

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ



TESE DE DOUTORADO

Estudo *ab initio* da Monocamada de Bifenileno

Autor:

Danilo de Paula Kuritza

Orientador:

Prof. Dr. José Eduardo

Padilha de Sousa

*Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
como requisito para obtenção
do título de Doutor em Física.*

26 de julho de 2024

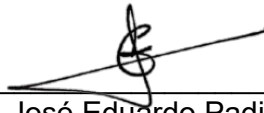
DANILO DE PAULA KURITZA

ESTUDO ab INITIO DA MONOCAMADA DE BIFENILENO

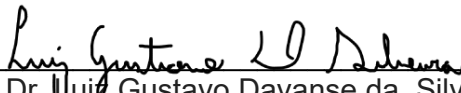
Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 26 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Universidade Estadual de Maringá – UEM



Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Documento assinado digitalmente



ROBERTO HIROKI MIWA

Data: 29/07/2024 08:35:51-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Pesquisador Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Documento assinado digitalmente



LUIZ FERNANDO COTICA

Data: 05/09/2024 10:41:23-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá – UEM



Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

K96e

Kuritza, Danilo de Paula

Estudo ab initio da monocamada de bifenileno / Danilo de Paula Kuritza. -- Maringá, PR, 2024.

122 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Bifenileno. 2. *ab initio*. 3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . 4. Equações de Green Fora do Equilíbrio (NEGF). 5. Defeitos Pontuais. I. Sousa, José Eduardo Padilha de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530

Resumo

Este trabalho investiga as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte da monocamada de bifenileno (BPN), utilizando métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e nas Equações de Green Fora do Equilíbrio (NEGF). Os resultados apresentados confirmam que o BPN é uma estrutura composta por anéis tetragonais, hexagonais e octogonais que apresentam uma forte ligação C-C em função da sua hibridização do tipo sp^2 . Essa disposição única do BPN resulta em uma estrutura térmica e dinamicamente estável, além de introduzir uma forte anisotropia no sistema, que se manifesta na forma de faixas eletrônicas (ESs). A estrutura de banda do BPN descreve um material metálico, que apresenta um cone de Dirac distorcido (tipo-II) com concentração de portadores de carga do tipo-n. As propriedades de transporte do BPN também apresentam uma forte anisotropia, uma vez que a transmitância e a corrente eletrônica são maiores na direção paralela às ESs. Em seguida, estudamos a influência do *strain* uniaxial e biaxial nas propriedades do BPN. Os resultados mostram que as deformações mecânicas na estrutura de banda são predominantemente localizadas, alterando o estado desocupado de menor energia no segmento Y- Γ da primeira zona de Brillouin. Já as propriedades de transporte são mais sensíveis às manipulações mecânicas, que podem, em alguns casos, alterar drasticamente as propriedades como a condutância e a anisotropia da corrente eletrônica. Por fim, os defeitos estruturais na forma de monovacâncias e divacâncias foram estudados. Além de induzir um magnetismo localizado na forma de um *dangling bond* (monovacância), os defeitos estudados também afetam as propriedades de transporte do BPN, reduzindo o número de canais de transmissão em todas as configurações estudadas. Os resultados apresentados neste trabalho contribuem para um melhor entendimento das características anisotrópicas do BPN, além de elucidar o comportamento deste material sob a influência de deformações no plano e na presença de defeitos pontuais.

Palavras-chave: Bifenileno, *ab initio*, DFT, NEGF, Defeitos Pontuais, *Strain*.

Abstract

This work investigates the structural, electronic, and transport properties of a biphenylene monolayer (BPN), using theoretical methods based on Density Functional Theory (DFT) and Non-Equilibrium Green's Functions (NEGF). The presented results confirm that BPN is a structure composed of tetragonal, hexagonal, and octagonal rings exhibiting strong C-C bonds due to sp^2 hybridization. This unique arrangement of BPN results in a thermally and dynamically stable structure, as well as introducing strong anisotropy in the system, which manifests in the form of electronic stripes (ESs). The band structure of BPN describes a metallic material, which exhibits a distorted Dirac cone (type-II) with a concentration of n-type charge carriers. The transport properties of BPN also exhibit strong anisotropy, as the transmittance and electronic current are higher in the direction parallel to the ES. Subsequently, we studied the influence of uniaxial and biaxial strain on the properties of BPN. The results show that mechanical deformations in the band structure are predominantly localized, altering the lowest unoccupied state in the Y- segment of the first Brillouin zone. Transport properties are more sensitive to mechanical manipulations, which can, in some cases, drastically alter properties such as conductance and electronic current anisotropy. Finally, structural defects in the form of mono-vacancies and di-vacancies were studied. In addition to inducing localized magnetism in the form of a dangling bond, the studied defects also affect the transport properties of BPN, reducing the number of transmission channels in all configurations. The results presented in this work contribute to a better understanding of the anisotropic characteristics of BPN, as well as elucidating the behavior of this material under the influence of in-plane deformations and the presence of point defects.

Key-Words: Biphenylene, *ab initio*, DFT, NEGF, Point Defects, *Strain*

Agradecimentos

Agradeço imensamente ao corpo docente e técnico do Programa de Pós-Graduação em Física pelo apoio constante ao longo de toda a minha formação.

Os amigos que conheci durante a graduação e pós-graduação, sou grato pelas lembranças únicas cultivadas ao longo de mais de sete anos de convivência.

Ao meu orientador, José Eduardo Padilha de Sousa, expresso minha mais profunda gratidão. Sua paciência, conhecimento e capacidade de inspirar foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço aos meus pais, Sara e Wilson. A vocês dedico esta conquista. Graças ao amor, ao apoio incondicional e aos sacrifícios que fizeram, pude me dedicar integralmente aos estudos. Sem vocês, nada disso seria possível.

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Grafeno	3
1.2.1 Processos de síntese	5
1.2.2 O legado do grafeno para os materiais 2D	7
SiC-grafeno	8
Grupo-IV, siliceno e germaneno	8
TMDs	9
<i>h</i> -BN	10
1.2.3 Bifenileno	11
1.3 Métodos teóricos	13
1.4 Objetivos	15
2 Fundamentação Teórica	17
2.1 O Problema de muitos corpos	17
2.2 Teoria do funcional da densidade	19
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
2.2.2 O formalismo de Kohn-Sham	20
2.2.3 Funcionais de troca e correlação	22
LDA	23
GGA	24
Funcionais Híbridos	25
2.3 Metodologia	26
2.3.1 Periodicidade e observáveis	26
2.3.2 <i>Basis sets</i> : a representação da base	29
Orbitais Atômicos	29

Ondas Planas	30
2.3.3 O método do pseudopotencial	32
2.3.4 PAW	34
2.4 Funções de Green: transporte eletrônico	35
3 Propriedades da monocamada de bifenileno	39
3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas	39
3.2 Propriedades de transporte eletrônico	44
4 Efeitos do <i>strain</i> na monocamada de bifenileno	47
5 Defeitos pontuais no bifenileno	53
5.1 Propriedades estruturais	56
5.2 Propriedades eletrônicas	60
5.3 Propriedades de transporte eletrônico dos sistemas MV1 e DV1	65
6 Conclusões	69
A Parâmetros Computacionais	71
A.1 Parque computacional	72
B Formalismo Teórico	74
B.1 Método <i>Nudged Elastic Band</i> (NEB)	74
B.2 <i>Band unfolding</i>	77
C Resultados Extras	81
C.1 PW vs LCAO	81
C.2 Defeitos extensos na divacância DV1	83
C.3 Estrutura eletrônica dos sistemas MVs e DVs	84
D Artigos Publicados	86
Referências Bibliográficas	94

Lista de Figuras

1.1	Representação atômica do grafite, grafeno, nanotubo e fulereno.	2
1.2	Estrutura de banda do grafeno.	4
1.3	Filmes de grafeno sintetizados por Novoselov e Geim em 2004. .	6
1.4	Representação gráfica dos principais exemplos de materiais bidimensionais.	9
1.5	Imagens obtidas por AFM de uma nanofita de BPN.	12
1.6	Simulação de STM do processo de síntese do bifenileno/grafeno por meio de precursores moleculares.	12
1.7	Artigos publicados entre 1996 e janeiro de 2023 que mencionam o termo DFT.	15
2.1	Diagrama de fluxo para o cálculo autoconsistente de Kohn-Sham.	23
2.2	Estrutura de banda dos cristais de Ni e Si.	29
2.3	Função de onda do carbono construída a partir do potencial <i>all-electron</i> (AE) e do pseudopotencial de norma conservada (NC).	32
2.4	Esquema utilizado no cálculo de transporte via NEGF-DFT. . .	36
3.1	Vista superior/lateral da monocamada de bifenileno e simulação de STM.	40
3.2	Dinâmica molecular do bifenileno.	41
3.3	Dispersão de fônons do bifenileno.	41
3.4	Densidade local de estados do bifenileno.	42
3.5	Estrutura de bandas e densidade de estados do bifenileno. . . .	43
3.6	Estrutura de bandas projetadas do bifenileno.	44
3.7	Configuração utilizada no cálculo de transporte eletrônico do bifenileno.	45
3.8	Transmitância e corrente eletrônica do bifenileno.	46
4.1	Representação do <i>strain</i> uniaxial e biaxial do bifenileno.	48
4.2	Estrutura de bandas do bifenileno em função do <i>strain</i>	49
4.3	Transmitância do bifenileno em função do <i>strain</i>	50
4.4	PDOS da transmitância calculada para o bifenileno.	51
4.5	Corrente eletrônica do bifenileno em função do <i>strain</i>	52

5.1	Geometrias utilizadas no estudo das monovacâncias e divacâncias no bifenileno.	54
5.2	Geometria inicial e final do sistema MV1 com simulação de STM.	56
5.3	Barreira de transição do sistema MV1 calculada via método NEB.	58
5.4	Tempo de transição da monovacância MV1 para diferentes temperaturas.	58
5.5	Estrutura inicial e final do sistema DV1 com simulação STM do sistema.	59
5.6	Comparação entre a estrutura de banda convencional e a banda desdobrada de uma supercélula de bifenileno.	61
5.7	Densidade de spin do sistema MV1.	61
5.8	<i>Band unfolding</i> do sistema MV1.	62
5.9	Comparação entre as estruturas de banda com estados de spin <i>up</i> e <i>down</i> da monovacância MV1.	63
5.10	Densidade de estados total e projetados para os sistemas MV1.	63
5.11	<i>Band unfolding</i> do sistema MV1.	64
5.12	Densidade de estados total e projetados do sistema DV1.	65
5.13	Esquema utilizado nos cálculos de transporte eletrônico dos sistemas MV1 e DV1.	66
5.14	Transmitância calculada para os sistemas MV1 e DV1.	67
B.1	Representação do caminho de transição de menor energia.	75
B.2	Esquema de minimização do caminho de menor energia utilizado no método <i>Nudged Elastic Band</i>	76
B.3	Estrutura de banda da supercélula de grafeno.	78
C.1	Estrutura de banda do bifenileno calculada nas bases PW (a) e LCAO (b). As marcações na cor preta representam o ponto de Dirac.	82
C.2	Geometria dos defeitos extensos na configuração DV1.	83
C.3	Estrutura de banda dos defeitos extensos baseados na divacância DV1.	84
C.4	Estrutura de banda dos defeitos pontuais.	85

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de rede (a_i), distância (d_i) e ângulo (θ_i) entre átomos da célula unitária do bifenileno.	40
5.1	Energia total (E_{tot}) das monovacâncias (MV1 e MV2) e divacâncias (DV1-DV4). Os valores destacados (*) representam os sistemas com as menores energias totais em seus respectivos grupos, e servem como referência para o cálculo de $ \Delta E $ (eV). . . .	55
C.1	Parâmetros de rede e distância entre átomos do bifenileno calculadas nas bases PW e LCAO. Todos os valores estão em Å. . . .	81

Lista de Abreviações

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
NEGF	<i>Non-Equilibrium Green's Functions</i>
AIMD	<i>Ab initio Molecular Dynamics</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
TMDs	<i>Transition Metal Dichalcogenides</i>
VBM (VB)	<i>Valence Band Maximum (Valence Band)</i>
CBM (CB)	<i>Conduction Band Minimum (Conduction Band)</i>
NEB	<i>Nudge Elastic Band</i>
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
PP	<i>Pseudopotential</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PW	<i>Plain Waves</i>
AOs	<i>Atomic Orbitals</i>
LCAOs	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
ESs	<i>Electronic Stripes</i>
DOS	<i>Density of States</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
BPN	<i>Biphenylene</i>
MVs	Monovacâncias
DVs	Divacâncias

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho apresenta um estudo de primeiros princípios sobre o alótropo de carbono conhecido como bifenileno, ou simplesmente BPN (do inglês, *biphenylene*). Neste capítulo (Capítulo 1), é feita uma breve introdução sobre as nanoestruturas e seu papel no contexto histórico atual. Em seguida, discutiremos o grafeno, apresentando suas propriedades, métodos de síntese e importância na descoberta de novos materiais 2D, para logo após discutirmos as principais características e estado da arte do bifenileno. Por fim, os objetivos deste trabalho são apresentados em termos gerais e específicos. O restante deste trabalho está dividido em quatro capítulos: no Capítulo 2, apresentamos a fundamentação teórica do método DFT; no Capítulo 3, discutimos as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte do BPN pristino; no Capítulo 4, os efeitos do *strain* isotrópico e anisotrópico na monocamada de BPN são apresentados; no Capítulo 5, são discutidos os efeitos dos defeitos pontuais no BPN. Por último, apresentamos uma breve conclusão (Capítulo 6) sobre os resultados deste trabalho.

1.1 Motivação

A compreensão e a manipulação de materiais sempre foram fundamentais para o progresso da ciência e, conseqüentemente, da humanidade. Em alguns casos, o domínio sobre um material específico marcou épocas históricas, como a Idade do Bronze e a Idade do Ferro. Atualmente, as discussões relacionadas à ciência dos materiais já superaram as suas raízes: muito além de um debate restrito às propriedades em função da composição, o cenário atual engloba fatores como a dimensionalidade dos sistemas. Dessa revolução, um novo campo da ciência dos materiais foi criado, dando início à era da nanotecnologia. Essa área inovadora se dedica ao estudo dos nanomateriais e dos fenômenos quânticos inerentes aos sistemas de baixa dimensionalidade em escala nanométrica,

e suas aplicações são vastas, abrangendo o desenvolvimento de novos dispositivos, como baterias, catalisadores, fotodetectores, sensores moleculares, e até aplicações biomédicas [1–6].

Na escala nanométrica, as propriedades de um material podem ser alteradas a partir da modificação de dois parâmetros: a dimensionalidade e o tamanho do material. Se uma dimensão é restrita em um sistema 3D, teremos a formação de um material bidimensional (2D). No entanto, se uma ou mais dimensões de um material 2D forem modificadas, teremos como resultado materiais unidimensionais (1D) ou até adimensionais (0D). Exemplos notáveis incluem os derivados do carbono, como o grafeno (2D), derivado do grafite *bulk* (3D), assim como os nanotubos (1D) e os fulerenos (0D), que apresentam propriedades únicas não observadas em seus respectivos precursores (Figura 1.1).

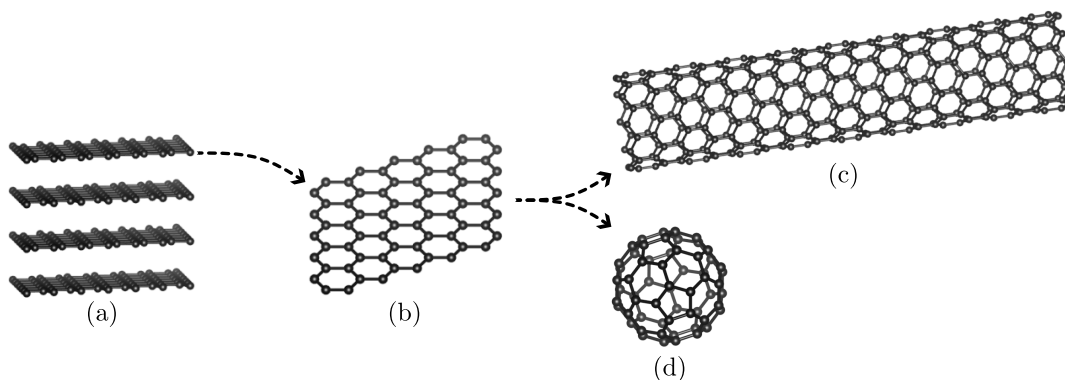


FIGURA 1.1: Representação atômica do grafite, grafeno, nanotubo e fulereno. Os derivados de dimensionalidade reduzida podem ser obtidos a partir de processos *top-down*. Um exemplo disso é a esfoliação mecânica do cristal de grafite (a), que produz a estrutura bidimensional (2D) conhecida como grafeno (b). A partir da manipulação de uma nanofolha de grafeno, é possível obter estruturas unidimensionais (1D), como os nanotubos de grafeno (c), ou estruturas adimensionais (0D), como os fulerenos (d).

Isso ocorre em função do confinamento quântico dos elétrons (isto é, quando o elétron é confinado em uma região com a mesma escala do seu comprimento de onda), e tem o potencial para alterar permanentemente as propriedades do material. Por exemplo, o grafeno enquanto estrutura 2D é considerado um semicondutor de *gap* zero¹, no entanto, o seu derivado 1D em formato de fita pode apresentar características de um semicondutor (a depender da geometria da borda), no qual o *gap* de energia pode ser controlado a partir da largura da nanofita [7]. Esse nível de controle possibilita a construção de novos dispositivos

¹Nos semicondutores de *gap* zero as bandas de valência e condução se encontram em um único ponto, onde a densidade de estados é nula.

com capacidades até então jamais observadas em qualquer outro material. Por isso, a discussão dessas nanoestruturas ocupa cada vez mais espaço em vários campos da ciência e engenharia.

Ao lidar com esses sistemas, as primeiras estruturas que nos vêm à mente são as bidimensionais, especialmente o grafeno, o primeiro material 2D sintetizado a partir de um cristal de grafite. Portanto, é pertinente dedicar uma seção a este material, apresentando suas propriedades excepcionais e destacando seu papel revolucionário na ciência moderna.

1.2 Grafeno

Por muito tempo, acreditava-se que os materiais bidimensionais, como as monocamadas, não poderiam existir isoladas. A justificativa para isso era que um material com espessura de apenas alguns átomos seria termodinamicamente instável, e que sua estrutura plana seria inevitavelmente deformada por ondulações que alterariam permanentemente a geometria inicial do sistema. Isso, aliado às limitações tecnológicas que só seriam superadas nas últimas décadas, fizeram dos materiais 2D um mero objeto de especulação científica. Esse cenário só começou a mudar a partir do ano de 2004, quando Novoselov e Geim isolaram pela primeira vez uma monocamada de grafeno por meio de uma técnica de esfoliação mecânica do grafite [8], que foi considerada uma conquista de extrema importância para a ciência dos materiais que rendeu aos seus autores reconhecimento internacional na forma do prêmio Nobel de Física em 2010. Apesar do ineditismo e da importância desse feito para a ciência, foram as propriedades físicas excepcionais do grafeno, como a alta mobilidade de portadores de carga e a resistência mecânica, que deram início a uma nova fase na busca por novos nanomateriais.

Uma característica importante do grafeno é a hibridização dos orbitais s e p em uma configuração do tipo sp^2 , constituída por três ligações σ e uma ligação π . De acordo com Soldano *et al.* [9], enquanto os orbitais esféricos s e os orbitais planares p_x e p_y formam as ligações σ , responsáveis pela geometria hexagonal do grafeno e, portanto, das suas propriedades mecânicas², os orbitais p_z , perpendiculares ao plano do grafeno, são responsáveis pelas ligações π^* (π) que formam as bandas de condução (valência) das quais emergem fenômenos como

²Como dito anteriormente, as propriedades de um nanomaterial estão relacionadas ao tamanho e à dimensão do mesmo. Entretanto, as propriedades mecânicas do grafeno dependem mais de fatores como a geometria da rede cristalina e a razão superfície-volume do que do confinamento dos elétrons. [10]

a alta mobilidade dos portadores de carga. Dessa forma, as propriedades eletrônicas do grafeno são, na maioria, oriundas de uma estrutura de banda peculiar, formada pelo confinamento dos elétrons em uma monocamada de grafeno.

