

EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS E MAGNÉTICOS DAS MONOCAMADAS TMD 1T'-RuWTe₂ E 1T'-WTe₂ VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Marcus Vinicius Durans Pereira

Mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial/UEMA, São Luís-MA

Pedro Afonso da Silva Batista

Curso de Física Licenciatura, UEMA, São Luís-MA

Caleb Nathan Navis

Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial/UEMA, São Luís-MA

Edvan Moreira

Doutor em Física,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial/DFIS-UEMA, São Luís-MA

David Lima Azevedo

Doutor em Física, Instituto de Física – Núcleo de Estrutura da Matéria / UnB, Brasília-DF

RESUMO

Dicalcogenetos de metais de transição (*transition metal dichalcogenides*, TMDs) são compostos químicos que consistem de dois átomos calcogênicos (Te, Se ou S) conectados por ligações covalentes a um átomo de metal de transição, possuindo a forma estrutural XY₂. Realizou-se a modelagem e simulação computacional, seguida da análise de propriedades físicas das monocamadas monoclinicas (1T') dos TMDs ditelureto de tungstênio (WTe₂) e ditelureto de tungstênio-rutênio (RuWTe₂), substituindo nesta última um átomo de W por um átomo de Ru na célula primitiva, via formalismo da teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT), considerando principalmente a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional híbrido HSE06 para estimativa de *bandgap*, a partir das nanoestruturas em seu estado de mínima energia. Analisou-se ainda a densidade de estados parciais, os potenciais termodinâmicos e a capacidade térmica, em que se destacam a potencial síntese e estimativa de novas tecnologias como nanodispositivos termo-elétricos e magnéticos do TMD 1T'-RuWTe₂.

Palavras-chave: monocamadas, dicalcogenetos de metais de transição, teoria do funcional da densidade, efeitos termo-elétricos e magnéticos.

1. INTRODUÇÃO

As especificidades físicas e eletrônicas da monocamada monoclinica bidimensional (2D) do dicalcogeneto metal de transição (TMD) WTe₂ têm atraído bastante atenção da comunidade científica [1,2,3,4]. Este nanomaterial 2D é constituído por uma camada atômica de metal de transição, como o Tungstênio (W), sanduichada por calcogênicos, como o Telúrio (Te), estabelecendo ligações covalentes entre os átomos metálicos e os calcogênicos. A monocamada de WTe₂ apresenta uma estrutura cristalina na fase monoclinica distorcida (1T'), distinta da maioria

ABSTRACT

Transition metal dichalcogenides (TMDs) are chemical compounds consisting of two chalcogen atoms (Te, Se or S) connected by covalent bonds to a transition metal atom, having the structural form XY₂. Modeling and computer simulation were carried out, followed by an analysis of the physical properties of monoclinic monolayers (1T') of tungsten ditelluride (WTe₂) and tungsten-ruthenium ditelluride (RuWTe₂) TMDs, the latter replacing a W atom with a Ru atom in the primitive cell, from density functional theory (DFT) formalism, mainly considering the generalized gradient approximation (GGA) and the HSE06 hybrid functional for bandgap estimation, from nanostructures in their minimum energy state. The density of partial states, thermodynamic potentials and thermal capacity were also analyzed, highlighting the potential for synthesis and estimation of new Technologies such as thermo-electric and magnetic nanodevices of the 1T'-RuWTe₂ TMD.

Keywords: monolayers, transition metal dichalcogenides, density functional theory, thermo-electric and magnetic effects.

dos outros TMDs que se apresentam geralmente na fase hexagonal (1H). A fase 1T' é uma fase distorcida, que gera uma estrutura distorcida resultando em propriedades eletrônicas e topológicas únicas [4].

Uma técnica que tem contribuído para o estudo de nanoestruturas 2D é a simulação computacional que permite o cálculo de propriedades físicas por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), que tem demonstrado precisão nos resultados em comparação aos dados experimentais [3,4]. Esta técnica permite a exploração de novas possibilidades de propriedades com diferentes estruturas de monocamadas, como TMDs

contendo metais de transição como o Rutênio (Ru) [5], tais como as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e termodinâmicas com o intuito de desenvolver novas estruturas 2D, que apresentem novas características importantes, similares ao grafeno [6].

