

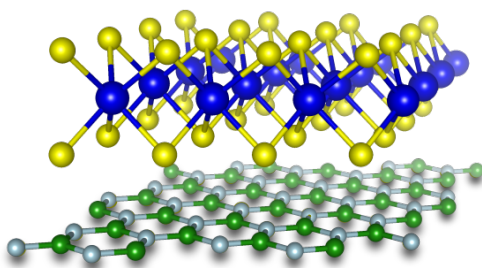
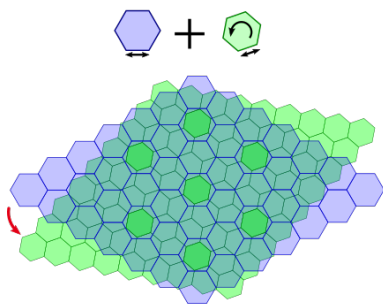
## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS E SUAS HETEROESTRUTURAS

Daniel Schwalbe Koda<sup>1\*</sup>, Lara Kühl Teles<sup>2\*</sup>

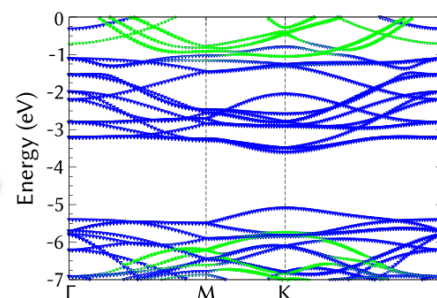
1. Estudante de Engenharia Eletrônica e Mestrado em Física - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
2. Orientadora/Professora do Departamento de Física – Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

\*E-mails: [danielskoda@aluno.ita.br](mailto:danielskoda@aluno.ita.br), [lkteles@ita.br](mailto:lkteles@ita.br)

### Coincidence lattice method



### *ab initio*



#### Resumo:

Heteroestruturas de van der Waals provêm muitas aplicações novas devido à combinação de propriedades. Entretanto, suas fabricações experimentais e simulações teóricas são afetadas pela incomensurabilidade de cristais 2D de acordo com sua simetria e seus parâmetros de rede. Este trabalho apresenta um método para prever combinações de cristais 2D com base no método das redes coincidentes. Um enorme conjunto de heteroestruturas realizáveis com dicalcogenetos de metais de transição, dicalcogenetos do grupo IV, grafeno e nitreto de boro hexagonal é apresentado. O método é, então, validado para cristais 2D estudados teoricamente e experimentalmente e para heteroestruturas de van der Waals. O poder do procedimento é, então, demonstrado por meio da comparação entre tamanhos de supercélulas, tensão e orientação relativa com dados teóricos e experimentais disponíveis. Exemplificando as possibilidades desta abordagem, três heteroestruturas são simuladas e analisadas de acordo com suas propriedades estruturais e eletrônicas, chegando a empilhamentos favoráveis e pequenas mudanças em alinhamentos das bandas na heterojunção.

**Palavras-chave:** materiais bidimensionais; método das redes coincidentes; heteroestruturas de van der Waals;

**Apoio financeiro:** CNPq e CAPES.

#### Introdução:

Cristais bidimensionais (2D) como o grafeno, nitreto de boro hexagonal, dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs), fosforeno, dentre outros proporcionaram ao mundo uma nova faceta da física do estado sólido e inúmeras aplicações em dispositivos. Graças às suas propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas, tais materiais são promissores, individualmente ou em dispositivos ultrafinos e baseados em interfaces 2D. Combinações destes diferentes materiais em heteroestruturas de van der Waals (vdW), por exemplo, abrem um leque de incontáveis possibilidades para a construção de dispositivos e de manipulação de propriedades eletrônicas, devido ao surgimento de uma interface pelo empilhamento dos diferentes cristais.

