



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Cícera Maria Viana de Araújo

**Estudo das Propriedades Elásticas e Padrões de
Fraturas de Membranas de MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se},$
 Te) por Dinâmica Molecular**

Brasília

2022

Cícera Maria Viana de Araújo

**Estudo das Propriedades Elásticas e Padrões de Fraturas
de Membranas de MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) por Dinâmica
Molecular**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Coorientador: Marcelo Lopes Pereira Júnior

Brasília

2022

Cícera Maria Viana de Araújo

Estudo das Propriedades Elásticas e Padrões de Fraturas de Membranas de MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) por Dinâmica Molecular/ Cícera Maria Viana de Araújo. – Brasília, 2022.

61 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física , 2022.

1. Nanotecnologia. 2. Propriedades Mecânicas. 3. Dicalcogenetos de Metais de Transição. 4. Monocamadas. 5. Nanotubos. I. Ribeiro, Luiz Antônio. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Título.

Cícera Maria Viana de Araújo

Estudo das Propriedades Elásticas e Padrões de Fraturas de Membranas de MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) por Dinâmica Molecular

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 13 de Maio de 2022:

Luiz Antônio Ribeiro Júnior
(Orientador – IF/UnB)

Marcelo Lopes Pereira Júnior
(Coorientador – FT/UnB)

Alexandre Cavalheiro Dias
(Membro Interno – IF/UnB)

Kleuton Antunes Lopes Lima
(Membro Externo – DBF/UFRN)

Brasília
2022

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à minha família pelo suporte e apoio que recebo. Em especial aos meus pais Sandra Viana e Alzimar Ferreira e aos meus irmãos, Sara, Paulo e Pedro que incentivam e apoiam a minha jornada nos estudos.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Luíz Antônio Ribeiro Júnior por sua dedicação, competência, receptividade e confiança durante o meu Mestrado. Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior, meu muito obrigado pelas discussões e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Física da Universidade de Brasília pelo suporte, que possibilitou desenvolver minhas atividades de pesquisa durante o mestrado e aos professores pelas discussões e aulas de altíssimo nível.

Agradeço aos professores do departamento de Física da Universidade Federal do Piauí que contribuíram para minha formação acadêmica, particularmente aos professores José Pimentel, Mônica Machado, Francisco Barbosa e André Lino pelo apoio e aprendizados que irei levar para a vida.

Agradeço aos meus grandes amigos Anupama, Thaís, Juliani, Caique, William e Vinícius pelo carinho e acolhimento. Agradeço aos demais que contribuíram direta ou indiretamente para a preparação deste trabalho.

Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.

Paulo Freire (1921-1997)

Resumo

Desde a descoberta do grafeno, intensas pesquisas em nanomateriais vêm sendo realizadas com o objetivo de utilizá-los para o desenvolvimento de dispositivos nanotecnológicos. Materiais bidimensionais similares ao grafeno vêm sendo investigados atualmente, como: Nitreto de Boro, Fosforeno e os materiais conhecidos como Dicalcogenetos de Metais de Transição (no inglês *Transition Metal Dichalcogenides* TMD's). Esse último vêm ganhado atenção nos últimos anos, devido as suas excelentes propriedades optoeletrônicas como dependência do *gap* (direto ou indireto) com o número de camadas, forte acoplamento spin-órbita, entre outros. Portanto, suas propriedades físicas excepcionais fazem desse material um forte candidato para construção de dispositivos eletrônicos de altíssima tecnologia. Diante desses fatos, nesse trabalho estudamos as propriedades mecânicas e padrões de fraturas de membranas 2D do tipo MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) nas fases 2H e 1T, utilizando Dinâmica Molecular Reativa no âmbito do potencial de Stilling-Weber. De forma geral, as membranas de MoX_2 apresentam elevada estabilidade estrutural, os seus mecanismos de fratura ocorrem por meio de rachaduras que se propagam em toda a estrutura, até a ruptura das monocamadas em diferentes pedaços. Entre as monocamadas avaliadas, a membrana de MoSe_2 possui o maior valor de módulo de Young (25.98 GPa).

Palavras-chaves: Membranas 2D, Dicalcogenetos de Metais de Transição, Dinâmica Molecular Reativa, Propriedades Mecânicas, Dinâmica de Fraturas.

Abstract

Since the discovery of graphene, intense research in nanomaterials has been conducted in order to use them for the development of nanotechnology devices. Two-dimensional materials similar to graphene are currently being investigated, such as Boron Nitride, Phosphorene, and the materials known as Transition Metal Dichalcogenides (TMD's). The latter have been gaining attention in recent years, due to their excellent optoelectronic properties such as dependence of the gap (direct or indirect) on the number of layers, strong spin-orbit coupling, among others. Therefore, its exceptional physical properties make this material a strong candidate for the construction of high-tech electronic devices. Given these facts, in this work we study the mechanical properties and fracture patterns of 2D MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) membranes in 2H and 1T phases, using Reactive Molecular Dynamics in the framework of the Stilling-Weber potential. In general, MoX_2 membranes show high structural stability, their fracture mechanisms occur by means of cracks that propagate throughout the structure, until the monolayers rupture in different pieces. Among the monolayers evaluated, the MoSe_2 membrane has the highest Young's modulus value (25.98 GPa).

Keywords: Membranes 2D, Transition Metal Dichalcogenides, Reactive Molecular Dynamics, Mechanical Properties, Fracture Dynamics.

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação das diversas formas dos alótropos de carbono de acordo com sua dimensionalidade. Figura retirada (1) | 14 |
| Figura 2 – Tabela periódica destacando os átomos que formam os DMTs. Os elementos que estão parcialmente sublinhados não formam uma estrutura em camadas com os calcôgenios. Figura retirada (2) | 15 |
| Figura 3 – (a) Diagrama representativo do crescimento controlado de filmes de MoS ₂ . Imagens de microscópio óptico de filmes de MoS ₂ (b) mono, (c) bi e (d) tricamadas. Correspondente imagens de Microscópio de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i> -AFM) de áreas marcadas em amarelo de filmes de MoS ₂ (e) mono, (f) bi e (g) tricamadas . Figura retirada (3) | 16 |
| Figura 4 – Representações das principais estruturas polimórficas do DMTs. a) Estrutura trigonal prismática (2H). b) Estrutura octaédrica (1T) . . . | 17 |
| Figura 5 – a) Estrutura eletrônica do MoS ₂ para <i>bulk</i> , 4 camadas, 2 camadas e uma monocamada. b) Primeira zona de Brioullion do MoS ₂ mostrando os seis vales de spin opostos em vermelho e azul. Figura retirada de (2). | 18 |
| Figura 6 – Interações típicas de materiais covalentes. Modos normais de vibração: a) Dobramento angular e b) Estiramento simétrico. Flechas em vermelho indicam a direção de movimentos dos átomos. | 24 |
| Figura 7 – Típica curva strain-stress. Figura retirada (4) | 29 |
| Figura 8 – Ilustração esquemática das membranas de Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMT's) em suas fases 2H e 1T, vista superior [001]. As setas em vermelho <i>h</i> e <i>v</i> destacadas no painel 2H-MoS ₂ denotam as direções de alicação de tensão nas estruturas. | 33 |
| Figura 9 – Snapshots representativos de Dinâmica Molecular (DM) da dinâmica de fratura de membranas de 2H-MoS ₂ (sequência superior) e 1T-MoS ₂ (sequência inferior) à 300 K, considerando uma deformação uniaxial aplicada ao longo da direção <i>h</i> | 34 |
| Figura 10 – Snapshots representativos de Dinâmica Molecular (DM) da dinâmica de fratura de membranas de 2H-MoS ₂ (sequência superior) e 1T-MoS ₂ (sequência inferior) à 300 K, considerando uma deformação uniaxial aplicada ao longo da direção <i>v</i> | 36 |
| Figura 11 – Imagens representativas de DM da dinâmica de fratura de membranas de 2H/1T-MoSe ₂ e 2H/1T-MoTe ₂ à 300 K, considerando a deformação uniaxial aplicada ao longo da direção <i>h</i> (paínel superior) e <i>v</i> paínel inferior. | 36 |

Figura 12 – Curvas de strain-stress para membranas de DMT's do tipo MoX_2 nas fases 2H e 1T, quando sujeita a temperaturas de 10K e 300K, considerando o strain aplicado nas direções h e v 38

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Propriedades elásticas Y_M (GPa), strain de fratura FS(%) e stress máximo US(GPa) extraídas através do ajuste das curvas de strain-stress para as membranas de DMTs investigadas nesse trabalho. | 40 |
| Tabela 2 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 59 |
| Tabela 3 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 59 |
| Tabela 4 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoS ₂ | 59 |
| Tabela 5 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 59 |
| Tabela 6 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 59 |
| Tabela 7 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoSe ₂ | 60 |
| Tabela 8 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 60 |
| Tabela 9 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 60 |
| Tabela 10 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoTe ₂ | 60 |
| Tabela 11 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 60 |
| Tabela 12 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 60 |
| Tabela 13 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoS ₂ | 60 |
| Tabela 14 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 61 |
| Tabela 15 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 61 |
| Tabela 16 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoSe ₂ | 61 |
| Tabela 17 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos. | 61 |
| Tabela 18 – Parâmetros do potencial SW para três corpos. | 61 |
| Tabela 19 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoTe ₂ | 61 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|--------|--|
| DCMT's | Dicalcogenetos de Metais de Transição |
| NCT's | Nanotubos de Carbono |
| CVD | <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| AFM | <i>Atomic Force Microscopy</i> |
| DFT | <i>Density Functional Theory</i> |
| MBC | mínimo da banda de condução |
| MBV | máximo da banda de valência |
| NVE | Ensemble Micro-Canônico |
| NVT | Ensemble Canônico |
| NPT | Ensemble Grand-Canônico |
| LAMMPS | <i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i> |
| Y_M | <i>Young's Modulus</i> |
| FS | <i>Fracture Strain</i> |
| US | <i>Ultimate Tensile Strength</i> |

Sumário

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | METODOLOGIA | 20 |
| 2.1 | Dinâmica Molecular Clássica | 20 |
| 2.1.1 | Integração das Equações Movimento | 21 |
| 2.2 | Campos de Força | 22 |
| 2.2.1 | Potencial de Stilling-Weber | 23 |
| 2.3 | Ensembles | 25 |
| 2.3.1 | <i>Ensemble</i> Micro-Canônico (NVE) | 26 |
| 2.3.2 | <i>Ensemble</i> Canônico (NVT) | 26 |
| 2.3.3 | <i>Ensemble</i> Grande Canônico (NPT) | 27 |
| 2.4 | Propriedades Mecânicas de Nanoestruturas | 28 |
| 2.5 | LAMMPS | 29 |
| 3 | RESULTADOS | 31 |
| 3.1 | Introdução | 31 |
| 3.2 | Modelagem Molecular | 32 |
| 3.3 | Padrões de Fratura das Membranas de MoX_2 | 34 |
| 3.4 | Propriedades Elásticas das Membranas de MoX_2 | 38 |
| 4 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 41 |
| | REFERÊNCIAS | 42 |
| | APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO: ON THE ELASTIC PROPERTIES AND FRACTURE PATTERNS OF MOX_2 (X = S, SE, TE) MEMBRANES: A REACTIVE MOLECULAR DYNAMICS STUDY | 46 |
| | APÊNDICE B – PARÂMETROS DO POTENCIAL DE STILLING-WEBER | 59 |

1 Introdução

Atualmente intensas pesquisas vêm sendo desenvolvidas em nanociência e nanotecnologia (5, 6, 7), com o objetivo de investigar materiais aptos para construção de dispositivos eletrônicos de tamanhos cada vez menores, excelente eficiência energética e rapidez de modo à superar os dispositivos atuais. O centro dessas pesquisas é atribuída à uma nova classe de materiais que apresentam propriedades intrigantes e com o poder de revolucionar toda a tecnologia atual. Os nanomateriais têm se destacado por apresentarem novas propriedades físicas, químicas e biológicas, gerando uma gama de possibilidades para fabricação de novos dispositivos (8, 7). Tais propriedades advém do efeito da redução do tamanho do material, provocando o confinamento quântico nos elétrons. Dessa forma, os elétrons nos materiais sofrem novas interações, e novas propriedades surgem nesses materiais. Propriedades físicas como adsorção óptica, atividade catalítica, pontos de fusão, resistência mudam drasticamente com a mudança do tamanho do material para a escala nanométrica (9). Portanto, essas propriedades não se manifestam quando comparados aos seus respectivos materiais na forma *bulk*.

Os nanomateriais são definidos por suas dimensões estruturais na ordem do nanômetro ($10^{-9}m$). Sua classificação é baseada no número de dimensões que apresentam. Sendo assim, estruturas 0D, 1D e 2D são respectivamente pontos quânticos, nanofios e camadas bidimensionais. Estas apresentam diferentes peculiaridades devido ao efeito do confinamento que os elétrons experimentam no material, desse modo, o mesmo composto químico pode manifestar diferentes propriedades físicas, como consequência da organização da estrutura do cristalina (0D, 1D, 2D).

O material que abriu as portas para as pesquisas dos nanomateriais foi isolado pela primeira vez em 2004. Geim e Novosolev obtiveram uma única camada de grafite via esfoliação mecânica (10). Chamado de grafeno, essa camada bidimensional(2D) é formada por átomos de carbono que se estruturam em uma rede hexagonal, tal que sua espessura possui dimensão atômica. Devido ao confinamento quântico que os elétrons experimentam no grafeno, essas monocamadas de carbono apresentam propriedades bastante interessantes, tais como: alta mobilidade eletrônica, elevada condutividade, alta transmitância óptica, valor de módulo de Young alto, entre outras (11, 12, 13, 14). Além disso, podemos obter diversas nanoestruturas de carbono (1) através da manipulação química ou física das monocamadas de grafeno: pontos quânticos de grafeno, fulerenos, nanotubos de carbono, nanodiamantes, entre outros, como podemos ver na Figura 1. Devido ao confinamento quântico dos elétrons, os alótropos de carbono mencionados anteriormente apresentam propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas diversas, portanto, esses materiais são amplamente bem vistos para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos. Logo após

a descoberta do grafeno iniciou-se a investigação de novos nanomateriais, tais como: monocamadas de Germânio (15), Silício (16), Nitreto de Boro, entre outros.

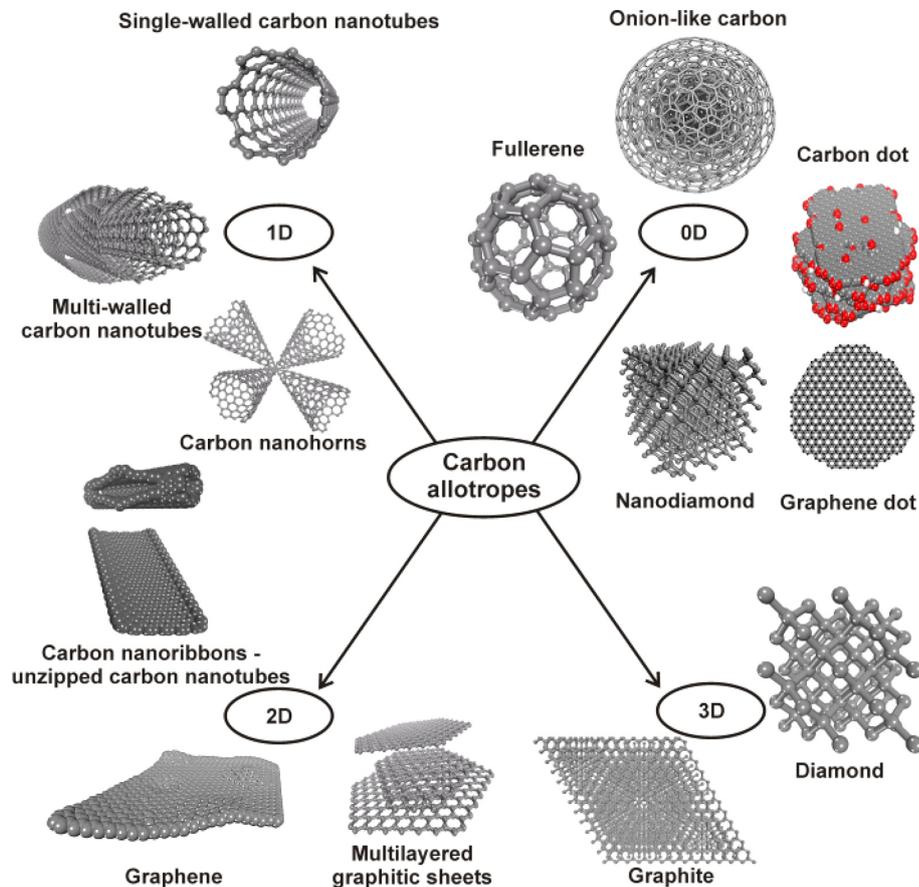


Figura 1 – Representação das diversas formas dos alótropos de carbono de acordo com sua dimensionalidade. Figura retirada (1)

Devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas e térmicas exóticas, os materiais conhecidos como Dicalcogenetos de Metais de Transição ou DMTs, atraem considerável atenção. Os DMTs possuem a fórmula química: MX_2 , onde M é um átomo de metal de transição e X um calcôgenio, como podemos ver destacados na Figura 2. Existe uma grande variedade de DMTs que podem ser encontrados na natureza, apresentando diferentes propriedades eletrônicas na sua forma *bulk*, variando de características isolantes como o HfS_2 , semicondutoras como MoS_2 e WS_2 ou metálicas tais como o NbS_2 e VSe_2 (2). Portanto, os DMTs surgem como uma oportunidade para uma nova classe de materiais inorgânicos favoráveis à construção de dispositivos eletrônicos.

