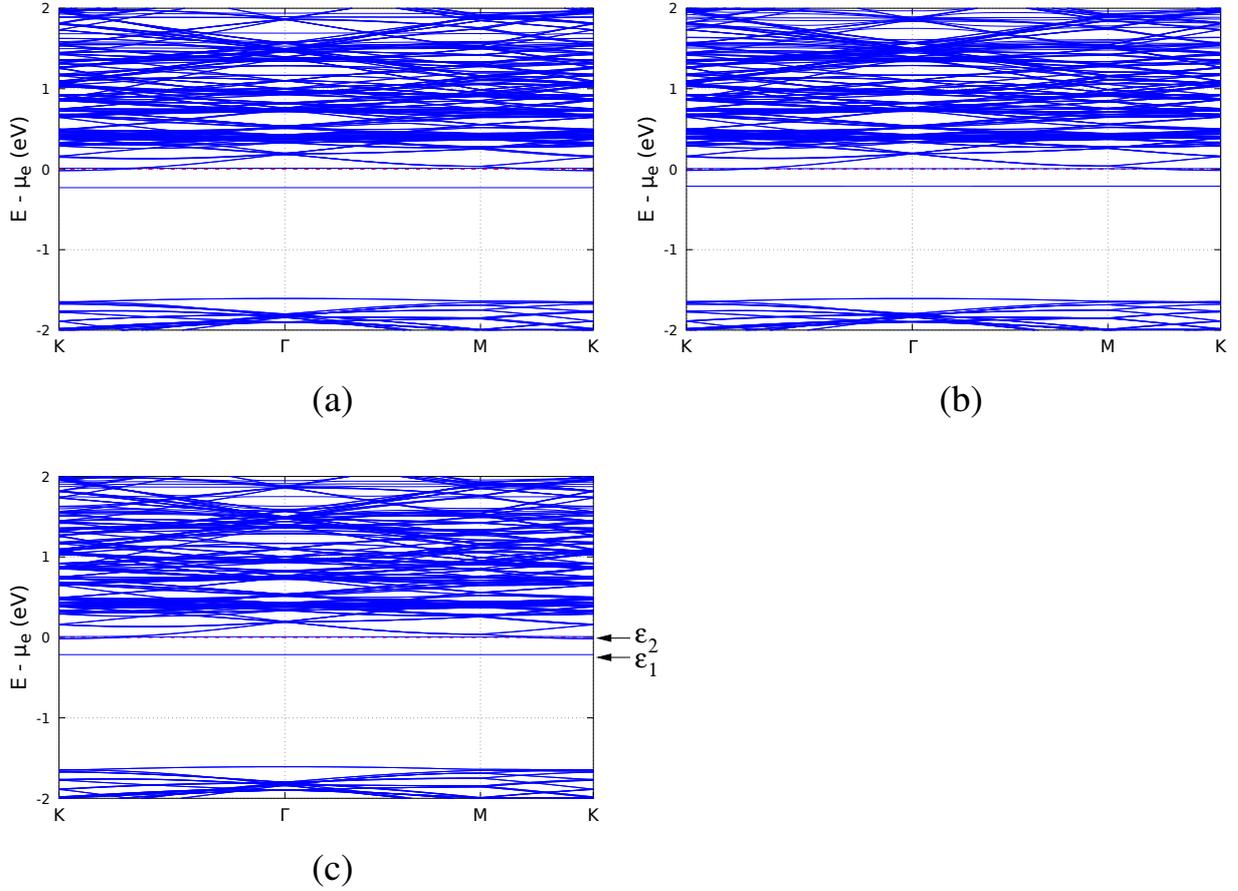


Figura 25 – Bandas de energia das estruturas (a) s0, (b) s1 e (c) s2 para o $MoS_2 + BZV$.

que, para o sistema $MoS_2 + BZV$ existem dois estados de defeito, ambos ocupados, ϵ_1 e ϵ_2 (figura 25-(c)) com ϵ_2 próximo ao FFC, e ϵ_1 a cerca de 0.25 eV abaixo de ϵ_2 .

No que se refere a estrutura eletrônica do $MoS_2 : Nb + BZV$, as bandas de energia para as estruturas s0, s1 e s2 podem ser vistas na figura 26. Observando-se a figura 26, percebe-se que a co-dopagem dá origem a dois estados de defeito, ϵ_1 e ϵ_2 (figura 26-(c)), ϵ_1 sendo ocupado e ϵ_2 sendo desocupado. A diferença de energia entre ϵ_1 e ϵ_2 , para o caso da co-dopagem nas estruturas s0, s1 e s2 do $MoS_2 : Nb + BZV$ são muito similares como pode ser visto na figura 26, e possuem os valores de 0.40 eV, 0.39 eV e 0.38 eV respectivamente. O intervalo de energia entre ϵ_1 e ϵ_2 , pode permitir que uma radiação com comprimento de onda no infravermelho cause uma transição óptica de ϵ_1 para o estado desocupado ϵ_2 levando a um possível pico de absorção óptica. Isto, entretanto, deverá ser futuramente testado (vide Futuros trabalhos e perspectivas) com funcionais nos quais haja menos efeitos de auto-interação, tal como o HSE06 [68], os quais descrevem mais adequadamente as energias de transição óptica.

