

Título: Avaliação do efeito eletrônico da adsorção de halogenetos sobre as interações de van der Waals presentes entre duas camadas de MoS₂.

Aluno: Lucas Doria Orientador: Maximiliano Segala

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRGS

lucas.doria@ufrgs.br

1 Introdução

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) é um *transition metal dichalcogenide* (TMD) que vem recebendo cada vez mais atenção da comunidade científica por suas diversas aplicações promissoras, tais como transistores e sensores [1]. Sua estrutura espacial consiste em duas camadas S–Mo–S, como mostrado na Figura 1, mantidas por forças de van der Waals. Já as ligações covalentes controlam a interação dentro das camadas. Desta forma, as propriedades eletrônicas podem ser sintonizadas tanto pelo número de camadas como pela presença de dopantes.

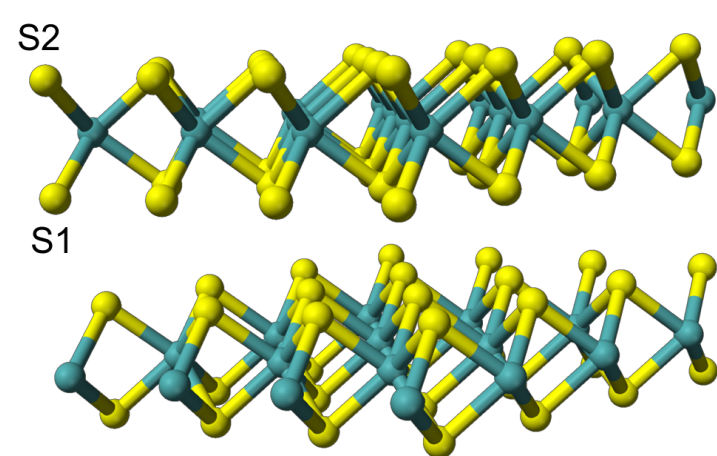


Figura 1: Estrutura espacial do *bulk* MoS₂ (visão lateral).

Experimentalmente foi reportado [1] que a cobertura de fluoretos e cloretos possibilita a posterior remoção da camada superior de MoS₂ durante o *etching* com Ar⁺, o que não ocorre no caso de Br e I. Desta forma, os sistemas escolhidos para este projeto foram o *bulk* MoS₂ (infinitas camadas), multicamadas de MoS₂ (mono, bi, 4- e 8-camadas), assim como a cobertura completa dos halogênios F, Cl, Br e I sobre o sistema na forma de bicamada de MoS₂.

2 Metodologia

Os cálculos foram realizados com base na teoria do funcional de densidade (DFT), utilizando o Quantum Espresso [2], *software* livre baseado em cálculos de ondas planas.

Partindo-se da cristalografia do sistema *bulk* presente na literatura [3], os parâmetros de energia cinética de corte (E_{cut}), de densidade eletrônica (E_{ρ}) e o número de K -points foram otimizados. A otimização se deu por uma análise da energia final do sistema em função do parâmetro utilizado, como apresentado na Figura 2. Os valores ótimos obtidos foram: $E_{cut} = 37$ Ry, $E_{\rho} = 313$ Ry e um grid de K -points de $8 \times 8 \times 8$. A partir daqui, os cálculos de relaxação das posições atômicas, da caixa e das propriedades eletrônicas utilizaram estes mesmos parâmetros de forma a possibilitar a comparação entre eles.

