



Insights em efeitos de substituição em MXenes baseados em ítrio. Uma investigação utilizando DFT

Vendramini, V.R.P* and D. L. Azevedo†
Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB)

Os carbetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição, conhecidos como MXenes, constituem uma classe emergente de materiais bidimensionais (2D). A literatura científica reconhece que a maioria dos MXenes apresenta comportamento condutor. No presente estudo, empregamos cálculos *ab initio* para elucidar a estrutura, estabilidade, propriedades espectroscópicas, termodinâmicas e eletrônicas dos MXenes pertencentes à família do ítrio, os quais ainda não foram sintetizados experimentalmente. Todos os cálculos realizados fundamentam-se nos métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Teoria do Funcional da Densidade por Perturbação (DFPT), utilizando o funcional de troca-correlação GGA-PBE e o funcional híbrido HSE06 para uma estimativa mais precisa do gap de banda. Nossos resultados referentes à dispersão de fônons e às propriedades termodinâmicas indicam alta estabilidade para os materiais na fase 2H do sistema trigonal prismático. Embora o Y_2NF_2 tenha sido previsto como condutor, conforme a tendência geral dos MXenes, observamos um comportamento semicondutor para o Y_2CF_2 , com um gap de banda indireto de 1.908 eV, estendendo-se do ponto Γ ao ponto M.

Keywords: MXenes, DFT, semicondutor, 2D, monocamadas, Ítrio

I. INTRODUÇÃO

Após o primeiro grande avanço com o grafeno, os materiais bidimensionais tornaram-se um campo de pesquisa extremamente popular, abrindo caminho para novas possibilidades tecnológicas [1–3]. Os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) emergiram como uma classe moderna de materiais 2D, confirmando o potencial da tendência bidimensional [4, 5]. Nos últimos anos, a atenção volta-se para uma nova classe: carbetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição (MXenes), que têm o potencial de se tornar uma das classes mais versáteis de materiais 2D, com um grande número de materiais ainda inexplorados e uma ampla gama de propriedades físicas [6, 7]. A fórmula geral para os MXenes é $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_m$, onde n varia de 1 a 3, M representa o metal de transição, X representa os carbetos, nitretos ou carbonitretos, e T_x representa o número x de terminações T. Essas terminações dependem do método utilizado para a síntese do MXene [6].

Os MXenes são obtidos a partir da corrosão seletiva das camadas atômicas de algum material precursor, usualmente sintetizados por esfoliação dos materiais parentais em solução química [7]. As fases MAX, $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, consistem em camadas hexagonais intercaladas de carbe-

tos ou nitretos de metais de transição, com camadas de átomos de A, geralmente dos grupos 13 ou 14 da tabela periódica dos elementos. A ligação química entre os metais de transição M e os átomos A é metálica, portanto, não é possível separar essas camadas das fases MAX por simples cisalhamento mecânico. No entanto, as ligações entre os elementos M-X são de natureza covalente, sendo mais fortes do que as ligações metálicas, o que possibilita a corrosão seletiva das camadas M_{n+1}X_n [6]. A técnica de síntese mais comumente empregada na produção de MXenes consiste em corroer os átomos de A de seu precursor em uma solução aquosa contendo flúor, como o ácido fluorídrico (HF) [8]. Este processo pode ser realizado controlando a concentração de HF e o tempo de reação, mantendo uma temperatura de 55°C. As especificidades práticas do processo variam para cada material particular, mas geralmente, o aumento do número atômico em M, ou um n maior na fórmula $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_m$, exige uma corrosão mais forte e um tempo maior. Após a corrosão dos átomos de A, a superfície exposta e altamente reativa dos metais de transição M forma ligações com átomos da solução, resultando em uma mistura de terminações de -O, -OH e -F. Apesar de ainda ser um campo emergente de estudo, já existem processos pós-síntese capazes de produzir MXenes com terminações específicas [9]. Neste estudo pensamos além dos materiais já sintetizados, mas, mantemos as terminações em F pois elas resultam da técnica de corrosão mais comum, o uso de soluções de HF. Apesar de não haver ainda registro de monocamadas de Y_2CF_2 , já é relatada a síntese de

* victor.vendra@gmail.com

† david888azv@gmail.com

multicamadas deste material [10], tornando a versão 2D uma realidade próxima.

Devido à grande variedade de propriedades físicas, os MXenes comumente encontram aplicações como sensores de gás, armazenamento de energia, células fotovoltaicas e muitas outras tecnologias [11–13]. Os MXenes podem até ser semicondutores. Um estudo de aprendizado de máquina descobriu que uma grande diferença de eletronegatividade entre as terminações e os metais de transição está correlacionada com uma maior probabilidade de comportamento semicondutor [14], o que colabora com nossa escolha de átomos de F como terminações de alta eletronegatividade. Aqui apresentamos nossos cálculos *ab initio* para propriedades eletrônicas, estruturais, espectroscópicas e termodinâmicas de MXenes ainda não sintetizados, que podem ser derivados de fases MAX baseadas em ítrio [15].