Com uma estrutura similar ao grafeno, muitos DMTs se organizam em camadas acopladas por uma fraca interação de van der Waals, o que permite o isolamento dessas monocamadas utilizando técnicas de esfoliação (17). Atualmente, técnicas de sínteses mais sofisticadas são utilizadas para gerar monocamadas de DMTs de alta qualidade e pureza, com excelente cristalinidade. Como exemplo, temos a técnica de deposição química a vapor (*chemical vapor deposition* - CVD), que consiste em um processo de síntese química em

| H | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | |
|----|--|----|--|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|
| Li | | Be | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | | Mg | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | | Ca | | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | | Sr | | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | | Ba | | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | | Ra | | Ac-Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo |

MX_2
 M = Transition metal
 X = Chalcogen

Figura 2 – Tabela periódica destacando os átomos que formam os DMTs. Os elementos que estão parcialmente sublinhados não formam uma estrutura em camadas com os calcôgenios. Figura retirada (2)

alta temperatura na qual o material desejado é depositado em substratos. Monocamadas de WSe_2 foram sintetizadas utilizando a técnica de síntese CVD, obtendo amostras em forma de triângulos com espessura de $\sim 0,9$ nm (18). No trabalho de Jeon *et. al* (3), eles reportaram uma nova abordagem para a técnica de síntese CVD, onde filmes de MoS_2 foram crescidos em substratos de SiO_2 tratados com plasma O_2 . Como resultado obtiveram mono, bi e tricamadas de MoS_2 com alta uniformidade e cristalinidade. Os filmes de MoS_2 cobrem totalmente os substratos de SiO_2 que possuem escala de centímetros, como podemos ver na figura 3. Dessa forma, o método de síntese desenvolvido por eles pode ser utilizados para crescer filmes de MoS_2 e abre a possibilidade de produção em massa desses filmes com controle de suas espessuras.

Na formação das monocamadas dos DMTs, os átomos de metais de transição (M) fornecem seus elétrons de valência para os estados ligados com os átomos de calcogênio (X). Por outro lado, os elétrons excedentes dos átomos de calcogênio migram para as superfícies das camadas, tornando-as estáveis contra reações com o ambiente (2). Uma única monocamada é constituída por três plano atômicos: duas camadas de átomos de calcôgenios ($X = S, Se, Te$) unidas por ligações covalentes com uma camada de átomos de metais de transição ($M = Mo, W, etc$), formando um arranjo do tipo $X - M - X$. Monocamadas de DMTs possuem uma espessura de 6 a 7 Å. À depender da posição geométrica das camadas atômicas de calcogênio em relação aos átomos de metal de transição, os DMTs exibem uma grande variedade de estruturas polimórficas. Como exemplo, temos as fases 2H e 1T, referidas como fases trigonal prismática e octaédrica, respectivamente. A fase 2H corresponde a um empilhamento do tipo ABA entre as camadas atômicas, portanto os átomos de calcogênio estão localizados uns sobre os outros em diferentes planos atômicos (plano A). Na Figura 4a), temos à vista superior (direção cristalográfica [100]) do arranjo atômico da fase 2H e, como podemos observar, ela se estrutura em uma rede hexagonal. A

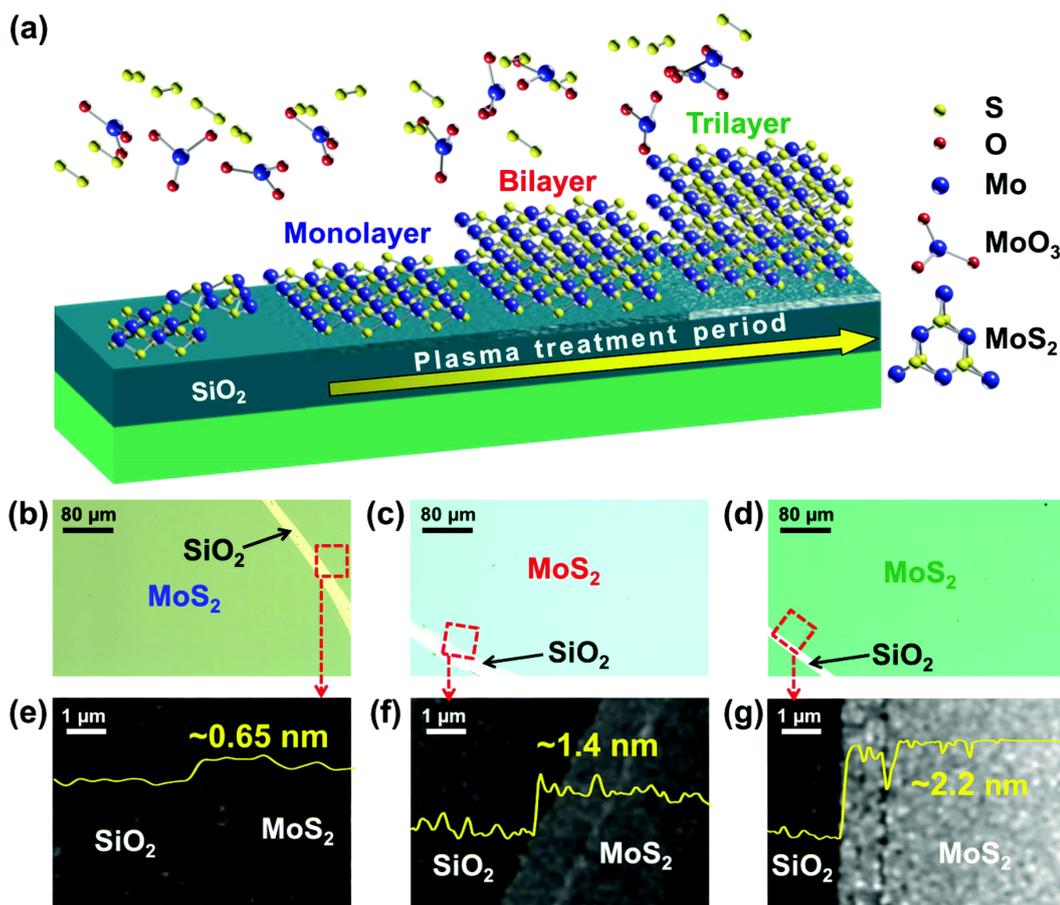


Figura 3 – (a) Diagrama representativo do crescimento controlado de filmes de MoS₂. Imagens de microscópio óptico de filmes de MoS₂ (b) mono, (c) bi e (d) tricamadas. Correspondente imagens de Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*-AFM) de áreas marcadas em amarelo de filmes de MoS₂ (e) mono, (f) bi e (g) tricamadas. Figura retirada (3)

fase 1T apresenta um empilhamento entre planos atômicos do tipo ABC: o plano de átomos de calcogênio C se desloca levemente em relação ao plano A (Figura 4 b). Dependendo da combinação de átomos (MX₂), a fase polimórfica 2H é termodinamicamente mais estável que a fase 1T, tendo como exemplo as monocamadas de DMTs do grupo 6, onde M = Mo, W e X = S, Se, Te, apresentam maior estabilidade na fase 2H.

As estruturas de bandas dos DMTs dependem fortemente do átomo de metal de transição que compõe o material, posto que os elétrons dos orbitais *d* desses átomos contribuem nas proximidades do nível de Fermi. Isso proporciona propriedades eletrônicas e magnéticas bastante diversificadas nos DMTs (2). DCMT's do grupo 6, formados pelo metais de transição Mo e W (molibdênio e tungstênio, respectivamente) combinados com S, Se e Te (enxofre, selênio, telúrio) na fase octaédrica 1T, apresentam características metálicas (2). Já na fase trigonal prismática 2H são semicondutores de *gap* indireto quando se encontram na sua forma a granel. A medida que diminuimos o número de camadas até chegarmos a uma única camada temos uma transição para *gap* direto, esse fenômeno surge do efeito de confinamento quântico (19). Utilizando a teoria do funcional da densidade, obteve-se a estrutura de bandas para *bulk*, quatro, duas e uma única camada de 2H-MoS₂

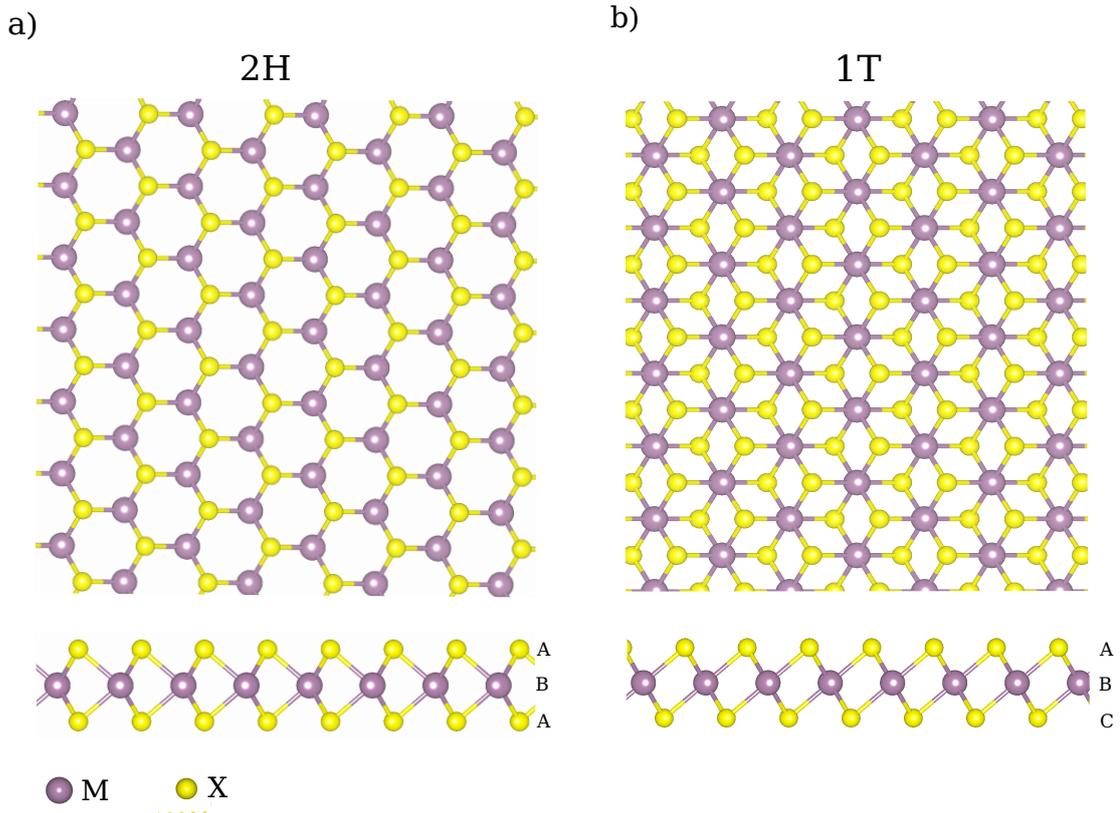


Figura 4 – Representações das principais estruturas polimórficas do DMTs. **a)** Estrutura trigonal prismática (2H). **b)** Estrutura octaédrica (1T)

(20). Na figura 5, podemos perceber que à medida que o número de camadas diminuem, o mínimo da banda de condução (MBC) se desloca até que esteja alinhado ao máximo da banda de valência (MBV) no ponto \mathbf{K} . Com um valor de gap indireto para o bulk ~ 1.0 eV e gap direto de uma monocamada ~ 1.8 eV (21). A transição entre $gaps$ (indireto para direto) também foi identificada por experimentos de fotoluminescência. De fato, observou-se um aumento no pico de fotoluminescência à medida que o número de camadas diminui nas estruturas 2H-MoS₂ e 2H-MoTe₂ (21, 22), enquanto apenas uma fraca emissão é observada nos seus respectivos materiais *bulk*.

Além disso, monocamadas de DMTs do grupo 6 apresentam quebra na inversão de simetria no pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' na primeira zona de Brioullin, nesses pontos um forte acoplamento spin-órbita separa a banda de valência em dois vales: *spin up e down* (2). Devido a simetria de reversão temporal, os spins nos vales devem ser opostos nos pontos \mathbf{K} , como pode ser visto na Figura 5-b) em azul e vermelho. Isso torna monocamadas de DMT's materiais promissores para a construção de dispositivos spintrônicos, onde o objetivo é controlar a carga ou o spin dos elétrons nos vales de spin.

Dessa forma, nanocamadas DMTs oferecem novas oportunidades para a construção de dispositivos eletrônicos tais como, circuitos lógicos, transistores, sensores. Para uma efetiva aplicação desses materiais em dispositivos nanotecnológicos uma investigação nas

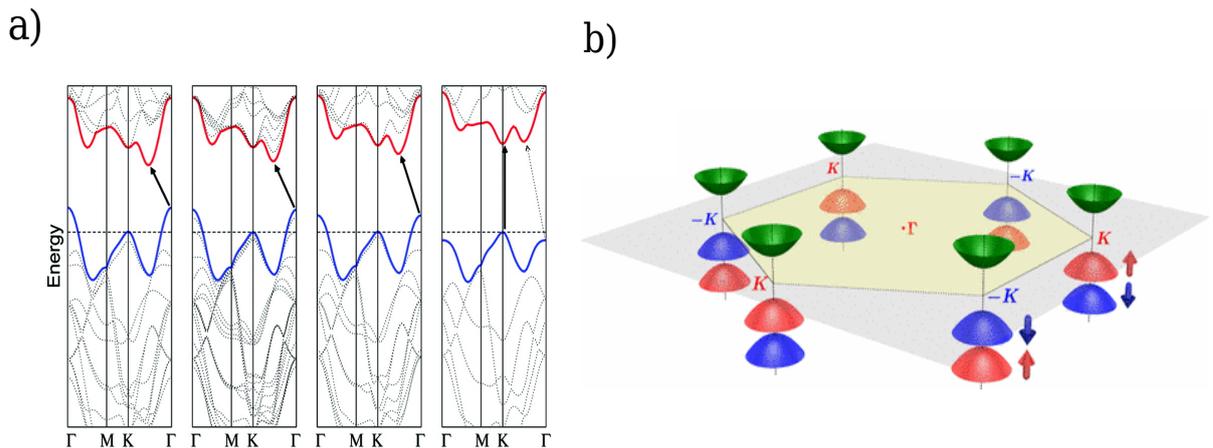


Figura 5 – **a)** Estrutura eletrônica do MoS₂ para *bulk*, 4 camadas, 2 camadas e uma monocamada. **b)** Primeira zona de Brioullion do MoS₂ mostrando os seis vales de spin opostos em vermelho e azul. Figura retirada de (2).

suas propriedades elásticas deve ser igualmente realizada, uma vez que procuramos por dispositivos eletrônicos flexíveis. Significantes esforços experimentais e teóricos têm sido empregados para compreender as propriedades mecânicas dos DMTs. No trabalho de Bertolizzi et al (23), foram realizadas medidas das propriedades elásticas para uma e duas camadas de MoS₂ utilizando experimentos de nanoindentação com a AFM (Atomic Force Microscopy). Como resultado, monocamadas de MoS₂ são bastantes flexíveis e um módulo de Young efetivo de 270 GPa foi encontrado, valor este comparável ao do aço inoxidável. No trabalho de Sun (24), foram investigadas as propriedades elásticas por AFM de monocamadas de MoTe₂ nas fases 2H e 1T', obtendo um módulo de Young efetivo similares nas duas fases de 110 GPa e 99 GPa, respectivamente (24). Utilizando cálculos teóricos de Dinâmica Molecular e primeiros princípios, obteve-se o módulo de Young para 2H-MoS₂, 1T-MoS₂, 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂ e 1T-MoTe₂ com valores de 245 GPa, 91 GPa, 100 GPa, 83.7 GPa, 76 Pa, 82 Pa, respectivamente (25, 26, 27).

Os DMTs são materiais 2D inorgânicos altamente promissores para a fabricação de dispositivos flexíveis de alto desempenho devido à combinação de alta resistência, flexibilidade aliados com as suas propriedades eletrônicas e ópticas. Portanto, realizamos simulações de dinâmica molecular atômica para investigar as propriedades mecânicas e padrões de fratura de membranas (2D) de DMTs, com $M = \text{Mo}$, e $X = \text{S, Se e Te}$, em suas fases 1T e 2H, usando os potenciais reativos Stillinger-Weber e ReaxFF. As simulações foram realizadas utilizando o software de simulação de Dinâmica Molecular LAMMPS (do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Aplicamos as membranas bidimensionais uma deformação uniaxial ao longo de suas direções periódicas x e y . Este trabalho está organizado como se segue: no segundo capítulo, desenvolvemos o modelo teórico para a descrição das propriedades elásticas dos DMTs, onde os principais aspectos teóricos da Dinâmica Molecular (DM) serão apresentados, bem como o potencial interatômico de Stillinger-Weber. No capítulo três, apresentamos as principais informações

sobre a modelagem molecular utilizada para obtenção dos resultados deste trabalho e, em seguida, discutiremos os padrões de fraturas e propriedades elásticas encontradas para as fases 1T e 2H das monocamadas de MoS₂, MoSe₂ e MoTe₂. Por fim, no quarto capítulo, apresentamos as principais conclusões apresentadas nesse trabalho e perspectivas para futuras pesquisas.

2 Metodologia

Neste capítulo, serão apresentadas as principais ferramentas utilizadas para a obtenção dos resultados deste trabalho. Começamos com a descrição da teoria de Dinâmica Molecular, seguido de discussões básicas sobre Campos de Força detalhando o potencial de Stillinger-Weber utilizado para obter os resultados deste trabalho. Em seguida, detalhamos brevemente sobre a teoria dos *ensembles* estatísticos utilizados durante as simulações de DM. Por fim, breves considerações sobre as propriedades elásticas dos materiais foram realizadas.

2.1 Dinâmica Molecular Clássica

Dinâmica molecular (DM) é uma ferramenta de simulação computacional utilizada para estudar o comportamento dinâmico de átomos e moléculas em sistemas macromoleculares ou cristalinos. Por meio das soluções da equação clássica de Newton, a DM tem como objetivo simular um conjunto de átomos que interagem entre si através de um potencial interatômico, como consequência podemos prever as trajetórias e as velocidades das partículas que compõe o sistema, ou seja, podemos obter o comportamento do sistema ao longo do tempo. Esta técnica é usada nas mais diversas áreas como química, sistemas biológicos, fármacos, ciência dos materiais, entre outros (28, 29)

Ao lidar com sistemas de muitos corpos, a DM baseia-se nos princípios da mecânica clássica para resolver numericamente as equações de movimento de Newton para cada átomo no sistema (30, 31). Nas simulações de DM, a força exercida sobre todas as partículas do sistema pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\mathbf{F} = \sum_i^N \mathbf{f}_i = -\nabla U \quad (2.1)$$

como resultado obtemos as equações de movimento para cada partícula i que compõe o sistema:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i}. \quad (2.2)$$

Observe que na equação 2.1, as equações de Newton podem ser relacionadas a derivada da energia potencial $U(\mathbf{r})$. O potencial interatômico $U(\mathbf{r})$, é a chave para a descrição do movimento dos átomos em simulações de DM. Conhecido como campo de força, a função energia potencial é um conjunto de potenciais de interação entre os átomos. Os campos de força são muitas vezes constituídos por diversos tipos de potenciais de

interação e seu objetivo é descrever com o máximo de precisão possível a realidade nas interações entre os átomos. Determinado o campo de força, podemos encontrar as forças f_i que atuam sobre os átomos do sistema. Dessa forma, campos de força serão analisados com mais atenção na seção 2.2.