Como podemos observar na Figura 1.2, a estrutura de banda do grafeno é caracterizada pelo encontro das bandas de condução e de valência em um único ponto localizado no nível de Fermi, fazendo com que o grafeno se comporte como um semicondutor de *gap* zero. Nessa região, a relação de dispersão entre o momento e a energia é linear, resultando no encontro de duas bandas com formato cônico que recebem o nome de cone de Dirac. Segundo as equações relativísticas de Dirac, qualquer portador de carga nessa região se comporta como uma partícula relativística com massa efetiva nula, movendo-se a uma velocidade próxima à da luz. Essa particularidade da estrutura de banda do grafeno possibilita uma série de propriedades eletrônicas únicas.

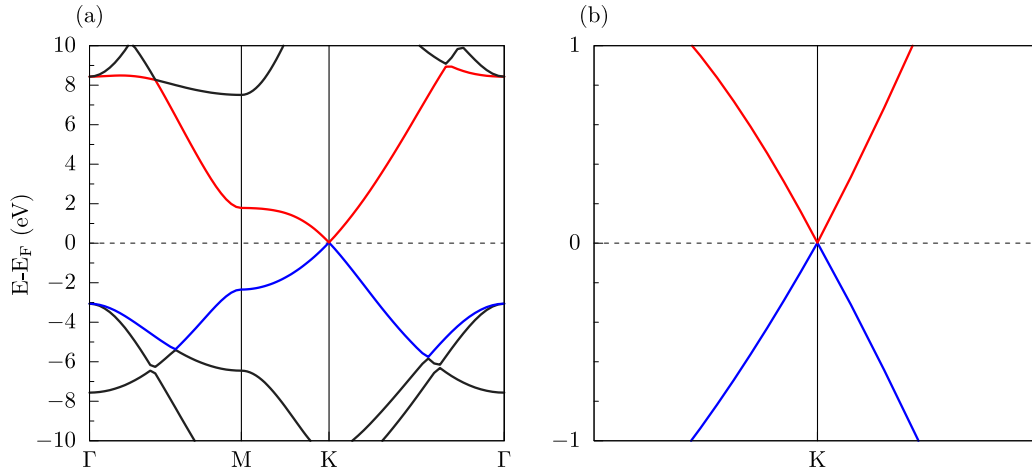


FIGURA 1.2: A estrutura de banda do grafeno (a) é marcada pelo encontro das bandas de valência (azul) e condução (vermelho) em um único ponto localizado sobre o nível de Fermi. Em um intervalo de energia pequeno ($E_F \pm 1$ eV) a dispersão da energia é praticamente linear, formando as estruturas conhecidas como cones de Dirac (b).

Em relação ao transporte eletrônico, as nanoestruturas apresentam uma vantagem natural em relação aos materiais convencionais. Isso ocorre, pois as dimensões de um nanomaterial são, geralmente, comparáveis ao caminho livre médio³. Isso significa que a probabilidade de um elétron encontrar uma fonte espalhadora em uma nanoestrutura é muito menor do que em um material convencional. Por esse motivo, o transporte eletrônico em dispositivos com

³O caminho livre médio (do inglês *mean free path*) é a distância que um elétron percorre em um material sem sofrer espalhamento. Em um material, as fontes de espalhamento são diversas, e incluem defeitos, impurezas, vibrações na rede cristalina (fônons), e outros elétrons.

escala nanométrica são, geralmente, considerados processos balísticos, e não difusivos. No grafeno, o índice de defeitos em amostras bidimensionais isoladas é muito baixo. De acordo com Mas-Ballesté e colaboradores [10], mesmo uma amostra com alguns poucos microns pode apresentar uma rede cristalina quase perfeita. Em outras palavras, o caminho livre médio no grafeno é, em geral, maior do que em outros materiais. Isso torna o grafeno um ótimo candidato para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Outras propriedades eletrônicas do grafeno estão diretamente relacionadas à sua natureza bidimensional. Entre elas, destaca-se a sua susceptibilidade à influência de campos elétricos externos. Por exemplo, um campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno pode alterar a concentração dos tipos de portadores de carga, mudando a densidade de elétrons (buracos) conforme a polaridade da tensão aplicada [11]. Essa característica é observada principalmente em sistemas com poucas camadas (geralmente uma ou duas), uma vez que em sistemas 3D como o grafite, os efeitos do campo elétrico são ocultados pelo alto número de camadas.

1.2.1 Processos de síntese

Como mencionado anteriormente, a existência de materiais bidimensionais como o grafeno foi cogitada durante muito tempo antes de sua primeira observação em 2004, com os primeiros estudos surgindo ainda na década de 1960. No entanto, durante quatro décadas, nenhum trabalho conseguiu desenvolver uma técnica capaz de isolar uma monocamada de grafeno. Esse cenário só começou a mudar no início da década de 1990, com a descoberta dos fulerenos e nanotubos de carbono [12–15], renovando as esperanças para a síntese do grafeno.

Em 2004, Novoselov e Geim conseguiram, pela primeira vez, isolar uma monocamada de grafeno utilizando um método simples de clivagem mecânica do grafite. O processo de exfoliação consistia na clivagem repetitiva do cristal de grafite usando uma fita adesiva, que era então cuidadosamente depositada em um *wafer* de óxido de silício e posteriormente removida com o uso de agentes químicos e tratamento térmico. Conforme observado nas imagens de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, ou AFM) (Figura 1.3), o grupo de pesquisadores conseguiu isolar uma monocamada de grafeno com um tamanho de aproximadamente 3 μm . O que se sucedeu após essa descoberta foi um aumento no número de pesquisas relacionadas aos mais diversos processos de síntese do grafeno, como o método de deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) que será abordado em seguida.

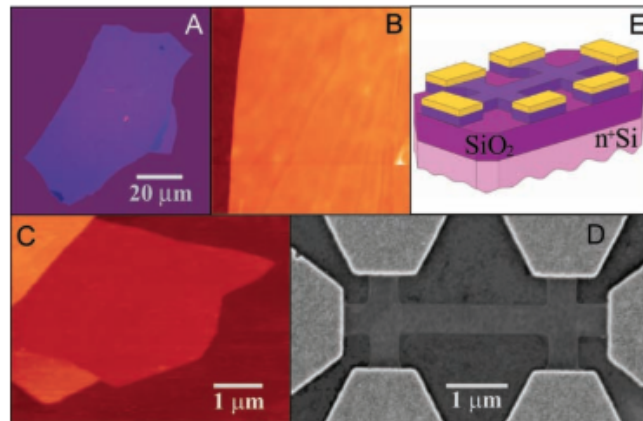


FIGURA 1.3: Filme de grafeno sintetizado por Novoselov *et al.* em 2004. As imagens mostram os flocos de grafeno (A,B) sintetizados pelo processo de esfoliação mecânica do grafite, até a separação de uma única camada de grafeno (C). As amostras obtidas foram depositadas em um substrato de SiO_2 (E,D), que serve como base para o dispositivo utilizado no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. Imagem retirada de <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>, em maio de 2024.

O processo de síntese de materiais 2D pode ser dividido em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*. No método *top-down*, a nanoestrutura é isolada do *bulk* a partir da aplicação de uma energia externa. Esse método pode ser aplicado de várias maneiras, como a esfoliação mecânica, tratamento químico, ou a partir da adaptação de técnicas como a microscopia de força atômica (AFM). No entanto, esses métodos possuem uma desvantagem: a espessura do material extraído e as amostras obtidas possuem, em geral, tamanho e espessura aleatórios.

Em contrapartida, o método *bottom-up* consiste na formação de uma estrutura 2D a partir da deposição controlada de átomos em um substrato, que pode ocorrer por meio de processos térmicos e/ou químicos. Nesse grupo, destaca-se a deposição química de vapor (CVD), uma das técnicas mais utilizadas na síntese de materiais 2D [16]. O método CVD consiste na formação de filmes finos através da deposição de precursores em forma de vapor. Processos *bottom-up*, como o CVD possuem algumas vantagens em relação aos métodos de clivagem mecânica, como um maior controle sobre parâmetros como a espessura e o tamanho dos cristais, essenciais para uma eventual escalabilidade da produção. Além disso, o método CVD produz cristais mais homogêneos e com baixo índice de defeitos, fazendo desse um dos principais métodos utilizados na demonstração de dispositivos eletrônicos com materiais 2D.

Outro exemplo relevante é a formação de nanoestruturas a partir de precursores moleculares customizados. Essa técnica é amplamente utilizada na síntese de alótropos de carbono, especialmente na formação de estruturas como as nanofolhas, nanotubos, nanofitas e fulerenos, além de permitir a combinação de diferentes geometrias em um mesmo plano, como as estruturas policristalinas baseadas em grafeno [17]. Por último, podemos citar o empilhamento de materiais 2D. Nesse método, as diferentes camadas são interligadas por meio da força de van der Waals, formando as chamadas heteroestruturas. A vantagem desse método é a possibilidade de combinar diferentes materiais 2D em uma nova estrutura com propriedades únicas.

Apesar de promissores, os resultados obtidos pelas técnicas apresentadas continuam restritos a pequenas demonstrações, sem nenhuma perspectiva para produção em larga escala de dispositivos eletrônicos de alta complexidade. Recentemente, Tang *et al.* [18] utilizou um cristal de MoS₂ sintetizado a partir do método CVD na construção de um circuito integrado como prova de conceito. O cristal de MoS₂ foi construído em formato de um *wafer* de alguns centímetros de diâmetro a partir da deposição química de vapor em um substrato de safira. O resultado foi um cristal uniforme, com uma única camada de espessura.

Essa limitação se deve, em parte, aos desafios técnicos associados à produção em larga escala de materiais 2D com a uniformidade e qualidade necessárias para aplicações industriais. Além disso, a integração desses materiais em processos de fabricação existentes, otimizados para materiais 3D tradicionais, requer avanços tecnológicos significativos e alto investimento em pesquisa e infraestrutura.

Outro obstáculo é a necessidade de desenvolvimento de técnicas de transferência que permitam a colocação precisa de materiais 2D em substratos específicos sem comprometer suas propriedades eletrônicas. A contaminação por impurezas e a introdução de defeitos durante esses processos são considerados problemas críticos, que podem comprometer o funcionamento adequado dos dispositivos 2D. Apesar desses desafios, a pesquisa na área de materiais 2D continua a avançar rapidamente. Novas metodologias e inovações tecnológicas estão sendo constantemente desenvolvidas para superar as barreiras atuais. Com o tempo, é provável que vejamos uma integração mais ampla dos materiais 2D em diversas áreas tecnológicas, abrindo caminho para a próxima geração de dispositivos eletrônicos.

1.2.2 O legado do grafeno para os materiais 2D

A síntese do grafeno provocou uma nova corrida pela descoberta de novos materiais 2D com propriedades tão únicas, ou até superiores, às propriedades

encontradas no grafeno. Dessa forma, diversos materiais bidimensionais foram propostos, como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), cada um com características distintas que podem ser aplicadas em diferentes dispositivos onde o grafeno pristino não possui utilidade. Além desses, a funcionalização de materiais como o próprio grafeno também foi amplamente explorada na busca por novas propriedades em materiais já conhecidos.

A síntese do grafeno desencadeou uma nova corrida pela descoberta de materiais 2D com propriedades únicas ou até superiores às do próprio grafeno. Como resultado, vários materiais bidimensionais foram propostos, incluindo o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), cada um com características distintas que permitem aplicações em dispositivos onde o grafeno não seria útil. Além de novos materiais, a funcionalização de materiais já conhecidos, como o próprio grafeno, também foi amplamente explorada. Nesse caso, as propriedades e aplicações do material base podem ser modificadas a partir de defeitos, dopagem ou adsorção superficial de outros átomos e materiais.

SiC-grafeno

Um exemplo de funcionalização é o grafeno formado a partir do carbeto de silício (SiC), um semicondutor do qual podemos extrair uma monocamada de grafeno a partir de tratamento térmico [19–23]. A combinação entre SiC e grafeno em uma heteroestrutura [Figura 1.4-(a)] provoca um *doping* eletrônico do tipo-n no grafeno, que abre um gap de energia em sua estrutura de banda próximo ao do germânio ($\approx 0,65$ eV). Segundo F. Iacopi e A. C. Ferrari [24], os desafios na criação de semicondutores de grafeno-SiC ainda são grandes, no entanto, esse caminho é muito mais promissor do que as rotas alternativas como as nanofitas de grafeno.

Grupo-IV, siliceno e germaneno

Com a descoberta do grafeno, os outros elementos do grupo-IV da tabela periódica (Si, Ge, Sn e Pb) também foram investigados em suas possíveis configurações bidimensionais. De acordo com Miró *et al.* [25], os demais elementos químicos do grupo-IV não são estáveis na geometria plana do grafeno em função da baixa sobreposição das ligações π nesses elementos, algo que acontece naturalmente com o C na forma de uma hibridização sp^2 . O resultado disso é um colapso da estrutura em uma configuração cristalina ondulada (*buckling*) composta por duas sub-redes hexagonais [Figura 1.4-(b)]. No entanto, dessas investigações surgiram dois materiais importantes, o siliceno e o germaneno,

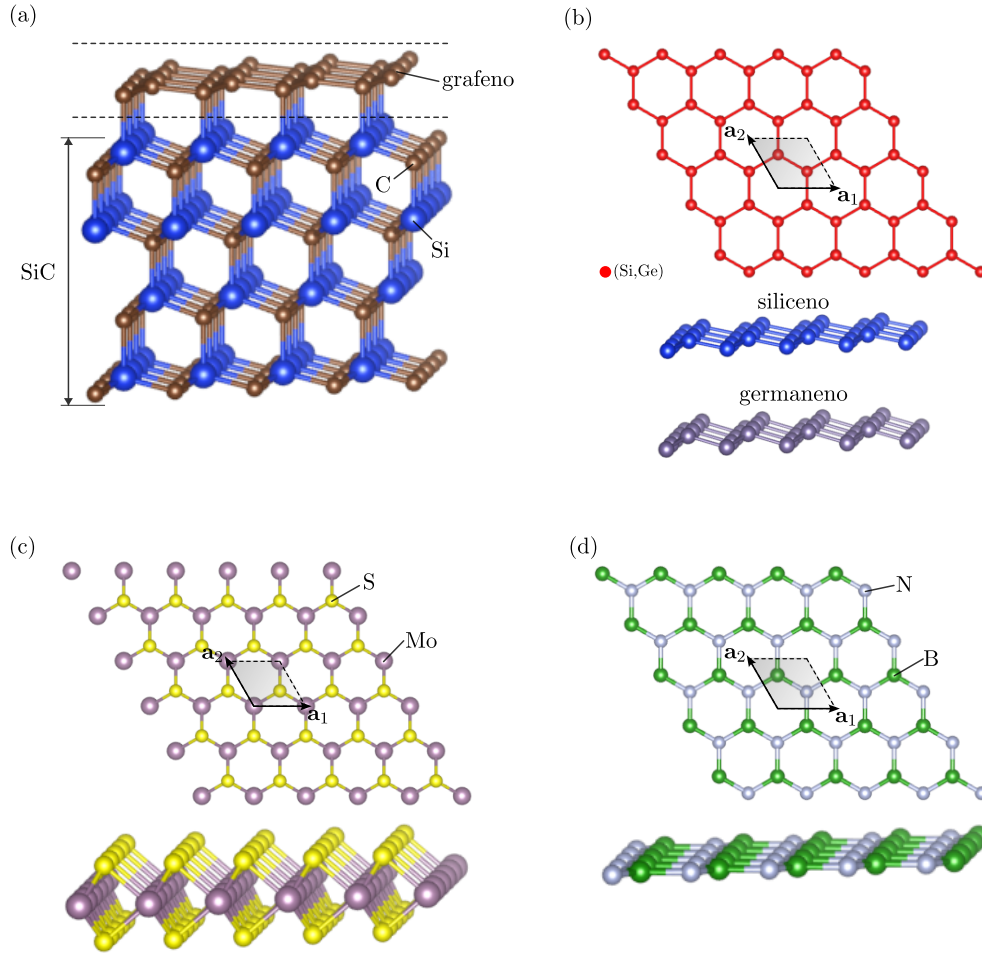


FIGURA 1.4: Representação gráfica dos principais exemplos de materiais bidimensionais: (a) *bulk* de SiC com uma camada superficial de grafeno, (b) siliceno e germaneno, (c) MoS₂-2H, (d) *h*-BN.

que são análogos ao grafeno, e possuem uma estrutura 2D estável com síntese comprovada experimentalmente [26, 27]. Esses sistemas são eletronicamente muito parecidos com o grafeno [28, 29], uma vez que as suas estruturas de bandas também indicam a presença de férmions de Dirac na forma de dispersões lineares próximas ao nível de Fermi. Assim como o grafeno, as propriedades eletrônicas desses materiais também podem ser modificadas de diversas formas, como a funcionalização com hidrogênio, que permite o uso desses materiais em aplicações como transistores [30–32].

TMDs

Outro grupo de materiais 2D extremamente importante são os dicalogenetos de metais de transição (TMDs), que, como o próprio nome indica, são compostos formados por um metal de transição e um calcogeneto em uma fórmula

geral do tipo MX_2 , onde M é um metal de transição e o X um calcogeneto ($M=Mo,W;X=S,Se,Te$). Em geral, os TMDs são semicondutores que apresentam *bandgaps* entre 1 e 2 eV [33], sendo ótimos candidatos para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos e sensores fotônicos devido a características como a excelente absorção no espectro visível e a alta concentração de pares elétron-buraco (éxciton).

Desse grupo, destacam-se os TMDs baseados em molibdênio, como o MoS_2 representado na Figura 1.4-(c). Esse composto é amplamente estudado em diversas configurações de calcogenetos (Janus ou pristino), heteroestruturas de van der Waals e em estruturas 1D [34–40], e pode ser sintetizado a partir de inúmeras técnicas [41–43]. As aplicações do MoS_2 são diversas, entre elas, podemos destacar os dispositivos optoeletrônicos, baterias, aplicações médicas, entre outras [44–46].

h -BN

O nitreto de boro hexagonal [Figura 1.4-(d)], ou simplesmente h -BN, é uma entre muitas derivações do composto BN (nitreto de boro)⁴, que chama atenção em função da sua estrutura 2D. Essa classe de materiais é composta por um número igual de átomos de boro (B) e nitrogênio (N), e sua primeira síntese data do ano de 1892.

Em geral, as nanoestruturas de BN (em todas as suas formas cristalinas) são consideradas semicondutores do tipo *wide bandgap*, que apresentam *gaps* de energia da ordem de 5 a 6 eV. Além de possuir a mesma geometria, o h -BN é isoeletrônico ao grafeno, e, portanto, apresenta uma forte ligação covalente no plano do material em função de uma hibridização do tipo sp^2 . Entretanto, as propriedades eletrônicas do h -BN são completamente diferentes do grafeno, com a sua estrutura de banda apresentando um *gap* característico de um isolante. Isso se dá em função da diferença de eletronegatividade entre o B e o N que provoca um estreitamento das bandas de condução.

Por ser um material estável e por dividir algumas características com o grafeno, o h -BN se tornou um importante material 2D, de modo que a sua síntese, assim como o seu uso em aplicações, são amplamente estudadas. Como exemplo, o h -BN pode ser sintetizado a partir de métodos como o CVD e a exfoliação mecânica [48–50], podendo ser incorporado em diversas heteroestruturas [51].

⁴De acordo com Pakdel *et al.* [47], o BN é isoestrutural ao C, e pode ser encontrado em diversas configurações cristalinas, de modo que o h -BN seria a configuração correspondente ao grafeno.

Além disso, o *h*-BN pode servir como eletrocatalisador em reações de redução do oxigênio, transistores de efeito de campo, *nanofillers*⁵, entre outros [52, 53].