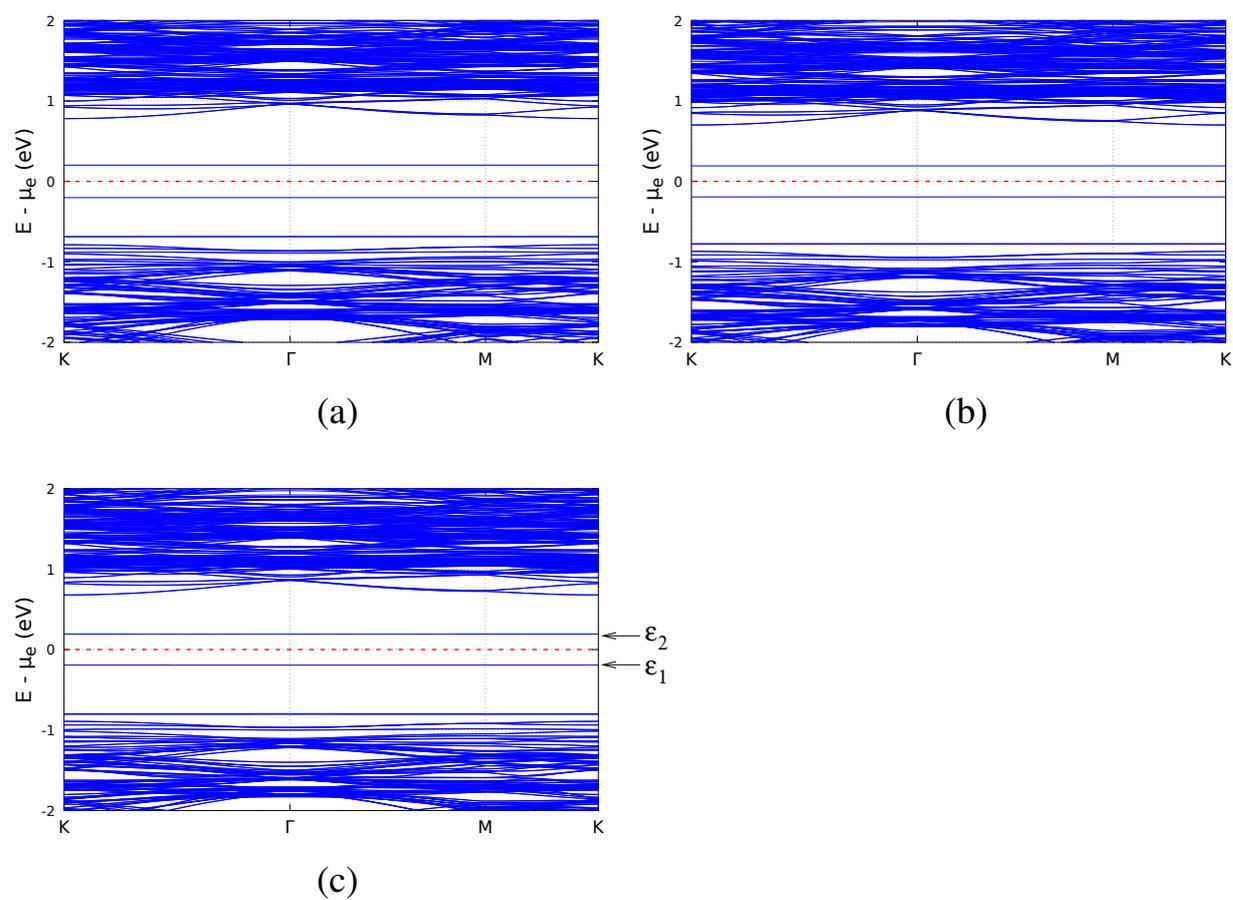


Figura 26 – Bandas de energia das estruturas (a) s0, (b) s1 e (c) s2 para o $MoS_2 : Nb + BZV$.

5 Conclusões

Em síntese, investigamos teoricamente, por métodos de primeiros princípios, nesta dissertação, uma monocamada (MC) de MoS_2 com defeitos nativos (vacâncias atômicas), o dopante aceitador substitucional de nióbio (tornando o MoS_2 um semiconductor tipo p) em um sítio de Mo, ($MoS_2 : Nb$), um dopante doador resultante de uma molécula de benzil viológeno (BZV) depositada, ($MoS_2 + BZV$), (tornando o MoS_2 um semiconductor tipo n), e, por fim, o par aceitador-doador consistindo destes dois dopantes, ($MoS_2 : Nb + BZV$).