Neste estudo, propõe-se uma nova monocamada, TMD $1T'$ -RuWTe₂, através da modelagem computacional, análise das propriedades físicas das células primitivas das nanoestruturas: estruturais, eletrônicas e termodinâmicas, e da teoria do funcional da densidade (DFT), considerando os funcionais GGA-PBE e HSE06 [4]. Assim como, comparar os resultados obtidos com a monocamada tradicional de $1T'$ -WTe₂ na fase monoclínica distorcida.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O arranjo atômico inicial da rede cristalina bidimensional, para as nanoestruturas monoclínicas (TMD) de $1T'$ -RuWTe₂, e $1T'$ -WTe₂, foi obtido via dados de raios-X [1], modelados a partir da nanoestrutura de $1T'$ -WTe₂, com grupo espacial $P2_1/m$ (#11) e pontos de alta simetria especificados na primeira zona de Brillouin.

Os cálculos foram realizados via simulação computacional, no escopo do formalismo da DFT, vinculado ao código computacional CASTEP [7]. O funcional de troca-correlação escolhido foi o Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) associado à aproximação do gradiente generalizado (GGA) [8]. Empregou-se uma série de critérios de convergência nos cálculos para minimizar as nanoestruturas, promovendo a interação atômica até alcançar o estado fundamental de mínima energia [9].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Geometria de Estado Fundamental

A Tabela 1 e 2 mostra os parâmetros de rede obtidos experimentalmente da célula primitiva da nanoestrutura TMD $1T'$ -WTe₂ e o resultado da modelagem do TMD $1T'$ -RuWTe₂ e as figuras 1 e 2 apresentam as células primitivas das nanoestruturas dos TMDs.

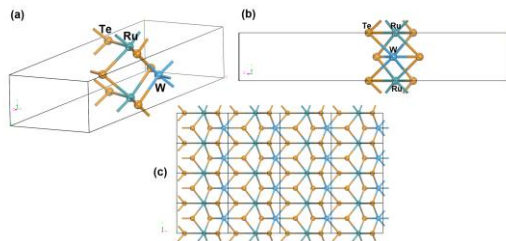


Figura 1: (a) Célula primitiva do TMD monoclínico $1T'$ -RuWTe₂, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.

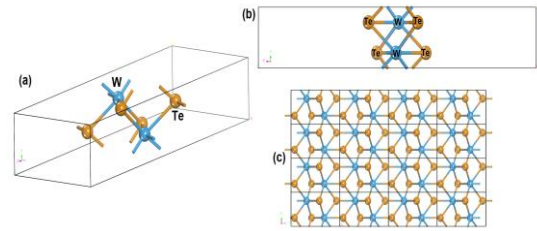


Figura 2: (a) Célula primitiva do TMD monoclínico $1T'$ -WTe₂, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.

Os parâmetros de rede das nanoestruturas, apresentados na Tabela 1 e 2, diferenciam-se pela relação entre os parâmetros a , b , e c , que indicam o comprimento dos três eixos na rede real, enquanto os parâmetros, α , β e γ , existentes nos vértices, indicam os ângulos entre os eixos da célula. Outros parâmetros são apresentados também, tais como os números de átomos, grupos pontuais de simetria e volumes.

Na Tabela 1 e 2, observa-se a diferença entre os resultados obtidos por meio da aproximação GGA-PBE. Constata-se que para a célula $1T'$ -RuWTe₂, houveram diminuições nos parâmetros a , c e ângulo β , indicados pelo sinal “-”, enquanto os parâmetros b e V aumentaram, indicados pelo sinal “+”.

Após os procedimentos de cálculo para a otimização de geometria, atingiu-se os estados de mínima energia para as células primitivas TMD de $1T'$ -RuWTe₂, e $1T'$ -WTe₂, com valores em torno de -1541,13 e -1309,79 eV, respectivamente, para os critérios de convergência adotados nos cálculos (Figura 3).

