



B1

ISSN: 2595-1661

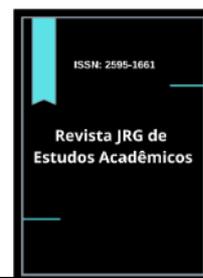
ARTIGO ORIGINAL

Listas de conteúdos disponíveis em [Portal de Periódicos CAPES](#)

## Revista JRG de Estudos Acadêmicos

Página da revista:

<https://revistajrg.com/index.php/jrg>



### Efeitos Termo-Elétricos e Magnéticos das Monocamadas TMD 1T'-WTe<sub>2</sub> e 1T'-RuWTe<sub>2</sub> via Simulação Computacional

Thermo-Electric and Magnetic Effects of the Monolayers 1T'-WTe<sub>2</sub> and 1T'-RuWTe<sub>2</sub> TMD from Computational Simulation

DOI: 10.55892/jrg.v7i15.1362

ARK: 57118/JRG.v7i15.1362

Recebido: 02/07/2024 | Aceito: 09/08/2024 | Publicado on-line: 12/08/2024

#### Marcus Vinicius Durans Pereira<sup>1</sup>

<https://orcid.org/0009-0009-3577-0295>

<http://lattes.cnpq.br/0194634523606678>

Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, MA, Brasil

E-mail: marcus.durans@hotmail.com

#### Pedro Afonso da Silva Batista<sup>2</sup>

<https://orcid.org/0009-0009-7537-0093>

<http://lattes.cnpq.br/0128847537276073>

Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, MA, Brasil

E-mail: pedroafonsosb@hotmail.com

#### Caleb Nathan Navis<sup>3</sup>

<https://orcid.org/0000-0003-3705-8604>

<http://lattes.cnpq.br/0730497541036461>

Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, MA, Brasil

E-mail: kalebnavis@hotmail.com

#### Edvan Moreira<sup>4</sup>

<https://orcid.org/0000-0002-5610-2757>

<http://lattes.cnpq.br/9406912742121871>

Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, MA, Brasil

E-mail: edmoreira2050@gmail.com

#### David Lima Azevedo<sup>5</sup>

<https://orcid.org/0000-0002-3456-554X>

<http://lattes.cnpq.br/3892893860696339>

Universidade de Brasília – UnB, DF, Brasil

E-mail: david888azv@gmail.com



### Resumo

Dicalcogenetos de metais de transição (*transition metal dichalcogenides*, TMD) são compostos químicos que consistem de dois átomos calcogênios (Te, Se ou S) conectados por ligações covalentes a um átomo de metal de transição, possuindo a forma estrutural XY<sub>2</sub>. Nesta pesquisa, realizou-se a modelagem e simulação computacional, seguida da análise de propriedades físicas das monocamadas monoclinicas (1T') dos TMDs ditelureto de tungstênio (WTe<sub>2</sub>) e ditelureto de tungstênio-rutênio (RuWTe<sub>2</sub>), substituindo nesta última um átomo de W por um átomo de Ru na célula primitiva, via formalismo da teoria do funcional da densidade

<sup>1</sup> Graduando em Física; Mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais.

<sup>2</sup> Graduado em Física.

<sup>3</sup> Graduado em Engenharia Química; Mestre em Química.

<sup>4</sup> Graduado em Física. Mestre em Física. Doutor em Física.

<sup>5</sup> Graduado em Física; Mestre em Física; Doutor em Física.

(*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. Os parâmetros de rede do TMD proposto 1T'-RuWTe<sub>2</sub> são compatíveis com o TMD 1T'-WTe<sub>2</sub> já conhecido na literatura. O bandgap estimado para 1T'-RuWTe<sub>2</sub> foi de 0,50 e 0,35 eV, para as bandas com spin up e down, respectivamente, caracterizando-o como semiconductor, enquanto que o 1T'-WTe<sub>2</sub> apresentou características de condutor. Quanto a natureza magnética, estes TMDs apresentaram ferromagnetismo, e uma aparente tendência do 1T'-RuWTe<sub>2</sub> para ferrimagnetismo. 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'-RuWTe<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** Monocamadas. TMDs. DFT. Efeitos termo-elétricos.

### **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 XY<sub>2</sub>. In this research, modeling and computer simulation were carried out, followed by an analysis of the physical properties of monoclinic monolayers (1T') of tungsten ditelluride (WTe<sub>2</sub>) and tungsten-ruthenium ditelluride (RuWTe<sub>2</sub>) 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 lattice parameters of the proposed 1T'-RuWTe<sub>2</sub> TMD are compatible with the 1T'-WTe<sub>2</sub> TMD already known in literature. The estimated bandgap for 1T'-RuWTe<sub>2</sub> was 0.50 and 0.35 eV, for the spin up and down bands, respectively, characterizing it as a semiconductor, while 1T'-WTe<sub>2</sub> showed conductor characteristics. As for their magnetic nature, these TMDs showed ferromagnetism, with 1T'-RuWTe<sub>2</sub> showing an apparent tendency towards ferrimagnetism. 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 based on 1T'-RuWTe<sub>2</sub> TMD.*

**Keywords:** Monolayers. TMDs. DFT. Thermo-electric effects.

## **1. Introdução**

As especificidades físicas e eletrônicas da monocamada monoclinica (Fig.1a) bidimensional (2D) do dicalcogeneto metal de transição (TMD) WTe<sub>2</sub> têm atraído bastante atenção da comunidade científica (Brown, 1966; Zulfiqar *et al.*, 2019; Tang *et al.*, 2017; Yu, *et al.*, 2017; Torun *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2024). Este nanomaterial 2D é constituído por uma camada atômica de metal de transição, como o Tungstênio (W), sanduichada por calcogênios, como o Telúrio (Te), estabelecendo ligações covalentes entre os átomos metálicos e os calcogênios (veja Fig.2b). A monocamada de WTe<sub>2</sub> apresenta uma estrutura cristalina na fase monoclinica distorcida (1T'), distinta da maioria 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 (Santos *et al.*, 2024; Yin *et al.*, 2021).