1.2.3 Bifenileno

Nas últimas décadas, diversos candidatos a alótropos de grafeno foram propostos teoricamente. Os principais exemplos são materiais como o (α, β) -graphyne [54–56], Haeckelites [57, 58], graphdiyne [59, 60], phagraphene [61], penta-grafeno [62] e, mais recentemente, o THD-C [63]. Todos esses materiais têm sido extensivamente estudados por meio de métodos teóricos e computacionais [64–71]. Esses alótropos, além de compartilharem algumas similaridades com o grafeno, também apresentam características únicas e promissoras, como propriedades semicondutoras, comportamento topológico, propriedades eletrônicas anisotrópicas, estruturas de rede compostas por anéis não hexagonais, entre outras.

Esses são apenas alguns exemplos dos muitos alótropos 2D baseados em C propostos nas últimas décadas. Com a exceção de alguns casos, como o graphdiyne, naphyne e phagraphene [72–75], esses materiais continuam em fase de estudo e muitos deles não foram sintetizados experimentalmente, mas suas propriedades teóricas indicam um grande potencial para futuras aplicações tecnológicas.

Recentemente, um novo alótropo do carbono, o bifenileno (BPN), foi sintetizado com sucesso por meio de um processo *bottom-up*, que consiste na fusão lateral entre diferentes cadeias poliméricas (Figura 1.5) [76]. Especificamente, a síntese do BPN ocorre por um processo químico de fusão lateral conhecido por *HF-zipping*, que recebe esse nome dada as reações químicas entre os pares de hidrogênio e flúor responsáveis pela ligação C-C entre carbonos de diferentes cadeias. No caso do BPN, cadeias de poli(2,5-difluoro-*para*-fenileno) (PFPP) são perfiladas sobre um substrato de ouro (Au), como mostra a simulação de STM (do inglês, *Scanning Tunneling Microscopy*) apresentada na Figura 1.6-(a). Como podemos observar, o resultado do acoplamento C-C é a formação de uma rede de BPN [Figura 1.6-(b)]. De acordo com Fan *et al.* [76], o posicionamento adequado entre os pares de C-F é de extrema importância para a formação dessa estrutura. No caso de uma distribuição de cadeias poli(*para*-fenileno) [Figura 1.6-(c)], o acoplamento C-C resultará na formação de grafeno. Essa característica peculiar do processo de síntese possibilita a formação de uma estrutura mista entre o grafeno e o BPN [Figura 1.6-(d)], de onde possivelmente devem emergir defeitos de fronteira, os chamados *boundary defects*.

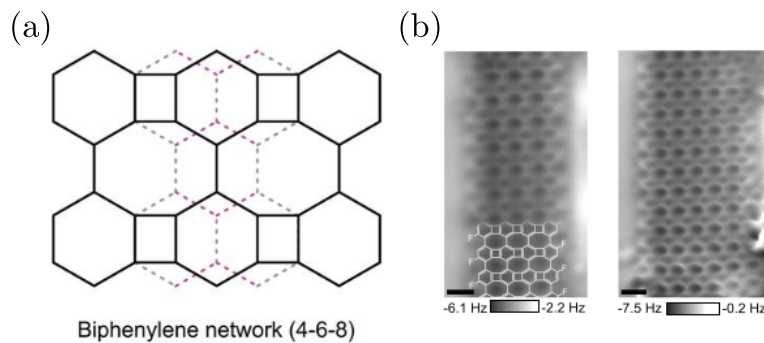


FIGURA 1.5: Estrutura do BPN comparada a estrutura do grafeno (a) e imagens obtidas via AFM de uma nanofita de BPN (b). Imagens retiradas de <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abg4509>, em maio de 2024.

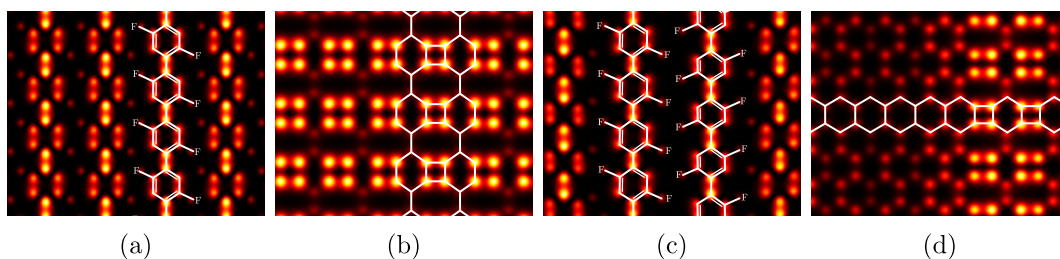


FIGURA 1.6: O resultado da síntese por HF-*zipping* está diretamente relacionado ao alinhamento entre diferentes polímeros. A partir de simulações de STM, podemos observar que: a fusão lateral entre duas ou mais cadeias de PFPP (a) resultará na formação do bifenileno (b). No caso de uma distribuição alternada entre cadeias de PFPP e seus isômeros ópticos (c), o produto da reação química será o grafeno. Além disso, a alternância entre os tipos de cadeias possibilita a formação de uma estrutura mista, composta por BPN e grafeno (d).

Em comparação com o grafeno, o BPN apresenta vantagens em várias aplicações específicas. Além de ser um excelente catalisador [77, 78], o BPN demonstra uma capacidade superior de adsorver átomos de hidrogênio (H). Essa característica também se aplica a outros átomos, como lítio (Li), sódio (Na) e enxofre (S), tornando o BPN um material promissor para a incorporação em baterias [79–81]. Em um estudo teórico, Wang *et al.* [82] descobriram que o *bandgap* das nanofitas de BPN é maior do que o *gap* observado nas nanofitas de grafeno com terminações do tipo *armchair* (AGNRs, *Armchair Graphene Nanoribbons*) de largura similar. Além disso, as nanofitas de BPN apresentam um forte pico de absorção de éxcitons na região do espectro visível, sugerindo um potencial uso em dispositivos optoeletrônicos.

Recentemente, Tong *et al.* [83] investigaram a condutividade térmica eletrônica de alótropos 2D de carbono, como o T-grafeno, *net*-grafeno e o bifenileno

(BPN), por meio da equação de transporte de Boltzmann e cálculos DFT. Os resultados encontrados mostram que esses materiais possuem uma contribuição eletrônica para a condução térmica significativamente superior à do grafeno, apresentando uma alta condutividade térmica eletrônica, que pode ser atribuída às suas redes cristalinas únicas, que apresentam diferentes configurações de anéis de C. Esses resultados sugerem que esses novos alótropos são promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos e fotônicos de alto desempenho que necessitem de dissipação de calor.

Em outro trabalho teórico, Liao e colaboradores [84] estudaram a funcionalização por átomos de H da monocamada de BPN. Os resultados obtidos indicam que a nova fase do BPN-hidrogenado é mecanicamente e dinamicamente estável, além de apresentar um *bandgap* característico de um isolante (≈ 4.6 eV). Além disso, apesar de ser menos estável que o graphane (grafeno hidrogenado em uma configuração *chair*), a diferença na energia de formação entre o BPN-H e o graphane indica que o BPN-H também pode ser experimentalmente sintetizado.

Por fim, o BPN ainda se mostra favorável à dopagem por átomos de metais. Ren *et al.* [85] realizaram um estudo teórico sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas do BPN dopado com metais de transição, como ferro (Fe), cloro (Cl), cromo (Cr) e manganês (Mn). A introdução desses metais na rede cristalina do BPN resultou na indução de propriedades magnéticas e na melhoria da reação de evolução de hidrogênio (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*). Em outro estudo, Hosseini e colaboradores [86] investigaram os efeitos da dopagem com alumínio (Al) na adsorção de moléculas de NO.⁶ As conclusões desse estudo mostraram que apesar de o BPN-pristino não ser um bom sensor de NO, a dopagem com Al aprimorou as capacidades sensoriais do BPN em relação à detecção da molécula de NO.

1.3 Métodos teóricos

O campo experimental voltado ao estudo e desenvolvimento de nanomateriais foi um dos maiores beneficiários do avanço tecnológico do século XX e XXI. Esse progresso foi marcado pela criação e aprimoramento de técnicas experimentais altamente sofisticadas, que transformaram a ciência dos materiais e permitiram a compreensão detalhada das propriedades físicas, químicas e estruturais dos materiais. Exemplos notáveis incluem a Microscopia Eletrônica

⁶Devido ao ponto de Dirac estar localizado logo acima do nível de Fermi, a carga elétrica do BPN pristino é composta essencialmente por portadores de carga do tipo-n, o que facilita a interação entre moléculas suspensas e a superfície do BPN, tornando-o um candidato promissor para aplicações em sensoriamento de moléculas gasosas. [87]

de Transmissão e Varredura, a Microscopia de Força Atômica e de Tunelamento por Varredura, Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo, Difração de Raios X e Espectroscopia de Absorção de Raios X. Essas técnicas são essenciais para a caracterização das propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas e eletrônicas dos nanomateriais. No entanto, sua aplicação demanda investimentos substanciais em infraestrutura e treinamento especializado.

No final da década de 1990, em paralelo ao campo experimental, um novo campo teórico voltado às simulações computacionais começou a tomar forma. Esse campo tem como principal vantagem trabalhar em conjunto com os procedimentos experimentais, proporcionando uma compreensão mais aprofundada e detalhada das propriedades dos materiais. De modo geral, essas simulações computacionais são baseadas nos fundamentos da mecânica quântica, e podem descrever as principais propriedades de um material sem nenhum tipo de dado empírico. Além de complementarem os estudos experimentais, as simulações computacionais são poderosas ferramentas para a compreensão dos fenômenos que ocorrem em escala atômica, inerentes à mecânica quântica. Assim, as técnicas de simulação e modelagem de materiais em escala atômica tornaram-se ferramentas indispensáveis para a ciência moderna.

Nos últimos anos, fatores como a ampla disseminação de computadores e o aumento da capacidade de processamento de dados resultaram em um crescimento significativo no número de artigos relacionados às simulações computacionais de materiais. Como podemos observar na Figura 1.7, entre 1996 e janeiro de 2023, o número de artigos com menções ao termo DFT (do inglês, Density Functional Theory), um método amplamente utilizado nesse tipo de estudo, vem crescendo nos últimos anos, especialmente a partir de 2017. Somente no mês de janeiro de 2023, foram publicados 253 artigos que fazem menção ao termo DFT, o que pode ser explicado pelo aumento no número de pesquisas relacionadas aos métodos de treinamento e aprendizado de máquinas que utilizam bancos de dados construídos a partir de cálculos DFT. Essa nova vertente da ciência computacional busca fazer inferências a partir de correlações entre as propriedades de diversos materiais e tem dominado o cenário de simulações de materiais nos últimos dois anos.

Dentre todas as opções de métodos de primeiros princípios, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é considerada uma excelente alternativa devido ao seu equilíbrio entre custo computacional e precisão. A teoria DFT pode ser aplicada em vários sistemas, desde moléculas simples até sólidos complexos, e tem sido extensivamente empregada nas mais variadas áreas de pesquisa, como na química, física e engenharia. Além disso, nas últimas décadas, o método

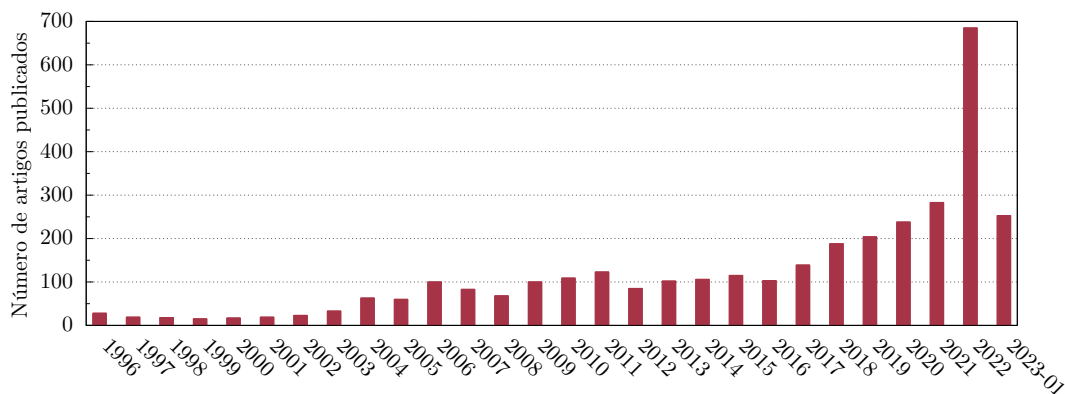


FIGURA 1.7: Artigos publicados entre 1996 e janeiro de 2023 que mencionam o termo DFT (*Density Function Theory*). Os dados apresentados foram retirados do banco de dados do portal World Wide Science.

DFT tem sido exaustivamente aprimorado, e seus resultados são validados por inúmeras publicações.

1.4 Objetivos

Em alguns casos, os materiais em suas condições naturais (pristino) não apresentam as propriedades desejadas para uma determinada aplicação. Por isso, há uma vasta gama de métodos que podem ser empregados na modificação e até na criação de estruturas únicas, como a indução de defeitos e as modificações estruturais por meio de compressão e tensionamento (*strain*) no plano do material. Esses métodos são cruciais para ajustar as propriedades eletrônicas, mecânicas e de transporte de materiais bidimensionais, permitindo sua utilização em diversas aplicações tecnológicas.

Modificações estruturais no grafeno, como a aplicação de *strain*, podem alterar significativamente as propriedades eletrônicas do material, como a estrutura de banda, a densidade de estados e a mobilidade dos portadores de carga. A introdução de defeitos pontuais, como monovacâncias (remoção de um átomo) e divacâncias (remoção de dois átomos), pode resultar em fenômenos como a introdução de novos níveis de energia na estrutura de banda e o surgimento de magnetismo, ambos com capacidade de alterar as propriedades como o transporte eletrônico do material. Essas modificações abrem um leque de possibilidades para o desenvolvimento de novos dispositivos com propriedades aprimoradas, como transistores mais eficientes, sensores químicos de alta sensibilidade e dispositivos optoeletrônicos.

Dessa forma, este trabalho tem por objetivo investigar detalhadamente os efeitos do *strain* e das vacâncias nas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte do bifenileno (BPN). Especificamente, pretendemos atingir os seguintes objetivos:

Estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte da monocamada de bifenileno nas seguintes condições:

1. BPN-pristino;
2. Sob o efeito de *strain* anisotrópico e isotrópico;
3. Nanofolhas de BPN com defeitos pontuais.

Para isso, utilizaremos métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em conjunto com as Equações de Green Fora do Equilíbrio (NEGF) para calcular as propriedades eletrônicas, estruturais e de transporte eletrônico.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 O Problema de muitos corpos

Equação de Schrödinger

Segundo a teoria quântica formulada por Schrödinger, a unidade básica de medida em um sistema quântico é dada pela sua função de onda, normalmente descrita pela letra grega Ψ (*psi*). Apesar de não possuir um significado físico, uma vez que Ψ é uma função de valor complexo do espaço e tempo $[\Psi(\mathbf{r}, t)]$, é a partir dela que obtemos todas as informações referentes ao estado de um sistema quântico, como a posição, momento, energia e outras propriedades (também conhecidas como observáveis físicos), que podem ser obtidas mediante ação de um operador.

Em essência, a função de onda é uma ferramenta matemática que descreve um determinado sistema a partir de probabilidades, com o seu complexo conjugado ($|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$) sendo a probabilidade de encontrarmos uma partícula em um ponto do espaço ($\mathbf{r}$), em um determinado tempo (t).

Na mecânica quântica, a função de onda é calculada a partir da solução da chamada equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V\Psi(x, t), \quad (2.1)$$

em que V representa a função de energia potencial. Neste caso, a solução para o problema pode ser obtida a partir da separação das variáveis do espaço e tempo, resultando no seguinte:

$$i\hbar \frac{1}{\Psi_t} \frac{d\Psi_t}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Psi_x} \frac{d^2\Psi_x}{dx^2} + V = E. \quad (2.2)$$

Na maior parte dos casos, os problemas estudados na mecânica quântica ficam restritos à solução do segundo termo da última equação, comumente chamado de equação de Schrödinger independente do tempo. Isso ocorre, pois

qualquer função de onda $\Psi(x, t)$ pode ser construída a partir da combinação linear de n soluções estacionárias $[\Psi(x, t = 0)]$. Essas soluções representam os n estados de um sistema, cada um com uma energia total bem definida. Assim, seguindo a definição clássica de energia total, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (2.3)$$

em que $\hat{\mathcal{H}}$ representa o operador hamiltoniano, definido como a soma das energias potencial e cinética,

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (2.4)$$

Em um caso simples, como uma partícula confinada em um poço de potencial infinito, a equação 2.3 seria composta por um $\hat{\mathcal{H}}$ de dois termos: o momento da partícula ($\mathbf{p}^2/2m$), e o potencial $V(x)$ de confinamento. No entanto, para sistemas mais complexos, como uma molécula constituída por vários átomos, precisamos considerar os efeitos interagentes entre os diversos elétrons e núcleos do sistema. Deste modo, para um dado material com N elétrons e M núcleos, o operador $\hat{\mathcal{H}}$ em unidades atômicas pode ser representado da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, os dois primeiros termos representam a energia cinética e potencial dos N elétrons interagentes. A discretização destes é dada pelos índices i e j . O último termo da equação descreve a interação eletromagnética entre elétron i e núcleo k , com Z_k sendo o número atômico. A equação 2.5 é, na verdade, uma primeira aproximação para um problema muito mais complexo, conhecida por separação de Born-Oppenheimer [88]. Nesse caso, o hamiltoniano descreve apenas o comportamento eletrônico do sistema. Para tal, precisamos fazer a seguinte consideração: a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena a ponto de o deslocamento dos núcleos ser infinitamente menor do que o deslocamento dos elétrons. Dessa forma, a contribuição do termo de energia cinética dos núcleos será infinitamente menor do que os demais termos¹, podendo ser desprezado. Por fim, a equação 2.5 ainda omite o

¹A energia cinética dos núcleos é dada por $\left(-\frac{1}{2} \sum_k^M \frac{\nabla_k^2}{m_k}\right)$, em que m_k representa a massa do núcleo de índice k . De maneira simplificada, a aproximação para núcleos imóveis assume $m_k \rightarrow \infty$.

termo de repulsão eletrostática entre os núcleos. Esse termo passa a ser tratado como uma constante, adicionada à energia total do sistema.

A combinação da equação 2.5 com uma função de onda apropriada, como $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$, nos permite escrever a equação de Schrödinger para muitos corpos, de onde podemos extrair informações relevantes sobre qualquer material em equilíbrio, como a energia no estado fundamental, entre outras. No entanto, essa equação não possui uma solução simples, o que acaba limitando o seu emprego a sistemas menos complexos, como o átomo de hidrogênio ou hélio. Para sistemas mais complexos, como moléculas, as propriedades físicas no nível atômico só podem ser obtidas a partir da simplificação do processo de determinação da função de onda. Nesse contexto, teorias como a **teoria do funcional da densidade** (DFT) podem ser utilizadas para simplificar o problema de muitos corpos.

2.2 Teoria do funcional da densidade

Como vimos na última seção, a solução para o problema de muitos corpos requer métodos que simplifiquem a obtenção da função de onda. Uma forma de resolver este problema é por meio do método de Hartree-Fock (HF) [89], em que a função de onda no estado fundamental é obtida a partir da solução de um simples determinante de Slater [90]. No entanto, em sua forma mais simples, o método HF ainda é um problema de $3N$ variáveis, de modo que a determinação de Ψ para sistemas com muitos átomos se torna uma tarefa quase impossível. Para a nossa sorte, podemos simplificar ainda mais o problema a partir da implementação de um novo funcional.