A aceleração a_i de cada átomo ou partícula do sistema, é gerada diretamente da Equação 2.2. Em seguida, podemos obter a velocidade v de partícula i integrando as equações de movimento (Eq 2.2). Repetindo o processo de integração novamente geramos as posições x_i de cada partícula. Aplicando sucessivamente os procedimentos anteriores, temos um conjunto de trajetórias (v_i, x_i) para todos os átomos, que por sua vez, nos permitem calcular outras grandezas dinâmicas relevantes, tais como temperatura, pressão, energia, entre outros.

A integração das equações de movimento não é um procedimento simples, uma vez que, para um conjunto de N átomos que interagem entre si através de um potencial interatômico, obtemos N equações diferenciais acopladas. Desse modo, estratégias deve ser adotadas para a solucionar esse problema. Dentre os mais variados métodos existentes, apresentamos o algoritmo de velocidade de Verlet devido a sua utilização nos cálculos apresentados neste trabalho.

2.1.1 Integração das Equações Movimento

Um dos métodos mais utilizados em Dinâmica Molecular é o algoritmo de velocidade de Verlet que tem como objetivo integrar as equações de movimento de Newton. Este baseia-se no método de diferenças finitas, cuja integração é dividida em pequenos intervalos de tempo Δt . Como resultado obtemos as trajetórias das partículas em movimento como será demonstrado a seguir.

O primeiro passo é expandir em série de Taylor as posições e velocidades das partículas em passos de tempo $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}_i\Delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 + \dots, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}_i\Delta t^2 - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (2.4)$$

Somando as equações 2.3 e 2.4, obtemos a expressão para $\mathbf{r}(t)$ em $t + \Delta t$, como segue:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2. \quad (2.5)$$

A equação 2.5 permite que obtenhamos o valor da posição no passo $t + \Delta t$ a partir das posições e acelerações das partículas no tempo t e das posições no passo de tempo anterior ($t - \Delta t$). Subtraindo $r_i(t + \Delta t)$ (2.3) e $r_i(t - \Delta t)$ (2.4), temos:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.7)$$

A demonstração acima representa o algoritmo de Verlet (32) e através da equação 2.5 percebemos a reversibilidade no tempo que este método admite. Devido aos pequenos passos de tempo Δt nas equações 2.5 e 2.7, isso permite simular interações precisas nos átomos, tal como as vibrações das ligações moleculares. Apesar disso, esse algoritmo apresenta falha nas atualizações nas velocidades das partículas. Uma variação interessante do método de Verlet é o algoritmo de Velocity-Verlet, onde as equações fundamentais para o cálculo da posição e velocidade são, respectivamente:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)(\Delta t)^2, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_i(t + \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)]\Delta t. \quad (2.9)$$

onde as acelerações das partículas são calculadas utilizando as equações (2.1) e (2.2) em um passo de tempo $t + \Delta t$, obtendo a seguinte expressão para a aceleração:

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = - \left(\frac{1}{m_i} \right) \frac{dU[r_i(t + \Delta t)]}{dr} = \frac{\mathbf{f}_i(t + \Delta t)}{m_i}. \quad (2.10)$$

Devemos notar que, a posição $\mathbf{r}(t + dt)$ tem de ser atualizada antes que a velocidade $\mathbf{v}(t + dt)$ seja definida. Dessa forma, o cálculo da posição deve acontecer antes da atualização da velocidade. O algoritmo Velocity-Verlet é bastante útil, pois permite obter $\mathbf{r}(t)$ e $\mathbf{v}(t)$ no mesmo instante de tempo.

2.2 Campos de Força

Na base teórica da Dinâmica Molecular tratamos um sistema de N átomos interagindo através de forças newtonianas, ou seja, são descritas como um conjunto de partículas unidas por forças harmônicas ou elásticas. $U(\mathbf{r})$ possui vários termos de energia, sendo separados em dois grupos principais: ligados e não-ligados. Os termos para átomos ligados referem-se a ligações do tipo covalente, enquanto os termos não-ligados descrevem ligações de longo alcance e van der Waals. Portanto, Campos de Força apresentam a forma geral:

$$U(\mathbf{r}) = U_{\text{ligado}} + U_{\text{não-ligado}}. \quad (2.11)$$

Ao simularmos um sistema molecular devemos considerar os graus de liberdade e as interações específicas entre os diferentes átomos que compõem o sistema, de modo que a descrição do sistema se aproxime o máximo possível da realidade. Campos de Força referem-se a funções que descrevem a energia potencial $U(\mathbf{r})$ de um sistema de partículas. Os conjuntos de parâmetros para determinação dos potenciais interatômicos podem ser obtidos através da parametrização de algumas quantidades experimentais tais como: módulo de Young, energia de coesão, espectro de fônons, entre outros; e por cálculos teóricos de primeiros princípios. Atualmente na literatura são reportados vários campos de Forças que são utilizados para analisar as propriedades físicas e mecânicas de sistemas atômicos. Na próxima seção apresentamos o potencial interatômico de Stillinger-Weber, utilizado para obtenção dos resultados deste trabalho.

2.2.1 Potencial de Stillinger-Weber

Como mencionado anteriormente, a interação atômica é fundamental para a descrição das propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Entre os diversos potenciais que existem na literatura, o potencial de Stillinger-Weber (SW) tem fornecido bons resultados quando utilizado em simulações numéricas de materiais (33). Inicialmente o potencial SW (34) foi proposto com o objetivo de descrever as interações do silicene nas formas sólidas e líquidas, evoluindo posteriormente para outros materiais covalentes. O potencial SW leva em conta a interação entre dois e três corpos, onde a energia de ligação não está apenas relacionada à distância entre os átomos, mas também aos ângulos de ligação subtendidos por esta ligação.

De início trataremos sobre o modelo VFF (do inglês *valence force field*) que foi o precursor para o potencial SW. O potencial VFF é um modelo linear utilizado para o cálculo de diversas propriedades elásticas de materiais. Suas interações podem ser descritas da seguinte forma:

$$V_r = \frac{1}{2}K_r(\Delta r)^2 \quad (2.12)$$

$$V_\theta = \frac{1}{2}K_\theta(\Delta\theta)^2. \quad (2.13)$$

Na equação 2.12, temos o termo que descreve a variação de energia potencial devido a variação no comprimento da ligação Δr . V_θ (2.13) é o termo de energia que resulta da variação de ângulo $\Delta\theta$. Na Fig. 6 temos as representações dos movimentos relacionados as energias dos átomos em um cristal. Os termos K_r e K_θ são parâmetros de constante de força.

O VFF é um modelo linear eficiente para materiais do tipo covalentes, apresentando bons resultados quanto às propriedades elásticas e um bom desempenho computacional que

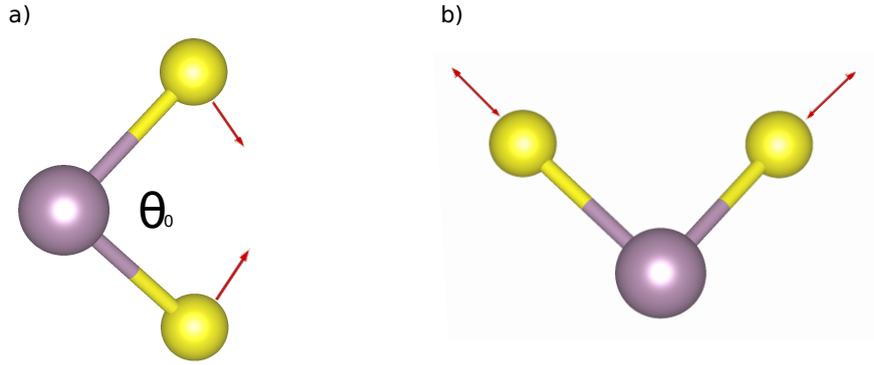


Figura 6 – Interações típicas de materiais covalentes. Modos normais de vibração: **a)** Dobramento angular e **b)** Estiramento simétrico. Flechas em vermelho indicam a direção de movimentos dos átomos.

proporciona rápidas simulações numéricas. Entretanto, o modelo VFF não é apropriado para descrever fenômenos não lineares causando limitações na sua aplicabilidade. Dessa forma, o potencial SW preenche essa lacuna pois apresenta em sua forma efeitos não lineares, mantendo um custo computacional muito baixo.

O potencial SW é composto pelos termos não-lineares de energia que descrevem as ligações de estiramento e o dobramento angular (tesoura) para interações de dois e três corpos, como se segue:

$$V_2(r_{ij}) = A(B/r_{ij} - 1)e^{\rho/(r_{ij}-r_{max})} \quad (2.14)$$

$$V_3(\theta_{ijk}) = Ke^{[\rho_1/(r_{ij}-r_{max12})+\rho_2/(r_{ik}-r_{max13})]}(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0)^2 \quad (2.15)$$

onde V_2 e V_3 correspondem a energia associada a ligação de estiramento e ao dobramento angular, respectivamente. As grandezas r_{max} , r_{max12} e r_{max13} , são raios de corte determinadas a partir da estrutura do material. Outros parâmetros geométricos também precisam ser determinados nas equações 2.14 e 2.15, como: ρ , B para o termo V_2 de dois corpos e ρ_1 , ρ_2 e θ_0 no termo de três de corpos V_3 , e os parâmetros de energia A e K .

Utilizando informações experimentais da estrutura dos materiais ou por cálculos teóricos, podemos determinar os parâmetros geométricos acima citados. A partir da configuração de equilíbrio do material, ou seja, comprimento e ângulos de ligação em equilíbrio podemos obter os parâmetros ρ e B em V_2 ,

$$\rho = \frac{-4B(d - r_{max})^2}{Bd - d^5} \quad (2.16)$$

onde d é o comprimento da ligação em equilíbrio obtido experimentalmente. Os parâmetros A e K no potencial SW podem ser obtidos analiticamente utilizando modelo VFF, e tem

a seguinte forma:

$$A = \frac{K_r}{\alpha e^{\rho/(d-r_{max})}} \quad (2.17)$$

$$K = \frac{K_\theta d_1 d_2}{2s \epsilon n^2 \theta_0 e^{[\rho_1/(d_1-r_{max12}) + \rho_2/(d_2-r_{max13})]}} \quad (2.18)$$

onde o coeficiente α na equação 2.18 é dado por:

$$\alpha = \left[\frac{\rho}{(d-r_{max})^2} \right]^2 \left(\frac{B}{d^4} - 1 \right) + \left[\frac{2\rho}{(d-r_{max})^3} \right]^2 \left(\frac{B}{d^4} - 1 \right) + \left[\frac{\rho}{(d-r_{max})^2} \right]^2 \left(\frac{8B}{d^5} + \frac{20B}{d^6} \right). \quad (2.19)$$

Portanto, estabelecendo o potencial interatômico entre as partículas obtemos através da equação 2.1 a força atuante entre elas e por conseguinte a sua evolução no tempo sistema. Dessa forma, uma simulação básica de DM segue o seguinte esquema básico:

- *Inicialização*: Definimos os parâmetros do sistema, como posições e velocidades iniciais, condições de contorno, tempo de simulação etc;
- *Cálculo das forças* a partir do potencial interatômico;
- Determinação das novas *posições e velocidades*;
- Cálculo das grandezas dinâmicas relevantes.

2.3 Ensembles

Um sistema físico pode ser descrito por um conjunto de cópias. Tal conjunto é conhecido como *ensemble* estatístico, cada cópia constituinte do *ensemble* representa um possível estado em que o sistema real pode ser encontrado. Em simulações de dinâmica molecular, dado um sistema com N partículas, um estado desse sistema é caracterizado pelo vetor posição $\mathbf{x}_i(t)$ e o momento $\mathbf{p}_i(t)$ de cada partícula i . Dessa forma, é revelante utilizar a teoria de *ensembles* estatísticos para um melhor tratamento dos problemas nas simulações de dinâmica molecular. Existem vários tipos de ensembles que podem ser empregados em simulações atomísticas de DM, onde a depender do ensemble utilizado algumas variáveis físicas são fixadas, cuja finalidade é obter certas propriedades na simulação realizada. A seguir, veremos os principais ensembles utilizados em simulações de dinâmica molecular.

2.3.1 Ensemble Micro-Canônico (NVE)

No *ensemble* micro-canônico os sistemas são isolados do meio externo, portanto, o número de partículas (N), o volume (V) e a energia (E) dos sistemas se conservam. Podemos imaginar um sistema nesse *ensemble*, cercado por paredes rígidas, adiabáticas e sem a possibilidade de troca de partículas. Portanto, este *ensemble* é um bom representante de sistemas reais em simulações de dinâmica molecular. Nesse *ensemble*, a agitação das partículas que compõe o sistema resulta na sua temperatura, sendo determinada pela teoria da equipartição:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N K_B T \quad (2.20)$$

O termo no lado esquerdo da equação 2.20, é a média sobre a energia cinética do sistema, N é o número de partículas e T é a temperatura do sistema. Em muitas simulações de dinâmica molecular, se faz necessário o controle da temperatura e/ou da pressão, portanto é importante fazer uso de outros tipos de *ensembles*.

2.3.2 Ensemble Canônico (NVT)

O *ensemble* NVT é bastante útil em simulações de dinâmica molecular onde é necessário o controle da temperatura T do sistema. Acoplando o sistema em questão à um reservatório térmico podemos regular a temperatura do sistema em torno de um valor médio de interesse. Para simularmos um *ensemble* NVT , adicionamos um termostato ao sistema nas simulações de DM. No termostato de Nosé-Hoover (35) adiciona-se variáveis fictícias às equações de movimento para simular um reservatório térmico. Essas são as variáveis virtuais (posição q_i , momento p_i e tempo t) que são relacionadas às variáveis reais (q'_i, p'_i, t'). Nesse termostato à cada passo da simulação as velocidades das partículas são incrementadas, como resultado a energia cinética do sistema muda e por consequência, obtemos o valor desejado de temperatura. Na abordagem de Nosé, um novo hamiltoniano com um grau de liberdade extra para banho térmico s , é introduzido

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \phi(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_b T \ln s, \quad (2.21)$$

onde p_s é o momento conjugado da variável s , $\phi(q)$ é a energia potencial, Q é um parâmetro que se comporta como uma espécie de massa para o movimento de s , g é o número de graus de liberdade do sistema, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura externa desejada.

O Hamiltoniano dado pela Eq. 2.21 obedece as equações de Hamilton, portanto, podemos obter as equações de movimento como se segue:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} \quad (2.22)$$

$$\frac{p_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (2.23)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (2.24)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} - gK_b T \right) / s. \quad (2.25)$$

As equações de movimento acima são facilmente integradas no tempo com integradores numéricos.

2.3.3 Ensemble Grande Canônico (NPT)

Este *ensemble* é útil quando há necessidade de controle de temperatura T e pressão P no sistema, para isso faz-se o uso do barostrato (36). A idéia do controle por pressão é muito semelhante ao método do controle por temperatura. O controle da pressão funciona ajustando o volume da caixa de simulação, sendo a pressão nas extremidades do material fixada em um valor de interesse.

No *ensemble* NPT, as variáveis virtuais (q_i, p_i, s, V, t) são relacionadas as variáveis reais (q'_i, p'_i, s, V, t') via escalonamento das coordenadas por $V^{\frac{1}{3}}$ e escalando o tempo por s (onde V é o volume de uma célula de DM). Dessa forma o hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} + \phi(V^{\frac{1}{3}} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_b T \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ex} V, \quad (2.26)$$

onde p_v é o momento conjugado de V , W é a massa por volume em movimento, P_{ex} é pressão externa medida.

Portanto, as equações de movimento serão:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2}, \quad (2.27)$$

$$\frac{p_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q'_i} V^{\frac{1}{3}}, \quad (2.28)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (2.29)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - gK_b T \right) / s. \quad (2.30)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{W} \quad (2.31)$$

2.4 Propriedades Mecânicas de Nanoestruturas

Nesta seção definimos algumas propriedades elásticas de materiais, uma vez que, este trabalho envolve o cálculo das propriedades mecânicas de nanomateriais.

Sabemos que, ao aplicarmos uma tensão em um corpo este pode mudar sua forma ou tamanho. Ao aplicarmos uma certa quantidade de tensão no material, ele pode retornar ao seu tamanho e forma original após a remoção da força sobre ele. Essa propriedade dos materiais é conhecida como elasticidade, e a deformação como deformação elástica. Caso haja deformação permanente no material, mesmo depois de retirada a força sobre ele, então o corpo tem um comportamento plástico, e a esta propriedade chamamos de plasticidade. Portanto, ao aplicarmos uma força F na extremidade de um corpo, este sofre uma distensão. A força por unidade de área do material é definida como $\sigma = F/A$, esta grandeza é denominada tensão (*stress*). A distensão (*strain*) sofrida pela material é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.32)$$

onde δ é a deformação do material, L_0 e L comprimentos iniciais e finais.

O gráfico de strain-stress é essencial para o estudo das propriedades elásticas de materiais. Como exemplo de uma curva típica de strain-stress, temos a figura 7. A região OA, é o regime elástico do material que obedece a lei de Hooke. O ponto A é o limite da região elástica. A partir do ponto B surgem as primeiras deformações permanentes no material. O ponto C é o ponto de baixa tensão, nesse ponto há a possibilidade de uma reconstrução interna do material. No ponto D, temos o stress máximo suportado pelo material (*ultimate tensile* - σ_{ut}). Por fim, no ponto E ocorre a quebra ou ruptura do material onde a tensão cai a zero, neste ponto o stress e o strain correspondentes são chamados de stress crítico (σ_C) e strain crítico (ε_C).