Dentre as descobertas mais notáveis sobre a monocamada de WTe<sub>2</sub> é que pode existir em um estado de isolante topológico com spin quântico. Esse estado quântico é caracterizado pela presença de estados de borda protegidos topologicamente, podendo conduzir corrente elétrica sem dissipação. Pesquisas científicas como a de Tang *et al.* (2017) verificaram a existência desse estado quântico na estrutura de WTe<sub>2</sub>, destacando-o como um nanomaterial promissor para aplicações em spintrônica e dispositivos quânticos (Tang *et al.*, 2017). Além disso, a monocamada de WTe<sub>2</sub> também possui propriedades térmicas importantes. Sua condutividade térmica é relativamente baixa em comparação com outros TMDs, conforme foi mostrado no estudo de Zulfiqar *et al.* (2019), podendo ser explorado como um dispositivo de gerenciamento térmico (Zulfiqar *et al.*, 2019). Outro aspecto é que a monocamada de WTe<sub>2</sub> pode exibir tanto fases condutoras quanto semicondutoras dependendo das condições estruturais, como mostrado por Yu *et al.* (2017), ampliando as possibilidades de aplicações deste material em diferentes tipos de dispositivos eletrônicos, devido a essa dualidade de fases (Yu *et al.*, 2017). E ainda, vale destacar que essa monocamada de WTe<sub>2</sub> também apresenta propriedades ópticas e eletrônicas anisotrópicas, ou seja, suas propriedades variam dependendo da direção de medição, permitindo mais aplicações em dispositivos opto-eletrônicos avançados, como sensores e moduladores ópticos, conforme aponta o trabalho de Torun *et al.* (2016).

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 (Yang *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2024). 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) (Abdullahi, 2021; Lu *et al.*, 2022), 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 (Gein e Novoselov, 2007).

Neste estudo, seguindo a similaridade estrutural, ou seja, a mesma simetria, propomos uma nova monocamada, o TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, e comparamos os resultados com a monocamada tradicional de 1T'-WTe<sub>2</sub> na fase monoclinica distorcida (Brown, 1966; Santos *et al.*, 2024). Realizou-se a modelagem computacional e análise de propriedades físicas das células primitivas das nanoestruturas, a saber, propriedades estruturais, eletrônicas, e termodinâmicas, por meio do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) considerando os funcionais GGA-PBE e HSE06, em consonância com um estudo recentemente (Santos *et al.*, 2024).

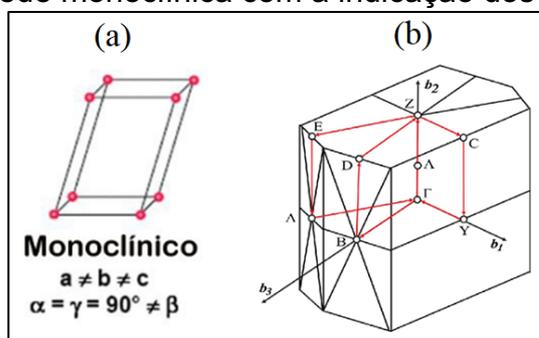
## 2. Metodologia

O arranjo atômico inicial da rede cristalina bidimensional para as nanoestruturas monoclinicas (Figura 1(a)) de dicalcogenetos metais de transição (TMD) de 1T'-RuWTe<sub>2</sub> e 1T'-WTe<sub>2</sub> foi obtido via dados de raios-X de B. E. Brown (1966), modelados a partir da nanoestrutura de 1T'-WTe<sub>2</sub>, com grupo espacial P21/m (#11) e pontos de alta simetria especificados na primeira zona de Brillouin, conforme a Figura 1(b). Os parâmetros de rede iniciais e pós otimização de

geometria, para atingir o estado fundamental de energia, são apresentados e comparados na Tabela 1.

Os cálculos foram realizados via simulação computacional, no escopo do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), vinculado ao código computacional CASTEP (Clark *et al.*, 2005). O funcional de troca-correlação escolhido foi o Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) associado à aproximação do gradiente generalizado (GGA) (Perdew *et al.*, 1996). 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 (Pfrommer *et al.*, 1997). A energia de corte adotada para atender aos critérios de convergência foi de 500 eV, suficiente para os cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas.

Figura 1: (a) rede cristalina monoclinica, e (b) primeira zona de Brillouin (Ashcroft e Mermin, 2022) para a rede monoclinica com a indicação dos pontos de alta simetria.



Fonte: (a) <<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>; (b) Ref. (Bletskan et al., 2015).

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Geometria de Estado Fundamental

A partir dos valores de parâmetros de rede experimentais da célula primitiva da nanoestrutura TMD 1T'-WTe<sub>2</sub>, realizou-se a modelagem do TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub> (Tabela 1). Pode-se observar e comparar os dados na Tabela 1 das células primitivas das nanoestruturas TMD, conforme as Figuras 2 e 3, que apresentam (a) as células primitivas, (b) vista lateral, e (c) as replicações das células em direções específicas (x e y), caracterizando as células como unidades básicas de monocamadas 2D, análogas às nanoestruturas 2D da literatura, tal como o grafeno (Gein e Novoselov, 2007).

Tabela 1: Parâmetros de rede para as fases monoclinicas de 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, e 1T'-WTe<sub>2</sub>. Os comprimentos dos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*) estão em Å, volumes (*V*) em Å<sup>3</sup>, e os ângulos (*α*, *β*, *γ*) em graus.

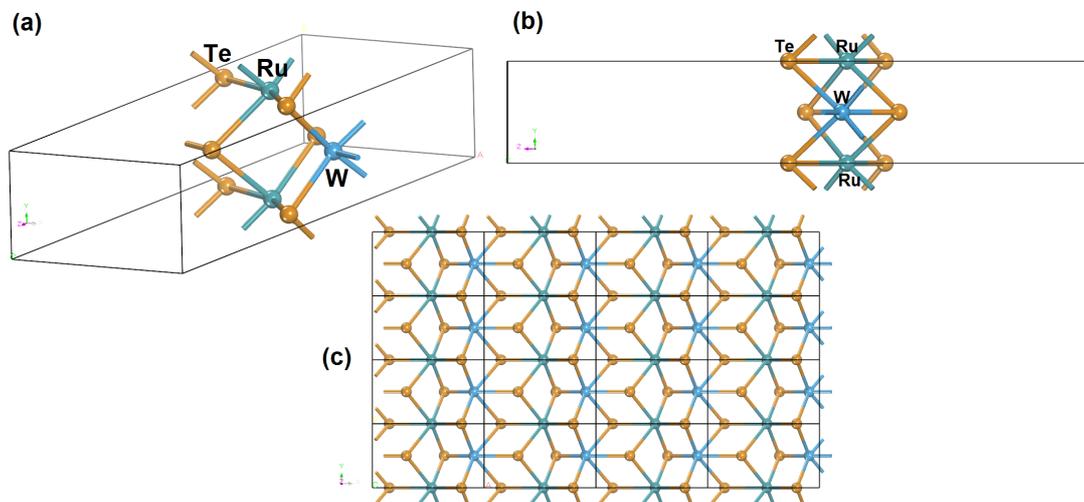
1T'-RuWTe <sub>2</sub> / sistema cristalino Monoclínico								
Formula	Nº de átomos	Grupo pontual	Parâmetro <i>a</i>	Parâmetro <i>b</i>	Parâmetro <i>c</i>	Volume <i>V</i>	Ângulo $\alpha = \gamma$	Ângulo $\beta$
RuWTe <sub>4</sub>	6	<i>Pm</i> (#6)	6,258Å	3,606Å	20,478Å	462,144Å <sup>3</sup>	90°	89,71°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