De modo geral, a equação de Schrödinger (Eq. 2.3) nos diz que a energia E de um sistema qualquer varia conforme a sua função de onda $\Psi(\mathbf{r})$, ou ainda, que E é um funcional de $\Psi(\mathbf{r})$. Se trocarmos o funcional em questão por algo mais simples, como a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, podemos eliminar a dependência do problema com o número de elétrons no sistema, reduzindo consideravelmente as variáveis do problema. Essa abordagem tem início a partir de dois trabalhos, ambos publicados na década de 60. O primeiro artigo, escrito por Hohenberg e Kohn [91] em 1964, define os teoremas que serviriam como base para o método. No entanto, o trabalho não apresenta uma solução analítica para o problema, uma vez que não se define de maneira explícita uma solução para o problema no estado fundamental. No ano seguinte, o segundo artigo, publicado por Kohn e Sham [92], desenvolve um método autoconsistente capaz de oferecer uma solução exata na forma de um funcional da densidade, que, quando aplicado

aos teoremas de Hohenberg e Kohn, oferece um resultado próximo à solução da equação de Schrodinger para o problema de muitos corpos em sólidos cristalinos. Estes trabalhos culminaram na teoria conhecida por DFT (*Density Functional Theory*), que pode ser traduzida como a teoria do funcional da densidade. A partir dela, podemos calcular de modo eficiente e com uma boa precisão as propriedades eletrônicas de átomos, sólidos e moléculas.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) são os seguintes:

Teorema 2.2.1 *A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ determina univocamente o potencial externo $v(\mathbf{r})$.*

Teorema 2.2.2 *A energia $E[\rho]$ é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, e seu valor mínimo corresponde a densidade no estado fundamental.*

Os dois teoremas de HK demonstram que a função de onda Ψ do estado fundamental pode ser obtida a partir de uma densidade eletrônica ρ do mesmo estado. Em outras palavras, a função de onda é um funcional da densidade, logo, as duas compartilham os mesmos observáveis. Isto posto, podemos escrever o funcional $E[\rho]$ a partir dos operadores de energia cinética ($\hat{T}_e$), repulsão elétron-elétron ($\hat{V}_{ee}$) e interação núcleo-elétrons ($\hat{V}_{ext}$) como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, vale salientar que os dois termos são funcionais da densidade ρ do estado fundamental. No entanto, o termo $F[\rho]$ é um funcional universal, ou seja, este não varia conforme a disposição do sistema.

2.2.2 O formalismo de Kohn-Sham

Uma vez declarada a existência de um funcional da densidade, é necessária uma estratégia para calcular $E[\rho]$. O método proposto por Kohn-Sham estabelece um ponto de partida na determinação da energia do estado fundamental, de modo que o funcional universal seja descrito em termos de um sistema auxiliar de elétrons não-interagentes. Logo, da equação 2.6, temos que

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - \underbrace{\sum_i^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Termos de energia cinética e energia de Hartree}} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.7)$$

Os termos destacados na equação 2.7 fazem parte do formalismo coulombiano clássico de um sistema não-interagente. O termo adicional E_{xc} , conhecido por energia de troca e correlação, carrega todas as informações desconhecidas pelos demais termos, que são: as correções da energia cinética e de auto-interação do sistema auxiliar de elétrons interagentes, além das energias de troca e correlação. O subíndice i faz referência às N funções de onda de Kohn-Sham, que definem a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

A ortonormalidade de $\phi_i(\mathbf{r})$, definida pelo delta de Kronecker como $\delta_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$, garante a normalização da densidade $\rho(\mathbf{r})$ para os N elétrons. Deste modo, é possível obter o seguinte vínculo:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.9)$$

que assegura um valor constante para a carga eletrônica total.

Desse modo, podemos calcular as funções de onda de Kohn-Sham no estado fundamental a partir do princípio variacional:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i} - \varepsilon_i \phi_i = 0, \quad (2.10)$$

em que ε_i é o multiplicador de Lagrange que garante a ortonormalidade das funções de onda de Kohn-Sham.

Combinando as equações 2.7 e 2.10, obtemos as equações de Kohn-Sham (KS):

$$\left[v(\mathbf{r}) - \frac{\nabla^2}{2} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}); \quad (2.11)$$

aqui, os termos $v_H(\mathbf{r})$ e $v_{xc}(\mathbf{r})$ são o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, respectivamente. Estes termos são definidos como:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{e} \quad (2.12)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.13)$$

De modo semelhante ao método de Hartree-Fock, as equações de KS são resolvidas a partir de um processo autoconsistente, como descrito pelo esquema da Figura 2.1. De início, a densidade eletrônica inicial é estimada a partir do potencial externo gerado pelos núcleos. Em seguida, os potenciais v_H e v_{xc} são calculados conforme a última densidade eletrônica, formando assim um potencial efetivo de Kohn-Sham (v_{KS}). Por fim, uma nova densidade é calculada a partir das soluções de KS. Este processo autoconsistente só é encerrado no momento em que as duas densidades, inicial e final, forem iguais ou suficientemente próximas.

Em suma, o formalismo de KS determina de maneira aproximada a energia do estado fundamental a partir da combinação entre as soluções já conhecidas para um sistema de elétrons não-interagentes e um funcional de energia E_{xc} de um sistema interagente e de mesma densidade eletrônica. Neste método, o problema se resume a determinação do funcional $E_{xc}[\rho]$, que pode ser obtido por meio de diversas aproximações que serão discutidas na próxima seção.

2.2.3 Funcionais de troca e correlação

Na teoria DFT, o estudo do funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é amplo e diversificado, com novas aproximações surgindo anualmente [93–98]. Em referência ao livro de Gênesis (Gn 28:10-12), Perdew e Schmidt [99] classificaram os diferentes níveis de acurácia destas aproximações por meio de uma analogia com a escada de Jacó. Segundo Demichelis *et al.* [100], a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA) se encontra na base dessa escada. O próximo degrau seria ocupado pela aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA). Nos níveis superiores da escada se encontram os funcionais híbridos, que incorporam elementos não-localizados nos termos de troca e correlação, como o termo de troca de HF, que pode ser obtido a partir de dados experimentais. Nesta seção serão apresentadas as principais aproximações para o funcional $E_{xc}[\rho]$.

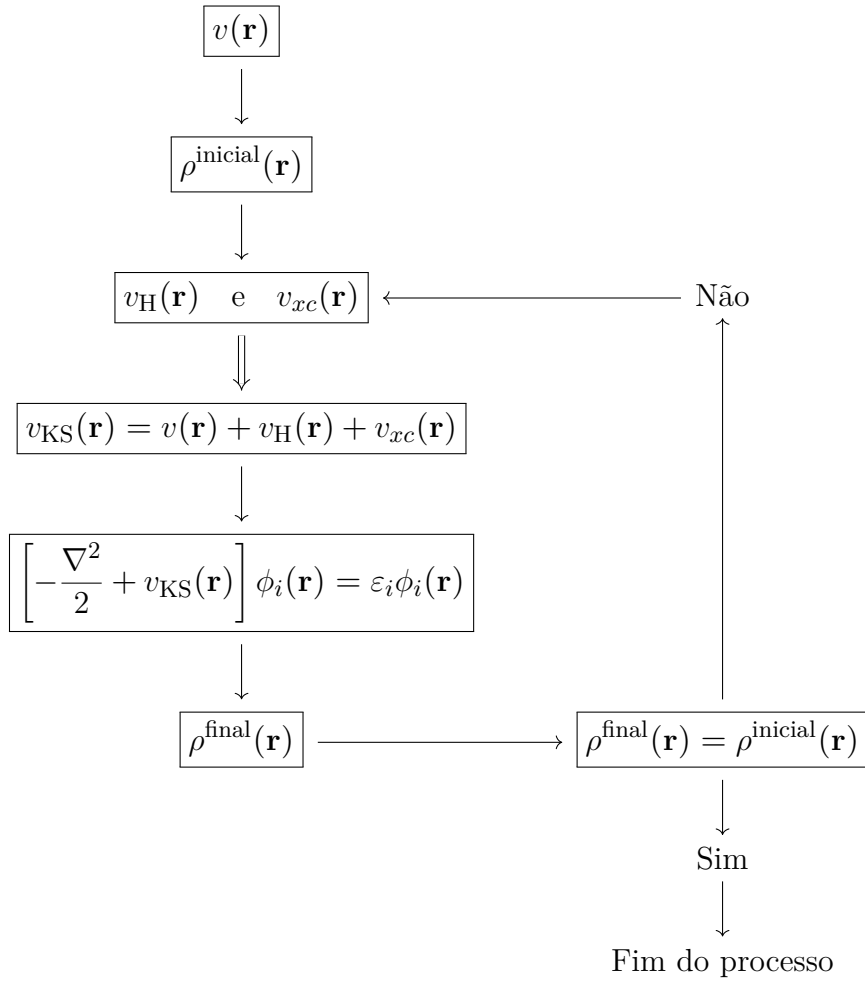


FIGURA 2.1: Diagrama de fluxo para o cálculo autoconsistente de Kohn-Sham.

LDA

A aproximação LDA, proposta por KS [92], é o método mais simples de se obter um funcional de troca e correlação. Nessa aproximação, um sistema eletrônico real, e, portanto, não-homogêneo, é tratado como um gás de elétrons localmente homogêneo de mesma densidade, cujas soluções são amplamente conhecidas. Assim, podemos escrever E_{xc} da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{LDA} \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{LDA} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

em que ϵ_x^{LDA} e ϵ_c^{LDA} são as energias de troca e correlação, respectivamente.

O termo ϵ_x^{LDA} é facilmente obtido a partir das equações de HF para um gás de elétrons livres, no entanto, a energia de correlação ϵ_c^{LDA} não é conhecida, e seu valor exato não pode ser calculado, nem mesmo para o caso do gás de elétrons livres [101]. Nesse caso, a energia de correlação pode ser obtida

analiticamente com um alto nível de precisão por meio de simulações computacionais [102–104].

Apesar de sua simplicidade, a LDA apresenta ótimos resultados, especialmente para sistemas bem comportados, *i.e.*, sistemas em que a densidade eletrônica apresenta pouca variação, como metais em *bulk*. Em geral, os parâmetros que definem a geometria do sistema, como os ângulos e as distâncias entre ligações, obtidos via LDA apresentam valores muito próximos aos resultados encontrados experimentalmente.

GGA

Na aproximação conhecida por GGA o funcional $E_{xc}[\rho]$ é descrito não apenas em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$, mas também como um funcional da variação de $\rho(\mathbf{r})$ no espaço. Essa aproximação é feita a partir da introdução de um gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$, de modo que o funcional de troca e correlação seja dado pela seguinte expressão:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (2.15)$$

O termo f representa um fator de melhoramento que modifica a expressão LDA (Eq. 2.14) conforme a variação de $\rho(\mathbf{r})$ no espaço, de modo que a expressão para o gás uniforme de elétrons é recuperada para $f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = 1$ [105].

Assim como na aproximação LDA, diversas soluções para a equação 2.15 foram desenvolvidas ao longo dos anos [106–110]. No entanto, a aproximação de gradiente generalizado mais utilizada nos cálculos DFT é a aproximação PBE, proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996 [111].

Em geral, algumas das desvantagens apresentadas na LDA são corrigidas pela GGA. Como exemplo, a aproximação GGA consegue descrever com maior precisão as energias de ligação e energias atômicas [105]. No entanto, as duas aproximações apresentam alguns erros sistemáticos, dentre os quais podemos destacar:

1. **Previsões incorretas para o *gap* de energia em semicondutores e isolantes:** A explicação para este erro é dada pela forma com que a DFT trata o termo de troca (ϵ_x). Em resumo, os funcionais LDA e GGA não podem descrever soluções exatas para o termo de troca, levando ao famigerado erro de auto-interação dos elétrons. Na prática, essas aproximações fazem com que os autovalores (ϵ_i) e autofunções (ϕ_i) de KS não possuam o mesmo significado físico de um sistema interagente, de modo que os *gaps* das estruturas de bandas construídas a partir dos autovalores

de KS não correspondem aos valores medidos experimentalmente [112]. Em alguns casos especiais, como em sistemas de baixa dimensionalidade, os efeitos provocados pelo erro de auto-interação são intensificados de tal maneira que as bandas de materiais semicondutores podem ser erroneamente descritas como bandas metálicas.

2. **Sistemas de elétrons fortemente correlacionados não são descritos de maneira apropriada pelos funcionais LDA e GGA:** De modo geral, as aproximações para o termo E_{xc} são realizadas no âmbito em que a correlação eletrônica possui pouca ou quase nenhuma influência. No entanto, para sistemas fortemente correlacionados, como em átomos com orbitais d e f semi-preenchidos (Mo, Fe, entre outros), o termo de correlação é fundamental para a descrição de efeitos como a repulsão coulombiana entre elétrons de camadas superiores. Neste sentido, correções como a de Hubbard [113, 114] podem ser utilizadas.
3. **Falham em descrever a correlação de longa distância entre elétrons relacionada à interação de dispersão de van der Waals (vdW):** A interação de vdW é um fenômeno estritamente não-localizado que ocorre em função da correlação eletrônica de longa distância entre dois fragmentos de um sistema. Ela possui um papel fundamental na descrição de sistemas como dímeros, moléculas adsorvidas por superfícies, proteínas, heteroestruturas como os TMDs [115] e até mesmo estruturas como o DNA. Em geral, as interações vdW são utilizadas em conjunto com aproximações semi-locais, como as correções propostas por Dion *et al.* [116] e Grimme [117].

Funcionais Híbridos

Algumas das desvantagens citadas anteriormente podem ser minimizadas com a implementação de funcionais híbridos. Como o próprio nome diz, estes funcionais utilizam uma combinação entre os termos de troca do DFT e os termos de troca de HF na determinação do funcional E_{xc} :

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}, \quad (2.16)$$

em que α representa o coeficiente de mistura entre HF e DFT. Este parâmetro pode ser ajustado em um processo semi-empírico, tendo como base dados experimentais de sistemas moleculares bem definidos [101], como ocorre no caso dos funcionais B3LYP [118] e PBE0 [119].

A combinação do método empírico na definição do termo interagente com o termo não-interagente faz com que este tipo de funcional híbrido mantenha um equilíbrio entre dois comportamentos conhecidos: a superestimação da força das ligações covalentes (característica dos funcionais semi-localizados); e a tendência da teoria HF de subestimar as interações entre elétrons. Na prática, o resultado dessa combinação resulta em um cancelamento destas distorções, o que proporciona melhores resultados no estudo de sólidos (uma das principais propriedades físicas que se beneficiam do uso de funcionais híbridos são os *bandgaps* de semicondutores e isolantes).

A principal desvantagem destes funcionais está relacionada ao custo computacional necessário para a determinação do termo de troca HF. Pensando nisso, um novo tipo de funcional híbrido foi proposto por Heyd, Scuseria e Ernzerhof [120–124]. Este funcional, conhecido por HSE, separa o decaimento coulombiano do termo de troca em componentes de curto e longo alcance, evitando o problema de longo-alcance do termo de troca E_x^{HF} :

$$r^{-1} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}. \quad (2.17)$$

O termo $\text{erf}(\omega r)$ é uma função erro, normalmente definida por uma função gaussiana, que varia conforme o parâmetro de ajuste ω . Nesse caso, o funcional de troca e correlação será escrito como:

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{HF,CA} + \frac{3}{4}E_x^{PBE,CA} + E_x^{PBE,LA} + E_c^{PBE}, \quad (2.18)$$

em que *CA* e *LA* definem os termos de curto e longo alcance, respectivamente.

2.3 Metodologia

2.3.1 Periodicidade e observáveis

Por definição, um sólido cristalino é formado por uma unidade básica, na qual as posições atômicas são amplamente conhecidas e podem ser utilizadas na reconstrução dos demais átomos deste sólido [125]. A combinação dessas unidades básicas, que também são conhecidas por célula unitária, formam a chamada rede de Bravais. Assim sendo, a rede deve possuir simetria de translação, isto é, um conjunto de pontos qualquer devem ser definidos de modo a reproduzir outro ponto geometricamente equivalente. Neste caso, um vetor $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, em que n_i é um número inteiro e $\mathbf{a}_i$ é o vetor de rede primitivo, que satisfaz qualquer relação de translação. Naturalmente, as

definições de periodicidade do sólido cristalino definem o potencial gerado pelos átomos deste, de modo que a energia potencial possa ser escrita como

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Como observado por Leite e Castro [125], da invariância do grupo espacial, podemos assumir que o estado de movimento dos elétrons e núcleos que definem as propriedades macroscópicas do sólido também respeitem estas operações. Em outras palavras, o potencial gerado por um sólido cristalino também respeita as condições de periodicidade impostas pelo vetor de translação. Das consequências provocadas pelo potencial periódico, podemos destacar as seguintes: (i) a função de onda (autoestado de energia) de um cristal são funções cujo módulo tem a mesma periodicidade do potencial $V(\mathbf{r})$; (ii) os níveis de energia formados a partir da densidade eletrônica são distribuídos de maneira quase contínua, sendo separados por regiões de energias proibidas. A última consequência (ii) pode ser observada em uma estrutura de bandas formada a partir dos autovalores de KS, em que os estados são discretizados em diferentes níveis de energia. Já a primeira (i), diz respeito ao teorema de Bloch:

Teorema 2.3.1 *A função de onda de um elétron em uma rede cristalina pode ser escrita como o produto entre uma função periódica da célula unitária e uma onda plana.*

Logo, usando a mesma notação apresentada durante a introdução do formalismo de KS, temos a chamada função de onda de Bloch:

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

em que $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ é uma função com a mesma periodicidade da rede de Bravais e $\mathbf{k}$ um vetor de onda.

Multiplicando a equação de KS (Eq. 2.11) por $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, obtemos a equação de KS para um sólido cristalino [126]:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{j,\mathbf{k}} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Nesse caso, os autovalores $(\varepsilon_{j,\mathbf{k}})$ e autofunções $[u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})]$ são autoestados de um Hamiltoniano caracterizado pelo vetor de onda $\mathbf{k}$.

Dada a condição de periodicidade deste problema, podemos inferir que as soluções de $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se repetem para qualquer célula unitária do sistema. Do ponto de vista computacional, as soluções numéricas nessas condições são muito

mais fáceis de serem obtidas [112]. Por convenção, podemos ainda restringir essas soluções à primeira zona de Brillouin (PZB). Nesse caso, uma rede recíproca primitiva é construída a partir de um conjunto de vetores $\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_2 + m_2 \mathbf{b}_1 + m_3 \mathbf{b}_3$ conforme a relação $\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times N$, sendo N um número inteiro. Nessa construção, a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{PZB}}} f_{j,\mathbf{k}} |u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.22)$$

em que o volume Ω_{PZB} é obtido impondo as condições de contorno cíclico proposta por Born-von Karman para um sólido cristalino finito. O termo $f_{j,\mathbf{k}}$ faz referência aos valores de ocupação, sendo $f_{j,\mathbf{k}} = 1$ para os estados ocupados e $f_{j,\mathbf{k}} = 0$ para os desocupados. A integral da equação 2.22 é feita em um limite contínuo de infinitos pontos- $\mathbf{k}$ distribuídos na PZB. Entretanto, essa conta só é realizável a partir de uma distribuição discreta, cuja densidade pode variar segundo as características do sistema. Em geral, a distribuição mais utilizada é a de Monkhorst-Pack (MP) [127].