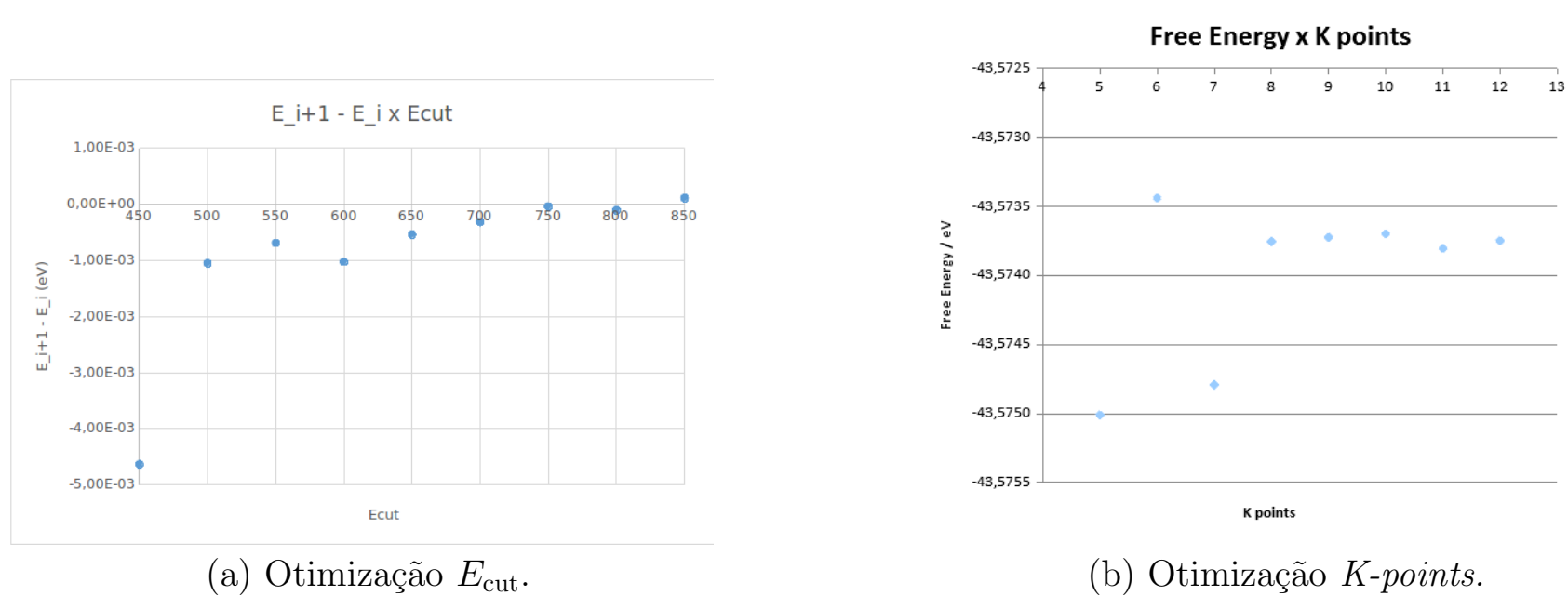


Figura 2: Otimização dos parâmetros E_{cut} e K -points para a célula primitiva de MoS₂.

3 Discussão de Resultados

O desvio da constante de retículo do *bulk* em relação ao reportado experimentalmente [4] foi de apenas +1,28% o que demonstra que o cálculo está perfeitamente em concordância com o observado. Da mesma forma, a análise dos sistemas de cobertura completa de halogênios sobre a camada superior de MoS₂ registrou distâncias entre os átomos da estrutura em excelente correlação com os dados teóricos da literatura [5]. Uma análise da distância entre as duas camadas de MoS₂ mostra os valores de 3,57; 3,57; 3,64; 3,62; 3,60 e 3,61 Å para o sistema *bulk*, bicamada, F, Cl, Br e I, respectivamente, demonstrando que F e Cl enfraquecem mais as interações de van der Waals existentes entre as camadas, o que pode ser uma explicação para o comportamento experimental durante o *etching* com Ar⁺.

As posições de equilíbrio registradas dos halogênios F e Cl, quando em sua cobertura completa sobre a camada superior de MoS₂, são mostradas na Figura 2(a), enquanto que as posições de equilíbrio dos halogênios Bromo e Iodo ficam são apresentadas na Figura 2(b).