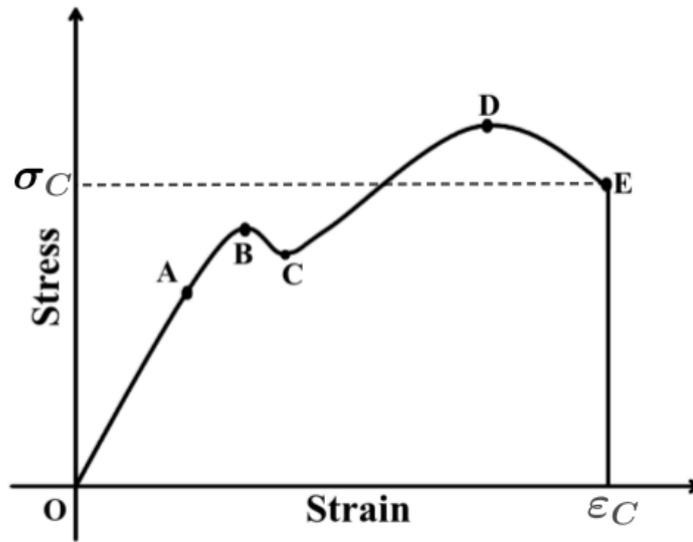


Figura 7 – Típica curva strain-stress. Figura retirada (4)

O módulo de Young ou módulo de elasticidade (Y_M) mede a rigidez de um material sólido, e é dado pela razão entre o stress e o strain:

$$Y_M = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (2.33)$$

Outras formas de obter o módulo de Young é calculando a derivada do stress em relação ao strain ou através do coeficiente linear da região OA no gráfico 7. Avaliamos também o stress de Von Mises que demonstra com mais detalhes as deformações e tensões sofrida átomo a átomo em nanomateriais. A distribuição de von Mises por átomo pode ser definida como:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{11} - \sigma_{33})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2)}{2}} \quad (2.34)$$

onde as componentes σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} são as componenetes normais de tensão e σ_{12} , σ_{23} e σ_{31} são as tensões de cisalhamento no material.

2.5 LAMMPS

LAMMPS da sua sigla em inglês *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (37), é um código-fonte aberto capaz de simular um conjunto de partículas, tendo como base a teoria de Dinâmica Molecular. Um dos objetivos principais deste software é a modelagem de materiais, com forte potencial para os mais diversos tipos de materiais, como por exemplo: metais, semicondutores, biomoléculas, polímeros, entre

outros. As simulações desenvolvidas neste trabalho foram realizadas através do código *LAMMPS* e no capítulo seguinte apresentamos os resultados obtidos.

3 Resultados

3.1 Introdução

O estudo de materiais 2D têm atraído bastante atenção devido as excelentes propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas que estes apresentam, tendo um forte potencial para a construção de dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos (38). A construção desses dispositivos requer materiais resistentes e flexíveis em nanoescala, sendo imprescindível à esses materiais possuir uma grande resistência à tensão mecânica. Mais especificamente monocamadas de DMTs (2D), tal como o MoS_2 são bem vistos para aplicação em dispositivos nanoeletrônicos devido às suas excelentes propriedades óptico-eletrônicas como, por exemplo: semicondutor com o valor de gap direto eletrônico de ~ 2 eV e alta mobilidade de transportadores de carga $\sim 60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (39, 40). Dessa forma, entender as propriedades mecânicas dos DMTs é de extrema importância para a possível aplicação destes materiais nos mais diversos dispositivos nanoeletrônicos (41, 42).

Com os avanços recentes dos computadores, é possível utilizá-los para uma melhor compreensão dos inúmeros materiais que existem na natureza. O auxílio dos métodos computacionais permite que a investigação de nanomateriais seja feita baseada em teorias consolidadas no meio acadêmico, fornecendo resultados confiáveis. Além disso, evita que sejam feitos testes desnecessários em laboratórios, conseqüentemente reduz os custos e o tempo para produzir novos produtos e/ou materiais. Dessa forma, a modelagem de nanomateriais é uma ferramenta que tornou-se bastante poderosa na área da matéria condensada, pois agiliza o estudo teórico desses materiais. Com os fatos anteriores em mente, propomos a construção de membranas 2D de MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) nas fases 2H e 1T, submetendo-as à tensão mecânica até a total ruptura destas, com o intuito de investigar as suas propriedades mecânicas. Nas próximas seções apresentamos os resultados obtidos via Dinâmica Molecular das propriedades elásticas e dinâmicas de fraturas dessas monocamadas.

3.2 Modelagem Molecular

As simulações computacionais executadas neste trabalho foram realizadas utilizando o método de Dinâmica Molecular Reativa. O potencial interatômico de Stilling-Weber com a parametrização de Jiang *et al.* (43) foi aplicado aos nossos sistemas, implementado no pacote LAMMPS.

Para avaliar as propriedades mecânicas das monocamadas de MoS₂, MoSe₂ e MoTe₂ nas fases 2H e 1T, construímos modelos atomísticos contendo 3456, 3348 e 2688 átomos, respectivamente. As membranas 2D possuem uma espessura de 6.5Å e suas dimensões são de 100Å × 100Å. As estruturas estão contidas em caixas de simulação planar com condições de contorno periódicas. Um ponto interessante a destacar está relacionado ao tamanho da célula computacional. Em nossos cálculos as dimensões da caixa de simulação não interferem nos resultados obtidos, de modo que, condições de contorno periódicas foram aplicadas com o objetivo de remover efeitos de borda. Dessa forma, obtemos as propriedades intrínsecas das monocamadas de MoX₂.

Em nossas simulações, utilizamos um passo de tempo de 0.1 fs para a integração das equações de movimento por meio do método de Velocidade-Verlet (44). Esse passo de tempo pequeno é capaz de capturar de maneira satisfatória as interações atômicas que acontecem durante as simulações. Antes da inicialização das simulações de tensão mecânica, realizamos minimização de energia em todas as membranas 2D. O valor de tolerância de energia que utilizamos é de 10⁻⁵ (sem unidades), este é o critério para a finalização da minimização de energia potencial dos átomos. Em seguida, para eliminar qualquer tipo tensão residual nas monocamadas, estas foram relaxadas e equilibradas à pressão nula e temperaturas constantes de 10 K e 300 K. Os valores de temperatura e pressão foram controlados utilizando o termostato de Nosé-Hoover (ensemble *NPT*). Os valores de amortecimento para a temperatura e pressão são de 200 fs, respectivamente.

Após a termalização das estruturas, as monocamadas foram alongadas nas direções periódicas *h* e *v* (ver Figura 8) no ensemble *NPT*, até a completa ruptura das estruturas. A tensão foi considerada nas membranas aplicando uma deformação uniaxial ao longo das direções periódicas *h* e *v*, usando uma taxa de deformação de 10⁻⁶ fs⁻¹. Este foi o procedimento adotado para a deformação das monocamadas. Durante as simulações a pressão foi mantida igual a zero nas direções em que não se deseja a deformação da estrutura, dessa forma a condição de tensão uniaxial é mantida. O *strain* nas membranas é definido multiplicando a taxa de *strain* com o passo de tempo da simulação. As curvas de *strain-stress* foram obtidas utilizando os valores de tensão uniaxial ao longo da direção periódica (σ_h ou σ_v) e a distensão ao longo da mesma direção (ϵ_h ou ϵ_v). Os valores de *strain* e *stress* foram coletados durante um intervalo de 100 fs para a obtenção das curvas de *tensão-deformação*.

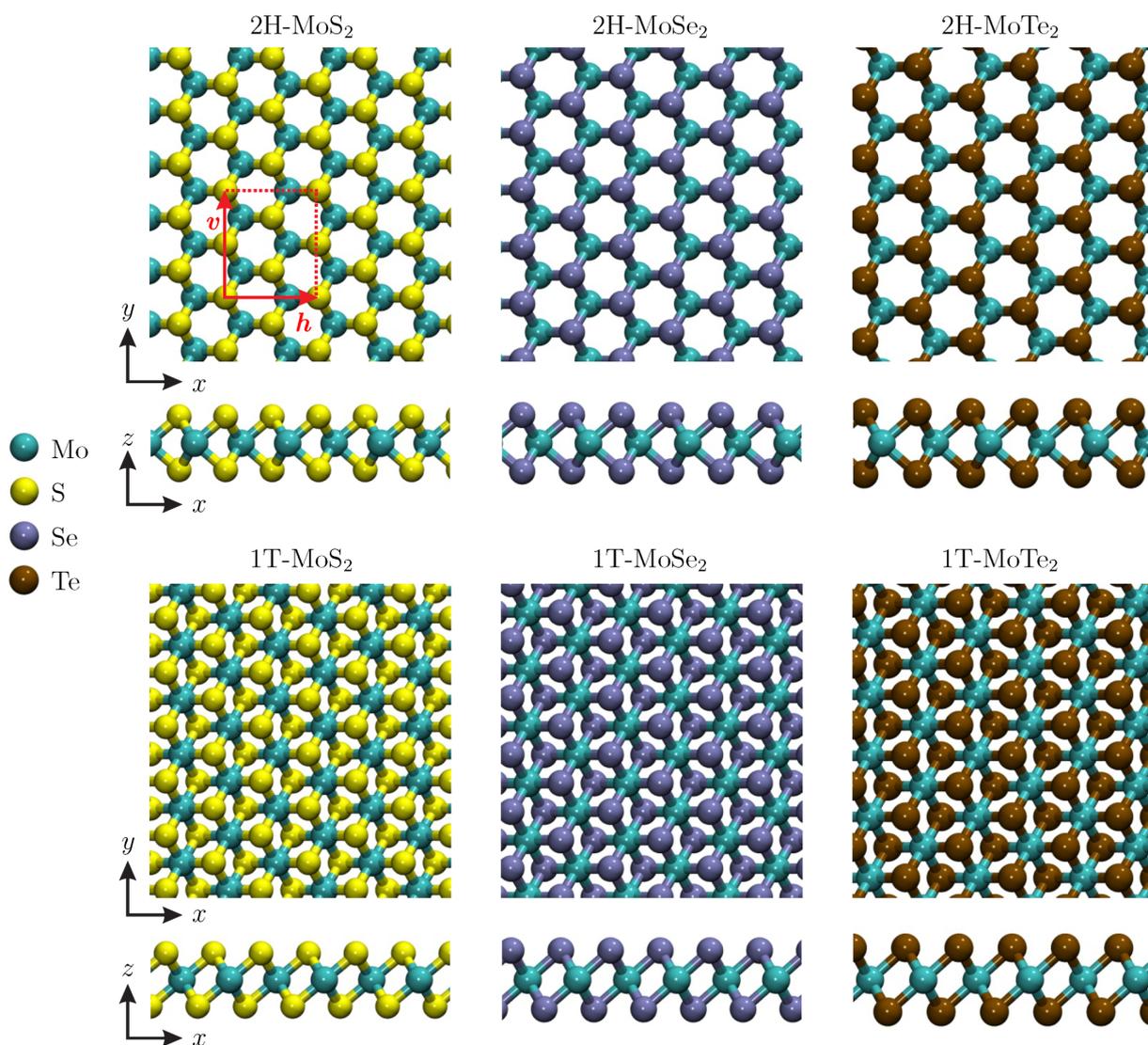


Figura 8 – Ilustração esquemática das membranas de Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMT's) em suas fases 2H e 1T, vista superior [001]. As setas em vermelho h e v destacadas no painel 2H-MoS₂ denotam as direções de aliciação de tensão nas estruturas.

3.3 Padrões de Fratura das Membranas de MoX_2

Nessa seção, apresentamos os resultados para as propriedades mecânicas das membranas de MoS_2 nas fases 2H e 1T. Primeiramente em nossas discussões detalharemos a dinâmica de fratura para as membranas 2H- MoS_2 à 300 K, através de *snapshots* de DM, considerando o *strain* (distensão) uniaxial aplicada ao longo da direção h , como podemos ver na Fig. 9. Com o alongamento gradativo da membrana de 2H- MoS_2 , o *stress* (tensão) se acumula ao longo de toda a estrutura, e com 11.52% de *strain* toda a estrutura encontra-se totalmente tensionada (painel superior Figura 9). Com 11.68% de *strain*, a membrana de 2H- MoS_2 sofre uma ruptura abrupta seguida por uma rápida propagação da fratura ao longo da direção v . A membrana de 2H- MoS_2 encontra-se totalmente fraturada com 11.68% de ϵ_h , pois os átomos nas bordas das duas frações não estão em contato. Para a membrana 1T- MoS_2 houve um processo de fratura diferente. Com 5.44% de *strain*, a membrana de 1T- MoS_2 encontra-se totalmente tensionada e prestes a iniciar sua fratura (painel inferior Fig 9). Comparativamente, podemos observar que o *strain* crítico (ϵ_c) para o início da fratura na membrana de 1T- MoS_2 (5.44%) é quase duas vezes menor que para membrana de 2H- MoS_2 (11.52%). Portanto, nossos resultados revelam que membranas de 1T- MoS_2 apresentam maior grau de fragilidade quando comparadas as membranas de 2H- MoS_2 . Outra característica das membranas de 1T- MoS_2 reveladas em nossos resultados está relacionada a sua estrutura quebradiça. Observando a Figura 9 painel inferior, podemos perceber que a

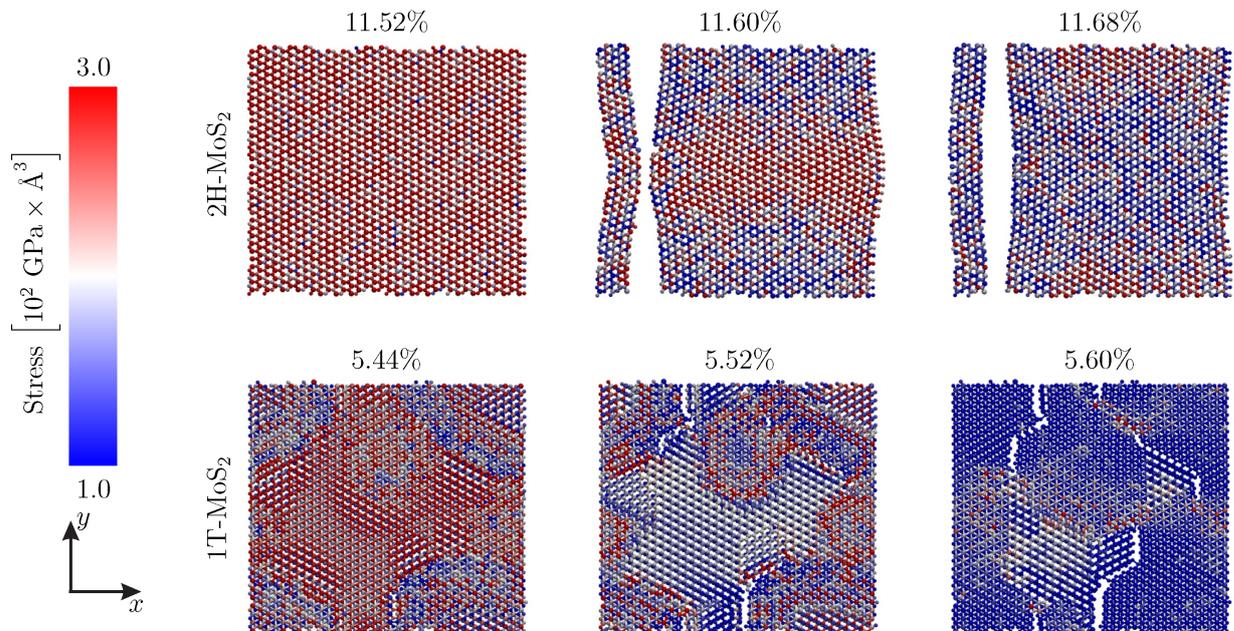


Figura 9 – Snapshots representativos de Dinâmica Molecular (DM) da dinâmica de fratura de membranas de 2H- MoS_2 (sequência superior) e 1T- MoS_2 (sequência inferior) à 300 K, considerando uma deformação uniaxial aplicada ao longo da direção h .

falha mecânica da membrana de 1T- MoS_2 inicia com 5.52% de ϵ_h . Rachaduras aparecem nas extremidades da membrana e se estendem até o centro da estrutura. Com 5.60% de

strain, podemos visualizar esse aspecto frágil na membrana de 1T-MoS₂. Essa tendência de fratura é diferente da obtida para o caso 2H-MoS₂, em que dois fragmentos bem concisos foram produzidos como etapa final do processo de fratura (45). Esse resultado sugere que o arranjo dos átomos de calcogênio na fase 1T promovem uma diminuição da estabilidade estrutural dos DMTs.

Ao aplicarmos *strain* uniaxial na direção *v* novos resultados surgem. Imagens das simulações DM do processo de fratura das membranas 2H/1T-MoS₂ com alongamento na direção *v* podem ser visualizadas na Figura 10. Ao compararmos a distensão na direção *h*, o *strain* crítico para o início da ruptura das membranas de 2H/1T-MoS₂ na direção *v* é significativamente maior. Observando os valores de *strain* crítico para a fratura das membranas podemos perceber esse resultado. Temos que o começo da ruptura das membranas 2H-MoS₂ e 1T-MoS₂ é de 14.08% e 9.84%, respectivamente. Sendo o valor para as mesmas membranas com deformação na direção *h* de 11.52% e 5.44%, notavelmente menor com relação a deformação na direção *v*. Em seguida, o valor crítico para a propagação da ruptura é de 14.16% e 9.92% para as membranas de 2H-MoS₂ e 1T-MoS₂, respectivamente. É importante ressaltar que, a tendência frágil para a fratura 1T-MoS₂ na deformação ao longo da direção *h* não acontece quando alongamos a membrana na direção *v*. Após 14.24% e 10.0%, ocorre uma rápida propagação da rachadura para as monocamadas 2H-MoS₂ e 1T-MoS₂, respectivamente. Resultados sugerem que a quiralidade é determinante nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de materiais 2D. Zhang e colaboradores (46), calcularam as propriedades mecânicas do grafeno e membranas de grafeno e como resultado obtiveram que o *strain* de fratura crítica depende da direção de estiramento da membrana (*armchair* ou *zigzag*). Utilizando simulações de DM, Zhen-Dong e colaboradores (47) calcularam as propriedades mecânicas sob o efeito de temperatura de monocamadas de grafeno. Eles reportaram que o módulo de Young, a tensão de fratura crítica e a deformação de fratura crítica são sensíveis quanto a direção de deformação, sendo a direção *armchair* muito mais suave que a direção *zigzag*.

