XXX Encontro Anual de Iniciação Científica
VII Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior
eaic 2021

SIMULAÇÃO DAS SUPERFÍCIES (001) E (110) DO TiSe2

Guilherme Bonifácio Rosa (PIBIC/CNPq), Sergio R. de Lazaro (Orientador), Renan A. P. Ribeiro, Luís H.S. Lacerda / e-mail (orientador): srlazaro@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Ciências Naturais e da Terra/Química

Palavras-Chave: *Superfícies, $TiSe_2$, Supercondutor, Morfologia.*

Resumo

O material $TiSe_2$ é um material amplamente estudado porque apresenta propriedades eletrônicas interessantes, tais como, ondas de densidade de carga (CDW) e estado eletrônico supercondutor. O material apresenta estrutura bidimensional lamelar com ligações covalentes e interações do tipo van der Waals conectando as lamelas. A morfologia predominante é formada como placa hexagonal devido à exposição predominante da superfície (001).

Introdução

A classe de materiais bidimensionais do tipo dicalcogenetos de metais de transição (TMD) possuem estrutura lamelar com composição geral MX_2, sendo M um metal de transição (M = Ti, Mo, Nb, V, Mo) e X são os átomos de calcogenetos (X = S, Se e Te). No caso do material $TiSe_2$, a estrutura cristalina apresenta célula unitária romboédrica de grupo espacial P-3m1 com o metal de transição (M) coordenado com seis ligantes em uma geometria octaédrica[2,3,4]. Em particular, o material dicalcogênio $TiSe_2$ mostra tanto um estado supercondutor quanto uma fase CDW na estrutura cristalina lamelar P-3m1 possibilitando a organização preferencial em arranjos de placas hexagonais. Resultados experimentais de difração de raio-x desse material[4], caracterizaram os planos (001), (102), (101), (110) e (100). O objetivo foi investigar essas superfícies utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para analisar as propriedades eletrônicas do $TiSe_2$.

Material e Métodos

As propriedades eletrônicas das superfícies (001), (102), (101), (110) e (100) do $TiSe_2$ foram simuladas por métodos quânticos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (TFD ou DFT) com o funcional de densidade HSE06. O programa CRYSTAL17 realizou os cálculos com formalismo DFT; enquanto, o programa Vesta realizou as visualizações das estruturas cristalinas. Os conjuntos de base utilizados foram do tipo Gaussianas localizadas, o conjunto de base 86-51(3d)G descreveu os átomos de Ti e a base do tipo duplo zeta m-pVDZ-PP os átomos de Se.

A energia de superfície de cada plano foi obtida pela equação 1.

$$\gamma = \frac{(E_{slab}^{relax} - nE_{bulk})}{2A} \quad \text{Equação 1}$$

Onde γ é a energia de superfície (J m^{-2}), E_{slab} é a energia da terminação ou corte (a. u.), *n* o número de unidades de bulk crescidas no modelo, E_{bulk} é a energia do bulk (a. u.) e A se refere à área da superfície[6] (m^2).

Resultados e Discussão

Analisando as energias de superfícies calculadas na tabela 1, a ordem crescente das energias de superfície no material é (001) < (102) < (101) < (100) < (110). A superfície de menor energia foi da direção (001).

Tabela 1. Energias de superfícies e energias de bandapg para as superfícies (001), (101), (102), (110) e (100).

Superfície	Terminação	Energia de superfície γ (J/m^2)	Bandgap (eV)
(001)	Ti – Se – Ti	0,334	0,55
(102)	Ti – Se – Ti	0,596	1,21
(101)	Ti – Se – Ti	0,619	0,90
(100)	Ti – Se – Ti	0,641	0,64
(110)	Ti – Se – Ti	1,295	0,93

A superfície (001) apresenta menor energia porque a estrutura molecular exposta após ao corte é mais estequiométrica, ou seja, mantém a estequiometria entre um Ti para dois Se. Esse modelo mostra a esfera de coordenação ou simetria octaédrica mais próxima às interações ou ligações entre os átomos na região de *bulk* da lamela. Os outros modelos de superfícies são cortes menos estequiométricos com ligações incompletas entre os átomos de Ti e Se. Portanto, as ligações incompletas estão diretamente conectadas ao aumento da energia de superfície. O valor de bandgap do $TiSe_2$ na forma *bulk* tem valor calculado de 0,28 eV, sendo menor do que os bandgaps dos modelos de superfície.

Conclusão ou Conclusões

Os modelos de superfície simulados por metodologia DFT mostraram-se eficientes na previsão da morfologia do material $TiSe_2$. As energias de superfície mostram que o plano (001) é o de menor energia e mais estável induzindo o material a um formato de longas placas hexagonais, por causa a estrutura cristalina do corte da superfície (001). A estequiometria da superfície (001) é a mais próxima da região de bulk com ligações completas nas esferas de coordenação.

Agradecimentos

Agradecimentos às intuições: UEPG, CNPq, CAPES, EAIC e ao grupo de pesquisa GSQ.

[1] Ribeiro, R. A. P; *et al*; Physical Chemistry Physics; Vol. 20; p. 27011- 27018; 2018;
[2] Sasaki. M.; *et al.*; Physicals Review B; Vol. 82, p. 224416; 2010;
[3] Manzelli. S.; *et al*; Nature reviews materials; Vol. 2, n. 17033, p. 1 – 15, 2017;
[4] Benjamin. S. L.; *et al*; Chem. Mater.;Vol. 25, p. 4719 – 4724, 2013
[5] Gu, Y.; *et al*; Scientific reports; Vol. 5, n. 12486, p. 1 – 9; 2015;
[6] De Lazaro, S. R.; *et al*; Current Physical Chemistry; Vol. 4, p. 81 – 86, 2014;