II. DETALHES COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [16, 17], que se baseia na DFT (Teoria do Funcional da Densidade) [18, 19]. A DFT é uma metodologia fundamentada na mecânica quântica, cujo objetivo é calcular a densidade eletrônica que minimiza a energia total de um sistema de muitos corpos. Inicialmente, o funcional de troca-correlação empregado para tal minimização foi a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20, 21], dentro de um pseudopotencial de norma conservada para substituir os elétrons do núcleo em cada espécie atômica [22]. O cálculo da energia pseudoatômica resultou nos dados apresentados na tabela I:

Contudo, quando comparados aos dados experimentais, os funcionais do tipo GGA são conhecidos por subestimar o gap de energia de semicondutores e isolantes [23]. Por essa razão, incluímos cálculos para o gap de energia utilizando o funcional híbrido HSE06, cujos resultados apresentam melhor correlação com os experimentos [24].

A integração sobre a célula unitária recíproca, ou seja, a primeira zona de Brillouin, foi realizada por meio de um somatório sobre uma rede Monkhorst-Pack típica de pontos-k [25], com resolução de $9 \times 9 \times 1$, que se mostrou suficiente para a convergência da densidade eletrônica.

Os cálculos de DFT são realizados de maneira autoconsistente, utilizando parâmetros de convergência que incluem uma mudança de energia total inferior a 1×10^{-5} eV/átomo, força máxima em cada átomo abaixo de 0.03 eV/Å, pressão menor que 0.05 GPa e deslocamento atômico máximo não superior a 1×10^{-3} Å, através do minimizador Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [26]. A energia de corte para a base de ondas planas, utilizada para representar os orbitais de Kohn-Sham, foi definida como 850 eV. Esses mesmos parâmetros e a energia de corte foram aplicados consistentemente para a simulação de ambos os materiais es-

tudados.

III. ESTRUTURA

A estrutura cristalina de um MXene é uma consequência direta da estrutura da fase MAX precursora. A maioria das fases MAX pertence ao grupo espacial hexagonal $p63/mmc$, resultando em MXenes com átomos de M organizados em uma estrutura hexagonal compacta, com sítios intersticiais octaédricos ocupados por átomos de X. Os MXenes $M_2X_1T_m$, ilustrados nas Figuras 1 e 2, apresentam um empilhamento hexagonal compacto, TMXMT-TMXMT, onde cada camada é separada pelo grupo funcional das terminações. Assim, a simetria da monocamada é descrita pelo grupo espacial trigonal $p-3m1$.

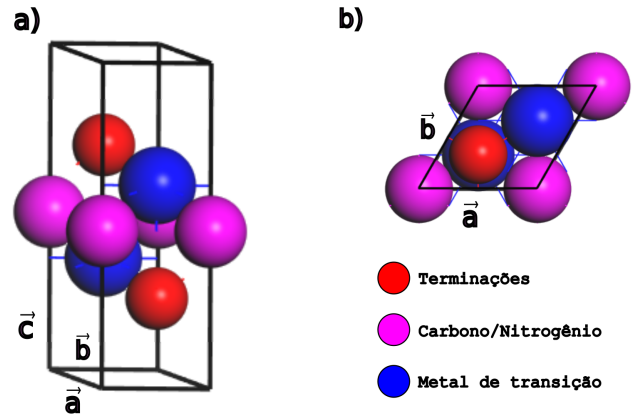


Figura 1. Célula unitária para MXenes do tipo $M_2X_1T_m$ no grupo espacial trigonal $p-3m1$. a) mostra uma vista lateral da célula, e b) é uma vista superior. Átomos de metais de transição são representados em azul, carbono/nitrogênio em rosa e terminações em vermelho.

A. Otimização de Geometria

A Figura 1 ilustra a célula primitiva hexagonal onde se organizam todos os sistemas estudados. No entanto, de acordo com a otimização de geometria, distintos parâmetros de rede foram determinados para cada sistema. Os parâmetros de rede resultantes, obtidos pela minimização da energia do sistema usando a abordagem GGA-PBE, são apresentados na tabela II.

IV. PROPRIEDADES

A. Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas de Kohn-Sham ilustra os níveis de energia dos elétrons mapeados no espaço recíproco.

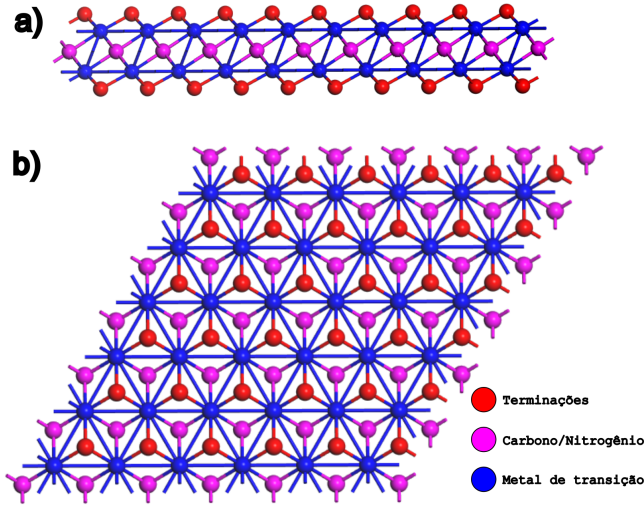


Figura 2. Camada de MXenes do tipo $M_2X_1T_m$ em perspectivas lateral e superior. a) representa a vista lateral e b) representa a vista superior. Átomos de metais de transição são representados em azul, carbono/nitrogênio em rosa e terminações em vermelho.