Com relação a vacância de Mo, nossos cálculos indicam que a mesma induz dois estados de defeito ocupados e três desocupados, sendo os estados ocupados e desocupados mais próximos separados por 0.25 eV. Com relação a vacância de S, nossos cálculos indicam que a mesma induz um estado ocupado, e dois estados desocupados de defeito degenerados, com o estado ocupado situando-se a 1.05 eV abaixo dos estados desocupados. A respeito do $MoS_2 : Nb$, os cálculos indicam que, a impureza Nb dá origem a um nível aceitador raso (ou quase raso), situado a 0.14 eV acima do topo da faixa de valência do MoS_2 MC. A respeito do $MoS_2 + BZV$, os cálculos indicam que, a molécula BZV depositada dá origem a dois estados ocupados no fundo da faixa de condução (FFC) do MoS_2 MC, com um estado ocupado degenerado com o FFC. Com relação ao $MoS_2 : Nb + BZV$, nossos cálculos indicam que o par doador-aceitador dá origem a dois níveis profundos próximos ao centro da faixa do gap de energia, um totalmente ocupado e outro totalmente desocupado, separados por 0.39 eV. Esta previsão pode, em princípio, ser testada por experimentos ópticos na faixa do infravermelho.

6 Futuros trabalhos e perspectivas

Como foi dito anteriormente, o intervalo de energia de 0.39 eV entre ϵ_1 e ϵ_2 , pode proporcionar que uma radiação com comprimento de onda no infravermelho, cause uma transição do elétron em ϵ_1 para o estado desocupado ϵ_2 . A figura 27 esquematiza o processo descrito. Através deste resultado obtido, abre-se caminho para investigações ópticas no

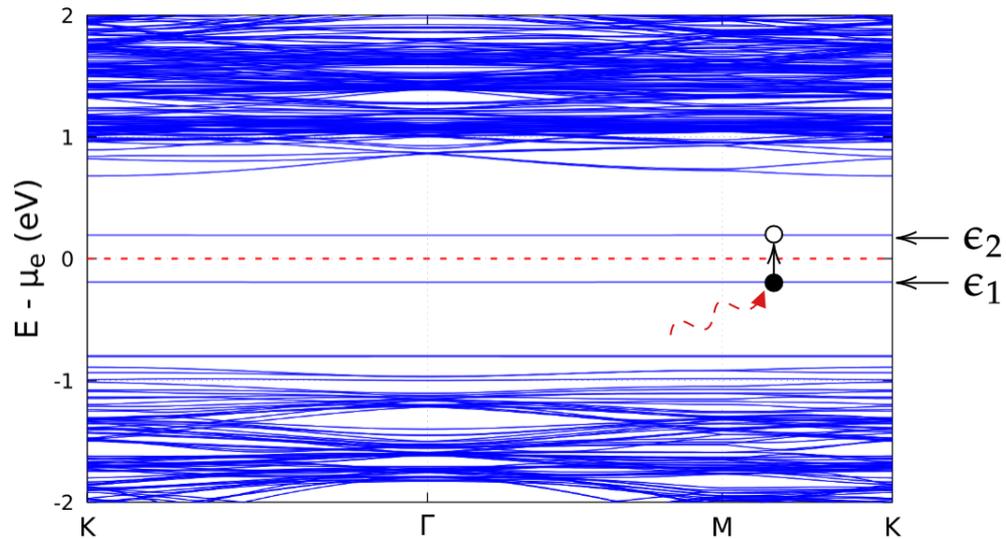


Figura 27 – Bandas de energia do $MoS_2 : Nb + BZV$ da estrutura s2. A linha tracejada ondulada representa uma radiação no infravermelho. O ponto preenchido representa o estado ocupado, e o ponto não preenchido representa o estado não ocupado.

sistema, para observamos se de fato pode ocorrer a transição entre os estados ϵ_1 e ϵ_2 . Esta é uma de nossas perspectivas. Um tema de investigação de grande interesse particular, seria o estudo de heterobcamadas de TMDs, que demonstram modificações interessantes em E_g [69], e nas propriedades ópticas [68]. Na figura 28, observa-se a heterobcamada de MoS_2/Ws_2 . A proposta seria fornecer impurezas substitucionais em ambas as monocamadas, como por exemplo o já investigado Nb no MoS_2 , e o tântalo (Ta) ou rênio (Re) no Ws_2 , onde para este último, tem-se o intuito de dar origem a um exciton na heterobcamada. Uma outra possível ideia, seria a de confinar a molécula BZV entre as monocamadas, formando o sistema $MoS_2/Ws_2 + BZV$. Uma figura ilustrativa do sistema pode ser visto na figura 29. O intuito é avaliar posteriormente, quais destes sistemas acima descritos seriam mais factíveis experimentalmente.

Pretendemos redigir e submeter um artigo contendo os principais resultados desta dissertação. Para isto, avaliamos que poderá ser necessário a inclusão da interação spin-