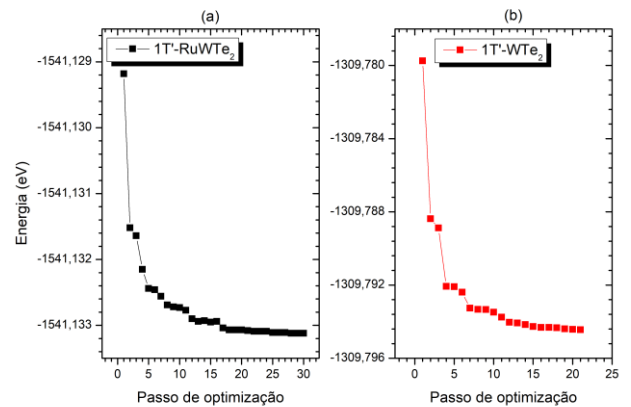


Figura 3: Convergência da energia das nanoestruturas TMD (a) $1T'$ -RuWTe₂, e (b) $1T'$ -WTe₂.

1T'-RuWTe ₂ / sistema cristalino Monoclínico		
Formula	RuWTe ₄	Pós-Cálculo/ funcional PBE
Nº de átomos	6	
Grupo pontual	<i>Pm</i> (#6)	
Parâmetro <i>a</i>	6,258Å	6,243Å (-0,23%)
Parâmetro <i>b</i>	3,606Å	3,627Å (+0,57%)
Parâmetro <i>c</i>	20,478Å	20,436Å (-0,20%)
Volume <i>V</i>	462,144Å ³	462,852Å ³ (+0,15%)
Ângulo $\alpha = \gamma$	90°	90°
Ângulo β	89,71°	89,36° -0,39%

Tabela1: Parâmetros de rede para as fases monoclínicas de 1T'-RuWTe₂. Os comprimentos dos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*) estão em Å, volumes (*V*) em Å³, e os ângulos (α , β , γ) em graus.

3.2 Bandas de energia de Kohn-Sham e propriedades magnéticas

As Figuras 4 e 5 mostram as estruturas de bandas eletrônicas, para as nanoestruturas TMD 1T'-RuWTe₂, e 1T'-WTe₂, obtidas através do funcional híbrido HSE06 entre os intervalos de -4 e 4 eV ao longo dos pontos de alta simetria (Z- Γ -Y-A-B-D-E-C) na primeira zona de Brillouin para estes sistemas monoclínicos. Marca-se uma linha tracejada (cor cinza) em 0,0 eV ao centro das figuras 4 e 5, demarcando o maior nível de energia nas bandas de valência (nível de Fermi).

Considerando esse funcional híbrido HSE06, as estruturas de bandas eletrônicas apresentam *bandgap* indireto para a nanoestrutura TMD 1T'-RuWTe₂ (Figura 4), com valores de 0,50, e 0,35 eV, para as bandas com *spin up* e *down*, respectivamente, com o limite superior de energia na banda de valência entre os pontos de alta simetria B, e limite inferior de energia na banda de condução no ponto Y (B $\rightarrow$ Y=0,50 eV – *spin up*); e de $\Gamma\rightarrow$ B=0,35 eV, considerando as bandas de *spin down*, preservando o caráter semiconductor dessa nanoestrutura TMD com aplicações na indústria eletroeletrônica [4].

O TMD 1T'-WTe₂ não apresentou *bandgap* (Figura 5), seja direto ou indireto, caracterizando-se assim como um material condutor, apesar dos valores de *bandgaps* obtidos com a utilização da aproximação HSE06 sejam maiores que resultados obtidos com outras aproximações, conforme prevê a literatura [4, 10].