Esses níveis de energia são mostrados ao longo das direções que conectam pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (PZB), $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. A Figura 3 mostra a estrutura de bandas de Kohn-Sham para os materiais Y_2NF_2 e Y_2CF_2 .

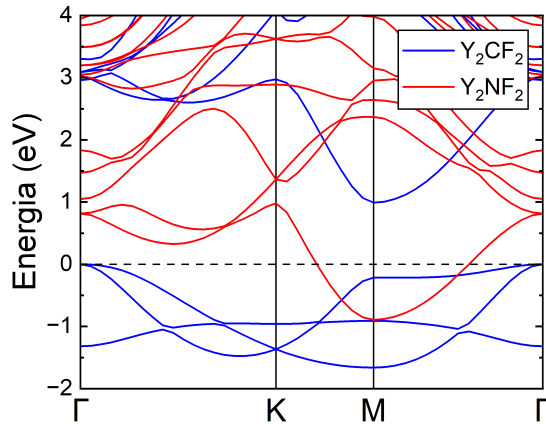


Figura 3. Estrutura de bandas eletrônicas para monocamadas de Y_2NF_2 e Y_2CF_2 ao longo do caminho de simetria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, usando o funcional de troca-correlação GGA-PBE. As bandas vermelhas correspondem aos níveis de energia do elétron no Y_2NF_2 (condutor), enquanto as bandas azuis correspondem aos níveis eletrônicos no Y_2CF_2 (semicondutor com gap entre bandas de 0.991 eV).

Na Figura 3, observamos que Y_2NF_2 se comporta como um condutor, semelhante à maioria dos MXenes. Sendo assim, voltamos a atenção para sua contraparte, o Y_2CF_2 , que apresenta um gap indireto de 0.991 eV entre a banda de valência e a banda de condução. Embora os gaps diretos sejam geralmente mais desejáveis para semicondutores, as transições indiretas ainda são possíveis com a assistência de fônons, ou seja, os elétrons podem ser excitados enquanto absorvem momentum das vibrações da rede. Além das aplicações práticas, é importante notar que para estes MXenes à base de ítrio, substituir nitrogênio por carbono cria uma separação de energia entre os estados de valência e condução, transformando o material em um semicondutor. Podemos esperar um comportamento semelhante para outros metais de transição que se assemelham ao ítrio.

Os funcionais GGA-PBE são conhecidos por subestimar os gaps de energia em semicondutores. Para uma melhor avaliação, partimos desta geometria já otimizada para mais um ciclo de convergência de densidade eletrônica, agora baseado no funcional híbrido HSE06, que fornece os estados de energia eletrônica mostrados na Figura 4, indicando um gap de energia de 1.908 eV, assimilando-se a resultados encontrados em estudos anteriores [29]. Este gap corresponde a um comprimento de onda próximo de 650 nm, situando-o no espectro vermelho da luz visível — próximo ao laranja.

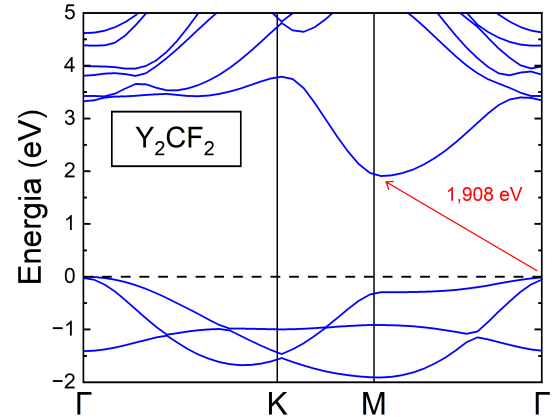


Figura 4. Estrutura de bandas eletrônicas para monocamada de Y_2CF_2 ao longo do caminho de simetria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, usando o funcional de troca-correlação híbrido HSE06. O gap energético indireto é obtido como 1.908 eV (comprimento de onda de 650 nm).