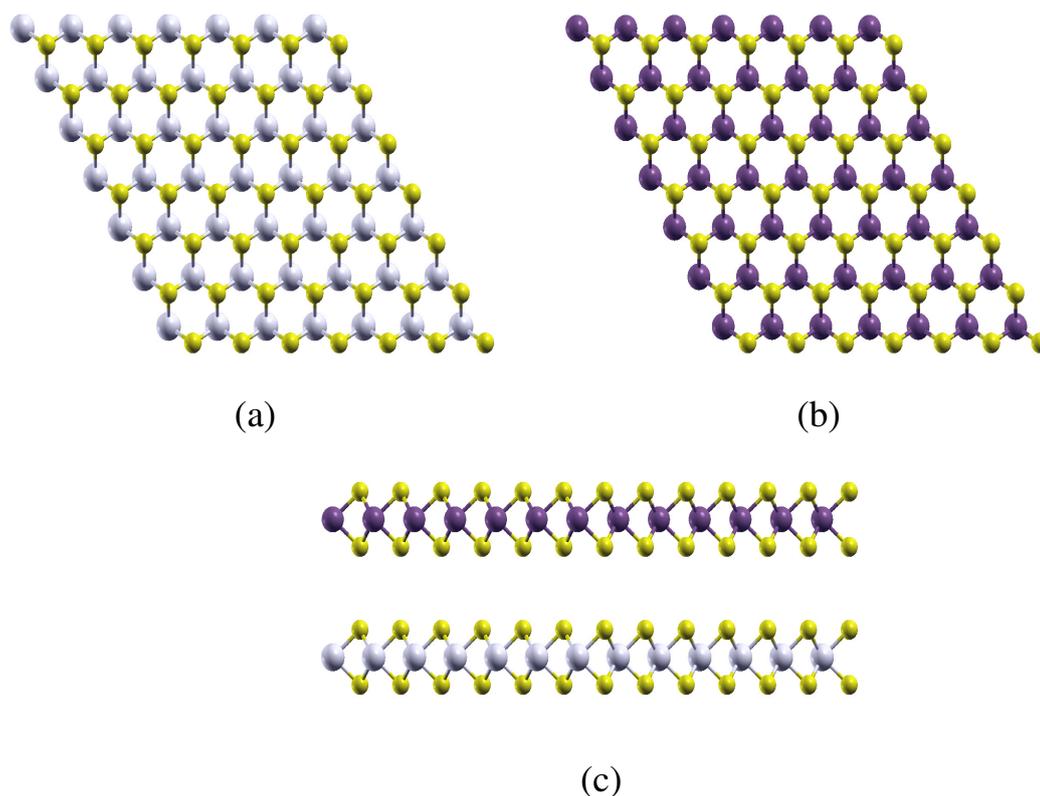


Figura 28 – Heterobicamada de MoS_2/Ws_2 . Em (a) a monocamada de MoS_2 , em (b) a monocamada de Ws_2 , e (c) a heterobicamada de MoS_2/Ws_2 . Em roxo, os átomos de tungstênio.

órbita nos cálculos, assim como cálculos da estrutura eletrônica com base de ondas planas, utilizando o programa quantum espresso, por exemplo. Caso as otimizações de geometria se tornem proibitivas, utilizaremos as geometrias otimizadas com o SIESTA. Pretendemos realizar cálculos com funcionais de troca-correlação em que a auto-interação é parcialmente

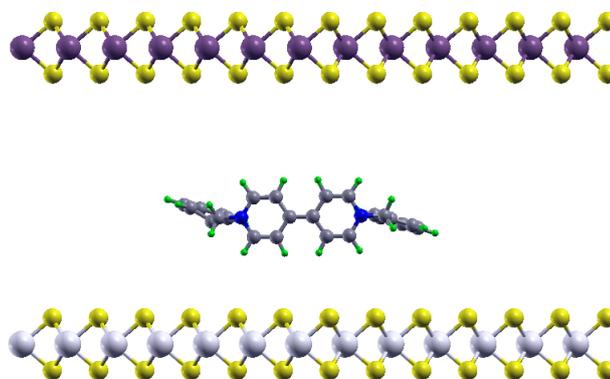


Figura 29 – Heterobicamada de MoS_2/Ws_2 + BZV.

removida. Um exemplo é o funcional HSE06 [68], que resulta em valores de gap mais próximos ao experimento. Por fim, pretendemos realizar cálculos do espectro de absorção óptica, como foi citado acima, utilizando por exemplo, as autofunções e autovalores resultantes do funcional HSE06.

Referências

- [1] Dodabalapur, Ananth: *Organic and polymer transistors for electronics*. Materials today, 9:24, 2006. Citado na página 10.
- [2] Jun Young Kim, Hyeon Jung Park, Sang hun Lee et al: *Distinctive Field-Effect Transistors and Ternary Inverters Using Cross-Type WSe₂/MoS₂ Heterojunctions Treated with Polymer Acid*. ACS Applied Materials Interfaces, 12:36530–36539, 2020. Citado na página 10.
- [3] Jianling Wang, Lihua Sui: *MoS₂-based nanocomposites for cancer diagnosis and therapy*. Bioactive Materials, 6:4209–4242, 2021. Citado na página 10.
- [4] Mohsen Shariati, Maryam Vaezjalali, Mahdi Sadeghi: *Ultrasensitive and easily reproducible biosensor based on novel doped MoS₂ nanowires field-effect transistor in label-free approach for detection of hepatitis B virus in blood serum*. Analytica Chimica Acta, 1156:338360, 2021. Citado na página 10.
- [5] Haoyun Bai, Qingyun Wu: *Interlayer-Incorporation of MoS₂ (TM-MoS₂) to Achieve Unique Magnetic and Electronic Properties for Spintronics*. Advanced Electronic Materials, 8:2200209, 2022. Citado na página 10.
- [6] Omnia Samy, Shuwen Zeng et al: *A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges*. Crystals, 11:355, 2021. Citado na página 10.
- [7] S. Z. Butler, S. M. Hollen: *Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene*. ACS Nano, 7:2898–2926, 2013. Citado na página 10.
- [8] W. Choi, Nitin Choudhary: *Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications*. Materials Today, 20:116–130, 2017. Citado na página 10.
- [9] Ashcroft, Neil W.: *Solid state physics*. Brooks/Cole, 1976. Citado na página 10.
- [10] Fan Wu, He Tian: *Vertical MoS₂ transistors with sub-1-nm gate lengths*. Nature, 603:259–264, 2022. Citado na página 10.
- [11] Jie Sun, Yifeng Fu: *Synthesis Methods of Two-Dimensional MoS₂: A Brief Review*. Crystals, 7:198, 2017. Citado na página 10.
- [12] Halliday e Resnick: *Fundamentos de Física, Óptica e Física Moderna*. LTC, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 27.