A nanoestrutura WTe₂ na fase 1T' é não magnética na forma de monocamada, conforme alguns estudos [3,4], mas, a substituição de um átomo de W por Ru na nanoes-

1T'-WTe ₂ / sistema cristalino Monoclínico		
Formula	W ₂ Te ₄	Pós-Cálculo/ funcional PBE
Nº de átomos	6	
Grupo pontual	<i>P2₁/m</i> (#11)	
Parâmetro <i>a</i>	6,243Å	6,259Å (+0,25%)
Parâmetro <i>b</i>	3,420Å	3,471Å (+1,46%)
Parâmetro <i>c</i>	19,905Å	19,836Å (-0,34%)
Volume <i>V</i>	425,133Å ³	431,045Å ³ (+1,37%)
Ângulo $\alpha = \gamma$	90°	90°
Ângulo β	90,14°	89,84° -0,33%

Tabela2: Parâmetros de rede para as fases monoclínicas de 1T'-WTe₂. Os comprimentos dos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*) estão em Å, volumes (*V*) em Å³, e os ângulos (α , β , γ) em graus.

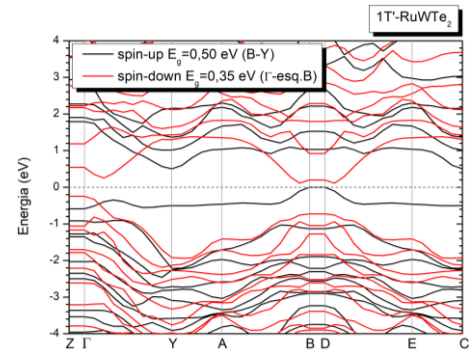


Figura 4: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclínicos 1T'-RuWTe₂ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado *up*, e as linhas em vermelho representando o estado *down*.

trutura modificou sua propriedade magnética intrínseca, devido ao desemparelhamento de spin, uma vez que o átomo substituído não tem a mesma valência na sua camada exterior. Após os cálculos de 2 $\times$ o módulo da |Densidade de spin integrada| (4.4 μ B) e 2 $\times$ Densidade de spin integrada (4.0 μ B), obtivemos valores finitos, para o TMD 1T'-WTe₂, que o caracteriza como um nanomaterial ferromagnético, conforme encontra-se na literatura [7]. Porém, para a nanoestrutura TMD 1T'-RuWTe₂, obtive-se os valores de 2.7 e 2.0 μ B para 2 $\times$ |Densidade de spin integrada| e 2 $\times$ Densidade de spin integrada, respectivamente, caracterizando este nanomaterial como ferromagnético, mas com a tendência de se tornar ferrimagnético. De qualquer forma, isso indica claramente que este novo material tem potencial para aplicações magnéticas.

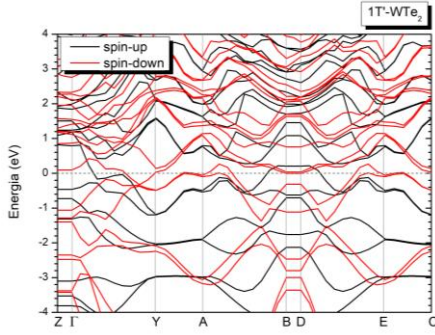


Figura 5: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos 1T'-WTe₂ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado *up*, e as linhas em vermelho representando o estado *down*.

3.3 Densidades de estados parciais (PDOS)

A Figura 6 apresenta a PDOS relacionada ao átomo de Rutênio (Ru) vinculado à nanoestrutura TMD 1T'-RuWTe₂, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi, com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓) relativamente simétricos. Observa-se as maiores contribuições dos orbitais $4d^7$, para o átomo metal de transição Rutênio (Ru), no topo da banda de valência e na faixa mínima (entre 0,0 e 2,0 eV) das bandas de condução, com contribuição bem significativa, responsável pelo caráter semiconductor deste TMD.

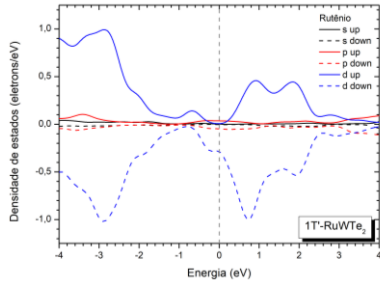


Figura 6: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓), para o átomo de Rutênio (Ru), que constitui o TMD 1T'-RuWTe₂, utilizando o funcional híbrido HSE06.