1T'-WTe <sub>2</sub> / sistema cristalino Monoclínico								
Formula	Nº de átomos	Grupo pontual	Parâmetro <i>a</i>	Parâmetro <i>b</i>	Parâmetro <i>c</i>	Volume <i>V</i>	Ângulo $\alpha = \gamma$	Ângulo $\beta$
W <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	6	<i>P2<sub>1</sub>/m</i> (#11)	6,243Å	3,420Å	19,905Å	425,133Å <sup>3</sup>	90°	90,14°
Pós-Cálculo/ funcional PBE								
			6,259Å (+0,25%)	3,471Å (+1,46%)	19,836Å (-0,34%)	431,045Å <sup>3</sup> (+1,37%)	90°	89,84° -0,3%

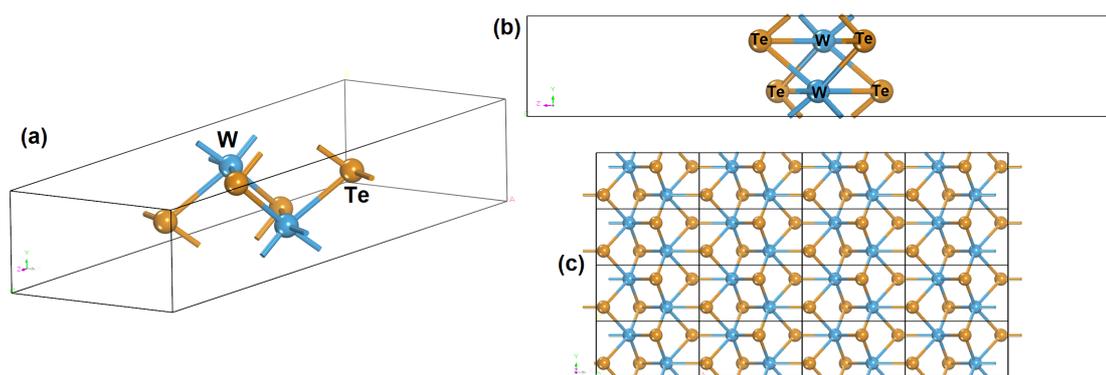
Fonte: Autoria própria (2024).

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



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 3: (a) Célula primitiva do TMD monoclínico 1T'-WTe<sub>2</sub>, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções *A* e *B*, ao longo das coordenadas *x* e *y*, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2024).

Os parâmetros de rede das nanoestruturas, apresentados na Tabela 1, diferenciam-se uns dos outros pela relação entre os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , que indicam o comprimento dos três eixos na rede real, enquanto os parâmetros,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , 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.

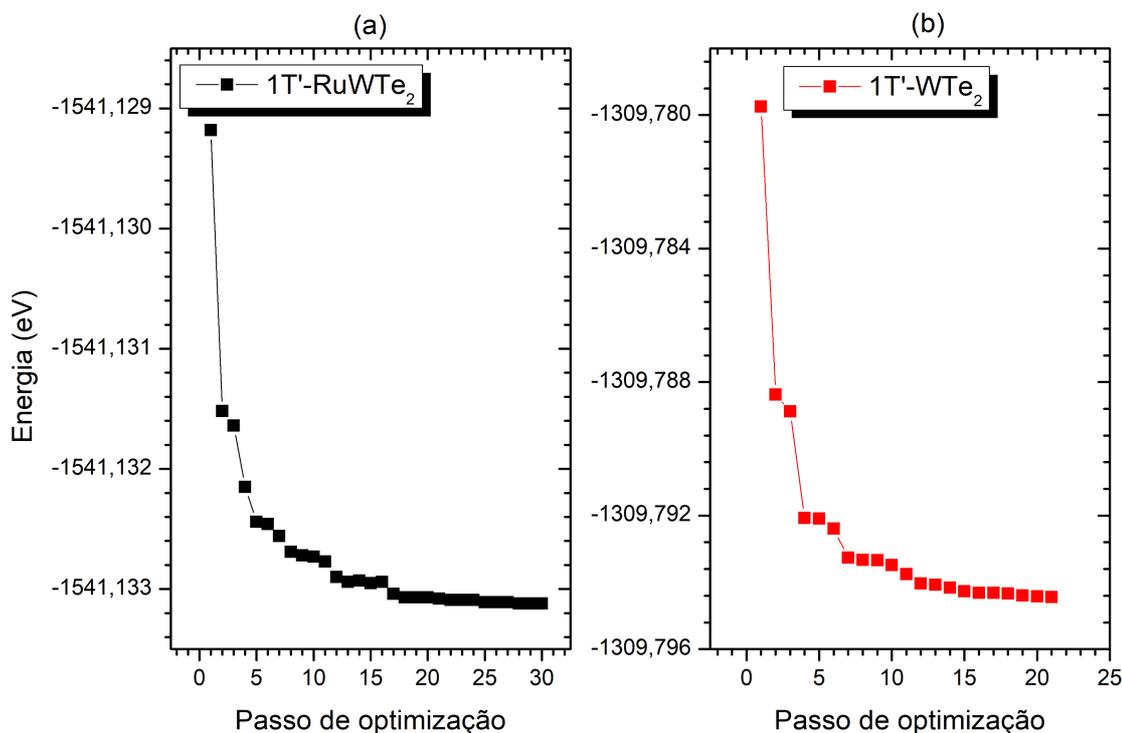
Na Tabela 1, observa-se a diferença entre os resultados obtidos por meio da aproximação GGA-PBE. Constata-se que, para a célula 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, houveram diminuições nos parâmetros  $a$ ,  $c$  e ângulo  $\beta$ , indicados pelo sinal “-”, enquanto os parâmetros  $b$  e  $V$  aumentaram, indicados pelo sinal “+”. Porém, apesar de alguns aumentos e diminuições dos parâmetros, sejam nesta estrutura ou para o TMD 1T'-WTe<sub>2</sub>, todos os resultados estão dentro da margem aceitável de variação, não ultrapassando 1,5%.