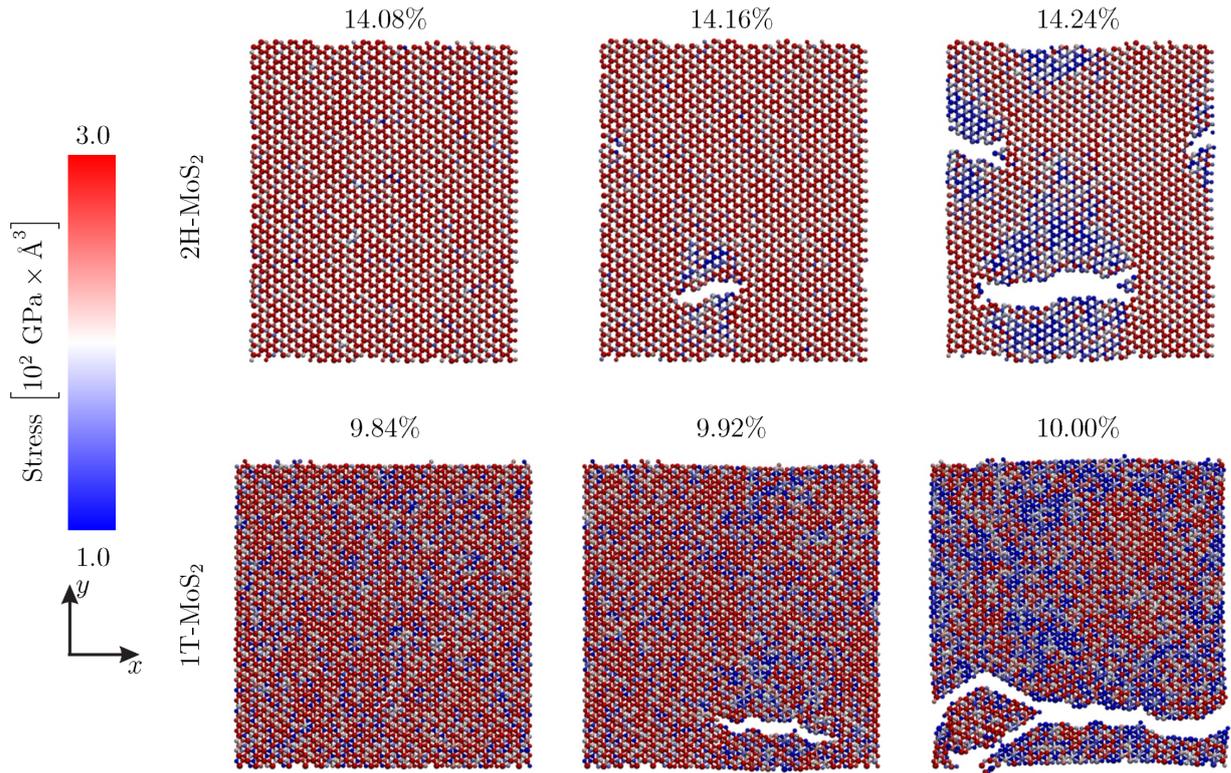


Figura 10 – Snapshots representativos de Dinâmica Molecular (DM) da dinâmica de fratura de membranas de 2H-MoS₂ (seqüência superior) e 1T-MoS₂ (seqüência inferior) à 300 K, considerando uma deformação uniaxial aplicada ao longo da direção v .

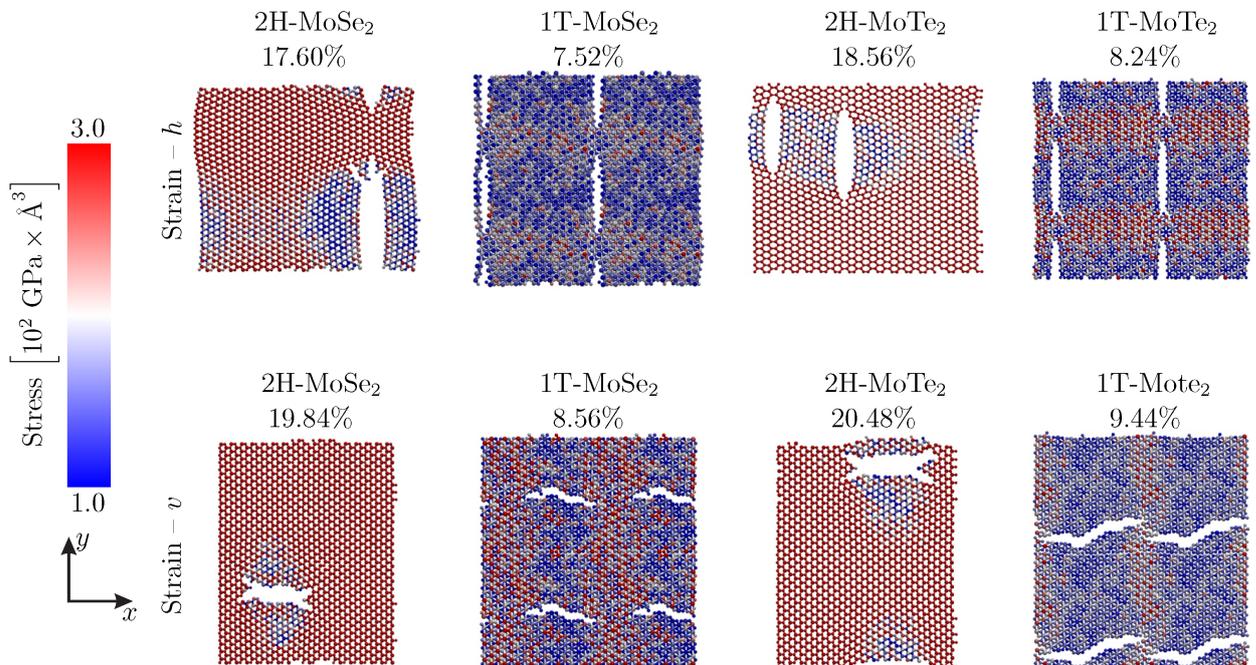


Figura 11 – Imagens representativas de DM da dinâmica de fratura de membranas de 2H/1T-MoSe₂ e 2H/1T-MoTe₂ à 300 K, considerando a deformação uniaxial aplicada ao longo da direção h (painel superior) e v painel inferior.

Prosseguindo em nossas discussões, na Figura 11 temos as imagens representativas das simulações (DM) de estiramento das membranas de 2H/1T-MoSe₂ e 2H/1T-MoTe₂.

Assim como para as membranas de 2H/1T-MoS₂, analisamos a deformação uniaxial nas direções h e v nos painéis superior e inferior, respectivamente. Na direção h (painel superior), podemos ver que o *strain* crítico para a ruptura da membrana é de 17.60%, 7.52% e 18.56%, e, 8.24% para as membranas de 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂ e 1T-MoTe₂, respectivamente. E na direção v (painel inferior), observamos os seguintes *strain* críticos para as fraturas das membranas: 19.84%, 8.56%, 20.48%, e, 9.44% de 2H-MoSe₂, 1T-MoTe₂, 2H-MoTe₂ e 1T-MoTe₂, respectivamente. Em nossas simulações, conseguimos constatar que as membranas de MoSe₂ e MoTe₂ não são estruturas frágeis, uma vez que, durante a deformação nas membranas estas apresentavam mecanismo de fratura definido por uma rápida propagação da rachadura, seguida de uma ruptura abrupta das membranas em partes bem concisas. Dessa forma, as membranas de MoSe₂ e MoTe₂ apresentam maior estabilidade estrutural quando comparadas as membranas de MoS₂, como sugere os nossos resultados.

3.4 Propriedades Elásticas das Membranas de MoX_2

As curvas de strain-stress foram obtidas para as membranas 2H/1T-MoS₂, 2H/1T-MoSe₂ e 2H/1T-MoTe₂ respectivamente, quando submetidas à temperaturas de 10K e 300K, considerando o estiramento das membranas nas direções h e v . Observando os gráficos, percebemos que para baixos valores de *stress* (tensão), as membranas respondem elasticamente ao *strain* aplicado. No entanto, para altos valores de *strain*, a deformação nas membranas se torna plástica, ou seja, o *stress* aumenta de forma não-linear com o *strain* aplicado (12). Mudanças nas estruturas das membranas ou transições de fase podem ser as causas do regime plástico obtidos nas curvas de strain-stress. Como foi observado em simulações de nanoindentação de membranas circulares de MoS₂, após a deflexão crítica da membrana, uma transição de fase surge, induzindo deformações plásticas nas membranas de MoS₂ (48). Ainda analisando as curvas de *strain-stress* (Figura 12), podemos distinguir duas regiões comuns a todas as curvas: a região elástica não-linear, que é observada até o valor de strain máximo (US) e uma região de stress igual a zero, momento em que ocorre o rompimento das membranas.

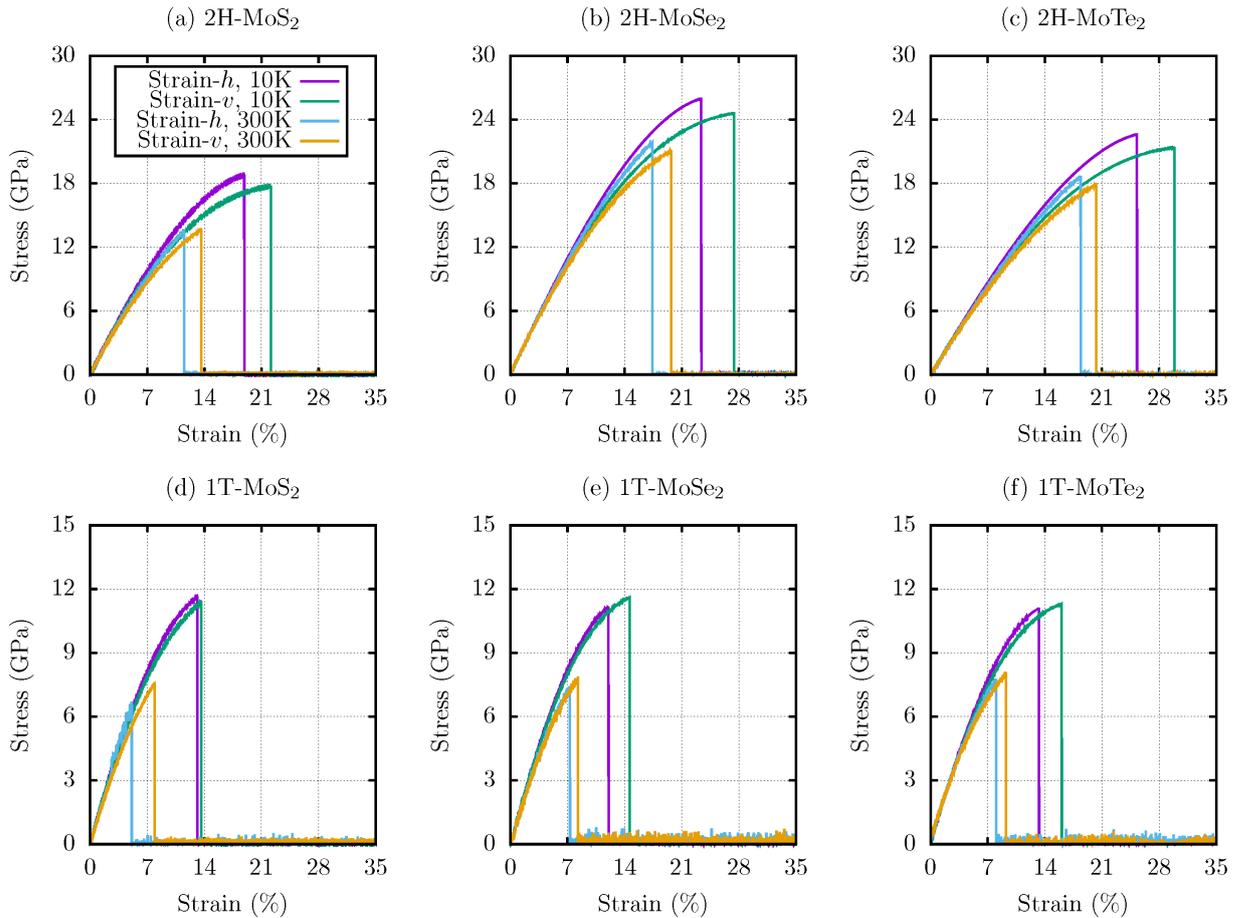


Figura 12 – Curvas de strain-stress para membranas de DMT's do tipo MoX_2 nas fases 2H e 1T, quando sujeita a temperaturas de 10K e 300K, considerando o strain aplicado nas direções h e v .

Continuando nossas discussões, as propriedades elásticas das membranas de MoX_2

foram extraídas do ajuste das curvas de tensão-deformação. Essas propriedades são: Módulo de Young (*Young's Modulus*- Y_M (GPa)), strain de fratura (*fracture strain*-FS(%)), stress máximo (*Ultimate tensile strength*-US(GPa)). Elas foram estimadas considerando o regime da deformação antes da ruptura das membranas de DMT's. Na tabela 1, temos listadas todas as propriedades elásticas que foram obtidas com as curvas de *strain-stress*. O maior módulo de Young obtido foi para a membrana de 2H-MoSe₂ em 10K (160 GPa). Na figura 12, podemos ver que os valores de US são mais altos para os casos em que a tensão (*strain*) é aplicada na direção *v*. Isto ocorre devido as diferenças nas orientações das ligações nas direções *h* e *v*, o estiramento e a quebra das ligações nessas orientações variam significativamente sob tensão uniaxial. Para o strain de fratura(FS), temos a seguinte faixa de variação: 5.44% (1T-MoS₂ a 300K) até 29.86% (2H-MoTe₂ a 10K). Portanto, o aumento da temperatura diminuí o *strain* de fratura para todas as membranas avaliadas aqui, como pode ser visto na tabela 1. Esse resultado já foi encontrado no trabalho de Ghobadi (49), ele analisou o efeito da temperatura nas propriedades elásticas de folhas de 2H-MoS₂. Concluindo que, o módulo de Young diminuía com o aumento da temperatura (até 600K). Esse comportamento está relacionado com as vibrações térmicas mais fortes entre os átomos quando as estruturas são sujeitas a temperaturas elevadas, tornando assim o material menos rígido. Dessa forma, a tensão acentuada nas ligações atômicas provoca a redução na barreira de energia para a dissociação da ligação, o que leva a propagação de rachaduras com mais rapidez no material (50).

Por fim, a membrana de 2H-MoSe₂ possui o maior valor de stress máximo (US) com 154.65 GPa em 10K. Como foi verificado anteriormente, a organização atômica na fase 1T das membranas de MoX₂ leva a diferentes interações, que são consideradas no potencial SW, isso contribui para a diminuição da sua estabilidade quando comparada com as membranas de DMTs na fase 2H. Vale ressaltar que a fratura é um processo aleatório. A dispersão para os valores das propriedades elásticas obtidas usando diferentes trajetórias de DM é útil para estimar a precisão de nossos cálculos. Dessa forma, realizamos dez simulações adicionais para o caso 2H-MoS₂ alterando a semente inicial para a geração de números aleatórios. Nestas simulações, a deformação foi aplicada na direção *h* à 300 K. Obtivemos os seguintes valores para as propriedades elásticas: $Y_M = 135 \pm 13$ GPa, FS = $12 \pm 2\%$ e US = 14 ± 3 GPa.

Tabela 1 – Propriedades elásticas Y_M (GPa), strain de fratura FS(%) e stress máximo US(GPa) extraídas através do ajuste das curvas de strain-stress para as membranas de DMTs investigadas nesse trabalho.

| 2H-MoS ₂ | | | | | | |
|----------------------|------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 145 | 19 | 19 | 139 | 22 | 17 |
| 300 | 135 | 12 | 14 | 130 | 14 | 14 |
| 2H-MoSe ₂ | | | | | | |
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 160 | 23 | 26 | 155 | 27 | 25 |
| 300 | 154 | 17 | 22 | 149 | 20 | 21 |
| 2H-MoTe ₂ | | | | | | |
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 125 | 25 | 23 | 122 | 30 | 21 |
| 300 | 121 | 18 | 19 | 118 | 20 | 18 |
| 1T-MoS ₂ | | | | | | |
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 124 | 13 | 12 | 120 | 14 | 11 |
| 300 | 133 | 5 | 7 | 110 | 8 | 8 |
| 1T-MoSe ₂ | | | | | | |
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 127 | 12 | 11 | 124 | 15 | 12 |
| 300 | 114 | 7 | 8 | 112 | 8 | 8 |
| 1T-MoTe ₂ | | | | | | |
| Temperatura [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] | Y_M [GPa] | FS[%] | US[GPa] |
| 10 | 118 | 13 | 11 | 114 | 16 | 11 |
| 300 | 107 | 8 | 8 | 103 | 9 | 8 |

4 Conclusões e Perspectivas

Em conclusão, realizamos simulações de Dinâmica Molecular atômica para estudar as propriedades elásticas e padrões de fraturas de membranas de MoX_2 ($X = S, Se$ e Te) nas fases 2H e 1T, usando o potencial de Stillinger Weber. Como resultado encontramos que as estruturas de MoS_2 apresentam diferentes mecanismos de fraturas dependentes das fases que foram distendidas. Para a membrana de 2H- MoS_2 a fratura ocorre através de uma ruptura abrupta que se estende rapidamente por toda a estrutura. Por outro lado, a membrana de MoS_2 na fase 1T apresenta um padrão de fratura que leva a uma estrutura frágil. As membranas de $MoSe_2$ e $MoTe_2$ apresentam um mecanismo de fratura em que rachaduras se propagam na estrutura até a ruptura abrupta das membranas em partes bem concisas e com um bom grau de integridade. Dessa forma, nas membranas de 2H/1T- $MoSe_2$ e 2H/1T- $MoTe_2$ não foi observado estruturas frágeis. A membrana de 2H- $MoSe_2$ à 10K apresentou o maior módulo de Young (154.65 GPa). A monocamada de 2H- $MoSe_2$ à 300K exibiu a tensão máxima suportada (21.88 GPa). Além disso, Foi observado em nossas simulações que o *strain* crítico para o início da fratura das membranas de DMTs na direção v é maior quando comparada com a direção h . Portanto, nosso trabalho mostra o caráter anisotrópico presente nas propriedades mecânicas das membranas de DMTs do tipo MoX_2 . Todas as membranas de DMTs na fase 1T investigadas nesse trabalho apresentam menor estabilidade estrutural quando comparadas as membranas na fase 2H. Isso indica que o arranjo atômico dos átomos de calcogênio nas membranas de contribui para diminuir sua estabilidade estrutural, assim como o aumento de temperatura nos sistemas também diminui a resistência das membranas.

De forma geral, todas membranas de DMTs investigadas neste trabalho apresentam boa estabilidade estrutural e valores de módulo de Young satisfatórios. Apesar do módulo de Young do grafeno (2.4 GPa) (51) ser dez vezes maior que para as membranas de DMTs, em contrapartida, seu *gap* de banda nulo impossibilita sua aplicação direta na construção de dispositivos eletrônicos. Portanto, membranas de DMTs do tipo MoX_2 são uma alternativa eficaz em futuras aplicações em nanotecnologia. Como perspectivas, poderemos ampliar as ideias contidas nesta dissertação para estudar as curvas de stress-strain em membranas com defeitos ou membranas contendo *nanocracks*, considerando novos potenciais e os efeitos da temperatura. Outra idéia é analisar nanoestruturas de DMTs, como os nanotubos, investigando suas propriedades mecânicas sob torção.