- [13] Juntae Jang, Jae Keun Kim et al: *Reduced dopant-induced scattering in remote charge-transfer-doped MoS₂ field-effect transistors*. Science Advances, 8:3181, 2022. Citado na página 10.
- [14] Martin, Richard M.: *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 19.
- [15] W. Kohn, P. Hohenberg e: *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., 136:B864–871, 1964. Citado na página 12.
- [16] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto: *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Editora Livraria da Física, 2004. Citado na página 13.
- [17] Antoncik, E.: *Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method*. J. Phys. Chem. Solids, 10:314, 1959. Citado na página 16.
- [18] J. C. Phillips, L. Kleinman: *New method for calculating wave functions in crystals and molecules*. Phys. Rev., 116:287, 1959. Citado na página 16.
- [19] D. R. Hamann, M. Schlüter, e C. Chiang: *Norm-conserving pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 43:1494–1497, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 22.
- [20] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter: *Pseudopotentials that work: From H to Pu*. Phys. Rev. B, 26:4199–4228, 1982. Citado na página 17.
- [21] Vanderbilt, David: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, 41:7892–7895, 1990. Citado na página 18.
- [22] N. Troullier, J. L. Martins: *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, 43:1993, 1991. Citado na página 18.
- [23] Phillips, J. C.: *Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential*. Phys. Rev., 112:685, 1958. Citado na página 18.
- [24] Pickett, W. E.: *Pseudopotential methods in condensed matter applications*. Comp. Phys. Rep., 9:115, 1989. Citado na página 18.
- [25] Perdew, J. P. e K. Burke: *Comparison shopping for a gradient-corrected density functional*. Int. J. Quant. Chem., 57:309–319, 1996. Citado na página 19.
- [26] Hamann, D. R.: *Generalized gradient theory for silica phase transitions*. Phys. Rev. Lett., 76:660–663, 1996. Citado na página 21.
- [27] J. A. White, D. M. Bird: *Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations*. Phys. Rev. B, 50:4954–4957, 1994. Citado na página 21.

- [28] J. M. Soler; E. Artacho; D. G. Julian; A. García; J. Junquera; P. Ordejón, D. Sánchez Portal: *The siesta method for ab initio order-n materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:2745, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [29] L. Kleinman, D. M. Bylander: *Efficacious form for model pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 48:1425, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [30] Feynman, R. P.: *Forces in molecules*. Phys. Rev., 56(4):340–343, 1939. Citado na página 22.
- [31] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez Portal E. Artacho: *Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations*. Phys. Rev. B, 64:235111, 2001. Citado na página 22.
- [32] Chadwick, S.S.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Reference Services Review, 16:31–34, 1988. Citado na página 24.
- [33] K. K. Kam, B. A. Parkinson: *Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group VI Transition Metal Dichalcogenides*. J. Phys. Chem., 86:463–467, 1982. Citado na página 24.
- [34] Zhiying Guo, Yang Dongliang et al: *Prediction of topological nontrivial semimetals and pressure-induced Lifshitz transition in 1T'- MoS2 layered bulk polytypes*. Nanoscale, 12:22710–22717, 2020. Citado na página 24.
- [35] Akhil Dodda, Darsith Jayachandran et al: *Active pixel sensor matrix based on monolayer MoS2 phototransistor array*. nature materials, 21:1379–1387, 2022. Citado na página 24.
- [36] Sunkook Kim, Aniruddha Konar et al: *High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS2 crystals*. Nature Communications, 3:1011, 2012. Citado na página 24.
- [37] Connor J. McClellan, Eilam Yalon, Kirby K. H. Smithe Saurabh V. Suryavanshi Eric Pop: *High Current Density in Monolayer MoS2 Doped by AlOx*. ACS Nano, 15:1587–1596, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- [38] Joonki Suh, Tae-Eon Park, Der Yuh Lin et al: *Doping against the Native Propensity of MoS2: Degenerate Hole Doping by Cation Substitution*. Nano Letters, 14:6976–6982, 2014. Citado na página 25.
- [39] Masihur R. Laskar, Digbijoy N. Nath, Lu Ma et al: *p-type doping of MoS2 thin films using Nb*. Applied Physics Letters, 104:092104, 2014. Citado na página 27.
- [40] Sankar Ganesh Ramaraj, Srijita Nundy, Pin Zhao et al: *RF Sputtered Nb-Doped MoS2 Thin Film for Effective Detection of NO2 Gas Molecules: Theoretical and Experimental Studies*. ACS Omega, 7:10492–10501, 2022. Citado na página 27.