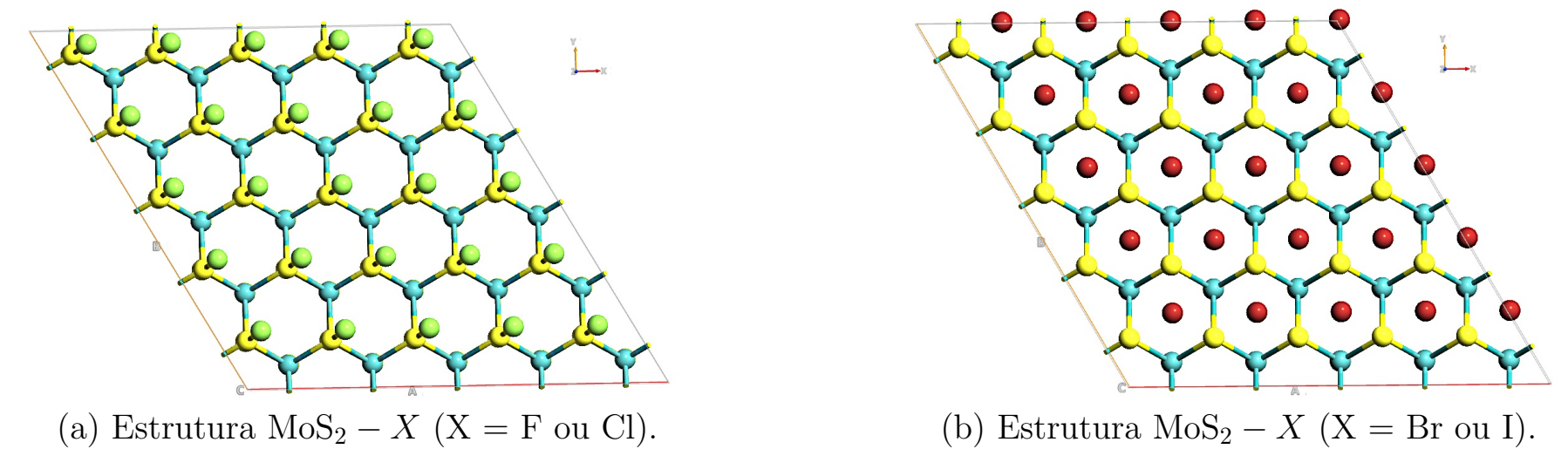


Figura 3: Posição relativa dos halogênios sobre a camada superior de MoS₂ (visão superior).

Foram calculadas as densidades de estado (DOS) da bicamada de MoS₂ (Figura 4(a)) e da bicamada com a cobertura completa de halogênios, sendo o resultado para MoS₂ - F apresentado na Figura 4(b).

Podemos ver da Figura 4 que existe um efeito de dopagem sobre o composto MoS₂ bicamada, uma vez que existem mais níveis eletrônicos no sistema. Pode-se observar a mudança na densidade de estado no intervalo de energia entre 0 e 2 eV, bem como novos níveis de energia logo acima de 2 eV e abaixo de -5 eV. Comparando os resultados com os apresentados na Figura 5(d) da referência [5], conclui-se que a primeira banda extra se deve a modificações nos orbitais 3d do Mo, assim como a segunda nova banda. Já a terceira se deve a presença no sistema dos 2p do F, bem como, modificações no 2p do S2 (Figura 1).