Referências

- 1 GEORGAKILAS, V. et al. Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, v. 115, 05 2015.
- 2 CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, v. 5, p. 263–75, 04 2013.
- 3 JEON, J. et al. Layer-controlled cvd growth of large-area two-dimensional mos2 films. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 1688–1695, 2015.
- 4 EXPLANATION of Stress Strain Curve. <<https://cesmartstudyzone.blogspot.com/2017/09/explanation-of-stress-strain-curve.html>>. Acessado em 10/12/2021.
- 5 EID, A. et al. Nanotechnology-empowered flexible printed wireless electronics: A review of various applications of printed materials. *IEEE Nanotechnology Magazine*, v. 13, n. 1, p. 18–29, 2019.
- 6 RASHIDI, L.; KHOSRAVI-DARANI, K. The applications of nanotechnology in food industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Taylor e Francis, v. 51, n. 8, p. 723–730, 2011.
- 7 BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.*, RSC, v. 2, p. 1821–1871, 2021.
- 8 GEIM, A.; GRIGORIEVA, I. Van der waals heterostructures. *Nature: international weekly journal of science*, Springer Nature, v. 499, p. 419–425, jul. 2013. ISSN 0028-0836.
- 9 ASHA, A. B.; NARAIN, R. Chapter 15 - nanomaterials properties. In: NARAIN, R. (Ed.). *Polymer Science and Nanotechnology*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 343–359. ISBN 978-0-12-816806-6.
- 10 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *American Association for the Advancement of Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 11 BOLOTIN, K. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, Jun 2008. ISSN 0038-1098.
- 12 LYONS, P. E. et al. The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 4, p. 044302, 2008.
- 13 NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 2008.
- 14 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

- 15 DÁVILA, M. et al. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, v. 16, 06 2014.
- 16 PADOVA, P. D. et al. 24 h stability of thick multilayer silicene in air. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 1, n. 2, p. 021003, set. 2014. Disponível em: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01170301>>.
- 17 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- 18 LIU, B. et al. Chemical vapor deposition growth of monolayer wse₂ with tunable device characteristics and growth mechanism study. *ACS nano*, v. 9, n. 6, p. 6119–6127, June 2015. ISSN 1936-0851.
- 19 MAK, K. F. et al. Atomically thin mos₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- 20 SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer mos₂. *Nano Letters*, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. PMID: 20229981.
- 21 MAK, K. F. et al. Atomically thin mos₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 136805, Sep 2010.
- 22 LEZAMA, I. G. et al. Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer mote₂. *Nano Letters*, v. 15, n. 4, p. 2336–2342, 2015. PMID: 25803208.
- 23 BERTOLAZZI, S.; BRIVIO, J.; KIS, A. Stretching and breaking of ultrathin mos₂. *ACS Nano*, v. 5, n. 12, p. 9703–9709, 2011. PMID: 22087740.
- 24 SUN, Y. et al. Elastic properties and fracture behaviors of biaxially deformed, polymorphic mote₂. *Nano Letters*, v. 19, n. 2, p. 761–769, 2019.
- 25 MORTAZAVI, B. et al. Mechanical response of all-mos₂ single-layer heterostructures: a reaxff investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 23695–23701, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CP03612K>>.
- 26 WANG, X. et al. Mechanical properties of molybdenum diselenide revealed by molecular dynamics simulation and support vector machine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 9159–9167, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP07881E>>.
- 27 MORTAZAVI, B. et al. Mechanical responses of two-dimensional mote₂; pristine 2h, 1t and 1t and 1t/2h heterostructure. *Extreme Mechanics Letters*, v. 20, p. 65–72, 2018. ISSN 2352-4316. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352431617302213>>.
- 28 GELPÍ, J. et al. Molecular dynamics simulations: Advances and applications. *Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry*, v. 10, p. 37, 11 2015.
- 29 HOLLINGSWORTH, S. A.; DROR, R. O. Molecular dynamics simulation for all. *Neuron*, v. 99, n. 6, p. 1129–1143, 2018. ISSN 0896-6273.

- 30 LEE, J. *Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition*. CRC Press, 2016. ISBN 9781498749756. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=4eiVDQAAQBAJ>>.
- 31 SHARMA, S.; KUSHWAHA, P.; CHANDRA, R. *Introduction to Molecular Dynamics*. [S.l.: s.n.], 2019. 1-38 p. ISBN 9780128169544.
- 32 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 159, p. 98–103, Jul 1967.
- 33 JIANG, J.-W. Parametrization of stillinger–weber potential based on valence force field model: application to single-layer MoS₂ and black phosphorus. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 26, n. 31, p. 315706, jul 2015.
- 34 STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 5262–5271, Apr 1985.
- 35 MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.
- 36 ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.
- 37 LAMMPS Documentation. <<https://docs.lammps.org/Manual.html>>. Acessado em 13/12/2021.
- 38 AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature communications*, v. 5, p. 5678, 12 2014.
- 39 GUSAKOVA, J. et al. Electronic properties of bulk and monolayer tm₂s: Theoretical study within dft framework (gvj-2e method). *physica status solidi (a)*, v. 214, n. 12, p. 1700218, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201700218>>.
- 40 HUO, N. et al. High carrier mobility in monolayer cvd-grown mos₂ through phonon suppression. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 15071–15077, 2018.
- 41 CHENG, R. et al. Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 42 WADHWA, R.; AGRAWAL, A. V.; KUMAR, M. A strategic review of recent progress, prospects and challenges of MoS₂-based photodetectors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 55, n. 6, p. 063002, oct 2021.
- 43 JIANG, J.-W.; ZHOU, Y.-P. Parameterization of stillinger-weber potential for two- dimensional atomic crystals. *Handbook of Stillinger-Weber Potential Parameters for Two-Dimensional Atomic Crystals*, InTech, Dec 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71929>>.

- 44 SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.442716>>.
- 45 JÚNIOR, M. L. P. et al. On the elastic properties and fracture patterns of mox₂ (x = s, se, te) membranes: A reactive molecular dynamics study. *Condensed Matter*, v. 5, n. 4, 2020. ISSN 2410-3896. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2410-3896/5/4/73>>.
- 46 ZHANG, Y.; PEI, Q.; WANG, C. Mechanical properties of graphynes under tension: a molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 101, n. 8, p. 081909, 2012.
- 47 SHA, Z.-D. et al. Mechanical properties and fracture behavior of single-layer phosphorene at finite temperatures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 48, n. 39, p. 395303, 2015.
- 48 WANG, W. et al. Plasticity resulted from phase transformation for monolayer molybdenum disulfide film during nanoindentation simulations. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 16, p. 164005, mar 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa656a>>.
- 49 GHOBADI, N. A comparative study of the mechanical properties of multilayer mos₂ and graphene/mos₂ heterostructure: effects of temperature, number of layers and stacking order. *Current Applied Physics*, v. 17, n. 11, p. 1483–1493, 2017. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173917302365>>.
- 50 WANG, X. et al. Mechanical properties of molybdenum diselenide revealed by molecular dynamics simulation and support vector machine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 9159–9167, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP07881E>>.
- 51 LEE, J.-U.; YOON, D.; CHEONG, H. Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 9, p. 4444–4448, 2012.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO

On the Elastic Properties and Fracture Patterns of
MoX₂ (X = S, Se, Te) Membranes: A Reactive
Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior
Cícera Maria Viana de Araújo
José Moreira de Sousa
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Luiz Fernando Roncaratti Júnior
William Ferreira Giozza
Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Condensed Matter, **5**(4), 73 (2020)

Article

On the Elastic Properties and Fracture Patterns of MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Study

Marcelo Lopes Pereira Júnior ¹, Cícera Maria Viana de Araújo ¹, José Moreira De Sousa ²,
Rafael Timóteo de Sousa Júnior ³, Luiz Fernando Roncaratti Júnior ¹,
William Ferreira Giozza ³ and Luiz Antonio Ribeiro Júnior ^{1,*}

¹ Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70910-900, Brazil; marcelolpjuniorgmail.com (M.L.P.J.); ciceravianafis@gmail.com (C.M.V.d.A.); roncaratti@fis.unb.br (L.F.R.J.)

² Federal Institute of Education, Science and Technology of Piauí, São Raimundo Nonato, Piauí 64770-000, Brazil; josemoreiradesousa@ifpi.edu.br

³ Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil; desousa@unb.br (R.T.d.S.J.); giozza@unb.br (W.F.G.)

* Correspondence: ribeirojr@unb.br

Received: 19 October 2020; Accepted: 10 November 2020; Published: 13 November 2020



Abstract: We carried out fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to study the elastic properties and fracture patterns of transition metal dichalcogenide (TMD) MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) membranes, in their 2H and 1T phases, within the framework of the Stillinger–Weber potential. Results showed that the fracture mechanism of these membranes occurs through a fast crack propagation followed by their abrupt rupture into moieties. As a general trend, the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase contributes to diminishing their structural stability when contrasted with the 2H one. Among the TMDs studied here, 2H- MoSe_2 has a higher tensile strength (25.98 GPa).

Keywords: transition metal dichalcogenides; molybdenum-based TMDs; elastic properties; fracture patterns; reactive molecular dynamics

1. Introduction

Transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers are atomically thin semiconductors that belong to the family of 2D nanosheets [1,2]. They present an MX_2 arrangement, where M is a transition metal, and X is a chalcogen. The combination of chalcogen (e.g., S, Se, or Te) and transition metal atoms (typically Mo, W, Nb, Re, Ni, or V) yields more than 40 different materials [3,4]. Each monolayer has a thickness of 6–7 Å and is hexagonally-packed by transition metal atoms sandwiched between two layers of chalcogen atoms [3]. TMDs are graphene cognate and possible to be synthesized by applying the same chemical methods usually employed in producing the latter [5,6]. These materials have received much attention in the fields of biomedicine [7,8], optoelectronics [9,10], and energy conversion and storage [11,12]. Particularly, MoS_2 and MoTe_2 monolayers—direct bandgap semiconductors with bandgaps about 1.9 eV [13] and 1.0 eV [14], respectively—have emerged as promising candidates in replacing gapless graphene to develop novel applications in which semiconducting materials are desired [15]. MoSe_2 , in turn, is an indirect bandgap semiconductor (with a bandgap about 1.58 eV [16]) that has also been widely employed in developing new applications in flat electronics [17,18]. To further explore the potential of these TMDs species in boosting new advances in the research fields mentioned above, their mechanical properties should be deeply understood.

TMD nanostructures have three different structural arrangements, named 2H, 1T, and 1T' [19]. 2H and 1T refer to the hexagonal and trigonal structures, respectively. The 1T' phase is a distorted form of 1T. The octahedral phase 1T can be spontaneously converted into its distorted octahedral phase 1T'. The 1T and 1T' phases have metallic and semiconducting characteristics, respectively [19,20]. Significant theoretical and experimental efforts have been employed in understanding the mechanical properties of layered MoS₂ [21–35], MoSe₂ [36–39], and MoTe₂ [14,40–45] on both 2H and 1T forms. In these investigations, they experimentally studied a few layers (5–25) of these TMDs species, and Young's modulus obtained was approximately 330 GPa [22], 117 GPa [39], and 110 GPa [43] for MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂, respectively. By using density functional theory and reactive molecular dynamic simulations, theoretical studies have predicted Young's modulus values for single-layer MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ ranging in the intervals 170–250 GPa [21,25,34], 165–185 GPa [39,46], and 60–115 GPa [42,44,45], respectively. These works promoted substantial advances in understanding the mechanical properties of TMDs. However, an overall description of their elastic properties and fracture dynamics is still missing.

Herein, we carried out extensive fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to study the elastic properties and fracture dynamics of MoX₂ (X = S, Se, Te) membranes in their 2H and 1T phases. The elastic properties were obtained from the stress–strain relationship. Only recently, 1T phases of these materials were experimentally realized [19]. In this sense, a detailed description of the mechanical properties of these nanostructures considering both 2H and 1T phases is highly attractive.

2. Details of Modeling

We performed fully-atomistic molecular dynamics (MD) simulations using the Stillinger–Weber (SW) [26,27] potential as implemented by LAMMPS [47]. Differently from regular MD simulations, in the reactive MD ones, the breaking and formation of bonds are described. Figure 1 illustrates the model TMD's monolayers studied here in their 2H and 1T phases. The left, middle, and bottom panels illustrate the MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ monolayers, respectively, in the H (top panels) and T phases (bottom panels). Their atomistic structure contains 3456, 3348, and 2688 atoms, respectively, and they were built intended in yielding 2D membranes with dimensions of about 100 × 100 Å², with periodic boundary conditions. It is worthwhile to stress that the simulation results are not sensitive to the selected computational cell size (as can occur when studying 2D materials using density functional theory calculations [48,49]), which has been checked using a system with larger dimensions. In this sense, the periodic boundary condition was applied to remove the lateral boundary effect and simulate the intrinsic properties of the MoX₂ membranes.

The equations of motion were solved using the velocity-Verlet integrator with a time-step of 0.1 fs. The tensile stress was considered in the system by applying a uniaxial strain along the periodic *h* and *v* directions, using an engineering strain rate of 10^{−6} fs^{−1}. The TMD membranes were stressed up to their complete rupture. To eliminate any residual stress within the membranes, they were equilibrated within an NPT ensemble at constant temperatures (1K and 300K) and null pressures using the Nosé–Hoover thermostat during 200 ps. By adopting this simulation protocol, Young's modulus (*Y_M*), fracture strain (FS), and ultimate strength (US) are the elastic properties derived from the stress–strain curves. The fracture dynamics, in turn, are studied through MD snapshots and the von Mises stress (VM) per-atom values, calculated at every 100 fs [50]. The VM values provide useful local structural information on the fracture mechanism, once they can determine the region from which the structure has started to yield the fractured lattice. The MD snapshots and trajectories were obtained by using free visualization and analysis software VMD [51].

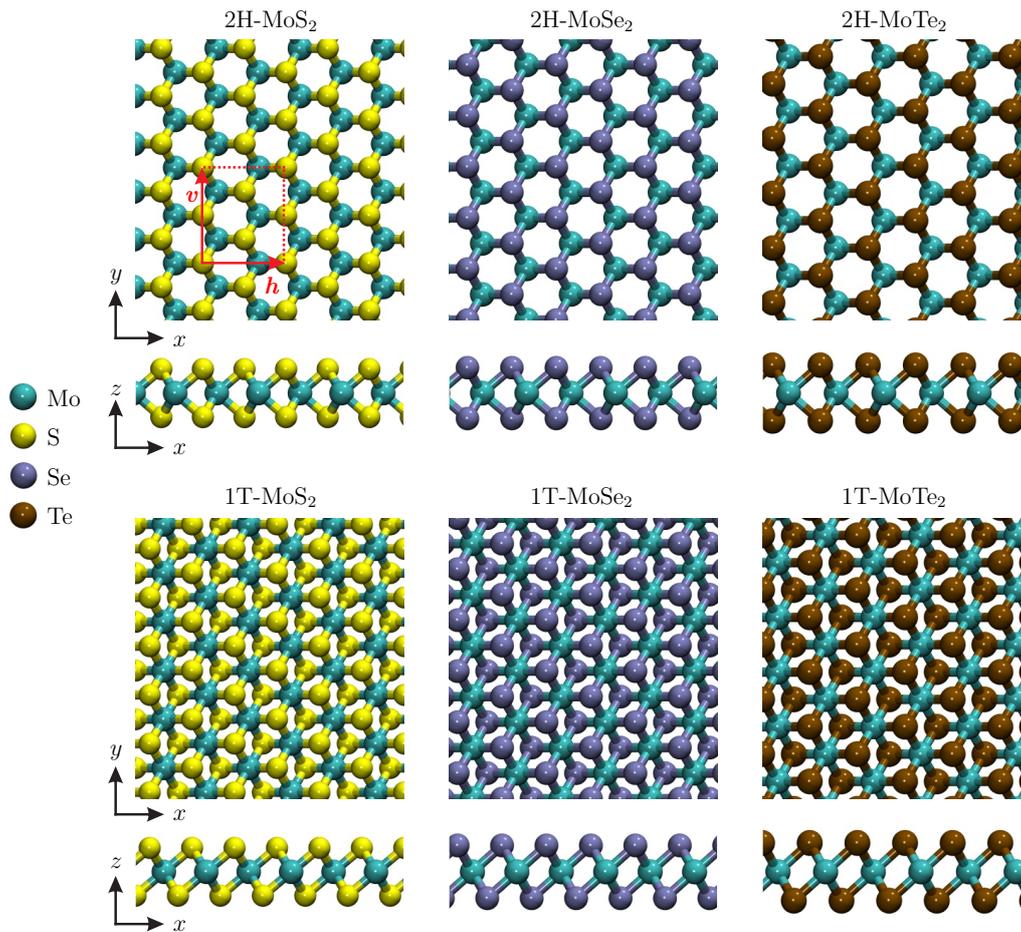


Figure 1. Schematic representation of the model transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers in their 2H and 1T phases. The v and h red arrows highlighted in the 2H-MoS₂ panel denote the structure directions.

To better analyze the outcomes from the stretching dynamics, we calculated the von Mises stress (VM) per-atom values [52]. The VM values provide useful local structural information on the fracture mechanism, once they can determine the region from which the structure has started to yield the fractured lattice. In this way, the VM equation can be written as

$$\sigma_v^k = \sqrt{\frac{(\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6((\sigma_{xy}^k)^2 + (\sigma_{yz}^k)^2 + (\sigma_{zx}^k)^2)}{2}}, \quad (1)$$

where σ_{xx}^k , σ_{yy}^k , and σ_{zz}^k are the components of the normal stress and σ_{xy}^k , σ_{yz}^k , and σ_{zx}^k are the components of the shear stress. The MD snapshots and trajectories were obtained by using free visualization and analysis software VMD [51].

In Equation (1), the elements of the per-atom stress tensor (computed by LAMMPS) are used. The tensor for each atom is symmetric with 6 components: xx , yy , zz , xy , xz , and yz . The computed quantity is in units of pressure*volume. It would need to be divided by a per-atom volume to have units of stress (pressure), but an individual atom’s volume is not well defined or easy to compute in a deformed solid or a liquid. Therefore, if the diagonal components of the per-atom stress tensor are summed for all atoms in the system and the sum is divided by $D \times V$, where D is the dimension and V the volume of the system, respectively, the result should be $-P$, where P is the total pressure of the system [53–56].