- [41] Gioele Mirabelli, Michael Schmidt, Brendan Sheehan et al: *Back-gated Nb-doped MoS₂ junctionless field-effect-transistors*. AIP Advances, 6:025323, 2016. Citado na página 27.
- [42] Saptarshi Das, Marcellinus Demarteau e Andreas Roelofs: *Nb-doped single crystalline MoS₂ field effect transistor*. Applied Physics Letters, 106:173506, 2015. Citado na página 27.
- [43] Serrae N. Reed-Lingenfelter, Yifeng Chen, Milad Yarali et al: *Compact Super Electron-Donor to Monolayer MoS₂*. Nano Letters, 22:4501–4508, 2022. Citado na página 27.
- [44] al, César J. Lockhart de la Rosa et: *Molecular doping of MoS₂ transistors by self-assembled oleylamine networks*. Applied Physics Letters, 109:253112, 2016. Citado na página 27.
- [45] Daisuke Kiriya, Mahmut Tosun, Peida Zhao et al: *Air-Stable Surface Charge Transfer Doping of MoS₂ by Benzyl Viologen*. Journal of the American Chemical Society, 132:7853–7856, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 34.
- [46] Shaista Andleeb, Arun Kumar Singh e Jonghwa Eom: *Chemical doping of MoS₂ multilayer by p-toluene sulfonic acid*. Science and Technology of Advanced Materials, 16:035009, 2015. Citado na página 27.
- [47] Yongqing Cai, Hangbo Zhou, Gang Zhang e Yong Wei Zhang: *Modulating Carrier Density and Transport Properties of MoS₂ by Organic Molecular Doping and Defect Engineering*. Chemistry of Materials, 28:8611–8621, 2016. Citado na página 27.
- [48] Inho Jeong, Kyungjune Cho, Seobin Yun et al: *Tailoring the Electrical Characteristics of MoS₂ FETs through Controllable Surface Charge Transfer Doping Using Selective Inkjet Printing*. ACS Nano, 16:6215–6223, 2022. Citado na página 28.
- [49] Dongwei Ma, Weiwei Ju, et al: *Formaldehyde molecule adsorption on the doped monolayer MoS₂: A first-principles study*. Applied Surface Science, 371:180–188, 2016. Citado na página 28.
- [50] Yafei Zhao, Jian Tu, Yilin Zhang et al: *Improved photocatalytic property of monolayer MoS₂ by B and F co-doping: First principles study*. Journal of Catalysis, 382:280–285, 2020. Citado na página 28.
- [51] Jie Su, Yan Zhang, et al: *Tuning the electronic properties of bondings in monolayer MoS₂ through (Au, O) co-doping*. RSC Advances, 5:68085–68091, 2015. Citado na página 28.

- [52] Baoying Dou, Qingde Sun, e Su Huai Wei: *Effects of co-doping in semiconductors: CdTe*. Phys. Rev. B, 104:245202, 2021. Citado na página 28.
- [53] Yong Niu, Pan Wang e Mingzhe Zhang: *Tuning the spin polarization in monolayer MoS₂ through (Y, Yb) co-doping*. New Journal of Chemistry, 44:20316–20321, 2020. Citado na página 28.
- [54] Angel T. Garcia-Esparza, Sangwook Park, Hadi Abroshan et al: *Local Structure of Sulfur Vacancies on the Basal Plane of Monolayer MoS₂*. ACS Nano, 16:6725–6733, 2022. Citado na página 30.
- [55] Sebastian Calderon V, Rafael V. Ferreira, Deepyanti Taneja et al: *Atomic Electrostatic Maps of Point Defects in MoS₂*. Nano Letters, 21:10157–10164, 2021. Citado na página 30.
- [56] Jihyun Kim, Myeongjin Jung, Dong Un Lim et al: *Area-Selective Chemical Doping on Solution-Processed MoS₂ Thin-Film for Multi-Valued Logic Gates*. Nano Letters, 22:570–577, 2022. Citado na página 30.
- [57] Feng, Han-qing Sun, et al Li-ping: *Influence of Mo-vacancy concentration on the structural, electronic and optical properties of monolayer MoS₂: A first-principles study*. Materials Chemistry and Physics, 209:146–151, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 37.
- [58] Samaneh Soleimani-Amiri, Somayeh Gholami Rudi: *Effects of sulfur line vacancy defects on the electronic and optical properties of armchair MoS₂ nanoribbon*. Optical Materials, 110:110491, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 37.
- [59] Liang Cai, Jingfu He et al: *Vacancy-Induced Ferromagnetism of MoS₂ Nanosheets*. Journal of the American Chemical Society, 137:2622–2627, 2015. Citado na página 30.
- [60] Yang Li, Rupeng Zhang et al: *Hierarchical MoS₂ Hollow Architectures with Abundant Mo Vacancies for Efficient Sodium Storage*. ACS Nano, 13:5533–5540, 2019. Citado na página 30.
- [61] Cuevas, Gabriel e Eusebio Juaristi: *Manifestation of Stereoelectronic Effects on the Calculated Carbon-Hydrogen Bond Lengths and One Bond ¹JC-H NMR Coupling Constants in Cyclohexane, Six-Membered Heterocycles, and Cyclohexanone Derivatives*. Journal of the American Chemical Society, 124:13088–13096, 2002. Citado na página 33.
- [62] Woo Jong Yu, Lei Liao et al: *Toward Tunable Band Gap and Tunable Dirac Point in Bilayer Graphene with Molecular Doping*. Nano Letters, 11:4759–4763, 2011. Citado na página 34.