B. Estabilidade e Termodinâmica

A energia de coesão é a primeira propriedade que devemos verificar para confirmar a estabilidade dos materiais, pois representa a energia responsável por manter os átomos próximos uns dos outros. Nesta simples visão, a diferença entre a soma das energias dos átomos isolados e a energia total do sistema dividida pelo número de

átomos na célula é o que definimos formalmente como energia de coesão, E_{coe} . Para MXenes do tipo $M_2X_1T_2$:

$$E_{\text{coe}} = \frac{2E_M^{\text{isolado}} + E_X^{\text{isolado}} + 2E_T^{\text{isolado}} - E_{M_2XT_2}^{\text{tot}}}{5}. \quad (1)$$

A célula primitiva de Y_2NF_2 convergiu para uma energia total de -1692.521 eV que, incorporada na fórmula acima, resultou em uma energia de coesão $E_{\text{coe}} = 7.656$ eV. Da mesma forma, para Y_2CF_2 , a célula primitiva convergiu para -1575.904 eV, resultando em $E_{\text{coe}} = 7.462$ eV. Essas energias de coesão significativas servem como um indicador inicial de estabilidade, assemelhando-se aos resultados encontrados para o grafeno [30] e outros MXenes [31].

Além da energia de coesão, outras propriedades de estabilidade, como as quantidades termodinâmicas, são cruciais para avaliar a viabilidade da síntese de novos materiais. Essas propriedades são baseadas na dispersão de fônons, que é implementada no código CASTEP [16, 17] usando a teoria de perturbação do funcional da densidade.

A quantização das vibrações em um ambiente cristalino é descrita pela frequência $\omega(\mathbf{q})$ que aparece na solução de ondas planas para deslocamentos dependentes do tempo, obtida a partir da simetria translacional:

$$u_\nu^n = U_\nu^n e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^n - \omega(\mathbf{q})t)}, \quad (2)$$

onde u_ν^n é um pequeno deslocamento do n -ésimo átomo na direção ν , U_ν^n é sua respectiva amplitude de deslocamento, $\mathbf{q}$ é o vetor de onda do fônon, e $\mathbf{R}^n$ é a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo, isto é, a localização do n -ésimo ponto na rede.

Em uma aproximação harmônica, obtemos, para N átomos, $3N$ equações de movimento como

$$\omega^2(\mathbf{q})U_\nu^n = \sum_{m,\mu} U_\mu^m D_{\nu,\mu}^{n,m}(\mathbf{q}), \quad (3)$$

onde as soluções não triviais são obtidas a partir de

$$|D_{\nu,\mu}^{n,m}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q})\delta_{\nu,\mu}\delta^{nm}| = 0. \quad (4)$$

O tensor dinâmico é

$$D_{\nu,\mu}^{n,m}(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{\sqrt{M_n M_m}} \Phi_{\nu,\mu}^{n,m} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^n)}, \quad (5)$$

sendo ele, desta forma, a transformada de Fourier do tensor das constantes de força reduzida pela massa. O tensor das constantes de força é definido como

$$\Phi_{\nu,\mu}^{n,m} \equiv \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\nu^n \partial u_\mu^m} \right]_{u=0} = \quad (6)$$

$$\left\langle \frac{\partial \phi}{\partial u_\mu^m} \left| \frac{\partial V}{\partial u_\nu^n} \right| \phi \right\rangle + \left\langle \phi \left| \frac{\partial V}{\partial u_\nu^n} \right| \frac{\partial \phi}{\partial u_\mu^m} \right\rangle + \left\langle \phi \left| \frac{\partial^2 V}{\partial u_\mu^m \partial u_\nu^n} \right| \phi \right\rangle, \quad (7)$$

onde E é a energia total do sistema, V o potencial de campo autoconsistente, e ϕ a função de onda no estado fundamental. O código CASTEP realiza a teoria de perturbação para avaliar a resposta da função de onda a pequenos deslocamentos, $\frac{\partial \phi}{\partial u_\mu^m}$.

A relação entre o quadrado da frequência vibracional e o vetor de onda do fônon é conhecida como dispersão de fônons.

A Figura 5 contém curvas de dispersão de fônons na PZB para o Y_2NF_2 e o Y_2CF_2 ao longo do caminho de simetria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. As curvas de dispersão de fônons obtidas mostram, para ambos os materiais, a presença de três modos vibracionais de mais baixa energia conhecidos como ramos acústicos, sendo todos os modos restantes chamados de ramos ópticos. Ambos os espectros de fônon garantem a ausência de frequências quadradas negativas na PZB, portanto, sem frequências imaginárias; indicando que tanto as monocamadas de Y_2NF_2 quanto de Y_2CF_2 estão previstas para apresentar alta estabilidade dinâmica. Esses resultados sugerem que os materiais propostos são estáveis e podem ser sintetizados.

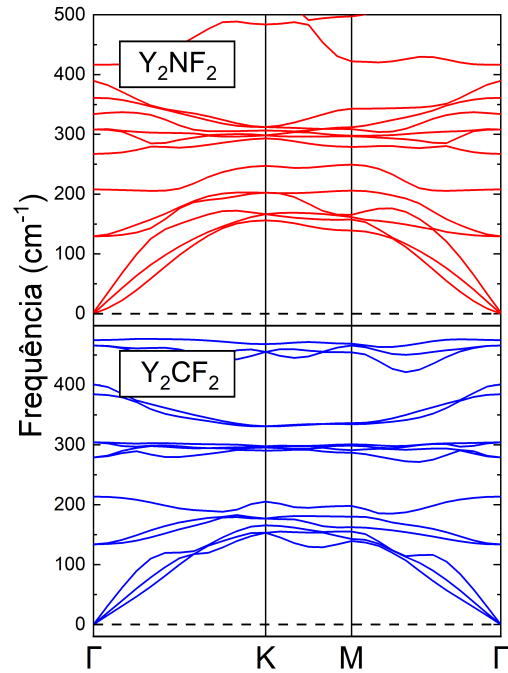


Figura 5. Curvas de dispersão de fônons para o Y_2NF_2 e o Y_2CF_2 na faixa de frequência de 0 a 500 cm^{-1} , obtidas usando o funcional de troca-correlação GGA-PBE.