Experimentalmente, a preparação laboratorial de heteroestruturas de vdW por meio de esfoliação mecânica dos materiais e subsequente empilhamento dos mesmos é um procedimento simples. Porém, é preciso levar em consideração que a orientação relativa, o empilhamento e efeitos de tensão podem afetar as propriedades eletrônicas dos cristais 2D. Nestes casos, características estruturais da interface não podem ser ignoradas na compreensão do sistema.

Em geral, heteroestruturas de vdW podem ser fabricadas independentemente dos parâmetros de rede, estruturas cristalinas e ligações químicas de seus constituintes. Transições entre empilhamentos de cristais 2D

incomensuráveis para comensuráveis já foram notados, embora a maioria dos estudos experimentais releve estes aspectos. Entretanto, investigações teóricas sofrem com o problema de incomensurabilidade dos dois sistemas 2D. Durante o modelamento de estruturas, são esperadas supercélulas pequenas e com determinados empilhamento, orientação e, particularmente, alguma tensão. Por outro lado, supercélulas maiores reduzem a influência destes efeitos extemporâneos, mas aumentam o custo computacional de cálculos de mecânica quântica por meio da teoria do funcional da densidade (DFT). Assim, uma solução de compromisso entre determinação de estruturas favoráveis e tamanho da célula a ser simulada faz-se necessária.

Este trabalho possui como objetivo a investigação de possibilidades de heteroestruturas por meio de métodos matemáticos do estudo da física de superfícies e aplicação do procedimento desenvolvido para realizar simulações de heteroestruturas de vdW realísticas e eficientes.

### Metodologia:

Como metodologia proposta para este estudo, foi utilizado o método *ab initio* frozen-core Projector-Augmented Wave conforme implementado no software Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) para o cálculo de energias e configurações eletrônicas. A descrição de troca e correlação (XC) foi conduzida usando o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a partir da aproximação do gradiente generalizado (GGA). Interações de van der Waals foram levadas em conta utilizando o funcional optB86b, já que sua predição de parâmetros estruturais é mais precisa quando comparada com o desempenho de funcionais equivalentes sem perda de qualidade nos resultados de energia de ligação. O critério de truncamento da energia cinética de ondas planas foi fixado em 500 eV e integrações sobre a zona de Brillouin 2D foram realizadas utilizando uma rede de  $11 \times 11 \times 1$  pontos-k centrada em  $\Gamma$  e do tipo Monkhorst-Pack para células unitárias. Para prevenir interações entre camadas adjacentes de materiais 2D, o mínimo de 15 Å de vácuo foi estabelecido para a célula unitária simulada. Os parâmetros estruturais foram calculados primeiro encontrando o mínimo de energia com um critério de parada de  $10^{-6}$  eV para a convergência da energia e, posteriormente, relaxando as posições atômicas até que as forças de Hellmann-Feynman nos átomos fossem inferiores a 1 meV/Å. As investigações de heteroestruturas

foram executadas após fixar os parâmetros estruturais na geometria mais estável e aplicar as tensões necessárias para tornar o sistema comensurável.

Propriedades eletrônicas calculadas usando o funcional optB86b conduzem a estruturas de bandas cujos gaps e distâncias entre bandas - computados como diferenças de autovalores de Kohn-Sham da DFT - são subestimados. Como compensação parcial, correções do gap de quasipartícula são levadas em consideração por meio do funcional híbrido de XC HSE06 para o cálculo de estruturas eletrônicas. Isso permite a delocalização espacial da autoenergia de quasipartícula da aproximação GW.

O software VESTA foi utilizado para a visualização de estruturas.