Após os procedimentos de cálculo para a otimização de geometria, atingiu-se os estados de mínima energia para as células primitivas TMD de 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, e 1T'-WTe<sub>2</sub>, com valores em torno de -1.541,13 e -1.309,79 eV, respectivamente, para os critérios de convergência adotados nos cálculos (Figura 4).

### 3.2 Bandas de energia de Kohn-Sham e propriedades magnéticas

A proximidade dos átomos nos materiais sólidos faz com que seus elétrons gerem uma perturbação nos átomos vizinhos. Esta influência culmina na divisão do estado eletrônico em uma série de estados eletrônicos espaçados entre si formando a chamada banda de energia eletrônica. As bandas dependem da distância interatômica, sendo subdivididas em: bandas de condução e bandas de valência (preenchidas de elétrons) (Ashcroft e Mermin, 2022). A estrutura de bandas eletrônicas permite a visualização da relação entre as faixas das energias permitidas e não permitidas dos elétrons em um cristal, pela determinação da magnitude do *bandgap*. Além disso, ela permite a caracterização da natureza da energia do *bandgap* do material, isto é, se ele é direto ou indireto. Essas informações são de grande relevância para a aplicação do material em dispositivos optoeletrônicos em geral.

Figura 4: Convergência da energia das nanoestruturas TMD (a)  $1T'$ - $\text{RuWTe}_2$ , e (b)  $1T'$ - $\text{WTe}_2$ .



Fonte: Autoria própria (2024).

Neste estudo, para obtenção das bandas de energia e densidades de estados, adotaram-se os critérios de cálculo via simulação computacional em consonância com trabalhos anteriores (Santos *et al.*, 2024). As Figuras 5 e 6 demonstram as estruturas de bandas eletrônicas para as nanoestruturas TMD  $1T'$ - $\text{RuWTe}_2$  e  $1T'$ - $\text{WTe}_2$ , obtidas através do funcional híbrido HSE06 entre os intervalos de -4 e 4 eV ao longo dos pontos de alta simetria (Z- $\Gamma$ -Y-A-B-D-E-C) na primeira zona de Brillouin (Ashcroft e Mermin, 2022) para estes sistemas monoclinicos. Os pontos foram escolhidos seguindo o caminho: Z(0,000; 0,000; 0,500),  $\Gamma$ (0,000; 0,000; 0,000), Y(0,000; 0,500; 0,000), A(0,500; 0,500; 0,000), B(0,500; 0,000; 0,000), D(0,500; 0,000; 0,500), E(0,500; 0,500; 0,500) e C(0,000; 0,500; 0,500). Marca-se uma linha tracejada (cor cinza) em 0,0 eV ao centro das Figuras 5 e 6, demarcando o maior nível de energia nas bandas de valência, nível de Fermi (Ashcroft e Mermin, 2022).

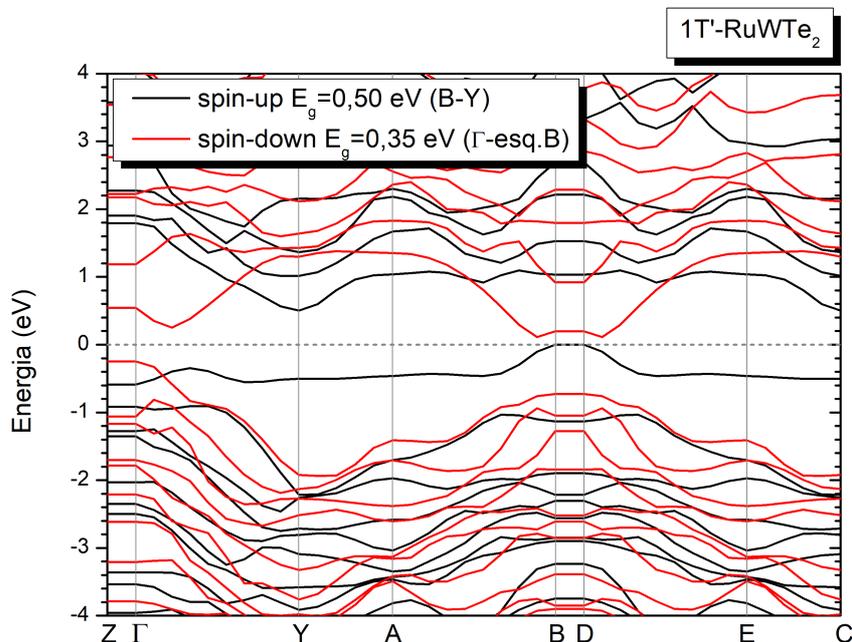
Considerando esse funcional híbrido HSE06, as estruturas de bandas eletrônicas apresentam *bandgap* indireto para a nanoestrutura TMD  $1T'$ - $\text{RuWTe}_2$  (Figura 5), com valores de 0,50 e 0,35 eV para as bandas com *spin up* e *down*, respectivamente, com o limite superior de energia na banda 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 semicondutor dessa nanoestrutura TMD com aplicações na indústria eletroeletrônica (Santos *et al.*, 2024). Mais detalhadamente (Figura 5), a transição acontece entre um elétron com *spin up* para outro com *spin down* com um *gap* de 0,11 eV. O fato do *bandgap* do sistema ser indireto sugere que, para haver a transição de um elétron da banda de valência para a banda de

condução do material, além da energia mínima necessária também é preciso algo que mude o momento do elétron.

O TMD 1T'-WTe<sub>2</sub> não apresentou *bandgap* (Figura 6), seja direto ou indireto, caracterizando-se assim como um material condutor, apesar dos valores de *bandgaps* obtidos com a utilização da aproximação HSE06 serem maiores que resultados obtidos com outras aproximações, conforme prevê a literatura (Santos *et al.*, 2024; Santos *et al.*, 2023).