A densidade de estados (DOS), relacionada à quantidade de modos em cada faixa de vibração, é calculada

como

$$N(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_i \int |\phi_i(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{q})) d\mathbf{q}, \quad (8)$$

onde $\omega_i(\mathbf{q})$ é a frequência do i -ésimo estado para um vetor de fônon $\mathbf{q}$ no espaço recíproco. A partir da DOS, é possível avaliar propriedades termodinâmicas como funções da temperatura, como entalpia,

$$H(T) = E_{\text{tot}} + \frac{1}{2} \int \hbar\omega N(\omega) d\omega + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (9)$$

e entropia,

$$S(T) = \frac{1}{T} \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega - K_B \int \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \right] N(\omega) d\omega. \quad (10)$$

A energia livre de Gibbs como função da temperatura pode ser calculada como a diferença entre a entalpia e a entropia multiplicada pela temperatura, $G(T) = H(T) - TS(T)$. A Figura 6 mostra as curvas calculadas, a partir do funcional GGA-PBE, de entalpia $H(T)$, energia livre $G(T)$ e temperatura vezes entropia, $TS(T)$, como função da temperatura. A $G(T)$ obtida é sempre não positiva, diminuindo conforme a temperatura aumenta, sendo esta uma característica importante de ser considerada em estudos sobre a espontaneidade da síntese dos materiais.

Devido à relação de incerteza entre momento e posição, parte da energia vibracional da matéria é mantida mesmo no zero absoluto. Essa energia é chamada de energia de ponto zero, e também pode ser obtida a partir da densidade de estados de fônons,

$$E_{\text{pz}} = \frac{1}{2} \int N(\omega) \hbar\omega d\omega. \quad (11)$$

A tabela III inclui este resultado para ambos Y_2NF_2 e Y_2CF_2 .

A contribuição das vibrações da rede para a capacidade calorífica a volume constante, C_V , como função da temperatura, é calculada como

$$C_V(T) = K_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1\right]^2} N(\omega) d\omega. \quad (12)$$

A Figura 7 mostra que, em baixas temperaturas, ambos os materiais exibem capacidade calorífica semelhante, sendo proporcional a T^3 conforme esperado pela terceira lei da termodinâmica. Em altas temperaturas, Y_2CF_2 convergiu significativamente abaixo de Y_2NF_2 , que se aproximou do limite de Dulong-Petit [32], ou seja, $C_V = 3R$ para $T \rightarrow \infty$. Para conversão, considerando uma célula unitária com 5 átomos, $30 \text{ cal/célula} \cdot \text{K} \approx 25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

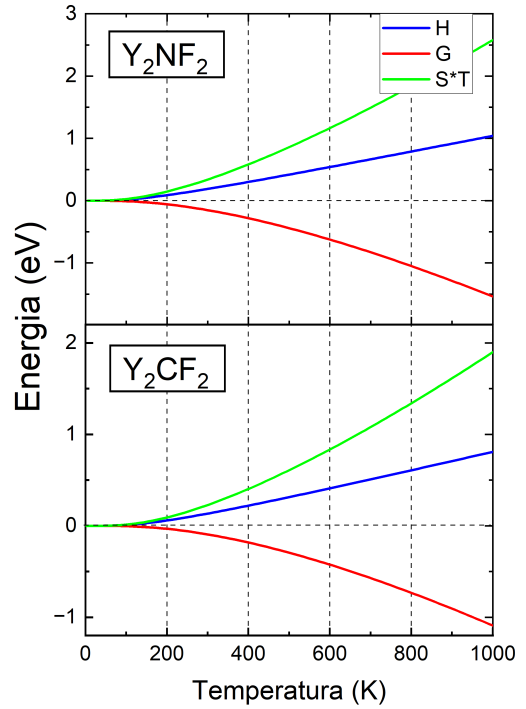


Figura 6. Propriedades termodinâmicas para as monocamadas de Y_2NF_2 e Y_2CF_2 : Entalpia $[H(T)]$ (azul), energia livre $[G(T)]$ (vermelho) e temperatura vezes entropia, $TS(T)$ (verde).