- [63] Soo Min Kim, Jin Ho Jang et al: *Reduction-Controlled Viologen in Bisolvent as an Environmentally Stable n-Type Dopant for Carbon Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 131:327–331, 2009. Citado na página 34.
- [64] O. Eriksson, S. Lebegue e: *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*. Phys. Rev. B, 79:115409, 2009. Citado na página 35.
- [65] Q. Yue, S. Chang, S. Qin e J. Li: *Functionalization of monolayer MoS₂ by substitutional doping: A first-principles study*. Phys. Lett. A, 377:1362–1367, 2013. Citado na página 35.
- [66] A. Splendiani, L. Sun et al: *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. Nano Letters, 10:1271–1275, 2010. Citado na página 35.
- [67] Tsuneda, Takao e Kimihiko Hirao: *Long-range correction for densityfunctional theory*. WIREs Comput Mol Sci, 4:375–390, 2014. Citado na página 36.
- [68] Rehman, Shafiq Ur e Z. J. Ding: *Enhanced electronic and optical properties of three TMD heterobilayers*. Physical Chemistry Chemical Physics, 20:16604–16614, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 42, 45 e 47.
- [69] Ning Lu, Hongyan Guo et al: *MoS₂/MX₂ heterobilayers: bandgap engineering via tensile strain or external electrical field*. Nanoscale, 6:2879–2886, 2014. Citado na página 45.
- [70] Levy, Mel: *Electron densities in search of Hamiltonians*. Phys. Rev. A, 26:1200, 1982. Citado na página 55.

Apêndices

APÊNDICE A – Prova dos teoremas de Hohenberg-Kohn

A.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

As provas dos teoremas de Hohenberg-Kohn são surpreendentemente simples. Considere o primeiro teorema I usando as expressões gerais

$$n(\vec{r}) = \frac{\langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{\sigma_1} |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}{\int d^3r_2 \dots d^3r_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}, \quad (\text{A.1})$$

e

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{II} \quad (\text{A.2})$$

onde $n(\vec{r})$, ψ , \hat{T} , \hat{V}_{int} , V_{ext} , E_{II} , é a densidade eletrônica, a função de onda de muitos corpos, o operador energia cinética, o potencial interno, o potencial externo e o termo de interação eletrostático entre os núcleos. Suponha que haja dois potenciais externos diferentes $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ os quais diferem por mais de uma constante e que levam a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Os dois potenciais externos levam a dois hamiltonianos diferentes, $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ e $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$, os quais tem diferentes funções de onda do estado fundamental, $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$, as quais são hipotéticas para ter a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Desde que $\psi^{(2)}$ não é a função de onda do estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$, segue que

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (\text{A.3})$$

A desigualdade é estritamente verdadeira se o estado fundamental é não degenerado, o qual nós assumiremos aqui seguindo os argumentos de Hohenberg-Kohn¹. O último termo na expressão (A.3) pode ser escrito

¹ Isto não é necessariamente uma restrição. A prova pode facilmente ser estendida a casos degenerados, os quais são incluídos em uma formulação alternativa fornecida por Levy [70].

$$\begin{aligned}
 \langle \psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\
 &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r})
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

de modo que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \tag{A.5}$$

Se considerarmos um processo exatamente da mesma forma para $E^{(2)}$, nós encontramos a mesma equação com os sobrescritos (1) e (2) trocados,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \tag{A.6}$$

Se adicionarmos (A.5) e (A.6), nós chegamos na desigualdade contraditória $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$. Isto estabelece o resultado desejado: *não podem existir dois potenciais externos diferentes diferindo por mais que uma constante que forneçam a mesma densidade de carga do estado fundamental não degenerado.*

A.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

Desde que todas as propriedades tais como a energia cinética, etc., são unicamente determinadas se $n(\vec{r})$ é especificado, então cada tal propriedade pode ser vista como uma funcional de $n(\vec{r})$, incluindo o funcional energia total

$$\begin{aligned}
 E_{HK}[n] &\equiv T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II} \\
 &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II}
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

onde E_{II} é a energia de interação dos núcleos. O funcional $F_{HK}[n]$ definido em (A.7) inclui todas as energias internas, cinética e potencial, do sistema de elétrons interagentes,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \tag{A.8}$$

o qual deve ser universal por construção desde que a energia cinética e a energia de interação das partículas são funcionais apenas da densidade². Agora considere um sistema com a densidade do estado fundamental $n^{(1)}(\vec{r})$ correspondendo ao potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$. Seguindo a discussão acima, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano no único estado fundamental, o qual tem a função de onda $\psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK} [n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (\text{A.9})$$