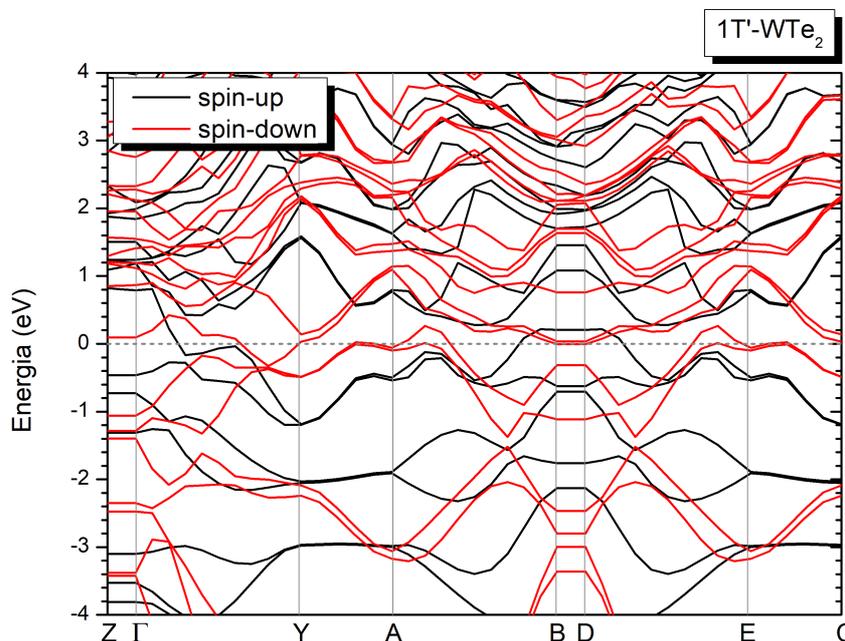
A nanoestrutura WTe<sub>2</sub> na fase 1T' é não magnética na forma de monocamada, conforme alguns estudos (Torun *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2024), mas a substituição de um átomo de W por Ru na nanoestrutura serviu como estratégia eficaz para modificar a sua ordem magnética intrínseca, devido ao desemparelhamento de spin, uma vez que o átomo substituído não têm a mesma valência na sua camada exterior. Após os cálculos de  $2\times$  o módulo da |Densidade de spin integrada| (4.4  $\mu\text{B}$ ) e  $2\times$  Densidade de spin integrada (4.0  $\mu\text{B}$ ), obtivemos valores finitos, considerando o TMD 1T'-WTe<sub>2</sub>, que o caracteriza como um nanomaterial ferromagnético, conforme encontra-se na literatura (Clark *et al.*, 2005). Porém, para a nanoestrutura TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, obtivemos os valores de 2.7 e 2.0  $\mu\text{B}$  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. Isso indica que este novo material tem potencial para aplicações magnéticas.

Figura 5: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos 1T'-RuWTe<sub>2</sub> utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado *up*, e as linhas em vermelho representando o estado *down*.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 6: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos 1T'-WTe<sub>2</sub> utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado *up*, e as linhas em vermelho representando o estado *down*.



Fonte: Autoria própria (2024).

### 3.3 Densidades de estados parciais (PDOS)

A densidade de estados parciais, conhecida pela sigla PDOS, é uma extensão do conceito de densidade de estados (DOS, *Density of States*), que se refere à quantidade de estados disponíveis para os elétrons em um sistema por unidade de energia. A densidade de estados total do sistema é alcançada por meio da contribuição dos átomos, orbitais e/ou tipos de orbitais, ao longo da PDOS (Ashcroft e Mermin, 2022). A PDOS permite uma análise mais detalhada de como diferentes tipos de átomos e/ou orbitais contribuem para as propriedades eletrônicas do material. Em um sistema mais complexo, como uma liga metálica ou um material semiconductor, a PDOS ajuda a identificar quais átomos ou orbitais específicos são responsáveis pelas características eletrônicas do material.

O cálculo da PDOS é realizado através do método computacional baseado em DFT, onde se resolvem as equações de Schrödinger para os elétrons em um potencial periódico, obtendo os níveis de energia permitidos e as funções de onda associadas (Ashcroft e Mermin, 2022; Moreira *et al.*, 2020).

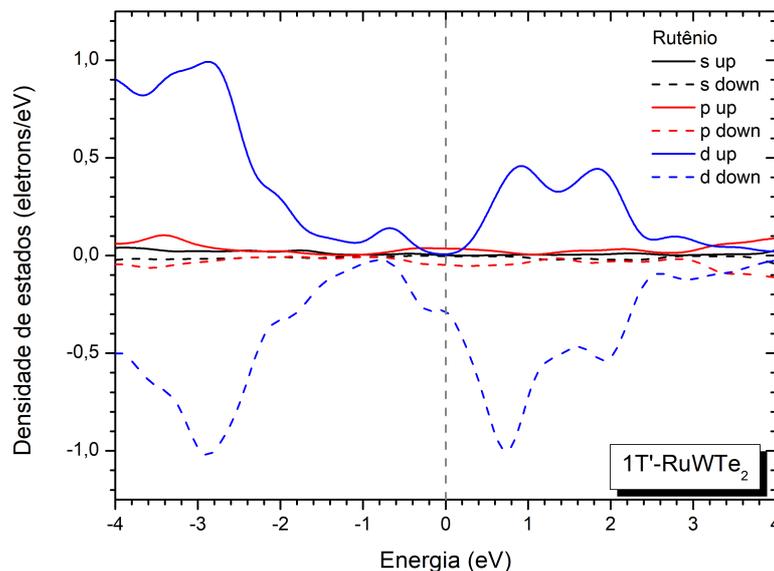
A Figura 7 apresenta a PDOS relacionada ao átomo de Rutênio (Ru) vinculado à nanoestrutura TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi, com diferença entre os estados com projeção *up* (↑) e *down* (↓) relativamente simétricos. Inicialmente, observam-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.

Na Figura 8 apresentam-se 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'-RuWTe<sub>2</sub> e (b) 1T'-WTe<sub>2</sub>, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi (0,0 eV). Observam-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 o caráter semicondutor do TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, enquanto que na Figura 8(b) a intensidade das contribuições do orbital  $5d^4$  diminui em decorrência dos aumentos de intensidades/contribuições dos orbitais  $s$  e  $p$  relacionados ao átomo de Tungstênio (W) para o TMD 1T'-WTe<sub>2</sub>, culminando em uma característica diferente, ou seja, configurando o caráter metálico (condutor) para este segundo TMD.