Na Figura 7 apresenta as PDOS para o átomo de Tungstênio (W), com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓) relativamente simétricos, que constitui os TMDs (a) 1T'-RuWTe₂ e (b) 1T'-WTe₂, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi (0,0 eV). Observa-se maiores contribuições dos orbitais $5d^4$, tanto nas bandas de valência (-4,0 a 0,0 eV) quanto nas bandas de condução (0,0 a +4,0 eV), nas quais essas contribuições reforçam os caráter semiconductor do TMD 1T'-RuWTe₂, enquanto que na Figura 7(b) a intensidade das contribuições do orbital $5d^4$ diminui a intensidade em decorrência dos aumentos de intensidades/contribuições

dos orbitais *s* e *p* relacionados ao átomo de Tungstênio (W) para o TMD 1T'-WTe₂, culminando em uma característica diferente, ou seja, configurando o caráter metálico (condutor) para este segundo TMD.

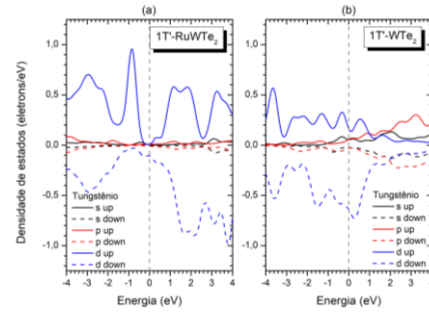


Figura 7: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓), para o átomo de Tungstênio (W), que constitui os TMDs (a) 1T'-RuWTe₂ e (b) 1T'-WTe₂, utilizando o funcional híbrido HSE06.

Na Figura 8, observa-se contribuições dos orbitais $5p^4$ referentes ao átomo calcogênio de Telúrio (Te), com menores intensidades em comparação aos orbitais $4d^7$ e $5d^4$, de Ru e W respectivamente, mas que contribuem para o caráter semiconductor do TMD 1T'-RuWTe₂, enquanto que na Figura 8(b) verifica-se o aumento das contribuições dos orbitais $5s^2$ do Te, reforçando o caráter condutor do TMD 1T'-WTe₂. Assim, a PDOS ajuda a identificar quais os orbitais específicos são responsáveis pelas características eletrônicas dos TMDs 1T'-RuWTe₂ (semiconductor) e 1T'-WTe₂ (condutor).

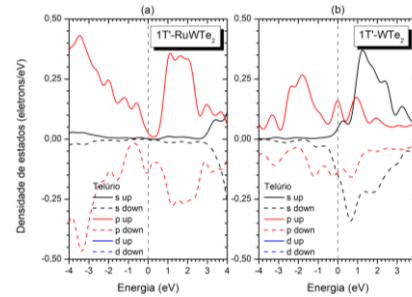


Figura 8: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓), para o átomo de Telúrio (Te), que constitui os TMDs (a) 1T'-RuWTe₂ e (b) 1T'-WTe₂, utilizando o funcional híbrido HSE06.

3.4 Propriedades Termodinâmicas

Por meio da teoria DFT estimou-se a entalpia (Figura 9a), que mede a máxima energia do sistema passível de remoção na forma de calor, com um comportamento quase linear em função da temperatura, de 0 a 1000 K, sendo que o TMD 1T'-WTe₂ alcança valores um pouco maiores de energia e, o TMD 1T'-RuWTe₂ possui comportamento similar. Na Figura 9(b) constata-se a energia livre de Gibbs que está relacionada à quantidade de energia que o sistema dispõe para realização de

trabalho útil, e ainda, conforme os resultados obtidos, as reações para a formação destes TMDs podem ser espontâneas com o aumento de temperatura, com o decaimento mais rápido para o TMD 1T'-WTe₂.

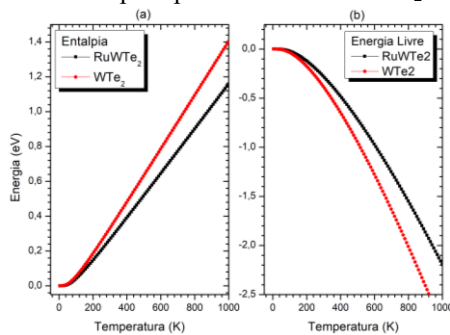


Figura 9: (a) Entalpia (eV), (b) energia livre de Gibbs (eV), em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas (1T') dos TMDs 1T'-RuWTe₂ (linha em preto), e 1T'-WTe₂ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.