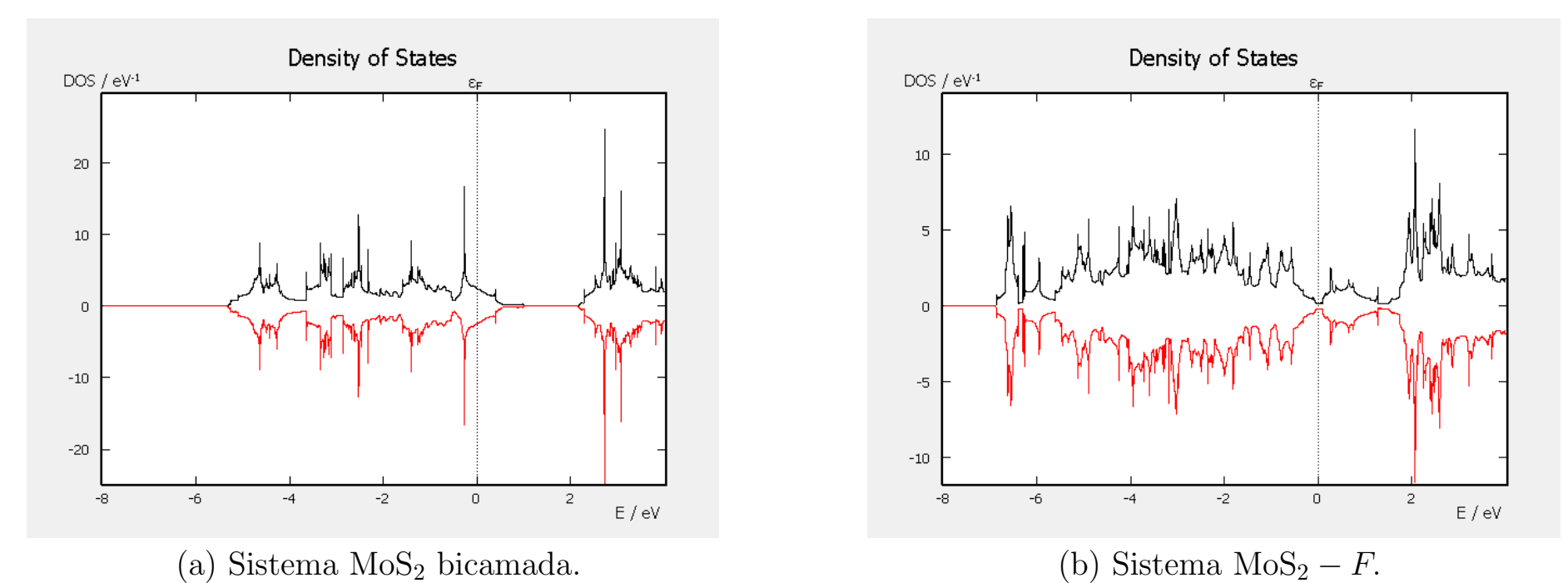


Figura 4: Comparação de DOS entre os sistemas bicamada e bicamada com cobertura completa de F.

4 Conclusão

Os resultados geométricos são coerentes com os reportados tanto experimental, como teoricamente. Exceto para o Cl, a posição relativa do halogênio em relação aos S da camada imediatamente inferior a eles também é coerente com os resultados teóricos da literatura. Por fim, conclui-se também que a presença do halogênio modifica a densidade de estado dos TDMs estudados.

Referências

- [1] TaiZhe Lin, BaoTao Kang, MinHwan Jeon, Craig Huffman, JeaHoo Jeon, SungJoo Lee, Wei Han, JinYong Lee, SeHan Lee, GeunYoung Yeom, KyongNam Kim. *Controlled Layer-by-Layer Etching of MoS₂*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 15892–15897.
- [2] P. Giannozzi et al. <http://www.quantum-espresso.org> J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009).
- [3] S. Smidstrup, D. Stradi, J. Wellendorff, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M-E. Lee, T. Ghosh, E. Jónsson, H. Jónsson, and K. Stokbro. *First-principles Green's-function method for surface calculations: A pseudopotential localized basis set approach*. Phys. Rev. B 96, 195309 (2017).
- [4] A. Molina-Sánchez, K. Hummer, L. Wirtz. *Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk*. Surf. Sci. Rep. 70 (2015) 554–586.
- [5] Hongxing Lia, Min Huanga, Gengyu Cao. *Stability, bonding and electronic structures of halogenated MoS₂ monolayer: A first-principles study*. Physica E 91 (2017) 8–14.
- [6] David S. Sholl, Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.