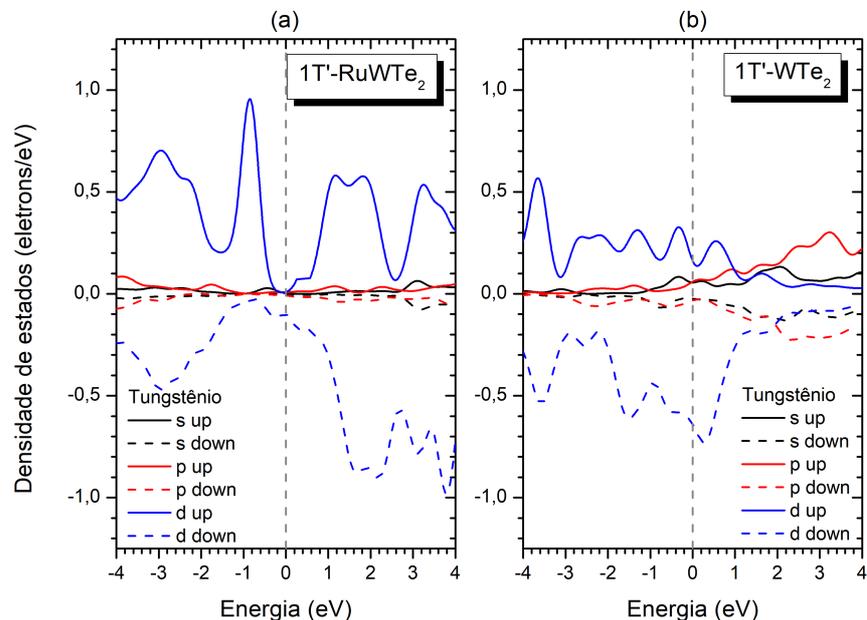
Para a Figura 9, constatam-se contribuições principalmente originadas dos orbitais  $5p^4$  referentes ao átomo calcogênio de Telúrio (Te), com menores intensidades em comparação aos orbitais  $4d^7$  e  $5d^4$ , de Ru e W respectivamente, mas que contribuem para o caráter semicondutor do TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, 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'-WTe<sub>2</sub>. Assim, a PDOS ajuda a identificar quais os orbitais específicos são responsáveis pelas características eletrônicas dos TMDs 1T'-RuWTe<sub>2</sub> (semicondutor) e 1T'-WTe<sub>2</sub> (condutor).

Figura 7: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção  $up$  ( $\uparrow$ ) e  $down$  ( $\downarrow$ ), para o átomo de Rutênio (Ru), que constitui o TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, utilizando o funcional híbrido HSE06.



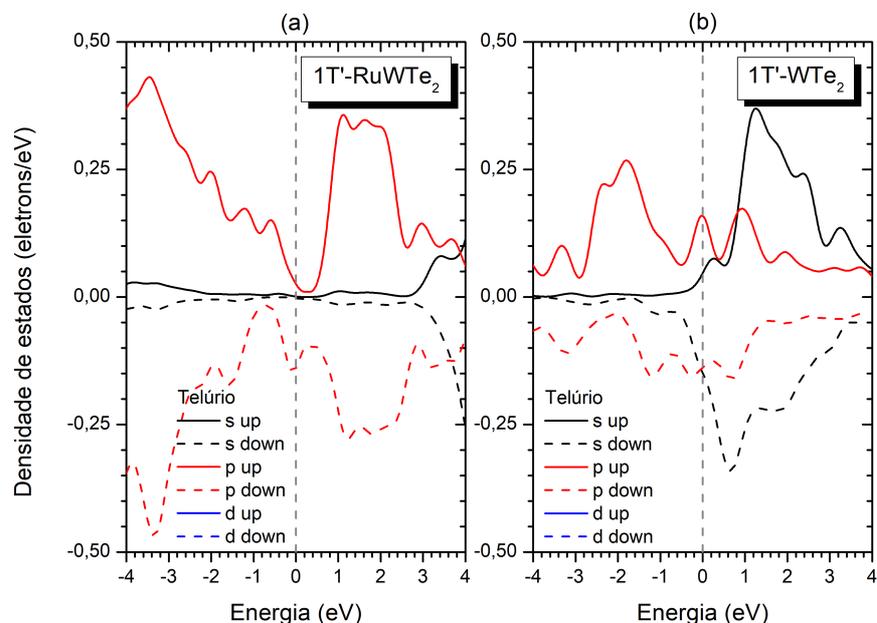
Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 8: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção  $up$  ( $\uparrow$ ) e  $down$  ( $\downarrow$ ), para o átomo de Tungstênio (W), que constitui os TMDs (a)  $1T'$ - $\text{RuWTe}_2$  e (b)  $1T'$ - $\text{WTe}_2$ , utilizando o funcional híbrido HSE06.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 9: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção  $up$  ( $\uparrow$ ) e  $down$  ( $\downarrow$ ), para o átomo de Telúrio (Te), que constitui os TMDs (a)  $1T'$ - $\text{RuWTe}_2$  e (b)  $1T'$ - $\text{WTe}_2$ , utilizando o funcional híbrido HSE06.



Fonte: Autoria própria (2024).

### 3.4 Propriedades Termodinâmicas

#### 3.4.1 Potenciais termodinâmicos

As grandezas fundamentais na termodinâmica, chamados potenciais termodinâmicos, simplificam a descrição e a análise dos sistemas em equilíbrio. Os potenciais têm como objetivo antecipar uma orientação dos processos espontâneos e estabelecer o equilíbrio em diferentes condições de temperatura e pressão. Os potenciais tratados neste estudo são: entalpia, energia livre de Gibbs e entropia (Ashcroft e Mermin, 2022).