Dessa forma, podemos descrever alguns observáveis gerados pela equação de KS. No caso de um sólido cristalino, se a densidade ρ estiver restrita ao número de elétrons da unidade básica, a energia total por célula unitária (E_T) e a densidade de estados (ρ_E) podem ser escritas como [126]:

$$E_T = \sum_j \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{PZB}}} f_{j,\mathbf{k}} \varepsilon_{j,\mathbf{k}} - \left[E_H + \int d\mathbf{r} v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - E_{xc} \right] \quad (2.23)$$

e

$$\rho_E(E_T) = \sum_j \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{PZB}}} f_{j,\mathbf{k}} \delta(E_T - \varepsilon_{j,\mathbf{k}}). \quad (2.24)$$

Outro observável que pode ser calculado é a dispersão de energia do sistema em função dos vetores de onda $\mathbf{k}$, como mostra a Figura 2.2. A dispersão de energia, também conhecida por estrutura de banda, é dada pela relação de dispersão entre os autovalores $\varepsilon_{j,\mathbf{k}}$ e os pontos- $\mathbf{k}$. Em isolantes e semicondutores a estrutura de banda é caracterizada pela formação de uma zona de energia proibida, o chamado *gap* de energia, que marca a separação entre as bandas de condução (CB) e as bandas de valência (VB). Essa “barreira” entre VB e CB impede que os elétrons da valência sejam facilmente excitados aos níveis de energia correspondentes aos estados de condução, resultando em uma classe de materiais com baixa condução elétrica. Nos metais, os *gaps* de energia são

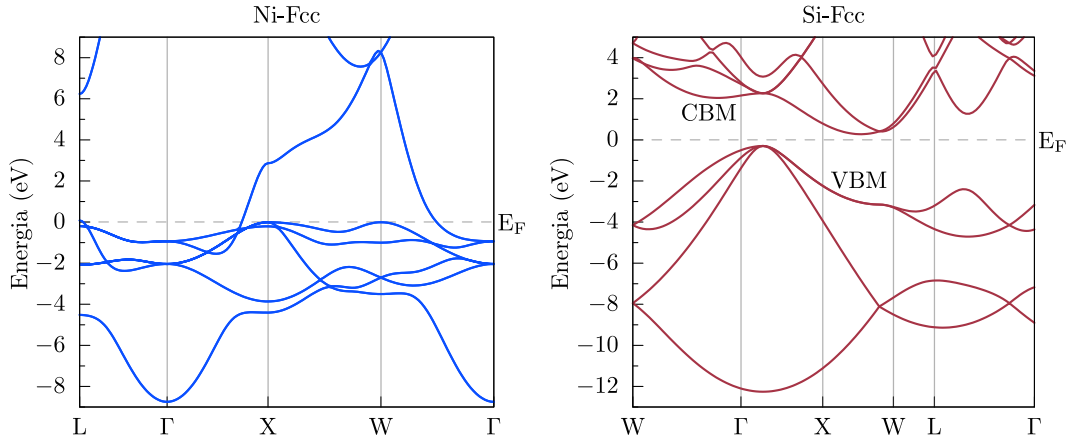


FIGURA 2.2: Estrutura de banda do silício (Si) e do níquel (Ni). As representações exemplificam como ocorre a dispersão de energia em função dos vetores de onda $\mathbf{k}$ em dois materiais com propriedades distintas, neste caso, um cristal metálico (Ni) e um semiconductor (Si). Os termos CBM e VBM fazem referência a banda de condução de menor energia e a banda valência de maior energia.

inexistentes, e as bandas VB e CB estão sobrepostas, permitindo uma transição mais “suave” entre os estados de valência e condução.

2.3.2 *Basis sets*: a representação da base

Até agora vimos que os autovalores de KS no formalismo de Bloch são obtidos a partir das autofunções com simetria translacional (Eq. 2.20). Na prática, as soluções numéricas das equações de KS podem ser obtidas por meio de diversos tipos de representações matemáticas do problema de partícula única, como o método de ondas planas (do inglês *Plane Waves*, ou PW) ou o método de orbitais atômicos (do inglês *Atomic Orbitals*, ou AOs). Cada método possui suas peculiaridades, que serão abordadas a seguir.

Orbitais Atômicos

Os orbitais auxiliares de KS podem ser expandidos a partir da representação de orbitais atômicos. De acordo com Giustino [126], se consideramos uma célula unitária com M átomos idênticos, de modo que a função de onda possa ser escrita como uma combinação linear do tipo

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{M,\nu} C_{M,\nu} \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M), \quad (2.25)$$

em que o subíndice ν representa os números quânticos ($\nu = nlm$) e $\mathbf{R}_M$ o vetor de posição dos átomos, podemos obter as equações de KS no formalismo AOs substituindo $\phi_i(\mathbf{r})$ na equação 2.11:

$$\sum_{\nu} C_{i,\nu} \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ks}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.26)$$

Por simplicidade, adotamos $\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} C_{i,\nu} \varphi_{\nu}(\mathbf{r})$, no qual os coeficientes $C_{i,\nu}$ podem ser obtidos a partir de duas etapas: (i) a multiplicação da equação 2.26 pelo complexo conjugado da função de onda (ϕ_{μ}^*); (ii) a integração no espaço $\mathbf{r}$. Dessa forma, as equações de KS podem ser reescritas como

$$\sum_{\nu} (\mathbf{H}_{\mu\nu} - \varepsilon_i \mathbf{S}_{\mu\nu}) C_{i,\nu} = 0, \quad (2.27)$$

em que os termos $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$, definidos como a matriz Hamiltoniana dos orbitais atômicos e a matriz de *overlap*, são dados por

$$\mathbf{H}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ks}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

e

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Os autovalores de KS (ε_i) podem ser obtidos por meio das soluções de 2.27, que por sua vez são dadas pelos coeficientes $C_{i,\nu}$. A principal vantagem do método de orbitais atômicos é que, para uma representação adequada, as soluções de KS podem ser obtidas por meio de uma base mais enxuta. Do ponto de vista computacional, o método AOs é menos dispendioso, especialmente quando comparado a outros métodos, como o PW, e pode ser utilizado no estudo de sistemas com centenas ou até milhares de átomos. A implementação mais conhecida desse tipo de base é o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [128], que utiliza uma combinação linear de orbitais atômicos estritamente localizados como base.

Ondas Planas

No método PW, a função de onda é expandida em uma série de ondas planas em uma combinação linear do tipo:

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

em que $\mathbf{G}$ representa um vetor de translação da rede recíproca definido como $\mathbf{G} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$. A equação 2.30 é uma série de Fourier, e, portanto, pode ser expandida sobre infinitos termos. No entanto, uma expansão infinita dos vetores $\mathbf{G}$ impede qualquer solução viável para o problema, de modo que a série deve ser truncada em um número finito de coeficientes. Em geral, o tamanho da expansão em ondas planas é limitado pelo valor máximo da energia cinética, definido por $|\mathbf{G}|^2/2$. A escolha do termo $\mathbf{G}$, que recebe o nome de energia de corte, é feita com base em testes de convergência, onde parâmetros como vetores de rede e a energia total são obtidos para diferentes energias de corte.

De modo análogo à equação de KS para o sólido cristalino (Eq. 2.21), a equação de KS no formalismo PW pode ser obtida a partir da substituição de $\phi_{j,\mathbf{k}}$ na equação 2.11, seguida por duas operações simples: a multiplicação à esquerda de 2.11 por $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ e a integração no espaço da primeira zona de Brillouin [101, 126]. Deste modo, teremos o seguinte resultado:

$$\left(\frac{|\mathbf{G}|^2}{2} - \varepsilon_{j,\mathbf{k}}\right) C_j(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} C_j(\mathbf{G}') v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0, \quad (2.31)$$

em que o termo $v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ representa o potencial total, dado por

$$v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int_{\text{PZB}} d\mathbf{k} v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.32)$$

Os coeficientes de expansão C_j da série de Fourier formam uma matriz de números complexos cujo determinante fornece as soluções para os autovalores de energia. A precisão desses resultados é diretamente proporcional ao número de ondas planas utilizadas para descrever todos os elétrons de um sistema. Isto pode ser um problema, uma vez que o número de ondas planas também define a complexidade das soluções analíticas, fazendo com que o uso do método PW não seja viável para sistemas com muitos elétrons (a ortonormalidade entre os estados dos elétrons de valência e os estados dos elétrons de caroço, que surge a partir do princípio de exclusão de Pauli, impede que a convergência de um cálculo PW possar ser obtida com um número pequeno de ondas planas [101]). Uma alternativa encontrada para contornar esse impasse é a separação entre as regiões de valência e núcleo. A diferença entre as duas partes se dá pela forma com que os seus respectivos elétrons interagem com o meio. As propriedades eletrônicas de um material são, em sua maioria, definidas pelos elétrons de valência que, por não estarem fortemente ligados ao núcleo, podem responder a perturbações externas mais facilmente. Por este motivo, os elétrons de valência são os responsáveis pela formação das ligações químicas entre diferentes átomos. Isso não ocorre para os elétrons localizados próximos ao núcleo (região de

caroço), onde há uma interação forte entre as duas partes. Como consequência, esses elétrons são considerados quimicamente inertes, de modo que a sua influência sobre as propriedades eletrônicas pode ser desprezada. A partir dessas considerações finais, podemos iniciar a definição dos métodos de pseudopotenciais e PAW (*Projector Augmented-Wave*), ambos amplamente utilizados em diversos programas de simulações computacionais, como o VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [129–131], QUANTUMESPRESSO, entre outros.

2.3.3 O método do pseudopotencial

Como vimos durante a discussão sobre o método PW, a ortonormalidade entre os estados de valência e os estados de caroço aumenta o trabalho necessário para a realização dos cálculos de autovalores, fomentando a busca por novas abordagens para os cálculos DFT-PW. Nesse contexto, o método de pseudopotenciais surge como uma ferramenta para simplificar o problema. Proposto por Phillips e Kleinman em 1959 [132], o método consiste em escrever o estado eletrônico como uma combinação entre os estados de valência e os estados de caroço, formando uma pseudo-função que varia suavemente para os estados mais afastados do centro atômico, como mostra a Figura 2.3. O principal benefício desse tipo de representação é que a convergência do processo autoconsistente pode ser obtida mais rapidamente. No caso PW, o uso de pseudopotenciais reduz o número de ondas planas utilizadas na descrição da função de onda, diminuindo a energia de corte sem comprometer os resultados.

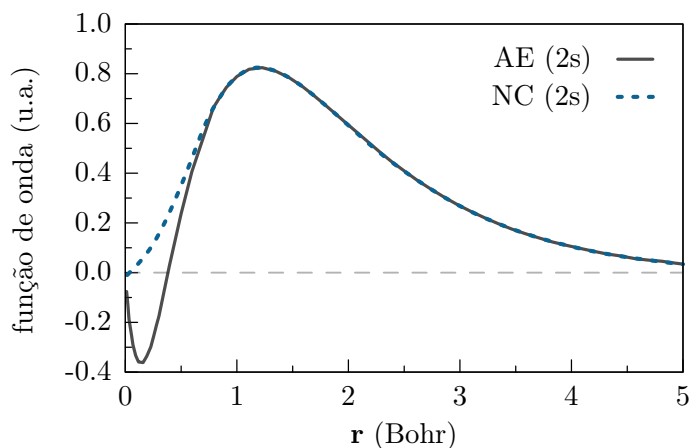


FIGURA 2.3: Função de onda do carbono construída a partir do potencial *all-electron* (AE) e do pseudopotencial de norma conservada (NC). A figura foi adaptada de [133–135].

Reescrevendo as equações de KS (2.11) em notação de Dirac, temos:

$$\hat{\mathcal{H}} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle, \quad (2.33)$$

com $\hat{\mathcal{H}}$ sendo o operador Hamiltoniano e $|\phi_i\rangle$ o estado da densidade eletrônica, dado por

$$|\phi_i\rangle = (1 - \mathbf{C}) |\phi_i^{\text{PS}}\rangle, \quad (2.34)$$

em que $\mathbf{C} = \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$ representa o operador de soma dos estados de caroço de energia ε_c , e $|\phi_i^{\text{PS}}\rangle$ é uma pseudo-função que representa a parte suave de $|\phi_i\rangle$. Juntando as equações 2.33 e 2.34,

$$\hat{\mathcal{H}} (1 - \mathbf{C}) |\phi_i^{\text{PS}}\rangle = \varepsilon_i (1 - \mathbf{C}) |\phi_i^{\text{PS}}\rangle,$$

teremos o seguinte resultado:

$$\left[\hat{\mathcal{H}} + \sum_c (\varepsilon_i - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right] |\phi_i^{\text{PS}}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{\text{PS}}\rangle. \quad (2.35)$$

O operador dado por $\sum_c (\varepsilon_i - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$ é classificado como um potencial repulsivo que, em conjunto com o potencial total (v_{KS}), forma o chamado pseudopotencial v_{PS} :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{PS}} \right) |\phi_i^{\text{PS}}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{\text{PS}}\rangle. \quad (2.36)$$

Note que as equações 2.33 e 2.36 possuem os mesmos autovalores, a única diferença está no pseudopotencial, que pode variar segundo a escolha do termo descrito em 2.34. Na prática, a ambiguidade entre autovalores abre caminho para a criação de diferentes métodos de construção do pseudopotencial, que podem ser escolhidos conforme o tipo de material a ser estudado (metal ou semiconductor), o nível de precisão desejado ou até mesmo a eficiência computacional [112].

Os principais exemplos de pseudopotenciais são os de norma-conservada (NC), introduzido por Hamann, Schluter e Chiang em 1979 [136], e o *ultrasoft* (US), proposto por Vanderbilt em 1990 [137]. No primeiro caso, a função de onda dos elétrons de valência é substituída por uma função de onda suave de mesma norma, ou seja, a norma ($\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$) da função de onda AE é a mesma da função de onda NC a partir de um determinado raio, como mostra a Figura 2.3. Apesar de serem mais precisos em função da conservação da norma, os pseudopotenciais NC requerem um número maior de ondas planas (maior energia de corte) na expansão da função de onda, o que aumenta a complexidade dos

cálculos computacionais. Já os pseudopotenciais *ultrasoft*, ou US, não seguem estritamente a norma da função de onda AE, uma vez que as funções de onda de valência são mais suaves (macias). Essa flexibilização diminui o número de ondas planas necessárias para a construção do PP, reduzindo o custo computacional, sem comprometer de forma significativa a precisão dos resultados. Em geral, esses pseudopotenciais podem ser construídos de duas maneiras: (i) a partir da parametrização com dados empíricos; (ii) ou a partir de processos *ab initio*, em que a função de onda PP é construída conforme a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico [101].

2.3.4 PAW

Outro tipo de pseudopotencial amplamente utilizado é o PAW (do inglês *Projector Augmented Wave*). Proposto por Blöchl em 1994 [138], o método considera as funções de onda em sua totalidade (AE), combinando-as com o método de pseudopotenciais (PP) para a formação de pseudo-funções suaves ($|\phi_i^{\text{PS}}\rangle$) que representam os estados de valência². Na região do caroço, o método utiliza as chamadas funções auxiliares localizadas, dadas por uma expansão PW delimitada por uma região esférica centrada nos núcleos atômicos. Desse modo, podemos representar a função de onda total como uma combinação linear do tipo

$$|\phi_i^{\text{AE}}\rangle = |\phi_i^{\text{PS}}\rangle + \sum_m C_m (|\phi_m^{\text{AE}}\rangle - |\phi_m^{\text{PS}}\rangle). \quad (2.37)$$

Aqui, os termos com subíndice m representam as funções de onda parciais, em que ϕ_m^{AE} e ϕ_m^{PS} são, respectivamente, as funções de onda AE e as pseudo-funções suaves. Naturalmente, a combinação linear entre esses estados demanda uma condição de ortonormalidade entre as pseudo-funções. Assim sendo, o coeficiente C_m deve satisfazer o seguinte:

$$C_m = \langle p_m | \phi_m^{\text{PS}} \rangle, \quad (2.38)$$

com $\langle p_m | \phi_{m'}^{\text{PS}} \rangle = \delta_{mm'}$ em que p_m representa um operador de projeção em cada esfera, ou seja,

$$\langle p_m | \phi_m^{\text{PS}} \rangle = \int_{\text{esfera}} d\mathbf{r} p_m^* \phi_m^{\text{PS}} = \delta_{mm'}. \quad (2.39)$$

²O formalismo PAW é um esquema semelhante ao US, no entanto, a reconstrução da função de onda é feita sobre todos os elétrons (caroço e valência).

De modo geral, a representação do método PW pode ser feita a partir de um operador de transformação linear do tipo

$$\mathbb{T} = 1 + \sum_m \left(|\phi_m^{\text{AE}}\rangle - |\phi_m^{\text{PS}}\rangle \right) \langle p_m|, \quad (2.40)$$

com

$$|\phi_i^{\text{AE}}\rangle = \mathbb{T} |\phi_i^{\text{PS}}\rangle. \quad (2.41)$$

A principal diferença entre os métodos US e PAW é a conservação da função de onda AE, que permite a reconstrução exata da função de onda na região de caroço. Normalmente, as medidas adotadas no método PAW proporcionam resultados mais precisos e consistentes do que os pseudopotenciais *ultrasofts* (US). Esse ganho em precisão fica ainda mais evidente quando comparamos os resultados para sistemas fortemente correlacionados e até mesmo com momentos magnéticos bem definidos [139].

2.4 Funções de Green: transporte eletrônico

Os cálculos de transporte eletrônico são uma ferramenta fundamental para o entendimento a nível atômico de como os elétrons se movem em um material. O transporte de elétrons é um problema fundamental da mecânica quântica, em especial, da teoria de espalhamento, e vem sendo amplamente estudado nas últimas décadas. Atualmente, os problemas de transporte eletrônico são especialmente úteis no estudo e desenvolvimento dos mais variados tipos de nanodispositivos. De acordo com Fulde [140], os cálculos de estruturas eletrônicas são indispensáveis para a investigação de propriedades físicas e químicas de moléculas e estruturas cristalinas. As soluções computacionais desse problema podem ser obtida a partir de métodos como o NEGF (do inglês *Non-Equilibrium Green's Functions*) e a teoria do funcional da densidade (DFT).

A teoria NEGF-DFT consiste em obter uma descrição autoconsistente da densidade eletrônica (ρ) e da Hamiltoniana ($\hat{\mathcal{H}}$) de KS em um sistema quântico finito acoplado a dois ou mais eletrodos semi-infinitos. Em um caso simples (dois eletrodos), o sistema é dividido em três regiões distintas, o eletrodo esquerdo (*left*, L), a região espalhadora (*scattering*, S) e o eletrodo direito (*right*, R). A disposição desses segmentos pode ser observada na Figura 2.4, em que τ representa o termo de acoplamento entre os eletrodos e a região de espalhamento.

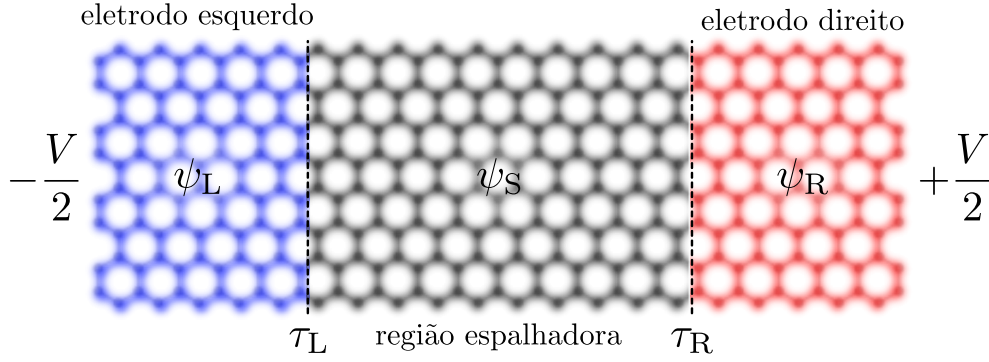


FIGURA 2.4: Representação do sistema utilizado na teoria NEGF-DFT. A região SR (*scattering region*) se encontra localizada entre os dois eletrodos, LE (*left electrode*) e RE (*right electrode*). O acoplamento centro/eletrodo é dado por τ_L e τ_R , que representam, respectivamente, os termos de acoplamento esquerdo e direito.

Para obtermos as propriedades de transporte do sistema, precisamos descrever matematicamente uma região finita composta pelas regiões L, R e S (eletrodo esquerdo, eletrodo direito e região de espalhamento). Isso pode ser feito a partir das funções de Green, que consiste na inversão de uma matriz do tipo

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathcal{H}}_L & \tau_L^\dagger & 0 \\ \tau_L & \hat{\mathcal{H}}_S & \tau_R \\ 0 & \tau_R^\dagger & \hat{\mathcal{H}}_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_L\rangle \\ |\psi_S\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\psi_L\rangle \\ |\psi_S\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{bmatrix}, \quad (2.42)$$

em que os termos $\hat{\mathcal{H}}$ e τ representam as Hamiltonianas do sistema e os termos de acoplamento entre as diferentes seções. As Hamiltonianas do eletrodo esquerdo e direito podem ser obtidas a partir de cálculos DFT de suas representações periódicas (*bulk*). Em geral, esses termos são calculados separadamente.

Dessa forma, a solução para o sistema proposto pode ser obtida a partir de um conjunto de funções de Green, definidas como ³

$$\mathbb{G}(E) = (ES - \hat{\mathcal{H}})^{-1}. \quad (2.43)$$

Nesse método, podemos calcular as funções de onda de modo direto, evitando o problema de autovalores da equação 2.42. Assim, as funções de onda dos eletrodos podem ser representadas como

³O termo S representa a matriz de *overlap*, que advém da representação em orbitais atômicos localizados.