### Resultados e Discussão:

Para descrever empilhamentos de materiais bidimensionais, começou-se pela descrição dos cristais 2D usando redes de Bravais. Adotando uma matriz de transformação  $M$  para os sistemas, uma condição para a rede coincidente é elaborada. Matematicamente, esta relação é expressa por

$$\underbrace{[a_1 \ a_2]}_A \underbrace{\begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix}}_m = M \underbrace{[b_1 \ b_2]}_B \underbrace{\begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \end{bmatrix}}_n$$

$$Am = MBn$$

em que  $a_i$ ,  $b_i$  são os vetores da rede de Bravais e  $m_i$ ,  $n_i$  são números inteiros. A solução desta equação diofantina leva, para os vetores de Bravais apropriados, a coincidências que definem empilhamentos favoráveis. O tamanho das supercélulas obtidas por este método pode ser variado de acordo com critérios de parada estabelecidos para a solução da equação.

Com o intuito de estudar empilhamentos favoráveis, estudou-se um banco de 30 cristais 2D, dentre isolantes, metais, semimetals e semicondutores. A metodologia foi validada de acordo com empilhamentos vindos de

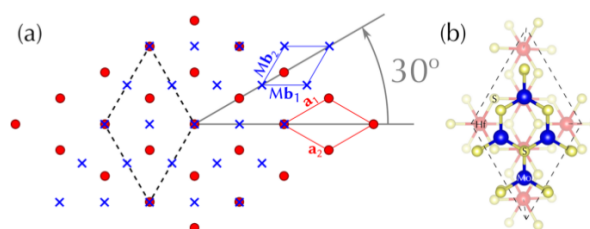


Figura 1: (a) Redes coincidentes e (b) supercélula encontrada pelo método proposto para otimizar uma heteroestrutura de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfS}_2$ .

resultados experimentais e teóricos apresentados na literatura. Posteriormente, predições foram realizadas com base na sistemática proposta, levando a mais de 700 casos disponíveis para serem simulados com facilidade e baixo custo computacional. Esta heurística propõe, portanto, uma solução de compromisso entre a capacidade de descrever heteroestruturas de van der Waals de forma realística, isto é, com pequenas tensões artificiais, ao mesmo tempo que melhora a eficiência computacional por meio da minimização de parâmetros como o tamanho da supercélula utilizada nos cálculos.

Para demonstrar as capacidades de simulação e de descrição do método, três exemplos novos são apresentados. Heteroestruturas baseadas em  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$  e  $\text{MoS}_2$  são simuladas e suas interfaces são determinadas. A estabilidade é analisada de acordo com o empilhamento, e as influências da geometria nas propriedades eletrônicas demonstram que os sistemas são moduláveis mecanicamente. A formação de heteroestruturas do tipo I e II abre horizontes para a aplicação destas interfaces em aplicações de dispositivos optoeletrônicos e células solares de espessura atômica.

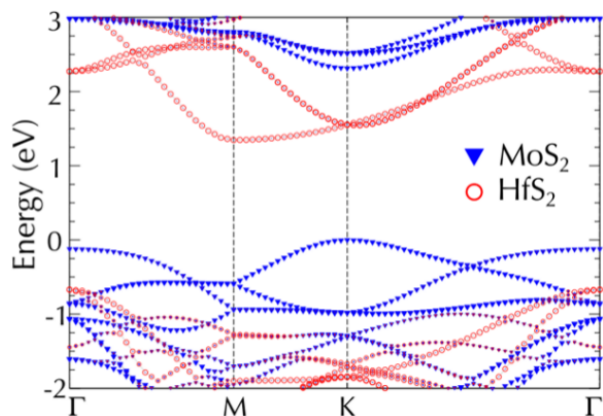


Figura 2: Propriedades eletrônicas de uma interface de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{HfS}_2$  calculadas com o HSE06.