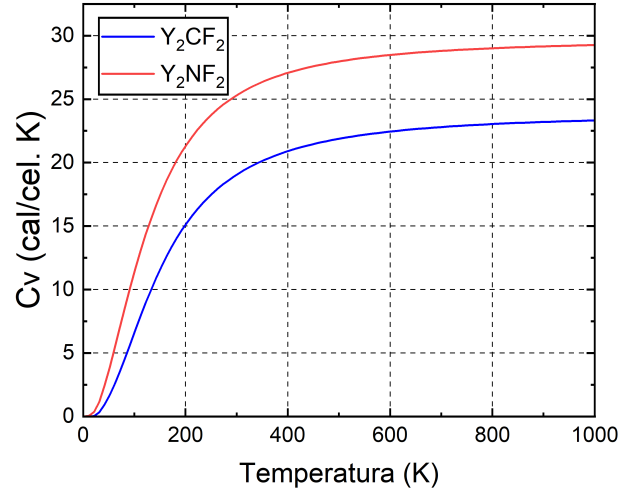


Figura 7. Capacidade calorífica a volume constante, C_V , para as monocamadas de Y_2NF_2 e Y_2CF_2 como função da temperatura (K), usando o funcional GGA-PBE.

V. INFRAVERMELHO/RAMAN

Para a espectroscopia de infravermelho (IV) e espectroscopia Raman, as posições dos picos espectrais são consequências das frequências dos modos vibracionais dos fônons ópticos em Γ , $\omega_i(\mathbf{q} = 0)$. De agora em diante, para simplificar, denotaremos $\omega_i \equiv \omega_i(\mathbf{q} = 0)$. A absorção de

energia de fótons incidentes na faixa de frequência do infravermelho pode induzir excitação vibracional por meio da interação com fônons. Em sólidos, o IV é comumente usado para estudar e identificar substâncias químicas ou grupos funcionais. Ele pode ser usado para caracterizar novos materiais, como os que aqui propomos, para que possam ser identificados em amostras futuras. O código CASTEP prevê o espectro de IV com base no formalismo apresentado em [33], onde um deslocamento U_μ^i na direção do i -ésimo autovetor v_μ^i pode ser escrito como $U_\mu^i = Q^i v_\mu^i$, sendo Q^i uma coordenada de modo normal. A intensidade de IV é então calculada em primeira ordem como:

$$I_{IV}^i = \frac{\mathcal{N}\pi}{3c} \left| \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ^i} \right|^2, \quad (13)$$

onde $\mathcal{N}$ é a densidade de partículas, c é a velocidade da luz, e $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo do sistema, que pode ser calculado como [34]:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_m \mathbf{r}_m q_m + \iiint_C \mathbf{r} \rho(x, y, z) dV, \quad (14)$$

sendo $\mathbf{r}_m$ e q_m a posição e a carga, respectivamente, do m -ésimo átomo. ρ é a densidade eletrônica, e a integração é realizada sobre a célula C.

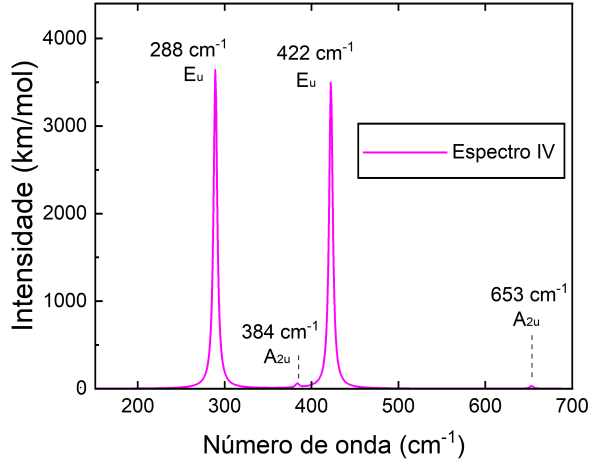


Figura 8. Espectro infravermelho para a monocamada de Y_2CF_2 , prevendo dois picos degenerados em 288 cm^{-1} e 422 cm^{-1} , e dois menores e não degenerados em 384 cm^{-1} e 653 cm^{-1} .

O cálculo de espectro infravermelho para o Y_2CF_2 , mostrado na Figura 8, apresentou seis modos ativos, sendo dois degenerados: No pico de absorção IV localizado em 288.29 cm^{-1} há um modo degenerado de alongamento assimétrico no plano. Em 422.16 cm^{-1} está o outro modo degenerado, sendo também um alongamento assimétrico no plano. Já em 384 cm^{-1} e em 653.50 cm^{-1} estão os picos não degenerados, sendo estes os modos de vibração assimétricos fora do plano.