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_L |\psi_L\rangle + \tau_L^\dagger |\psi_S\rangle &= E \mathcal{S}_L |\psi_L\rangle \\
(E \mathcal{S}_L - \hat{\mathcal{H}}_L) |\psi_L\rangle &= \tau_L^\dagger |\psi_S\rangle \\
|\psi_L\rangle &= \mathbf{G}_L(E) \tau_L^\dagger |\psi_S\rangle
\end{aligned} \tag{2.44}$$

para o eletrodo esquerdo, e

$$|\psi_R\rangle = \mathbf{G}_R(E) \tau_R^\dagger |\psi_S\rangle \tag{2.45}$$

para o eletrodo direito.

Como demonstrado em [141], uma vez conhecida as matrizes Hamiltonianas e de *overlap*, podemos escrever as funções de Green como

$$\begin{bmatrix} E \mathcal{S}_L - \hat{\mathcal{H}}_L & E \mathcal{S}_{LS} - \hat{\mathcal{H}}_{LS} & 0 \\ E \mathcal{S}_{SL} - \hat{\mathcal{H}}_{SL} & E \mathcal{S}_S - \hat{\mathcal{H}}_S & E \mathcal{S}_{SR} - \hat{\mathcal{H}}_{SR} \\ 0 & E \mathcal{S}_{RS} - \hat{\mathcal{H}}_{RS} & E \mathcal{S}_R - \hat{\mathcal{H}}_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{G}_L & \mathbf{G}_{LS} & \mathbf{G}_{LR} \\ \mathbf{G}_{SL} & \mathbf{G}_S & \mathbf{G}_{SR} \\ \mathbf{G}_{RL} & \mathbf{G}_{RS} & \mathbf{G}_R \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{2.46}$$

cujas soluções levam a função de Green na região de espalhamento,

$$\mathbf{G}_S(E) = (E \mathcal{S}_S - \hat{\mathcal{H}}_S - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1}, \tag{2.47}$$

na qual são introduzidas as autoenergias dos eletrodos, $\Sigma_L(E)$ e $\Sigma_R(E)$, que descrevem a influência desses sobre a região de espalhamento.

As autoenergias podem ser escritas como

$$\Sigma_L(E) = (E \mathcal{S}_{LS} - \hat{\mathcal{H}}_{LS}) \mathbf{G}_L(E) (E \mathcal{S}_{SL} - \hat{\mathcal{H}}_{SL}) \tag{2.48}$$

e

$$\Sigma_R(E) = (E \mathcal{S}_{RS} - \hat{\mathcal{H}}_{RS}) \mathbf{G}_R(E) (E \mathcal{S}_{SR} - \hat{\mathcal{H}}_{SR}), \tag{2.49}$$

e podem ser calculadas de forma autoconsistente por meio das funções de Green de superfície.

Por fim, calcula-se a transmitância em um estado de equilíbrio. Essa medida é dada por

$$T(E) = Tr [\Gamma_L(E) \mathbf{G}_S^a(E) \Gamma_R(E) \mathbf{G}_S^r(E)], \tag{2.50}$$

na qual os termos Γ e $\mathbf{G}^{a,r}$ representam as matrizes de acoplamento, dadas por

$$\Gamma_L(E) = i \left(\Sigma_L(E) - \Sigma_L^\dagger(E) \right) \quad (2.51)$$

e

$$\Gamma_R(E) = i \left(\Sigma_R(E) - \Sigma_R^\dagger(E) \right), \quad (2.52)$$

e as funções de Green avançada (a) e retardada (r).

Para um sistema fora do equilíbrio, isto é, com um potencial *bias* aplicado entre os dois eletrodos, a matriz Hamiltoniana será dada por

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathcal{H}}_L + \mathbf{S}_L eV/2 & \hat{\mathcal{H}}_{LS} & 0 \\ \hat{\mathcal{H}}_{SL} & \hat{\mathcal{H}}_S & \hat{\mathcal{H}}_{SR} \\ 0 & \hat{\mathcal{H}}_{RS} & \hat{\mathcal{H}}_R - \mathbf{S}_R eV/2 \end{bmatrix}, \quad (2.53)$$

em que V representa o potencial *bias* aplicado entre os eletrodos, como mostra a Figura 2.4.

O processo autoconsistente na presença de um *bias* externo consiste em calcular a matriz densidade (ρ) por meio da função de Green *lesser* [141], definida como

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathbf{G}^<(E) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE i\mathbf{G}^r [\Gamma_L f(E - \mu_L) + \Gamma_R f(E - \mu_R)] \mathbf{G}^a, \end{aligned} \quad (2.54)$$

em que f representa a distribuição de fermi para uma dada temperatura e $\mu_{L,R}$ os potenciais químicos dos eletrodos.

A corrente que flui pelo sistema pode ser calculada a partir da fórmula de Landauer, como descrito pelo procedimento de Meier-Wingreen [142]:

$$I(E, V) = G_0 \int dE T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)], \quad (2.55)$$

com $T(E, V)$ sendo a transmitância para um sistema fora do equilíbrio, dada por

$$T(E, V) = Tr [\Gamma_L(E, V) \mathbf{G}_S^a(E, V) \Gamma_R(E, V) \mathbf{G}_S^r(E, V)], \quad (2.56)$$

e G_0 uma unidade de medida da transmitância, dada por $2e/h$.

Capítulo 3

Propriedades da monocamada de bifenileno

Neste trabalho, investigamos as propriedades do bifenileno (BPN) sob condições adversas, como a influência de *strain* e defeitos pontuais. Antes de abordarmos essas condições, é necessário definir alguns parâmetros básicos, como as propriedades gerais do BPN pristino. Assim, este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte da monocamada de BPN. Os resultados apresentados neste e nos próximos capítulos foram obtidos por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada nos pacotes computacionais SIESTA e VASP. Os parâmetros computacionais e os códigos utilizados em cada etapa deste estudo são apresentados no Apêndice A. Além disso, um comparativo entre os resultados obtidos em diferentes implementações da teoria DFT pode ser encontrado no Apêndice C.

3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas

A estrutura do bifenileno (BPN) é caracterizada por uma célula unitária contendo seis átomos de carbono coplanares, conforme ilustrado nas Figuras 3.1-(a) e (b). Esses átomos estão dispostos em uma configuração hexagonal, encapsulada por uma célula unitária retangular definida pelos vetores a_1 e a_2 (região sombreada em cinza). No estado de equilíbrio, as distâncias interatômicas e os ângulos, juntamente com os vetores de rede (Tabela 3.1), revelam a formação de uma estrutura anisotrópica composta por anéis de carbono tetragonais, hexagonais e octogonais. Essas distâncias interatômicas indicam a presença de fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono do BPN.

A estabilidade térmica do BPN foi estudada por meio de cálculos de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD). Como podemos observar na Figura 3.2, em condições de temperatura ambiente (300 K), a energia total do sistema ao longo

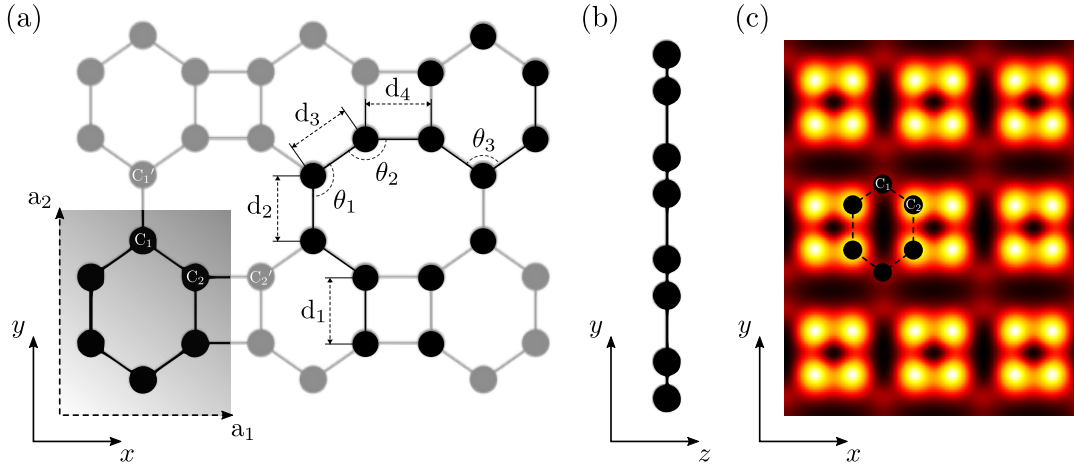


FIGURA 3.1: Vista superior (a) e lateral (b) da monocamada de bifenileno, com célula unitária delimitada pelos vetores a_1 e a_2 ; simulação STM (c) do bifenileno.

TABELA 3.1: Parâmetros de rede (a_i), distância (d_i) e ângulo (θ_i) entre átomos da célula unitária do bifenileno.

d_1	1,46 Å	d_4	1,45 Å	θ_1	125°
d_2	1,44 Å	a_1	3,75 Å	θ_2	145°
d_3	1,40 Å	a_2	4,51 Å	θ_3	110°

dos 15 ps de simulação não indica qualquer transição de fase no material. Além disso, a estrutura final do BPN permaneceu inalterada, sem o mínimo sinal de quebra entre as ligações de carbono, apenas uma leve distorção no plano do material. Em um estudo semelhante, Luo et al. [77] obtiveram resultados comparáveis aos apresentados neste trabalho: os pesquisadores observaram que (i) a estrutura do BPN consegue manter sua integridade estrutural à temperatura ambiente (300 K); (ii) e também em condições de alta temperatura. No último caso, a temperatura do sistema foi extrapolada, superando os limites convencionais encontrados na literatura experimental. Os resultados apresentaram uma forte “amorfização” a partir dos 4600 K, indicando que o BPN pode ser um excelente candidato para aplicações sujeitas a temperaturas extremas.

A estabilidade dinâmica do material foi investigada por meio da dispersão de fônons. Como podemos observar na Figura 3.3, o BPN apresenta 3 modos acústicos e 15 modos ópticos, com frequências variando entre 0 e 50 THz, o que indica uma ótima estabilidade dinâmica. Esses resultados estão em boa concordância com a literatura [77, 143], e indicam que o BPN é um sistema com dinâmica estável.

Como dito anteriormente, uma das características estruturais do BPN é a

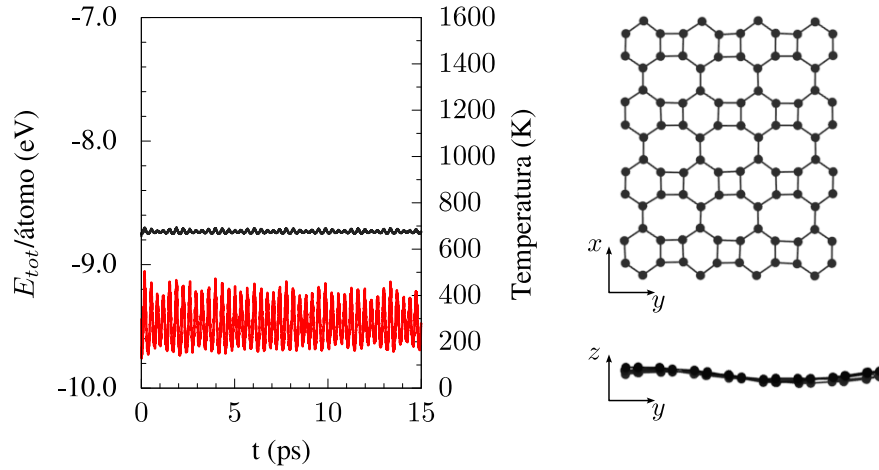


FIGURA 3.2: Variação da energia total e geometria final do bifenileno. Os resultados foram obtidos via dinâmica molecular (AIMD).

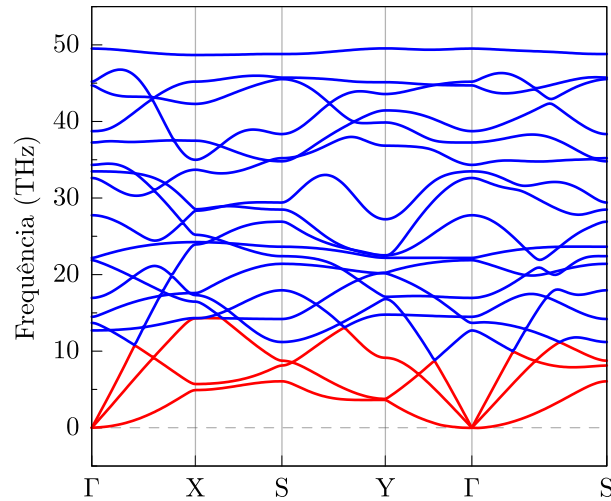


FIGURA 3.3: Dispersão de fônons do bifenileno. Os modos acústicos e ópticos estão representados pelas cores vermelho e azul.

combinação entre três anéis de carbono com geometrias distintas: tetragonal, hexagonal e octogonal. O primeiro anel (tetragonal) possui ângulos de ligação de 90° e distâncias de $1,45 \text{ \AA}$ (d_1) e $1,46 \text{ \AA}$ (d_4). A segunda geometria (hexagonal) apresenta uma leve assimetria, com uma distância de ligação de $1,45 \text{ \AA}$ (d_1) e $1,41 \text{ \AA}$ (d_3), e ângulos de 110° (θ_3) e 125° (θ_1). Por fim, o anel de carbono octogonal possui distâncias de $1,45 \text{ \AA}$ (d_2), $1,41 \text{ \AA}$ (d_3) e $1,46 \text{ \AA}$ (d_4), com ângulos de ligação de 125° (θ_1) e 145° (θ_2). Os valores apresentados na Tabela 3.1 estão em concordância com os resultados obtidos em outros estudos teóricos [76, 77, 79, 144, 145].

Visando aprofundar o conhecimento sobre a disposição atômica e as propriedades eletrônicas do BPN, foram realizadas simulações de microscopia de

tunelamento de varredura (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM). A Figura 3.1-(c) revela uma forte concentração de pontos luminosos sobre os átomos C_2 e C_2' , formando uma rede quadrada com vértices bem definidos. Em contrapartida, o sinal sobre os átomos C_1 e C_1' é quase imperceptível, com seus respectivos sítios marcados por uma região luminosa de baixa intensidade. Essa diferença resulta na formação de uma faixa eletrônica (ESs, do inglês *Electronic Stripes*) distribuída ao longo do eixo- x . Essa ESs é formada por diferentes segmentos tetragonais de átomos C_2 e C_2' , interligados por átomos C_1 e C_1' .

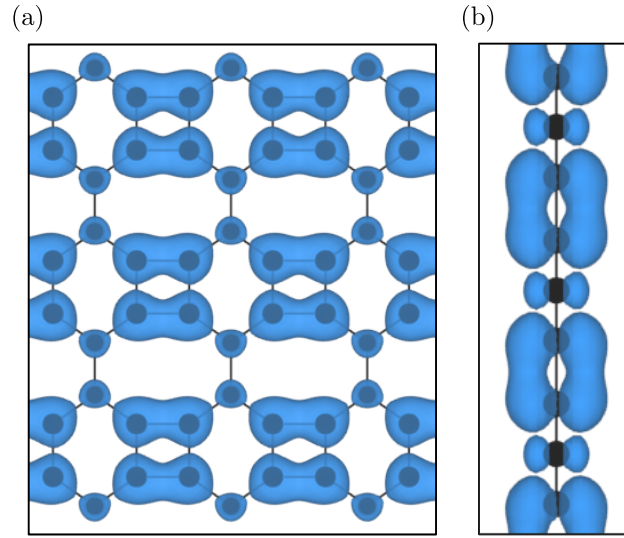


FIGURA 3.4: Densidade local de estados do bifenileno em um intervalo de energia de $E_F \pm 0,5$ eV (a isosuperfície utilizada foi de $3 \text{ me}/\text{\AA}^3$).

Em uma análise mais aprofundada da densidade local de estados (LDOS, *Local Density of States*), podemos observar que as ESs do bifenileno são essencialmente formadas pelos orbitais p_z dos átomos C_2/C_2' que formam ligações do tipo π entre seus pares (C_2-C_2'), como mostra a Figura 3.4. Além disso, a falta de hibridização entre os pares C_1-C_1' provoca uma anisotropia na distribuição da densidade eletrônica do BPN, que pode ser explicada pela disposição única dos átomos da célula unitária do BPN. As ESs já foram previstas em outros trabalhos teóricos, e podem ser observadas em outras estruturas bidimensionais, como nas monocamadas de borofeno [146, 147].

As propriedades eletrônicas da monocamada de BPN foram estudadas por meio da estrutura de bandas e densidade de estados projetados (*Projected Density of States*, PDOS). Na Figura 3.5-(a) podemos observar que, com a exceção do segmento Γ -X, as bandas de valência e condução cruzam o nível de Fermi (E_F) em diversos locais do espaço recíproco, indicando que o BPN é um metal. Além disso, os estados localizados ao redor do nível de Fermi ($E_F \pm 3$ eV) são

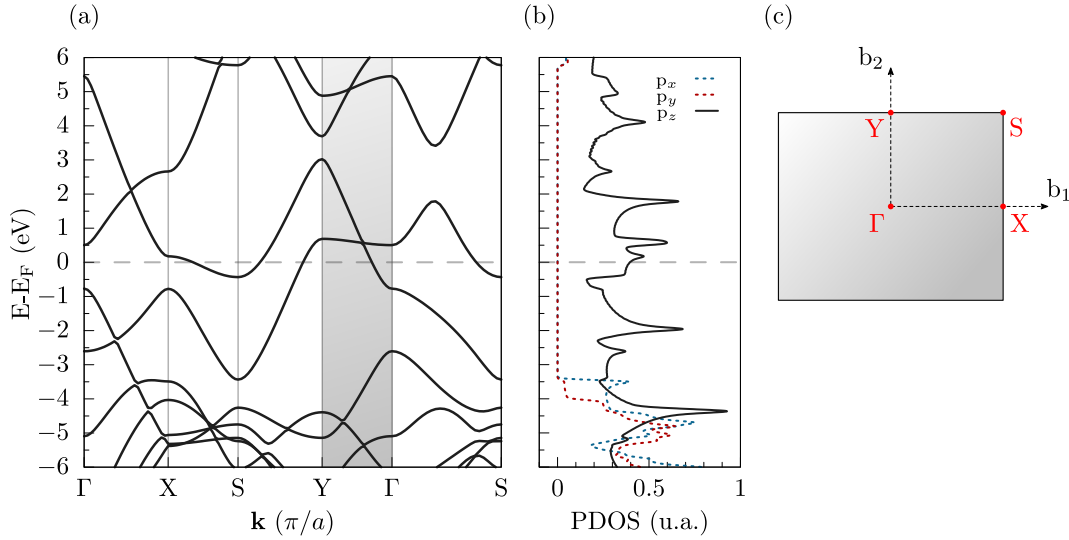


FIGURA 3.5: Estrutura de bandas (a), densidade de estados projetados (b) e pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (c) do bifenileno.

exclusivamente constituídos por orbitais do tipo p_z [Figura 3.5-(b)]. Uma característica marcante do BPN é a formação de uma região de dispersão linear entre os pontos de alta simetria Y e Γ . Como podemos observar na região destacada da Figura 3.5-(a), as bandas localizadas acima do nível de Fermi formam um cone de Dirac distorcido, indicando que os portadores de carga no BPN são do tipo-n. De acordo com Lou *et al.* [77], a origem do cone de Dirac pode ser atribuída aos orbitais localizados fora do plano (p_z), comumente encontrados em outros materiais bidimensionais do tipo Dirac/Weyl [148, 149].