Agora considere uma densidade diferente, dita $n^{(2)}(\vec{r})$, a qual necessariamente corresponde a uma função de onda diferente $\psi^{(2)}$. Segue imediatamente que a energia $E^{(2)}$ deste estado é maior que $E^{(1)}$, desde que

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (\text{A.10})$$

Então a energia dada por (A.7) em termos do funcional de Hohenberg-Kohn avaliado para a densidade do estado fundamental correta $n_0(\vec{r})$ é de fato menor que o valor desta expressão para qualquer outra densidade $n(\vec{r})$. Segue que se o funcional $F_{HK}[n]$ foi conhecido, então pela minimização da energia total do sistema, (A.7), com respeito a variações na função densidade $n(\vec{r})$, nós encontraríamos a exata densidade do estado fundamental e energia.

² Universal significa *o mesmo para todos os sistemas eletrônicos*, independente do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A aproximação de Hohenberg-Kohn leva a diferentes funcionais para diferentes partículas dependendo de suas massas e interações.

APÊNDICE B – Ciclo de autoconsistência realizado pelo SIESTA

Como vimos na seção 2.2.1, utilizando as equações (2.3), (2.4) e o método dos multiplicadores de Lagrange, obtemos as equações do tipo do tipo Kohn-Sham Schrödinger

$$(\mathcal{H}_{KS}^{\sigma} - \epsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{B.1})$$

onde os ϵ_i^{σ} são os autovalores e $\mathcal{H}_{KS}^{\sigma}$ é o hamiltoniano efetivo(em unidades de Hartree)

$$\mathcal{H}_{KS}^{\sigma} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{B.2})$$

com

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{B.3})$$

que leva a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (\text{B.4})$$

ou da mesma maneira simplesmente

$$\mathcal{H}_{KS}^{\sigma} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (\text{B.5})$$

O SIESTA resolve a equação de Kohn-Sham (B.4) de maneira autoconsistente. Partindo de uma densidade inicial, obtem-se o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para obtenção dos autovetores e autovalores em acordo com a equação (B.5). Desta forma podemos obter uma nova densidade eletrônica e o processo continua até atingir a convergência. Podemos ver esse processo no diagrama esquemático da figura 30.

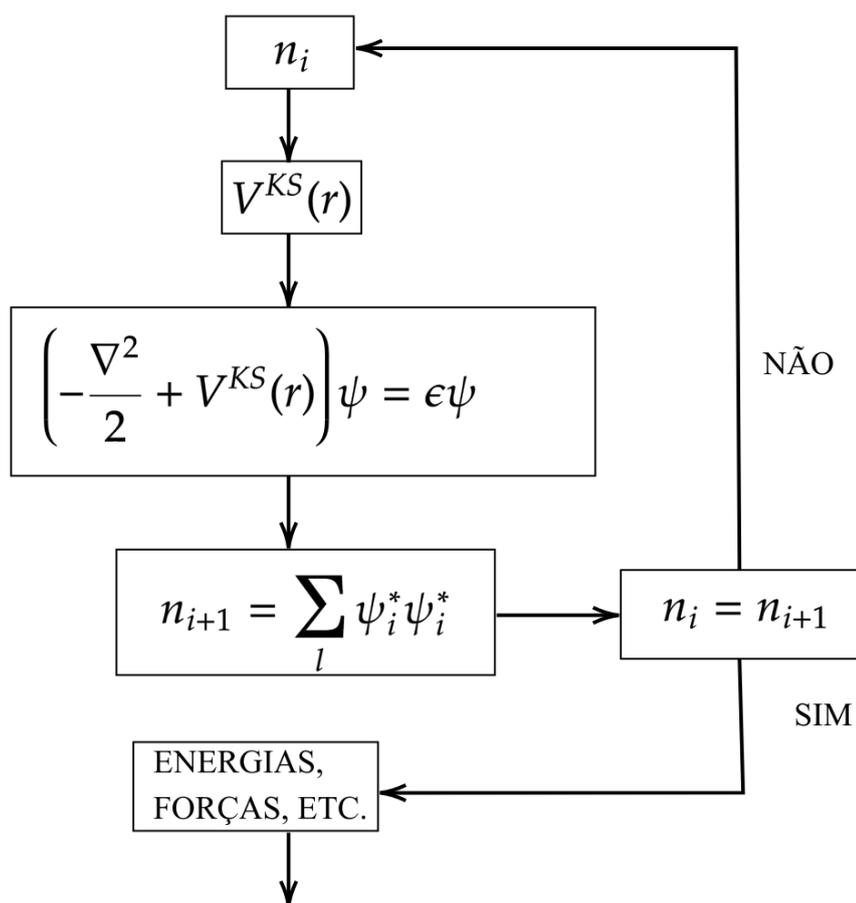


Figura 30 – Ciclo de autoconsistência realizado pelo SIESTA.