3. Results

We begin our discussions by showing representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 2H-MoS₂ (top sequence of panels) and 1T-MoS₂ (bottom sequence of panels) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the *h*-direction, as shown in Figure 2. In the 2H-MoS₂ case, one can note an abrupt rupture followed by a fast propagation of the fracture along the *v*-direction is accomplished at 11.60% of strain. The membrane is considered fractured at 11.68% of strain, once the atoms in the edges of the two fractures moieties are not interacting. A different fracture trend is realized for a 1T-MoS₂ membrane. The very first striking outcome obtained here, when contrasting the fracture dynamics of 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂, is the considerably higher degree of fragility of the latter case. In Figure 2, one can observe that the critical strain for the beginning of the fracture in the 1T-MoS₂ (5.44%) is almost two times smaller than the one for 2H-MoS₂. Another clear trend showed in this figure is that the fracture dynamics of 1T-MoS₂ leads to a brittle lattice structure. This rupture trend is different from the one obtained for the 2H-MoS₂ case, in which two well concise MoS₂ fragments were produced as a final stage of the fracture process. This brittle signature for the 1T-MoS₂ case is obtained for 5.60% of strain. These results suggest that the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase is crucial in diminishing the structural stability of TMDs.

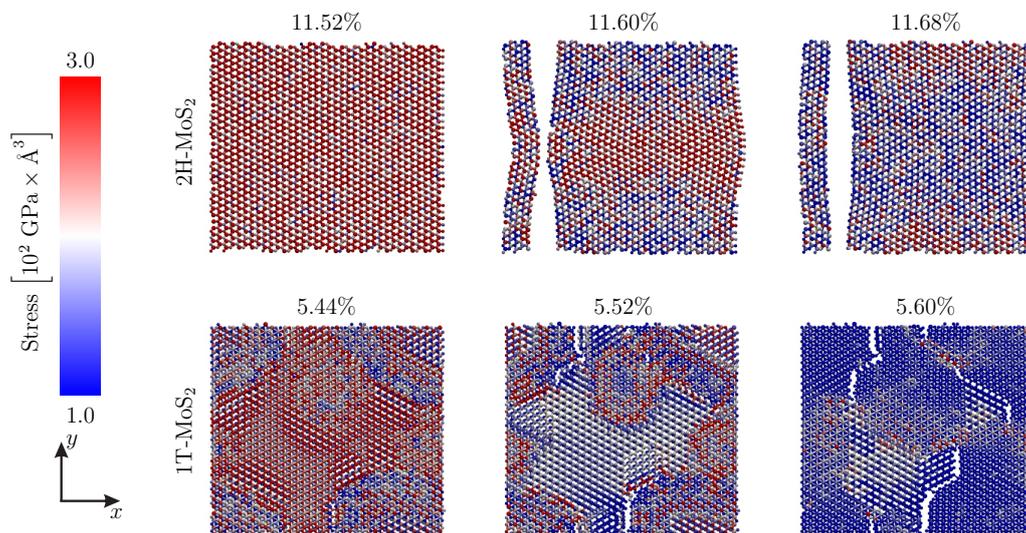


Figure 2. Representative molecular dynamics (MD) snapshots of the fracture dynamics for the 2H-MoS₂ (**top sequence of panels**) and 1T-MoS₂ (**bottom sequence of panels**) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the *h*-direction.

An interesting result arises when a uniaxial strain is applied along the *v*-direction, as depicted in Figure 3. This figure shows the cases related to Figure 2. When the tensile stretching is applied in the *v*-direction, the critical strain to realize the beginning of the fracture of 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ membranes is considerably higher than the ones presented in Figure 2. The difference between the fracture strains for these species is smaller when the stretching is applied along the *v*-direction. As illustrated in Figure 3, the fracture (critical) strains for the beginning of the rupture are 14.08% and 9.84% for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ membranes, respectively. After that critical value, the crack propagation takes place for 14.16% and 9.92% for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ cases, respectively. Interestingly, the brittle trend for the 1T-MoS₂ fracture, obtained for the *v*-direction stretching, does not occur when it comes to the *v*-direction stretching. After 14.24% and 10.0%, a fast crack propagation occurs for the 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ monolayers, respectively.

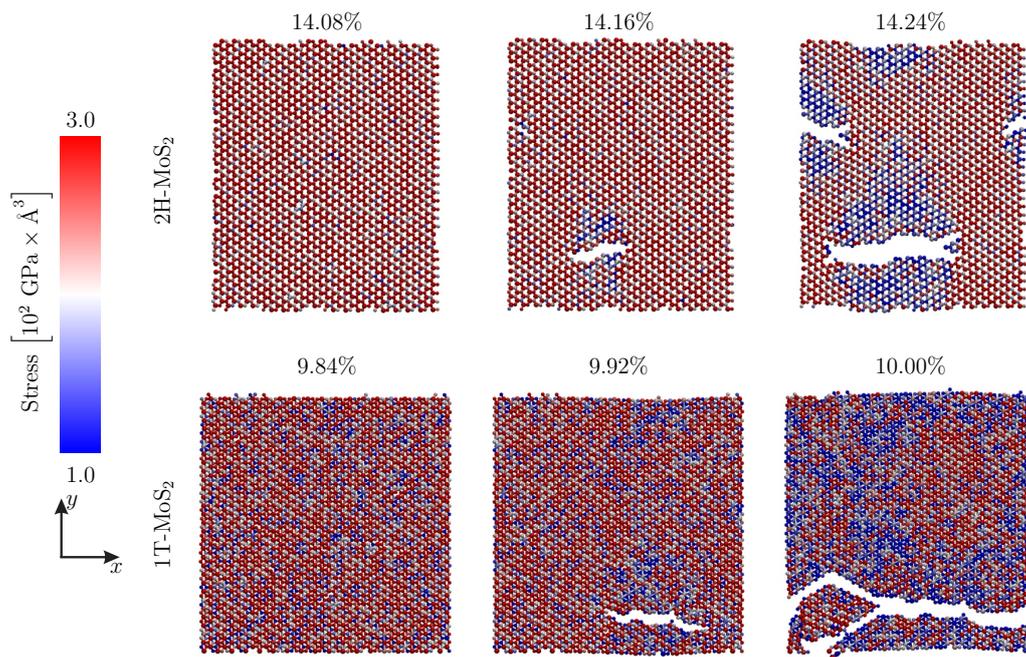


Figure 3. Representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 1T-MoS₂ (top sequence of panels) and 1T-MoS₂ (bottom sequence of panels) monolayers at 300K and considering a uniaxial strain applied along the *v*-direction.

Figure 4 illustrates the representative MD snapshots for the 2H/1T-MoSe₂ and 2H/1T-MoTe₂ membranes. For the sake of convenience, we presented just the snapshots that show the crack propagation and the fractured form of these TMD species. The top and bottom panels depict the results when the uniaxial strain is applied along the *h* and *v* directions, respectively. In the top panels, one can note that the critical strain for the membrane rupture is 17.60%, 7.52%, 18.56%, and, 8.24% for the 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂, and 1T-MoTe₂, respectively. In the bottom panels, we can observe that the critical strain for the membrane rupture is 19.84%, 8.56%, 20.48%, and, 9.44% for the 2H-MoSe₂, 1T-MoSe₂, 2H-MoTe₂, and 1T-MoTe₂, respectively. A comparison of the tensile strength among the TMDs studied here is presented below with Table 1. As for the MoS₂ cases, in the MoSe₂ and MoTe₂ cases, the fracture propagation undergoes in the direction opposite to the stretching. It is worthwhile to stress that both MoSe₂ and MoTe₂ present a fracture mechanism defined by a fast crack propagation followed by an abrupt rupture of the membranes into parts with a good degree of integrity (i.e., no brittle structures were observed). These results suggest that MoSe₂ and MoTe₂ monolayers may present greater structural stability than the MoS₂ ones.

Finally, we present the elastic properties obtained from the simulations discussed above. These properties are Young's modulus (Y_M , in units of GPa), fracture strain (FS (%)), and the maximum stress US (which is called ultimate tensile strength US (GPa)). They were estimated considering stretching regimes before mechanical failure (fracture) of the TMD membranes. These stretching regimes can be inferred from Figure 5, which illustrates the calculated stress–strain curves for all TMD membranes when subjected to 10K and 300K, considering a uniaxial strain applied in both *h* and *v* directions. Recently, the impact of temperature on the elastic properties of 2H-MoS₂ was studied by using the SW potential as implemented in LAMMPS [57]. The highest temperature simulated was 600K. It was concluded that Young's modulus decreased with increasing temperature. In addition, the 2H-MoS₂ has smaller fracture strain at a higher temperature. These behaviors were related to stronger thermal vibrations at higher temperatures, which resulted in longer extensions of atomic bonds. Figure 5a–f are describing the stress–strain relationship for the 2H/1T-MoS₂, 2H/1T-MoSe₂, and 2H/1T-MoTe₂ membranes, respectively. Table 1 presents a summary of the mechanical properties of the TMD monolayers studied in this work. In our simulation protocol, these monolayers were

stretched at a constant rate until their total rupture. The stress–strain curves show the two following common regions: a non-linear elastic region that is observed up to the ultimate strength value and a region of null stress (after a critical fracture strain) in which the TMD membranes ultimately break. In Figure 5, one can see that the US values are slightly higher for the cases in which the tensile stretching was applied in the v -direction. This trend occurs since the bond angle variations in h - and v -direction are different, and they govern the fracture strain. The fracture strains range from 5.44% (1T-MoS₂ at 300K) up to 29.86% (2H-MoTe₂ at 10K). As expected, increasing the temperature to 300K, there is a decrease in the critical tensile strain (fracture strain) values for all TMD membranes (see Table 1). The highest Young’s modulus was obtained for 2H-MoSe₂ monolayer at 10K (154.65 GPa). The TMD of the higher tensile strength (highest ultimate stress value) is the 2H-MoSe₂ membrane at 10K (25.98 GPa). As discussed above, generally, the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase can contribute to diminishing their structural stability when compared with TMD membranes in the 2H phase. Importantly, Table 1 summarizes the elastic properties (Y_M , FS, and US) that were obtained by fitting the stress–strain curves for the TMD monolayers investigated here. It is worthwhile to stress that the fracture is a random process. The scatter for the elastic property values obtained using different MD trajectories is useful to estimate the precision of our calculations. In this way, we performed ten additional simulations for the 2H-MoS₂ case by changing the initial seed for the random number generation. In these simulations, the strain was applied in the h -direction at 300 K. We obtained the following values for the elastic properties: $Y_M = 135 \pm 13$ GPa, FS = $12 \pm 2\%$, and the US = 14 ± 3 GPa.

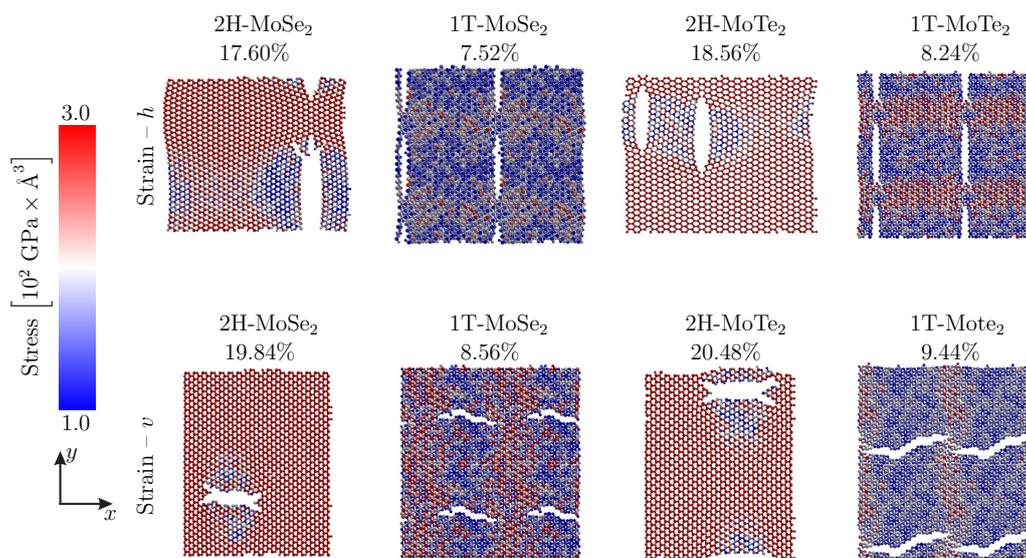


Figure 4. Representative MD snapshots of the fracture dynamics for the 2H/1T-MoSe₂ and 2H/1T-MoTe₂ monolayers at 300K. The **top** and **bottom** sequence of panels refer to the simulations considering a uniaxial strain applied along the h and v directions, respectively.

Table 1. Elastic properties (Y_M , in units of GPa), fracture strain (FS (%)), and the maximum stress US (which is called ultimate tensile strength US (GPa)) that were obtained by fitting the stress–strain curves for the TMD monolayers investigated here.

| 2H-MoS ₂ | | | | | | |
|----------------------|------------------|--------|----------|------------------|--------|----------|
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 145 | 19 | 19 | 139 | 22 | 17 |
| 300 K | 135 | 12 | 14 | 130 | 14 | 14 |
| 2H-MoSe ₂ | | | | | | |
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 160 | 23 | 26 | 155 | 27 | 25 |
| 300 K | 154 | 17 | 22 | 149 | 20 | 21 |
| 2H-MoTe ₂ | | | | | | |
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 125 | 25 | 23 | 122 | 30 | 21 |
| 300 K | 121 | 18 | 19 | 118 | 20 | 18 |
| 1T-MoS ₂ | | | | | | |
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 124 | 13 | 12 | 120 | 14 | 11 |
| 300 K | 133 | 5 | 7 | 110 | 8 | 8 |
| 1T-MoSe ₂ | | | | | | |
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 127 | 12 | 11 | 124 | 15 | 12 |
| 300 K | 114 | 7 | 8 | 112 | 8 | 8 |
| 1T-MoTe ₂ | | | | | | |
| Temperature [K] | Strain- <i>h</i> | | | Strain- <i>v</i> | | |
| | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] | Y_M [GPa] | FS [%] | US [GPa] |
| 10 K | 118 | 13 | 11 | 114 | 16 | 11 |
| 300 K | 107 | 8 | 8 | 103 | 9 | 8 |

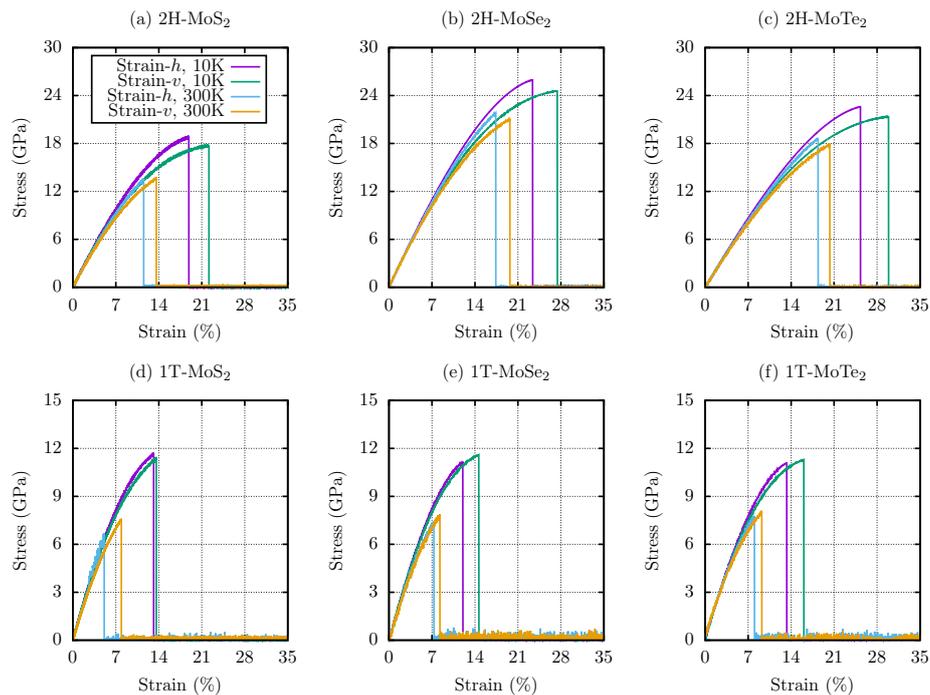


Figure 5. Calculated stress–strain curves for all TMD membranes studied here when subjected to 10K and 300K, considering a uniaxial strain applied in both h and v directions. (a,d), (b,e), and (c,f) are describing the stress–strain relationship for the 2H/1T-MoS₂, 2H/1T-MoSe₂, and 2H/1T-MoTe₂ membranes, respectively.

4. Discussion

In summary, we carried out fully-atomistic reactive molecular dynamics simulations to perform a comparative study on the elastic properties and fracture patterns of MoX₂ (X = S, Se, Te) membranes, in the 2H and 1T phases, within the framework of the Stillinger–Weber potential. The results showed that the fracture mechanism of a 2H-MoS₂ monolayer occurs through an abrupt rupture followed by fast crack propagation. A different fracture trend is realized for a 1T-MoS₂ membrane. The fracture dynamics of this material leads to a brittle structure. Both MoSe₂ and MoTe₂ presented a fracture mechanism defined by a fast crack propagation followed by an abrupt rupture of the membranes into parts with a good degree of integrity (i.e., no brittle structures were observed). These results suggest that these monolayers may present greater structural stability than the MoS₂ ones. The highest Young’s modulus was obtained for 2H-MoSe₂ monolayer at 10K (154.65 GPa). The TMD of higher tensile strength is the 2H-MoSe₂ membrane at 300 K (21.88 GPa). Generally, the critical strain to realize the TMD membranes fracture is considerably higher when the strain was applied along the v -direction. It was also obtained here as a general trend that the translated arrangement of the chalcogen atoms in the 1T phase can contribute to diminishing their structural stability when compared with TMD membranes in the 2H phase. As a consequence, among the 2H and 1T phases, the 1T presented lower tensile strength. For instance, Young’s modulus value for single-layer graphene is about 2.4 ± 0.4 TPa [58], which is almost ten times higher than the ones obtained here for the MoX₂ membranes. As it is well known, the lack of a bandgap in pristine graphene hampers its application in semiconducting devices. Since MoS₂ has a semiconducting bandgap (about 1.8 eV [22]) and possesses comparable tensile strength, it can be an alternative to substitute/complement graphene in semiconducting applications, mostly when it comes to the field of flat nano-electronics.