3.4.1 Capacidade térmica

Neste trabalho foi é calculada a capacidade térmica a volume constante (C_V), ou seja, nenhum trabalho de expansão é realizado, e toda a energia fornecida ao sistema aumenta sua temperatura. A Figura 10(b) apresenta C_V como função da temperatura, que indica se o material possui habilidade de absorver calor de sua vizinhança externa, sendo que o TMD 1T'-WTe₂ absorve calor mais rapidamente (linha em vermelho), em relação ao outro TMD, atingindo uma C_V de ~ 36 cal/cell.K, enquanto o TMD 1T'-RuWTe₂ (linha em preto) alcança um valor próximo a 30 cal/cell.K.

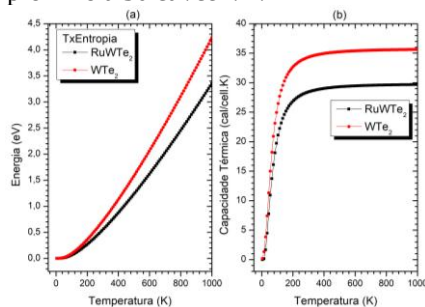


Figura 10: (a) T×Entropia (eV), e (b) capacidade térmica (cal/cell.K) em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas 1T'-RuWTe₂ (linha em preto), e 1T'-WTe₂ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.

4. CONCLUSÕES

Após modelagem computacional usando o formalismo da DFT da geometria das nanoestruturas, parâmetros de rede, estruturas de bandas de energia, densidades de estados, entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica para os TMDs monoclinicos 1T' - RuWTe₂, e 1T' -WTe₂

concluiu-se que: As nanoestruturas apresentaram pequenas variações em seus parâmetros de rede. porém dentro limite aceitável dado na literatura (< 10%); O TMD 1T' - RuWTe₂ mostrou ser um material semiconductor, com característica ferromagnética com tendência ao ferrimagnetismo; Os TMDs estudados podem ser sintetizados, e que TMD 1T' -WTe₂ necessita de mais energia térmica no processo de formação do que 1T' - RuWTe₂; Que os TMDs podem ser aplicados na indústria de dispositivos optoeletrônicos e térmicos; Que as características apresentadas dos TMDs monoclinicos 1T'-RuWTe₂ e 1T'- WTe₂, podem servir de base para uma melhor compreensão das propriedades desses materiais, assim como para futuras aplicações.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Brown, Bruce E. The crystal structures of WTe₂ and high-temperature MoTe₂. **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 2, p. 268-274, 1966.
- [2] Zulfiqar, M., Zhao, Y., Li, G., Li, Z., and Ni, J. Intrinsic thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te). **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 4571, 2019.
- [3] Yang, J., Jin, Y., Xu, W., Zheng, B., Wang, R., Xu, H. Oxidation-induced topological phase transition in monolayer 1T'-WTe₂. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 16, p. 4783-4788, 2018.
- [4] Santos, W. O., Pereira, M. V. D., Frazão, N. F., Moreira, E., Azevedo, D. L. 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study. **Materials Today Communications**, v. 38, p. 107784, 2024.
- [5] Lu, Xin et al. Strain-induced two-dimensional topological insulators in monolayer 1T'-RuO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 34, n. 47, p. 475502, 2022.
- [6] Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- [7] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., Payne, M. C. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials**, v. 220, n. 5-6, p. 567-570, 2005.
- [8] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [9] Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., Cohen, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. **Journal of Computational Physics**, v. 131, n. 1, p. 233-240, 1997.
- [10] Santos, W. O., Moucherek, F. M. O., Dias, A. C., Moreira, E., Azevedo, D. L. Structural, optoelectronic, excitonic, vibrational, and thermodynamic properties of 1T'- OsO₂ monolayer via ab initio calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 134, n. 7, 2023.