A entalpia ( $H$ ) é definida pela Equação 1, particularmente útil para processos a pressão constante, onde  $U$  é a energia interna, microscópica contida no sistema,  $P$  é a pressão e  $V$  o volume do sistema. O cálculo da entalpia justifica-se porque em processos isobáricos, a variação da entalpia é igual ao calor trocado com o ambiente ( $dH = d'Q$ ) (Ashcroft e Mermin, 2022).

$$H = U + PV. \quad (1)$$

A energia livre de Gibbs ( $G$ ) é útil para processos isotérmicos ( $T=cte.$ ) e isobáricos ( $P=cte.$ ), definida como:

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (2)$$

Neste estudo, o interesse está na variação de  $G$ , que determina a espontaneidade dos processos isotérmicos e isobáricos. Assim, um processo termodinâmico será espontâneo se a sua variação de  $G$  for negativa ( $\Delta G$ ), conforme a Equação 3, onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $T$  refere-se a temperatura e  $\Delta S$  é a variação de entropia:

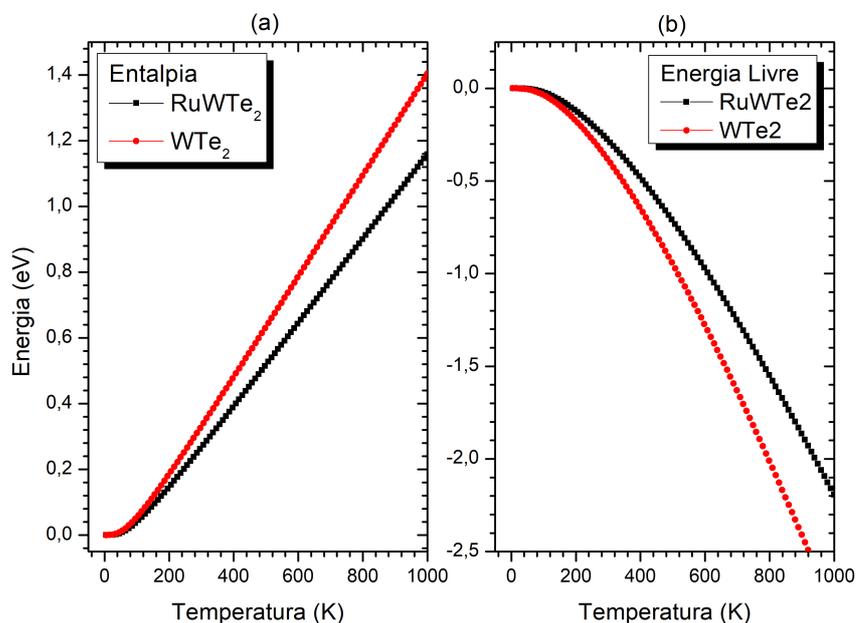
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Se  $\Delta G < 0$ , o processo é espontâneo, e se  $\Delta G = 0$ , o sistema estará em equilíbrio.

Por meio da DFT estimou-se a entalpia (Figura 10a), 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'-WTe<sub>2</sub> alcança valores um pouco maiores de energia e o TMD 1T'-RuWTe<sub>2</sub> possui comportamento similar. Na Figura 10(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'-WTe<sub>2</sub>.

A temperatura vezes a entropia,  $T \times$  Entropia (Figura 11a), mede a quantidade de energia que não está disponível para a realização de trabalho, sendo a ordem de intensidade como função da temperatura: 1T'-WTe<sub>2</sub> > 1T'-RuWTe<sub>2</sub>.

Figura 10: (a) Entalpia (eV), (b) energia livre de Gibbs (eV), em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas ( $1T'$ ) dos TMDs  $1T'$ -RuWTe<sub>2</sub> (linha em preto), e  $1T'$ -WTe<sub>2</sub> (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.

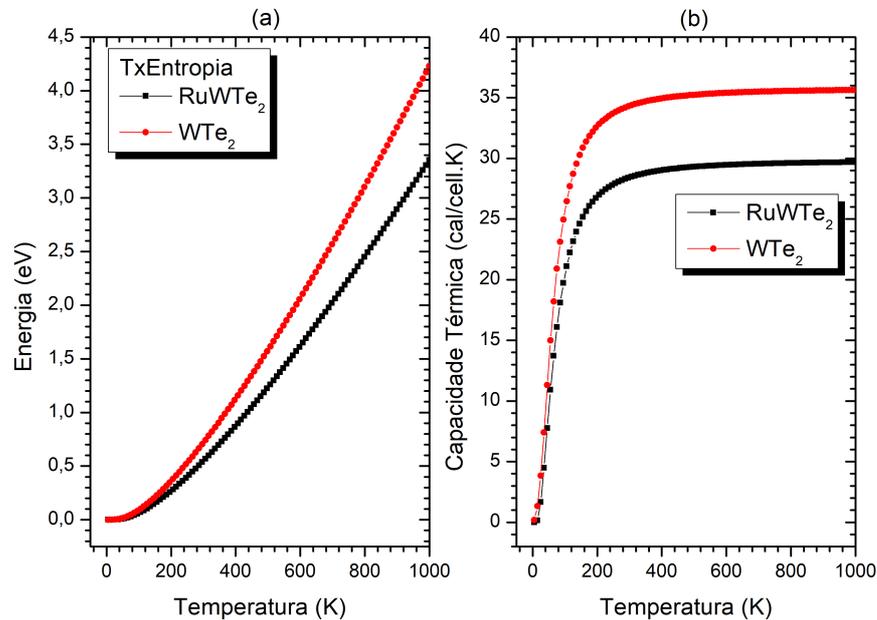


Fonte: Autoria própria (2024).

### 3.4.2 Capacidade térmica

A capacidade térmica, conhecida como capacidade calorífica, é uma propriedade física que indica a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura do material. A capacidade térmica calculada neste trabalho é a Capacidade Térmica a Volume Constante ( $C_V$ ), medida quando o volume do sistema é mantido constante. Quando nenhum trabalho de expansão é realizado, toda a energia fornecida ao sistema aumenta sua temperatura (Ashcroft e Mermin, 2022). A Figura 11(b) apresenta  $C_V$  como função da temperatura, que indica se o material possui habilidade de absorver calor de sua vizinhança, sendo que o TMD  $1T'$ -WTe<sub>2</sub> absorve calor mais rapidamente (linha em vermelho), em relação ao outro TMD, atingindo uma capacidade térmica maior próximo a 36 cal/cell.K, enquanto o TMD  $1T'$ -RuWTe<sub>2</sub> (linha em preto) alcança um valor próximo a 30 cal/cell.K.

Figura 11: (a)  $T \times$  Entropia (eV), e (b) capacidade térmica (cal/cell.K) em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas 1T'-RuWTe<sub>2</sub> (linha em preto), e 1T'-WTe<sub>2</sub> (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.



Fonte: Autoria própria (2024).