Com base no efeito Raman de espalhamento inelástico da luz monocromática, o espectro Raman é comumente usado para estudar os modos vibracionais, rotacionais, tais quais outros modos de baixa frequência em um sistema. A interação da luz com vibrações atômicas resulta em um deslocamento para cima ou para baixo na energia dos fótons incidentes, onde o deslocamento de energia depende das derivadas espaciais da susceptibilidade dielétrica. [33]. Para cálculos, o módulo computacional CASTEP implementa o formalismo discutido em [35], no qual a intensidade I_{Raman}^i do i -ésimo modo, de frequência ω_i , tem uma relação de proporção como:

$$I_{\text{Raman}}^i \propto |\mathbf{e}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{A}^i \cdot \mathbf{e}_{\text{esp}}|^2 \frac{1}{\omega_i} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} + 1 \right), \quad (15)$$

onde $\mathbf{e}_{\text{inc}}$ ($\mathbf{e}_{\text{esp}}$) é o vetor de polarização do fóton incidente (espalhado). O tensor de susceptibilidade Raman $\mathbf{A}^i$ é calculado como:

$$A_{\mu\nu}^i = \sqrt{\Omega} \sum_{n,\xi} \frac{d\chi_{\mu\nu}}{dR_{n,\xi}} \frac{v_{n,\xi}^i}{\sqrt{M_n}}, \quad (16)$$

onde v_n^i é o i -ésimo modo vibracional do n -ésimo átomo, com massa M_n e posição R_n ; Ω é o volume da célula unitária, χ é a susceptibilidade dielétrica eletrônica linear, e os índices gregos representam as direções cartesianas. As derivadas de χ são calculadas como:

$$\frac{d\chi_{\mu\nu}}{dR_{n,\xi}} = -\frac{1}{\Omega} \frac{d^3 E}{d\epsilon_\mu d\epsilon_\nu dR_{n,\xi}}, \quad (17)$$

onde ϵ_μ (ϵ_ν) é um campo elétrico uniforme na direção μ (ν), e E é a energia total do sistema.

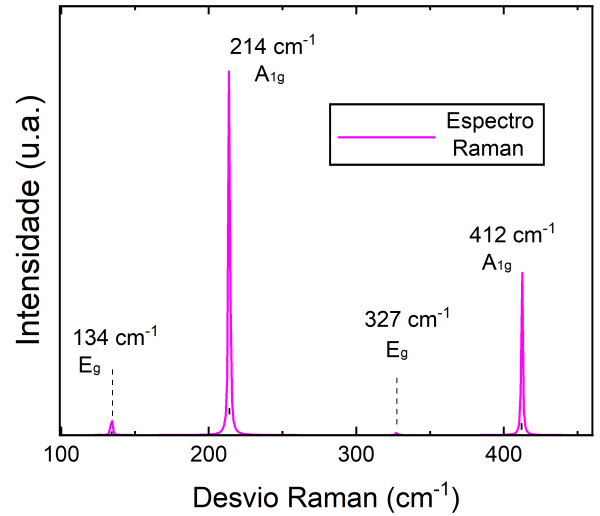


Figura 9. Espectro Raman para a monocamada de Y_2CF_2 , prevendo dois pequenos picos degenerados em 134 cm^{-1} e 327 cm^{-1} , e dois maiores e não degenerados em 214 cm^{-1} e 412 cm^{-1} .

De forma similar ao espectro IV, o espalhamento Raman para o Y_2CF_2 mostrado na Figura 9 revela seis modos ativos, dois dos quais são degenerados: Em 134.04 cm^{-1} e 327.30 cm^{-1} estão os picos cujos modos de vibração são degenerados, sendo estes modos de cisalhamento ao longo do plano. Os picos que contém os modos não-degenerados são portanto os de frequência em 213.90 cm^{-1} e 412.09 cm^{-1} , sendo estes modos assimétricos fora do plano.

VI. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste estudo foi explorar novas monocamadas de MXenes em uma perspectiva teórica. Baseamos todos os cálculos em métodos de DFT e DFPT, encontrando com sucesso frequências de fônons positivas e previsões de energia livre negativa tanto para o Y_2NF_2 quanto para o Y_2CF_2 , tornando-os candidatos promissores para futura síntese devido à alta estabilidade dinâmica. Se sintetizados, esperar-se-ia comportamento condutor para o Y_2NF_2 e comportamento semicondutor para o Y_2CF_2 , este caracterizado por um gap de energia indireto na faixa da luz vermelha. Também para o semicondutor, previmos o espectro de absorção de radiação infravermelha e o espalhamento inelástico de luz monocromática devido ao efeito Raman, associando os picos aos modos de vibração. Enfatizamos o fato de que MXenes semelhantes podem apresentar diferentes configurações eletrônicas, convidando uma contínua exploração de novas propriedades na vasta gama de ma-

teriais 2D da família MXENE.

DECLARAÇÃO DE CONFLITO DE INTERESSE

Os autores declaram que não possuem interesses financeiros ou pessoais conhecidos que possam ter influenciado o trabalho relatado neste artigo.