Em uma análise mais detalhada, a estrutura de bandas projetadas [Figuras 3.6-(a) e (b)] mostra que a dispersão linear da banda γ_1 (Y- Γ) é formada por uma hibridização entre os orbitais p_z dos átomos C_1 e C_2 . Essa hibridização é composta na maioria por orbitais do tipo p_z referentes aos átomos C_1 e C_1' , com uma pequena contribuição dos orbitais p_z dos átomos C_2 e C_2' . Já a banda γ_2 , de baixa dispersão eletrônica, é formada quase que exclusivamente por orbitais do tipo p_z dos átomos C_2 e C_2' . Além disso, os orbitais C_2 - p_z também são dominantes na região (S-Y). Essas características são um indicativo de confinamento eletrônico dos estados com vetores de onda $\mathbf{k}$ paralelos ao eixo- x , o que ampara as observações feitas anteriormente sobre o surgimento das ESs na superfície do BPN. Outro resultado que sustenta essa afirmação é a PDOS projetada nos átomos C_1 e C_2 [Figura 3.6-(c)], em que as contribuições de C_2 - p_z são predominantes em um intervalo de aproximadamente ± 1 eV ao redor do nível de Fermi. Essas características podem ser observadas em outros materiais bidimensionais, incluindo semi-metais como 8-P-mmm borofeno e a

monocamada de Be_5C_2 [149, 150], além de outras estruturas como os nanotubos de carbono [151].

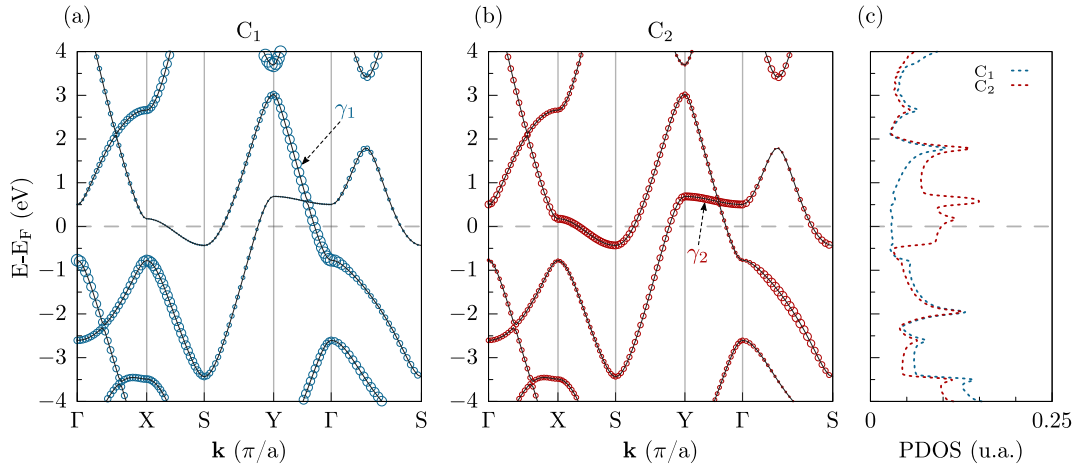


FIGURA 3.6: Estrutura de bandas projetadas para os átomos C_1 (a) e C_2 (b); densidade de estados projetados (c) para os átomos C_1 e C_2 .

Por fim, outro aspecto relevante sobre a estrutura de bandas do BPN é a coexistência entre estados metálicos, como em Γ -Y, e estados com *gap* de energia, como no segmento Γ -X. Isso indica uma forte anisotropia das propriedades eletrônicas do BPN em função da direção de propagação dos vetores de onda k .

3.2 Propriedades de transporte eletrônico

Com base na caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas da monocamada de BPN, que esclareceram a formação das ESs, prosseguimos nosso trabalho com o estudo das propriedades de transporte eletrônico na superfície do BPN. A transmitância, também conhecida por função de transmissão $[T(E)]$, para o BPN foi obtida a partir da junção entre três regiões distintas: a região de espalhamento (*Scattering Region*, SR); e dois eletrodos metálicos semi-infinitos, LE (*Left Electrode*) e RL (*Right Electrode*), como apresentado na Figura 3.7. Para elucidar a anisotropia de $T(E)$, os cálculos de transporte eletrônico foram realizados em duas direções: ao longo do eixo- x $[T_x(E)]$ e do eixo- y $[T_y(E)]$. Em ambas as configurações, o sistema de eletrodos e a região de espalhamento foram compostos por 12 células unitárias de BPN (6 para a região de espalhamento e 3 para cada eletrodo), resultando em uma configuração com comprimento total de 33,92 Å para a direção x e 40,64 Å para y .

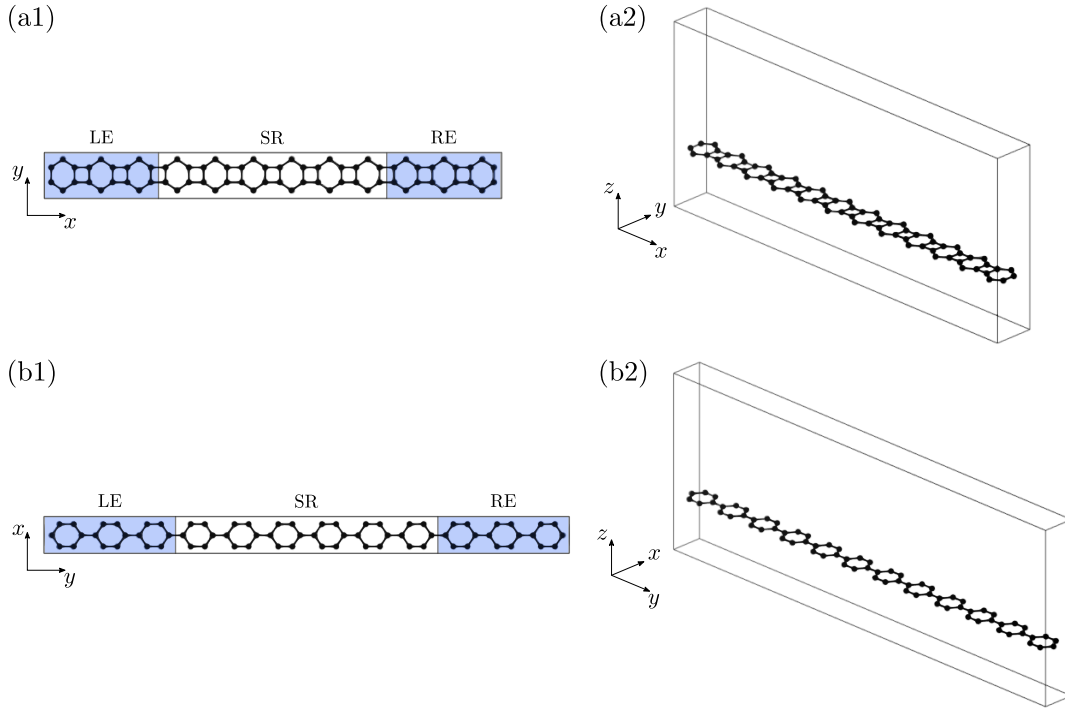


FIGURA 3.7: Configuração do transporte eletrônico na direção x (a1-a2) e y (b1-b2), com LE, RE e SR representando o eletrodo esquerdo, eletrodo direito e a região de espalhamento, respectivamente.

A Figura 3.8-(a) apresenta a transmissão eletrônica para as duas direções do BPN, $T_x(E)$ e $T_y(E)$. No intervalo estudado ($E_F \pm 1$ eV), observa-se que T_x é superior a T_y . Em particular, no nível de Fermi (E_F), $T_x(E_F)$ é aproximadamente 2,5 vezes maior que $T_y(E_F)$, que mede apenas 0,11 canais/Å, contra os 0,28 canais/Å de $T_x(E_F)$. Também podemos observar que, em um intervalo menor, especificamente entre $E_F \pm 0,3$ eV, T_y apresenta pouca variação, enquanto T_x cresce linearmente no mesmo intervalo. Como citado na seção anterior (Seção 3.1), a anisotropia eletrônica do BPN é provocada pelo desequilíbrio entre a alta hibridização entre os átomos C_2 e C_2' , e a falta de hibridização entre os átomos C_1 e C_1' . A consequência natural desse desequilíbrio é o favorecimento da transmissão eletrônica ao longo do eixo- x (paralelo as ESs), e a redução de $T(E)$ na direção y (perpendicular as ESs).

Além de $T(E)$, as correntes eletrônicas nas direções x (I_x) e y (I_y) foram calculadas pelo método auto-consistente a partir da fórmula de Landauer. Os resultados, apresentados na Figura 3.8-(c), mostram uma corrente eletrônica significativamente maior ao longo da direção x . A diferença entre I_x e I_y , definida como $\eta = I_x/I_y$, aumenta linearmente entre 0,3 e 0,6 V, atingindo um valor máximo de aproximadamente 4 a partir de 0,6 V. Outro aspecto relevante é o

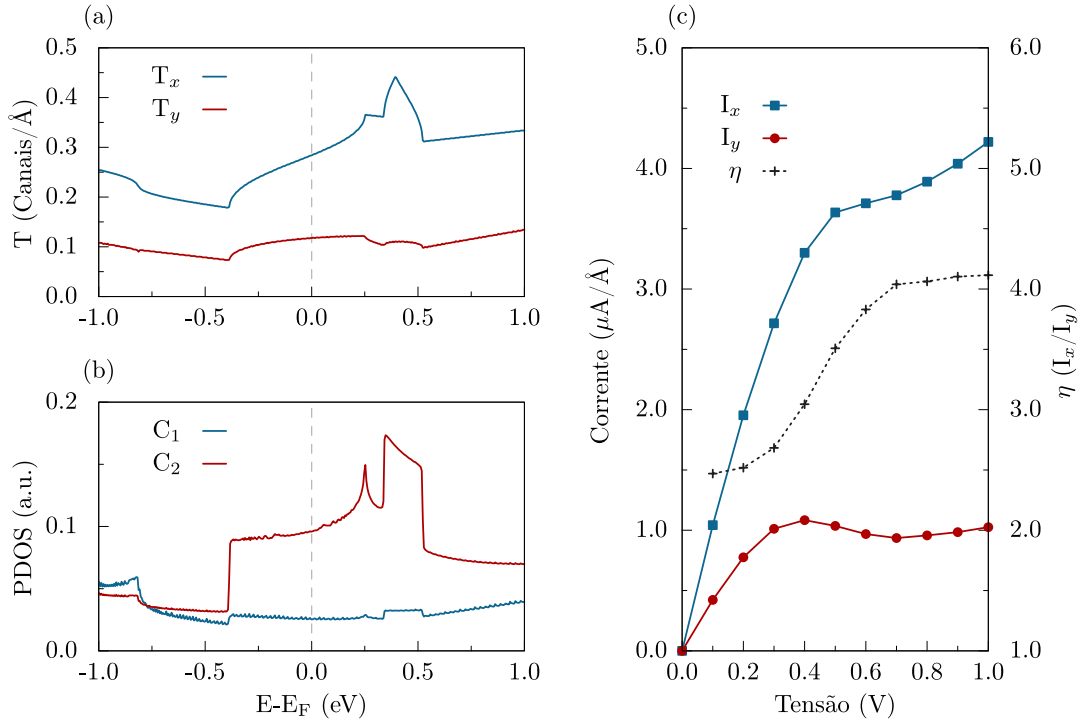


FIGURA 3.8: Transmitância (a), PDOS (b) e corrente (c) eletrônica do bifenileno nas direções x e y .

surgimento de uma resistência diferencial negativa (*Negative Differential Resistance*, ou NDR) em I_y , localizada entre 0,4 e 0,7 V. Em relação aos valores de I_x e I_y , a corrente eletrônica cresce linearmente até a tensão de polarização de 0,2 V, com I_y apresentando saturação a partir de 0,4 V. Os valores máximos de I_x e I_y no intervalo de tensão estudado ocorrem em 1,0 V ($I_x=4,2 \mu\text{A}/\text{\AA}$) e 0,4 V ($I_y=1,1 \mu\text{A}/\text{\AA}$), respectivamente.

A anisotropia no transporte eletrônico do bifenileno torna-o uma escolha excelente para dispositivos nanoeletrônicos que exigem controle direcional do fluxo de corrente, como transistores de alta velocidade e sensores de campo magnético. Além disso, as propriedades únicas do BPN abrem portas para uma ampla gama de aplicações inovadoras, incluindo sensores de gases, contribuindo significativamente para o avanço da nanoeletrônica.

Por fim, os resultados discutidos nessa seção estão de acordo com outros trabalhos teóricos, como Alcón *et al.* [152], que observou as mesmas características no transporte eletrônico e estruturas de banda do BPN, além de Liu *et al.* [87], que também fez as mesmas observações para o surgimento de uma NDR em I_y .

Capítulo 4

Efeitos do *strain* na monocamada de bifenileno

O controle das propriedades eletrônicas e mecânicas de nanoestruturas, como o grafeno, são processos de alto interesse, pois ampliam o leque de aplicações desses materiais. Em geral, as modificações são feitas por meio de dopagem, indução de defeitos ou formação de heteroestruturas [153–156]. No entanto, esses materiais também podem ser controlados mediante a deformação do plano, seja por aplicação de *strain* de tração ou compressão.

As propriedades mecânicas e eletrônicas do BPN já foram estudadas por meio de métodos *ab initio*, sendo constatado que, além de mecanicamente estável, o mesmo possui algumas semelhanças com o seu primogênito, o grafeno. Como exemplo, Rahaman [79] e Luo [77] constataram em seus respectivos trabalhos que os valores previstos para o módulo de Young nas direções x e y ultrapassam os 600 GPa e 700 GPa.¹ Além disso, a relação *strain-stress* do BPN, que define o limiar entre as regiões de comportamento elástico e não-elástico do material, assim como o seu ponto de ruptura, também são discutidos. Os resultados encontrados apontam que o BPN entra em um regime de deformação não-elástico a partir de um *strain* de 2%, enquanto o ponto de ruptura previsto para as direções x , y e xy (biaxial) são de 21%, 14% e 11%, respectivamente. Em outro trabalho voltado às propriedades eletrônicas do BPN em função do *strain*, Hou *et al.* [143] explorou a formação de *gaps* de energia para *strains* de alta intensidade, mostrando que em condições extremas de tração e compressão, a monocamada de BPN tem a sua estabilidade dinâmica comprometida.

Visando investigar a influência do *strain* nas propriedades eletrônicas e de transporte do BPN, submetemos o material a uma série de deformações anisotrópicas e isotrópicas, como mostra a Figura 4.1. Os *strains*, denominados por ϵ foram aplicados nas direções x , y e xy , variando de -2% a 2%, respeitando o regime elástico do BPN.

¹A rigidez mecânica prevista para o grafeno é de aproximadamente 1000 GPa.

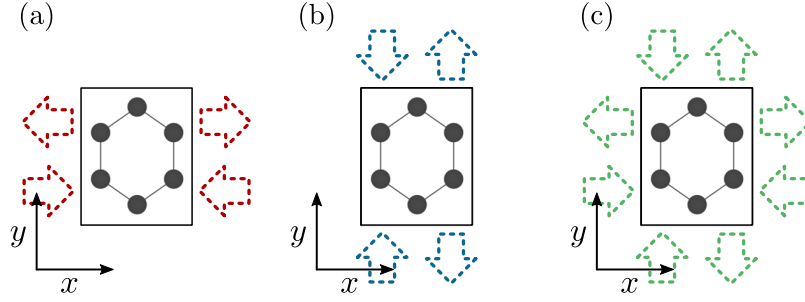


FIGURA 4.1: Esquema utilizado no *strain* uniaxial (a-b) e biaxial (c) da célula unitária de bifenileno.

A dimensão dos sistemas estressados foi determinada com base nos parâmetros de rede a_1 (3,76 Å) e a_2 (4,51 Å) presentes na Tabela 3.1. O cálculo do *strain* seguiu a seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (4.1)$$

em que a_0 e a representam os parâmetros de rede do sistema em equilíbrio e deformado, respectivamente. As propriedades energéticas dos sistemas estressados mostram que o sistema utilizado como referência é de fato o sistema com menor energia. Uma análise mais aprofundada das propriedades mecânicas do BPN é apresentada no Apêndice C.

Como podemos observar na Figura 4.2, com a exceção das dispersões lineares localizadas acima do nível de Fermi (Y- Γ), as perturbações nas estruturas de bandas provocadas pelos *strains* nas direções x e y são quase imperceptíveis. O deslocamento do cone de Dirac durante o processo de tração e compressão do BPN está relacionado à mudança do *overlap* entre as funções de onda dos orbitais p_z dos átomos C_2 e C_2' , que, estando mais localizados ao longo do eixo- x , provocam perturbações mais acentuadas nas estruturas de bandas dos sistemas estressados ao longo do mesmo eixo.

Em contrapartida, as propriedades de transporte são mais sensíveis às deformações estudadas, como mostram as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. A notação utilizada para a função de transmissão para diferentes *strains* ($s = x, y, xy$) e direções ($d = x, y$) é $T_{s,d}$, em que s representa a direção do *strain* (ϵ) e d a dependência de $T(E)$ com a direção do transporte eletrônico. Os *strains* de compressão e tração são representados como $s^\pm = i^\pm$, com $i = x, y, xy$. Afim de facilitar a apresentação dos resultados, foram considerados apenas os casos extremos de ϵ ($\epsilon = \pm 2\%$).

O efeito da compressão (s^-) sobre a função de transmissão pode ser observado nas Figuras 4.3-(a1-c1). De modo geral, T_{d,s^-} aumenta em comparação

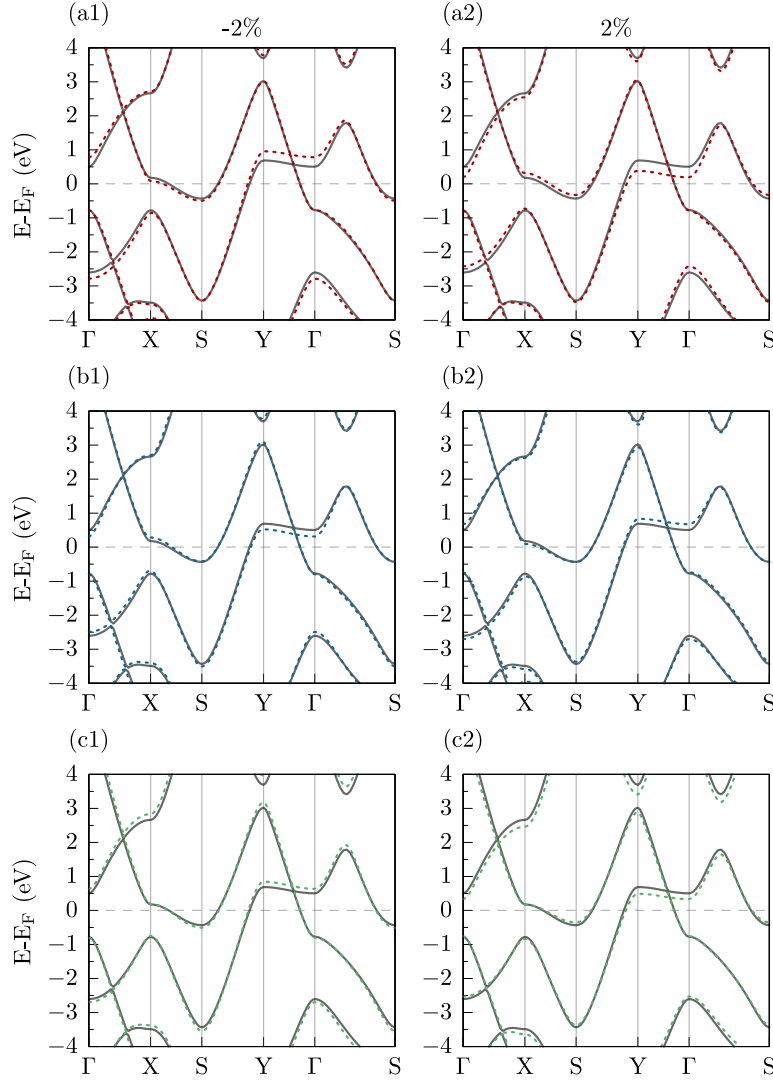


FIGURA 4.2: Estrutura de bandas em função do *strain* nas direções x (a1-a2), y (b1-b2) e xy (c1-c2). As linhas cinzas representam os estados da estrutura de menor energia (sistema não estressado).

a $T(E)$ (ou $T_{d,0}$) do sistema não-estressado (representado pela linha cinza da Figura 4.3) para ϵ isotrópico na direção x ($s = x^-$) e anisotrópico ($s = xy^-$). Para $s = y^-$, podemos observar uma leve redução em T_{d,y^-} [Figura 4.3-(b1)]. Sob a influência do *strain* de tração (s^+) [Figuras 4.3-(a2) e (c2)], a função de transmissão T_{d,s^+} apresenta o comportamento oposto ao observado em T_{d,s^-} : tanto T_{d,x^+} como T_{d,xy^+} apresentam uma redução em relação a $T_{x,0}$ e $T_{y,0}$, ao mesmo tempo que T_{d,y^+} apresenta um leve aumento em relação a $T_{d,0}$ [Figura 4.3-(b2)].