#### 4. Considerações Finais

Neste estudo, apresentam-se os seguintes resultados para os TMDs monoclinicos 1T'-RuWTe<sub>2</sub> e 1T'-WTe<sub>2</sub> após modelagem computacional via formalismo DFT: geometria das nanoestruturas, parâmetros de rede, estruturas de bandas de energia, densidades de estados, entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica. Após o cálculo do mínimo de energia das nanoestruturas, constataram-se pequenas variações em seus parâmetros de rede, mas dentro do limite aceitável na literatura, abaixo de 10%. O TMD proposto 1T'-RuWTe<sub>2</sub> apresenta *bandgap* entre 0,11 eV, conforme o funcional híbrido HSE06, caracterizando-o como material semiconductor, e também, apresenta característica ferromagnética com tendência ao ferrimagnetismo. Por fim, dentre as propriedades termodinâmicas destacam-se: a possibilidade de síntese para os TMDs estudados, e ainda, o TMD 1T'-WTe<sub>2</sub> necessita de mais energia térmica no processo de formação ( $H$ ) em comparação ao TMD proposto 1T'-RuWTe<sub>2</sub>, verificados por meio do funcional GGA-PBE. Assim, por meio das propriedades obtidas, infere-se que os TMDs estudados neste trabalho podem ser aplicados na indústria de dispositivos optoeletrônicos e térmicos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências de pesquisa: Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão-FAPEMA (Universal-01108/19), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Mato Grosso-FAPEMAT (PRONEX CNPq/ FAPEMAT 850109/2009), Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal-FAP-DF (Edital 04/2017), Universidade Estadual do Maranhão (Bolsa de Apoio Técnico de Nível Superior, Edital n.º22/2023-PPG/UEMA), Centro Nacional de Processamento de Alto

Desempenho em São Paulo-CENAPAD-SP, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq (Proc.315623/2021-7-PQ-2).

## Referências

- Abdullahi, Yusuf Zuntu. Electronic and magnetic properties of RuO<sub>2</sub> monolayer: DFT+ U investigation. **Computational Condensed Matter**, v. 29, p. e00614, 2021. DOI: 10.1016/j.cocom.2021.e00614
- Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid state physics. Cengage Learning, 2022.
- Bletskan, D. I., Vakulchak, V. V., Kabatsii, V. M. Electronic structure of sodium thiogermanate. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, v. 5, n. 02, p. 31, 2015. DOI: 10.4236/ojinm.2015.52004
- Brown, Bruce E. The crystal structures of WTe<sub>2</sub> and high-temperature MoTe<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 2, p. 268-274, 1966. DOI: 10.1107/S0365110X66000513
- Carvalho, R. C., Mendonça, M. E. V., Tavares, M. S., Moreira, E., Azevedo, D. L. Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and Raman spectra of NbO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from DFT formalism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 163, p. 110549, 2022. DOI: 10.1016/j.jpics.2021.110549
- 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. DOI: [10.1524/zkri.220.5.567.65075](https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075)
- Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849
- Lu, Xin et al. Strain-induced two-dimensional topological insulators in monolayer 1T'-RuO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 34, n. 47, p. 475502, 2022. DOI: 10.1088/1361-648X/ac965b
- Mathias, A. L. R., Moucherek, F. M. O., Santos, W. O., Costa, F. S., Tavares, M. S., Moreira, E., & Azevedo, D. L. Two-dimensional dichalcogenides of type XY<sub>2</sub> (X= Mo, W; Y= S, Se): A DFT study of the structural, optoelectronic, thermodynamic properties, infrared, and Raman spectra. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 8, p. 2072-2083, 2023. DOI: 10.1557/s43578-023-00947-5
- Moreira, E.; Freitas, D.; Azevedo, D. **Nanoestrutura 2-D do Dissulfeto de Molibdênio: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade**. OmniScriptum GmbH & Co. KG – Riga Letónia, 2020. 92p.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- 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. DOI: 10.1006/jcph.1996.5612
- Santos, W. O., Moucherek, F. M. O., Dias, A. C., Moreira, E., Azevedo, D. L. 1T'-RuO<sub>2</sub> monolayer: First-principles study of excitonic, optoelectronic, vibrational, and

thermodynamic properties. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 15, p. 3677-3689, 2023. DOI: 10.1557/s43578-023-01091-w

Santos, W. O., Moucherek, F. M. O., Dias, A. C., Moreira, E., Azevedo, D. L. Structural, optoelectronic, excitonic, vibrational, and thermodynamic properties of 1T'-OsO<sub>2</sub> monolayer via ab initio calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 134, n. 7, 2023. DOI: 10.1063/5.0156245

Santos, W. O., Pereira, M. V. D., Frazão, N. F., Moreira, E., Azevedo, D. L. 1T'-RuWTe<sub>2</sub> hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study. **Materials Today Communications**, v. 38, p. 107784, 2024. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107784

Tang, S., Zhang, C., Wong, D., Pedramrazi, Z., Tsai, H. Z., Jia, C., ... and Shen, Z. X. Quantum spin Hall state in monolayer 1T'-WTe<sub>2</sub>. **Nature Physics**, v. 13, n. 7, p. 683-687, 2017. DOI: 10.1038/nphys4174

Torun, E., Sahin, H., Cahangirov, S., Rubio, A., and Peeters, F. M. Anisotropic electronic, mechanical, and optical properties of monolayer WTe<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 7, 2016. DOI: 10.1063/1.4942162

Yang, J., Jin, Y., Xu, W., Zheng, B., Wang, R., and Xu, H. Oxidation-induced topological phase transition in monolayer 1T'-WTe<sub>2</sub>. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 16, p. 4783-4788, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01999

Yin, X., Tang, C. S., Zheng, Y., Gao, J., Wu, J., Zhang, H., ... and Wee, A. T. Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-) metallic phases. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 18, p. 10087-10115, 2021. DOI: 10.1039/D1CS00236H

Yu, P., Lin, J., Sun, L., Le, Q. L., Yu, X., Gao, G., ... and Liu, Z. Metal-Semiconductor Phase-Transition in WSe<sub>2</sub> (1-x) Te<sub>2x</sub> Monolayer. **Advanced Materials**, v. 29, n. 4, p. 1603991, 2017. DOI: 10.1002/adma.201603991

Zulfiqar, M., Zhao, Y., Li, G., Li, Z., and Ni, J. Intrinsic thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te). **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 4571, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-40882-2