DISPONIBILIDADE DE DADOS

Os dados estarão disponíveis mediante solicitação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelas Agências de Pesquisa Brasileiras CAPES e CNPq. Os autores também agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro e de equipamentos (Edital 04/2017 e Edital 09/2022). David L. Azevedo agradece o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso (FAPEMAT) pelo suporte financeiro através do Grant PRO-NEX CNPq/FAPEMAT 850109/2009, e do CNPq (Proc. 315623/2021-7-PQ-2). Este trabalho utilizou recursos do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

-
- [1] K. S. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, S. Dubonos, Y. Zhang, and D. Jiang, arXiv preprint cond-mat/0410631 (2004), 10.48550/arXiv.cond-mat/0410631.
 - [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, Firsov, and AA, nature **438**, 197 (2005).
 - [3] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, Science **315**, 1379 (2007).
 - [4] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, Nature chemistry **5**, 263 (2013).
 - [5] R. Ganatra and Q. Zhang, ACS nano **8**, 4074 (2014).
 - [6] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, Nature Reviews Materials **2**, 1 (2017).
 - [7] P. O. Persson and J. Rosen, Current Opinion in Solid State and Materials Science **23**, 100774 (2019).
 - [8] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, Advanced Materials **26**, 982 (2014).
 - [9] S. Lai, J. Jeon, S. K. Jang, J. xu, Y. Choi, J.-H. Park, E. Hwang, and S. Lee, Nanoscale **7** (2015), 10.1039/c5nr06513e.
 - [10] D. L. Druffel, M. G. Lanetti, J. D. Sundberg, J. T. Pawlik, M. S. Stark, C. L. Donley, L. M. McRae, K. M. Scott, and S. C. Warren, Chemistry of Materials **31**, 9788 (2019).
 - [11] Y. Liu, H. Xiao, and W. A. Goddard III, Journal of the American Chemical Society **138**, 15853 (2016).
 - [12] M. A. Saeed, A. Shahzad, K. Rasool, F. Mateen, J.-M. Oh, and J. W. Shim, Advanced Science **9**, 2104743 (2022).
 - [13] M. Khazaei, A. Mishra, N. S. Venkataramanan, A. K. Singh, and S. Yunoki, Current Opinion in Solid State and Materials Science **23**, 164 (2019).
 - [14] A. C. Rajan, A. Mishra, S. Satsangi, R. Vaish, H. Mizuseki, K.-R. Lee, and A. K. Singh, Chemistry of Materials **30**, 4031 (2018).
 - [15] A. Aliakbari, P. Amiri, and A. G. Dezfouli, Applied Physics A **129**, 476 (2023).
 - [16] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 2717 (2002).
 - [17] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials **220**, 567 (2005).
 - [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review **136**, B864 (1964).
 - [19] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review **140**, A1133 (1965).

-
- [20] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, and R. Car, *Physical Review B* **53**, 1180 (1996).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Physical review B* **54**, 16533 (1996).
- [22] J. Lin, A. Qteish, M. Payne, and V. Heine, *Physical Review B* **47**, 4174 (1993).
- [23] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372**, 20130270 (2014).
- [24] A. J. Garza and G. E. Scuseria, *The journal of physical chemistry letters* **7**, 4165 (2016).
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical review B* **13**, 5188 (1976).
- [26] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Journal of Computational Physics* **131**, 233 (1997).
- [27] Q. Li, C. He, Y. Wang, E. Liu, M. Wang, Y. Wang, J. Zeng, Z. Ma, T. Cao, C. Yi, *et al.*, *Nano letters* **18**, 7962 (2018).
- [28] S. Tang, C. Zhang, D. Wong, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, C. Jia, B. Moritz, M. Claassen, H. Ryu, S. Kahn, *et al.*, *Nature Physics* **13**, 683 (2017).
- [29] L. Hong, R. F. Klie, and S. Ögüt, *Physical Review B* **93**, 115412 (2016).
- [30] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, and Y. Kwon, *The Journal of chemical physics* **140** (2014).
- [31] N. Zhang, Y. Hong, S. Yazdanparast, and M. A. Zaeem, *2D Materials* **5**, 045004 (2018).
- [32] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics* (Cengage Learning, 2022).
- [33] D. Porezag and M. R. Pederson, *Physical Review B* **54**, 7830 (1996).
- [34] M. GRYCIUK and J. GÓRECKI, *TASK Quarterly* **6**, 661 (2002).
- [35] K. Miwa, *Physical Review B* **84**, 094304 (2011).

Átomo	Configuração	Energia total
Y	$4d^1 5s^2$	-38.794
C	$2s^2 2p^2$	-145.717
N	$2s^2 2p^3$	-261.363
F	$2s^2 2p^5$	-657.646

Tabela I. Configuração eletrônica dos pseudoátomos e suas energias totais em eV.

Sistema	Funcional	Parâmetros de Rede
Y ₂ CF ₂	PBE [27, 28]	$a = 3.479$
		$b = 3.479$
		$c = 20.422$
Y ₂ NF ₂	PBE [27, 28]	$a = 3.492$
		$b = 3.492$
		$c = 20.274$

Tabela II. Parâmetros de rede representados em Å, para ambos sistemas estudados, de acordo com a abordagem de DFT, GGA-PBE.

Sistema	Energia de Ponto Zero
Y ₂ CF ₂	0.248 eV
Y ₂ NF ₂	0.255 eV

Tabela III. Energia de ponto zero calculada para o Y₂CF₂ e o Y₂NF₂, utilizando a densidade de estados de phonons.