### Conclusões:

Em resumo, um método geral para encontrar heteroestruturas de van der Waals com baixo custo computacional e representação realística foi desenvolvido. A partir de um banco de dados composto por grafeno, hBN, TMDCs e dicalcogenetos de estanho, um conjunto de possibilidades para heteroestruturas foi investigado. Baseado na ideia de redes coincidentes, um conjunto de equações diofantinas foi resolvido para todos os materiais em pauta e um critério para delimitar o tamanho de supercélulas foi estabelecido. Quando tais resultados foram

comparados com artigos experimentais e teóricos, o método provou ser bastante preciso e capaz de descrever todos os casos apresentados, incluindo padrões de Moiré. Um conjunto de heteroestruturas de baixo custo computacional e interessantes para estudos futuros foi selecionado e apresentado. Deste, três heteroestruturas foram escolhidas para dar continuidade à validação do modelo por meio de um exemplo contendo cálculos ab initio, nominalmente, heteroestruturas formadas pelos TMDCs  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$  e  $\text{MoS}_2$  usando as supercélulas derivadas neste trabalho. Para as três combinações exploradas, notou-se que as heteroestruturas de fato eram estabilizadas por interações de vdW. Os empilhamentos e efeitos repulsivos resultantes levaram a pequenas influências na estrutura eletrônica final. Mais importante, as propriedades eletrônicas individuais são preservadas quase totalmente com o contato de ambos os materiais constituintes, fato que certifica as características promissoras de heteroestruturas de vdW. Apesar disso, as pequenas influências dos dois cristais 2D podem alterar o tipo da heteroestrutura do tipo II para o tipo I.

### Referências bibliográficas

- Bechstedt, F. *Many-Body Approach to Electronic Excitations*; Springer-Verlag: Berlin, 2015.
- Bechstedt, F. *Principles of Surface Physics*; Springer-Verlag: Berlin, 2003.
- Bechstedt, F.; Enderlein, R. *Semiconductor Surfaces and Interfaces: Their Atomic and Electronic Structures (Physical Research)*; Akademie-Verlag: Berlin, 1988.
- Björkman, T. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 235502.
- Björkman, T. *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 074708.
- Butler, S. Z. et al. *ACS Nano* **2013**, 7, 2898–2926.
- Fang, H. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, 111, 6198–6202.
- Geim, A.; Grigorieva, I. *Nature* **2013**, 499, 419–425.
- Guzman, D. M.; Strachan, A. *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 243701.
- Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207–8215.
- Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 219906.

- Huang, L. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 2483–2488.
- Huang, L. et al. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 16448.
- Jin, W. et al. *Phys. Rev. B* **2015**, 92, No. 201409(R).
- Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Wiley: New York, 2004.
- Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 195131.
- Koda, D. S. et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 10895–10908.
- Koda, D. S. et al. *J. Electron. Mater.* **2016**, 1–7.
- Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138
- Komsa, H.-P.; Krasheninnikov, A. V. *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 085318.
- Kośmider, K.; Fernández-Rossier, J. *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 075451.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.
- Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758–1775.
- Lee, C.-H. et al. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10013.
- Lin, Y.-C. et al. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 391–396.
- Liu, H. et al. *ACS Nano* **2014**, 8, 4033–4041.
- Luo, H. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, 112, E1174–E1180.
- Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653–658.
- Mönch, W. *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*; Springer-Verlag: Berlin, **2004**.
- Padilha, J.; Fazio, A.; da Silva, A. *J. Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 066803.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- Slotman, G. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 115, 186801.
- Tang, S. et al. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2666.
- van der Zande, A. M. et al. *Nano Lett.* **2014**, 14, 3869–3875.
- Wang, D. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 116, 126101.
- Wang, Q. H. et al. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 699–712.
- Wang, Z.; Chen, Q.; Wang, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4752–4758.
- Weckbecker, D. et al. *Phys. Rev. B* **2016**, 93, 035452.
- Wen, S.; Pan, H.; Zheng, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3714–3721.
- Woods, C. R. et al. *Nat. Phys.* **2014**, 10, 451–456.
- Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3766–3798.
- Yu, P.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*; Graduate Texts in Physics; Springer-Verlag: Berlin, 2010.
- Zhuang, H. L.; Hennig, R. G. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20440–20445.