Author Contributions: M.L.P.J., J.M.D.S., C.M.V.d.A.: methodology, formal analysis, data Curation, and writing—original draft preparation. L.F.R.J., L.A.R.J., and R.T.d.S.J., and W.F.G.: conceptualization, supervision, funding acquisition, and writing—reviewing and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by CAPES grant numbers 88882.383674/2019-01 and 88887.144009/2017-00, CNPq grant numbers 465741/2014-2, 312180/2019-5, and, 302236/2018-0, FAP-DF grant numbers 0193.001366/2016, 00193.0000248/2019-32, and 0193.001365/2016, DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) grant number 23106.057541/2020-89, and IFD/UnB (Edital 01/2020) grant number 23106.090790/2020-86.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian research agencies CNPq, FAPESP, and FAP-DF. M.L.P.J. gratefully acknowledges the financial support from CAPES grant 88882.383674/2019-01. R.T.S.J. gratefully acknowledges, respectively, the financial support from CNPq grants 465741/2014-2 and 312180/2019-5, CAPES grant 88887.144009/2017-00, and FAP-DF grants 0193.001366/2016 and 0193.001365/2016. L.A.R.J. acknowledges the financial support from a Brazilian Research Council FAP-DF and CNPq grants 00193.0000248/2019-32 and 302236/2018-0, respectively. L.A.R.J. and M.L.P.J. acknowledge CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) grant 23106.057541/2020-89 and from IFD/UnB (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020-86.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O.V.; Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17033. [[CrossRef](#)]
2. Chhowalla, M.; Shin, H.S.; Eda, G.; Li, L.J.; Loh, K.P.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–275. [[CrossRef](#)]
3. Tan, C.; Zhang, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2713–2731. [[CrossRef](#)]
4. Chhowalla, M.; Liu, Z.; Zhang, H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2584–2586. [[CrossRef](#)]
5. Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Butler, S.Z.; Hollen, S.M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J.A.; Gutiérrez, H.R.; Heinz, T.F.; Hong, S.S.; Huang, J.; Ismach, A.F.; et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898–2926. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Qian, X.; Shen, S.; Liu, T.; Cheng, L.; Liu, Z. Two-dimensional TiS₂ nanosheets for in vivo photoacoustic imaging and photothermal cancer therapy. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6380–6387. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Chen, Y.; Tan, C.; Zhang, H.; Wang, L. Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2681–2701. [[CrossRef](#)]
9. Wang, Q.H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J.N.; Strano, M.S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712. [[CrossRef](#)]
10. Wilson, J.A.; Yoffe, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193–335. [[CrossRef](#)]
11. Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Yun, Q.; Lu, Q.; Zhang, X.; Tan, C.; Zhang, H. Three-dimensional architectures constructed from transition-metal dichalcogenide nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 626–646. [[CrossRef](#)]
13. Mak, K.F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T.F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Ruppert, C.; Aslan, O.B.; Heinz, T.F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe₂ crystals. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6231–6236. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Jariwala, D.; Sangwan, V.K.; Lauhon, L.J.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102–1120. [[CrossRef](#)]
16. Zhang, Y.; Chang, T.R.; Zhou, B.; Cui, Y.T.; Yan, H.; Liu, Z.; Schmitt, F.; Lee, J.; Moore, R.; Chen, Y.; et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 111. [[CrossRef](#)]
17. Eftekhari, A. Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Appl. Mater. Today* **2017**, *8*, 1–17. [[CrossRef](#)]

18. Eda, G.; Maier, S.A. Two-dimensional crystals: Managing light for optoelectronics. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5660–5665. [[CrossRef](#)]
19. Zhang, X.; Lai, Z.; Ma, Q.; Zhang, H. Novel structured transition metal dichalcogenide nanosheets. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 3301–3338. [[CrossRef](#)]
20. Yu, Y.; Nam, G.H.; He, Q.; Wu, X.J.; Zhang, K.; Yang, Z.; Chen, J.; Ma, Q.; Zhao, M.; Liu, Z.; et al. High phase-purity 1T'-MoS₂-and 1T'-MoSe₂-layered crystals. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 638–643. [[CrossRef](#)]
21. Ostadhossein, A.; Rahnamoun, A.; Wang, Y.; Zhao, P.; Zhang, S.; Crespi, V.H.; Van Duin, A.C. ReaxFF reactive force-field study of molybdenum disulfide (MoS₂). *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 631–640. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; Steele, G.A.; Van Der Zant, H.S.; Agraït, N.; Rubio-Bollinger, G. Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 772–775. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Castellanos-Gomez, A.; van Leeuwen, R.; Buscema, M.; van der Zant, H.S.; Steele, G.A.; Venstra, W.J. Single-layer MoS₂ mechanical resonators. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6719–6723. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Castellanos-Gomez, A.; Roldán, R.; Cappelluti, E.; Buscema, M.; Guinea, F.; van der Zant, H.S.; Steele, G.A. Local strain engineering in atomically thin MoS₂. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5361–5366. [[CrossRef](#)]
25. Cooper, R.C.; Lee, C.; Marianetti, C.A.; Wei, X.; Hone, J.; Kysar, J.W. Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 035423. [[CrossRef](#)]
26. Jiang, J.W.; Park, H.S. Mechanical properties of MoS₂/graphene heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033108. [[CrossRef](#)]
27. Jiang, J.W.; Park, H.S.; Rabczuk, T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulfide (MoS₂): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 064307. [[CrossRef](#)]
28. Kang, J.; Sahin, H.; Peeters, F.M. Mechanical properties of monolayer sulphides: A comparative study between MoS₂, HfS₂ and TiS₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27742–27749. [[CrossRef](#)]
29. Khan, M.B.; Jan, R.; Habib, A.; Khan, A.N. Evaluating mechanical properties of few layers MoS₂ nanosheets-polymer composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *2017*, 3176808. [[CrossRef](#)]
30. Liang, T.; Phillpot, S.R.; Sinnott, S.B. Parametrization of a reactive many-body potential for Mo–S systems. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245110. [[CrossRef](#)]
31. Liu, K.; Yan, Q.; Chen, M.; Fan, W.; Sun, Y.; Suh, J.; Fu, D.; Lee, S.; Zhou, J.; Tongay, S.; et al. Elastic properties of chemical-vapor-deposited monolayer MoS₂, WS₂, and their bilayer heterostructures. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5097–5103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Manzeli, S.; Allain, A.; Ghadimi, A.; Kis, A. Piezoresistivity and strain-induced band gap tuning in atomically thin MoS₂. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5330–5335. [[CrossRef](#)]
33. Yazyev, O.V.; Kis, A. MoS₂ and semiconductors in the flatland. *Mater. Today* **2015**, *18*, 20–30. [[CrossRef](#)]
34. Mortazavi, B.; Ostadhossein, A.; Rabczuk, T.; Van Duin, A.C. Mechanical response of all-MoS₂ single-layer heterostructures: A ReaxFF investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 23695–23701. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Miró, P.; Ghorbani-Asl, M.; Heine, T. Two dimensional materials beyond MoS₂: Noble-transition-metal dichalcogenides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3015–3018. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Frisenda, R.; Drüppel, M.; Schmidt, R.; de Vasconcellos, S.M.; de Lara, D.P.; Bratschitsch, R.; Rohlfing, M.; Castellanos-Gomez, A. Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides. *NPJ 2D Mater. Appl.* **2017**, *1*, 1–7. [[CrossRef](#)]
37. Jaques, Y.M.; Manimunda, P.; Nakanishi, Y.; Susarla, S.; Woellner, C.F.; Bhowmick, S.; Asif, S.A.S.; Galvão, D.S.; Tiwary, C.S.; Ajayan, P.M.; et al. Differences in the Mechanical Properties of Monolayer and Multilayer WSe₂/MoSe₂. *MRS Adv.* **2018**, *3*, 373–378. [[CrossRef](#)]
38. Jiang, M.; Zhang, J.; Wu, M.; Jian, W.; Xue, H.; Ng, T.W.; Lee, C.S.; Xu, J. Synthesis of 1T-MoSe₂ ultrathin nanosheets with an expanded interlayer spacing of 1.17 nm for efficient hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14949–14953. [[CrossRef](#)]
39. Iguñiz, N.; Frisenda, R.; Bratschitsch, R.; Castellanos-Gomez, A. Revisiting the buckling metrology method to determine the Young's modulus of 2D materials. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807150. [[CrossRef](#)]
40. Johari, P.; Shenoy, V.B. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5449–5456. [[CrossRef](#)]

41. Kumar, A.; Ahluwalia, P. Mechanical strain dependent electronic and dielectric properties of two-dimensional honeycomb structures of MoX₂ (X = S, Se, Te). *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *419*, 66–75. [[CrossRef](#)]
42. Mortazavi, B.; Berdiyrov, G.R.; Makaremi, M.; Rabczuk, T. Mechanical responses of two-dimensional MoTe₂; pristine 2H, 1T and 1T' and 1T'/2H heterostructure. *Extrem. Mech. Lett.* **2018**, *20*, 65–72. [[CrossRef](#)]
43. May, P.; Khan, U.; Coleman, J.N. Reinforcement of metal with liquid-exfoliated inorganic nano-platelets. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 163106. [[CrossRef](#)]
44. Rano, B.R.; Syed, I.M.; Naqib, S. Ab initio approach to the elastic, electronic, and optical properties of MoTe₂ topological Weyl semimetal. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154522. [[CrossRef](#)]
45. Sun, Y.; Pan, J.; Zhang, Z.; Zhang, K.; Liang, J.; Wang, W.; Yuan, Z.; Hao, Y.; Wang, B.; Wang, J.; et al. Elastic properties and fracture behaviors of biaxially deformed, polymorphic MoTe₂. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 761–769. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Deng, S.; Li, L.; Li, M. Stability of direct band gap under mechanical strains for monolayer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2018**, *101*, 44–49. [[CrossRef](#)]
47. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19. [[CrossRef](#)]
48. Freitas, R.R.; de Brito Mota, F.; Rivelino, R.; De Castilho, C.; Kakanakova-Georgieva, A.; Gueorguiev, G.K. Tuning band inversion symmetry of buckled III-Bi sheets by halogenation. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 055704. [[CrossRef](#)]
49. Dos Santos, R.; Rivelino, R.; de Brito Mota, F.; Gueorguiev, G.; Kakanakova-Georgieva, A. Dopant species with Al–Si and N–Si bonding in the MOCVD of AlN implementing trimethylaluminum, ammonia and silane. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2015**, *48*, 295104. [[CrossRef](#)]
50. Pereira, M.L.; Ribeiro, L.A. Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes. *FlatChem* **2020**, *24*, 100196. [[CrossRef](#)]
51. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. [[CrossRef](#)]
52. Mises, R.V. Mechanik der festen Körper in plastisch-deformablen Zustand. *Math. Phys. Klasse* **1913**, *4*, 582–592.
53. Heyes, D.M. Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 755. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Sirk, T.W.; Moore, S.; Brown, E.F. Characteristics of thermal conductivity in classical water models. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 064505. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Thompson, A.P.; Plimpton, S.J.; Mattson, W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 154107. [[CrossRef](#)]
56. Surblys, D.; Matsubara, H.; Kikugawa, G.; Ohara, T. Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. *Phys. Rev. E* **2019**, *99*, 051301. [[CrossRef](#)]
57. Ghobadi, N. A comparative study of the mechanical properties of multilayer MoS₂ and graphene/MoS₂ heterostructure: Effects of temperature, number of layers and stacking order. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17*, 1483–1493. [[CrossRef](#)]
58. Lee, J.U.; Yoon, D.; Cheong, H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4444–4448. [[CrossRef](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

APÊNDICE B – Parâmetros do potencial de Stilling-Weber

A seguir, apresentamos tabelas contendo os parâmetros do potencial SW para as membranas de MoX_2 nas fases 2H e 1T utilizados em nossas simulações. Esses parâmetros podem ser encontrados no trabalho de Jiang *et. al.* (43).

1H-MoS₂

Tabela 2 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|-------------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| $r_{\text{Mo-S}}$ | 6.918 | 1.252 | 17.771 | 0.0 | 3.16 |

Tabela 3 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|-------------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoSS} | 67.883 | 81.788 | 1.252 | 1.252 | 0.0 | 3.16 | 0.0 | 3.16 | 0.0 | 3.78 |
| θ_{SMoMo} | 62.449 | 81.788 | 1.252 | 1.252 | 0.0 | 3.16 | 0.0 | 3.16 | 0.0 | 4.27 |

Tabela 4 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoS₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol |
|--|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|-------|-----|-------|
| Mo ₁ -S ₁ -S ₁ | 1.000 | 1.252 | 2.523 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 6.918 | 7.223 | 4 | 0 0.0 |
| Mo ₁ -S ₁ -S ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 67.883 | 1.000 | 0.143 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 0.0 |
| S ₁ -Mo ₁ -Mo ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 62.449 | 1.000 | 0.143 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 0.0 |

1H-MoSe₂

Tabela 5 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|--------------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| $r_{\text{Mo-Se}}$ | 5.737 | 0.913 | 18.787 | 0.0 | 3.351 |

Tabela 6 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|--------------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoSeSe} | 32.536 | 82.119 | 0.913 | 0.913 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 4.000 |
| θ_{MoSeSe} | 32.536 | 81.343 | 0.913 | 0.913 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 4.000 |
| θ_{MoSeSe} | 27.079 | 82.119 | 0.913 | 0.913 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 3.351 | 0.0 | 4.000 |

Tabela 7 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoSe₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol | |
|---|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|--------|-----|-----|-----|
| Mo ₁ -Se ₁ -Se ₁ | 1.000 | 0.913 | 3.672 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 5.737 | 27.084 | 4 | 0 | 0.0 |
| Mo ₁ -Se ₁ -Se ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 32.526 | 1.000 | 0.137 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 | 0.0 |
| Mo ₁ -Se ₁ -Se ₂ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 32.654 | 1.000 | 0.151 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 | 0.0 |
| Se ₁ -Mo ₁ -Mo ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 27.079 | 1.000 | 0.137 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 | 0.0 |

1H-MoTe₂

Tabela 8 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|-------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| r_{Mo-Te} | 5.086 | 0.880 | 24.440 | 0.0 | 3.604 |

Tabela 9 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|--------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoTeTe} | 23.705 | 81.111 | 0.880 | 0.880 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 4.305 |
| $\theta_{MoTeTe'}$ | 23.520 | 82.686 | 0.880 | 0.880 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 4.305 |
| θ_{TeMoMo} | 20.029 | 81.111 | 0.880 | 0.880 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 3.604 | 0.0 | 4.305 |

 Tabela 10 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1H-MoTe₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol | |
|---|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|--------|-----|-----|-----|
| Mo ₁ -Te ₁ -Te ₁ | 1.000 | 0.900 | 4.016 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 5.169 | 37.250 | 4 | 0 | 0.0 |
| Mo ₁ -Te ₁ -Te ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 24.163 | 1.000 | 0.143 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 | 0.0 |
| Te ₁ -Mo ₁ -Mo ₃ | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 20.416 | 1.000 | 0.143 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0 | 0.0 |

1T-MoS₂

Tabela 11 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| r_{Mo-S} | 2.550 | 1.048 | 17.129 | 0.0 | 3.215 |

Tabela 12 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoSS} | 73.436 | 82.799 | 1.048 | 1.048 | 0.0 | 3.215 | 0.0 | 3.215 | 0.0 | 4.371 |
| θ_{SMoMo} | 73.436 | 82.799 | 1.048 | 1.048 | 0.0 | 3.215 | 0.0 | 3.215 | 0.0 | 4.371 |

 Tabela 13 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoS₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol | |
|---|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|--------|-----|-----|-----|
| Mo ₁ -S ₁ -S ₁ | 1.000 | 1.048 | 3.069 | 73.436 | 1.000 | 0.125 | 2.550 | 14.207 | 4 | 0 | 0.0 |

1T-MoSe₂

Tabela 14 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|-------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| r_{Mo-Se} | 2.201 | 1.017 | 20.463 | 0.0 | 3.331 |

Tabela 15 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|-------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoSeSe} | 95.770 | 80.501 | 1.017 | 1.017 | 0.0 | 3.331 | 0.0 | 3.331 | 0.0 | 4.465 |
| θ_{SeMoMo} | 95.770 | 80.501 | 1.017 | 1.017 | 0.0 | 3.331 | 0.0 | 3.331 | 0.0 | 4.465 |

 Tabela 16 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoSe₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol |
|---|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|--------|-----|-------|
| Mo ₁ -S ₁ -S ₁ | 1.000 | 1.017 | 3.276 | 95.770 | 1.000 | 0.165 | 2.201 | 19.152 | 4 | 0 0.0 |

1T-MoTe₂

Tabela 17 – Parâmetros do Potencial SW para dois corpos.

| | A (eV) | ρ (Å) | B (Å) | r_{min} (Å) | r_{max} (Å) |
|-------------|--------|------------|--------|---------------|---------------|
| r_{Mo-Te} | 2.597 | 1.068 | 27.720 | 0.0 | 3.582 |

Tabela 18 – Parâmetros do potencial SW para três corpos.

| | K (eV) | θ_0 (°) | ρ_1 (Å) | ρ_2 (Å) | r_{min12} (Å) | r_{max12} (Å) | r_{min13} (Å) | r_{max13} (Å) | r_{min23} (Å) | r_{max23} (Å) |
|-------------------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| θ_{MoTeTe} | 78.925 | 79.700 | 1.068 | 1.068 | 0.0 | 3.582 | 0.0 | 3.582 | 0.0 | 4.777 |
| θ_{TeMoMo} | 78.925 | 79.700 | 1.068 | 1.068 | 0.0 | 3.582 | 0.0 | 3.582 | 0.0 | 4.777 |

 Tabela 19 – Parâmetros do potencial SW para uma simples membrana de 1T-MoTe₂

| | ϵ (eV) | σ (Å) | a | λ | $\cos\theta_0$ | A_L | B_L | p | q | Tol |
|---|-----------------|--------------|-------|-----------|----------------|-------|-------|--------|-----|-------|
| Mo ₁ -Te ₁ -Te ₁ | 1.000 | 1.068 | 3.355 | 78.925 | 1.000 | 0.179 | 2.597 | 21.328 | 4 | 0 0.0 |