Como observado anteriormente, o *strain* modifica a estrutura de banda a partir do deslocamento do cone de Dirac em relação ao nível de Fermi. Nos casos de contração (tração) em $s^- = x^-, xy^-$ ($s^+ = y^+$) [Figuras 4.2-(a1),

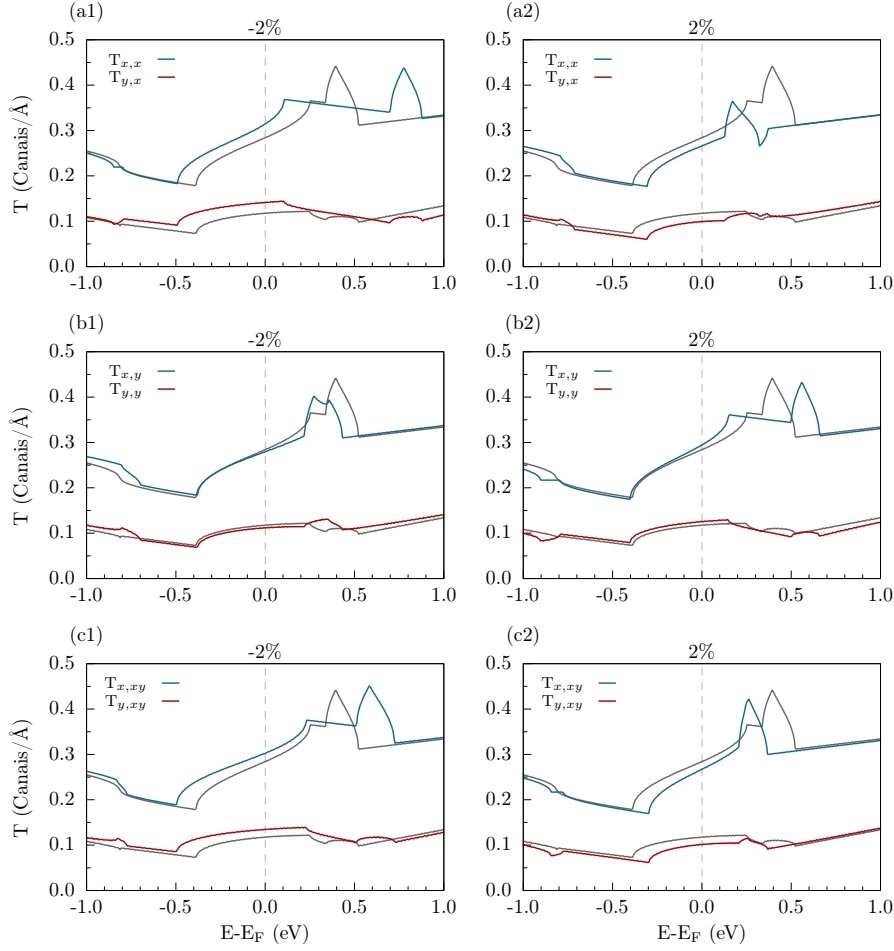


FIGURA 4.3: Função de transmissão $T_{d,s}$ para diferentes condições de *strain* ($s = x, y, xy$) e direções ($d = x, y$). As linhas cinza representam a transmitância do sistema não estressado.

(b2) e (c1)] o cone de Dirac muda de forma ascendente em relação ao nível de Fermi, à medida que $s^+ = x^+, xy^+$ ($s^- = y^-$) [Figuras 4.2-(a2), (b1) e (c2)] provoca um decaimento da energia nos estados de dispersão linear do cone de Dirac. Essas mudanças no nível de energia estão diretamente ligadas à ação do *strain* em um único estado desocupado, denominado por γ_2 [Figura 3.6-(b)]. Outra característica interessante é que γ_2 se desloca ao longo do estado γ_1 , que se mantém constante em relação a ϵ . Isso ocorre pois os estados γ_1 e γ_2 estão associados, respectivamente, aos átomos C_1/C_1' e C_2/C_2' . De fato, como podemos observar na Figura 4.4, as principais contribuições para a função de transmissão do BPN próximas ao nível de Fermi emergem principalmente dos átomos C_2 .

A corrente eletrônica ($I_{d,s}$) e a anisotropia (η) do BPN são apresentados na Figura 4.5. Os principais aspectos observados nos resultados de $I_{d,s}$ são: (i) Nos casos onde a corrente e a direção de *strain* são paralelos ($d \parallel s$), como em

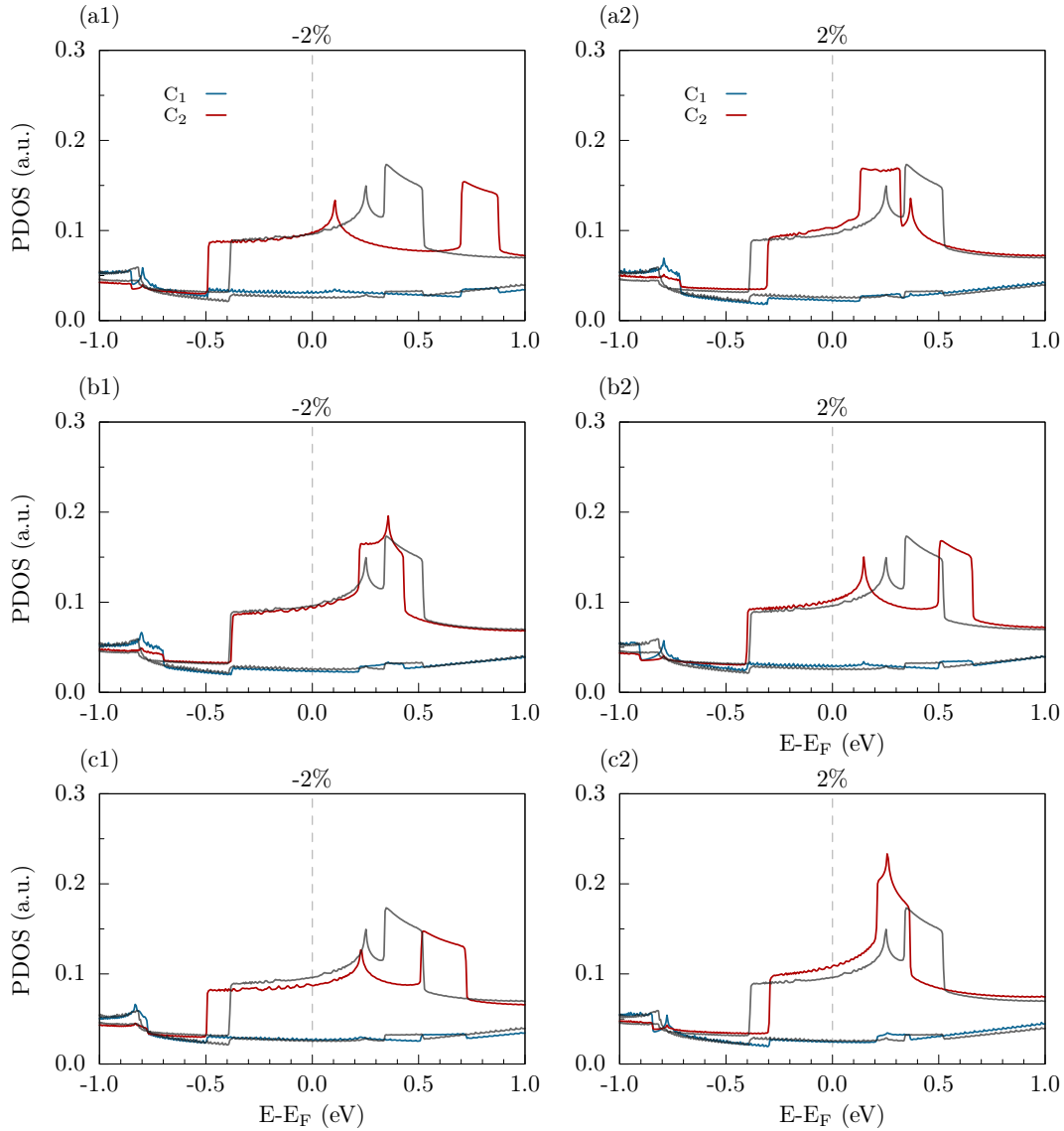
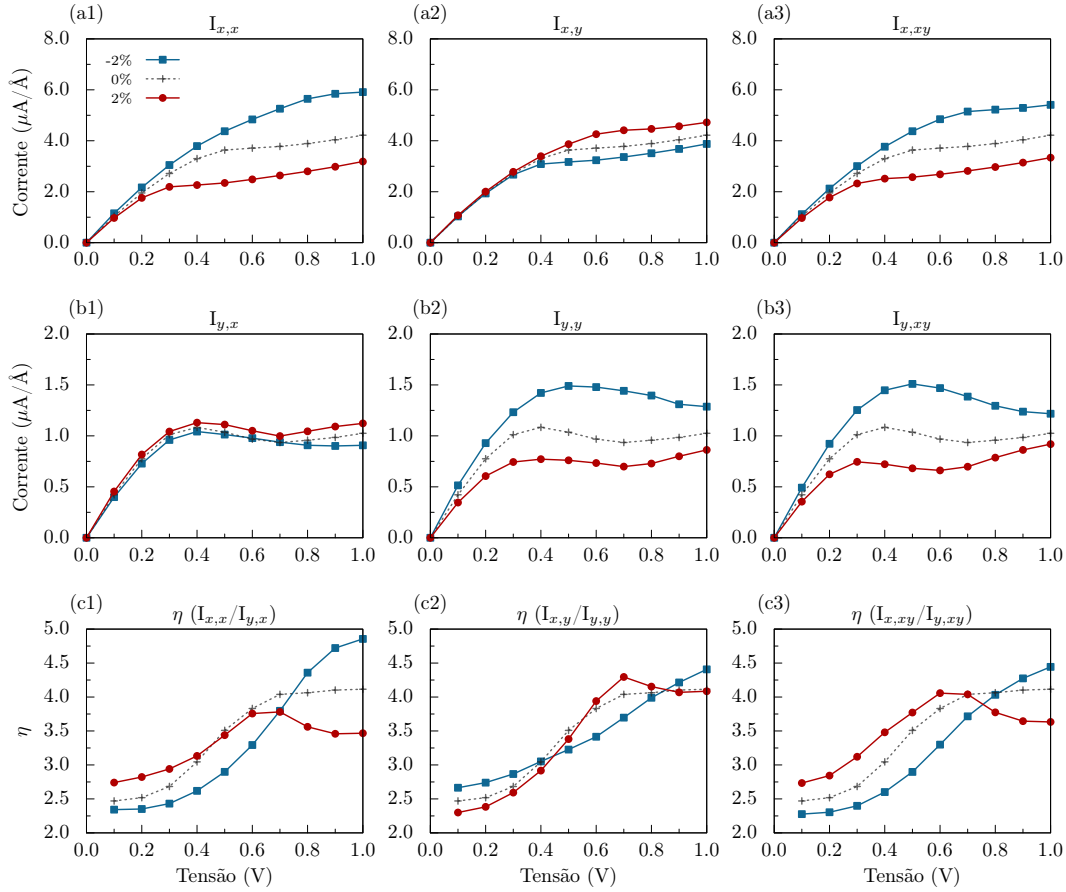


FIGURA 4.4: Densidade de estados projetada (PDOS) para os átomos C_1 (azul) e C_2 (vermelho) no transporte eletrônico do BPN.

$I_{x,x\pm}$ e $I_{y,y\pm}$ [Figuras 4.5-(a1) e (b2)], a corrente eletrônica aumenta (diminui) para o *strain* negativo (positivo) [s^- (s^+)] em relação a $I_{d,0}$; (ii) os efeitos do *strain* na corrente eletrônica para $d \perp s$ [Figuras 4.5-(b1) e (a2)] resultam em um aumento de $I_{d,s}$ para s^+ , enquanto s^- tende a reduzir a corrente eletrônica. Essas diferenças são significativamente menores do que as observadas no item (i); (iii) para o *strain* anisotrópico, a tendência observada no item (i) é mantida, com $I_{d,xy^-} > I_{x,0}$ e $I_{d,xy^+} < I_{x,0}$. Por fim, a anisotropia entre as correntes ($I_{x,x}/I_{y,x}$, $I_{x,y}/I_{y,y}$ e $I_{x,xy}/I_{y,xy}$), apresentada nas Figuras 4.5-(c1-c3), são preservadas, com $I_{x,s\pm}$ chegando a ser até 5 vezes maior do que $I_{y,s\pm}$.

Como esperado, os resultados observados para $I_{d,s}$ são marcados por uma

FIGURA 4.5: Corrente eletrônica do BPN em função do *strain*.

forte anisotropia, sustentando a tese levantada anteriormente sobre a importância das faixas eletrônicas (ESs) na formação das propriedades de transporte do BPN.

Por fim, os resultados apresentados nesse capítulo mostram de maneira muito clara a possibilidade de manipulação do transporte eletrônico na superfície da monocamada de BPN por meio de perturbações mecânicas no regime elástico (entre -2% e +2%).

Capítulo 5

Defeitos pontuais no bifenileno

Os materiais bidimensionais (2D) são amplamente reconhecidos como uma das maiores promessas no campo da ciência dos materiais. Suas propriedades únicas resultam do confinamento de elétrons em camadas extremamente finas. Além disso, em função da sua alta flexibilidade e adaptabilidade, esses materiais podem ser facilmente empregados em diversas aplicações, como heteroestruturas e dispositivos com substratos flexíveis. Por ser uma área de pesquisa relativamente nova, uma das principais dificuldades encontradas no estudo desses materiais continuam associadas aos processos de síntese, cujos produtos são, em sua maioria, afetados por imperfeições (que podem ser consequência de diversos fatores, como a presença de impurezas, desalinhamento entre átomos ou até a falta deles). Assim, a caracterização dos defeitos tem se tornado um dos pontos centrais na pesquisa de materiais 2D.

Esses defeitos, ou imperfeições, impactam significativamente as propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas dos materiais. No grafeno, a introdução de vacâncias na estrutura hexagonal provoca uma quebra de simetria, resultando na indução de magnetismo no material [157–159]. Além disso, as vacâncias no grafeno podem servir como pontos de ancoragem para nanopartículas com aplicações diversas, como em células combustíveis [160]; em outros materiais, como em semicondutores baseados em Ge e Si, a introdução de defeitos são amplamente utilizados em processos de dopagem [161, 162].

Como dito anteriormente, essas imperfeições podem ocorrer naturalmente durante o processo de síntese [163–165], muitas vezes provocando resultados indesejáveis. No entanto, algumas aplicações necessitam de materiais com certas propriedades que podem ser introduzidas a partir dos defeitos. Nesses casos, técnicas como a exposição a feixes de elétrons [166, 167], desgaste por pulsos de laser (*pulsed laser ablation*) [168] e tratamento químico com ácido clorídrico [169] são amplamente utilizadas na criação de vacâncias em materiais dos mais diversos tipos.

Neste capítulo, focamos nosso estudo nas monovacâncias (MV) e divacâncias

(DV) na monocamada de bifenileno, investigando sistematicamente seus efeitos nas propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e de transporte.

Como podemos observar na Figura 3.1-(a), a célula unitária do BPN possui dois planos de simetria, um horizontal e outro vertical, de modo que o BPN seja constituído basicamente por dois átomos, C_1 e C_2 , e suas reflexões nos eixos x e y . Desse modo, seis configurações de vacâncias foram escolhidas: duas MVs, com vacâncias em C_1 e C_2 ; e quatro DVs, com os pares de vacâncias $C_2|C_2$, C_2-C_2' , C_1-C_2 e C_1-C_1' . Os sistemas iniciais (Figura 5.1) foram construídos a partir de $4 \times 4 \times 1$ células unitárias de BPN, e suas estruturas foram otimizadas seguindo os critérios de convergência apresentado no Apêndice A.

As configurações mais estáveis de cada sistema foram determinadas a partir da energia total (E_t)¹. Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram

¹Na teoria DFT, a energia total (E_t) de um sistema no estado fundamental é uma quantidade representada pela soma das contribuições de diferentes termos como a energia cinética

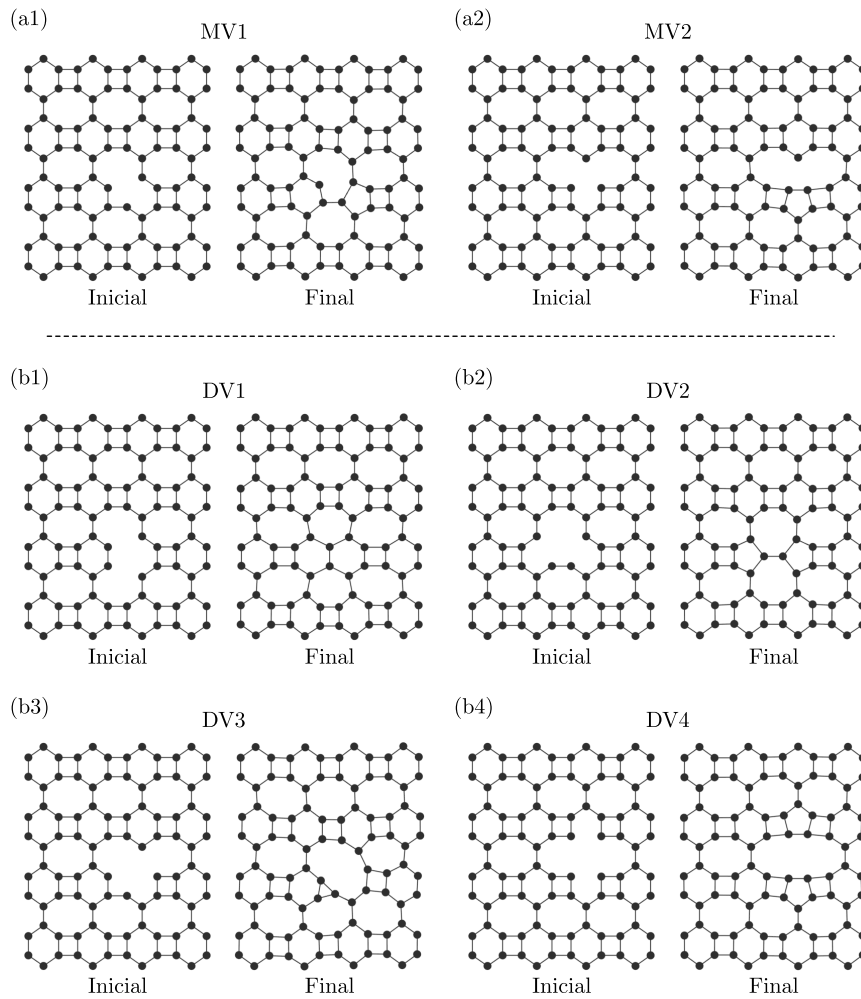


FIGURA 5.1: Geometrias utilizadas nos estudos das monovacâncias (a1-a2) e divacâncias (b1-b4). Os quadros esquerdo/direito representam a configuração inicial/final.

TABELA 5.1: Energia total (E_{tot}) das monovacâncias (MV1 e MV2) e divacâncias (DV1-DV4). Os valores destacados (*) representam os sistemas com as menores energias totais em seus respectivos grupos, e servem como referência para o cálculo de $|\Delta E|$ (eV).

Monovacância			Divacância		
Vacância	E_t (eV)	$ \Delta E $ (eV)	Vacância	E_t (eV)	$ \Delta E $ (eV)
MV1	15487,68*	0	DV1	15325,81*	0
MV2	15486,41	1,27	DV2	15325,56	0,25
			DV3	15324,47	1,34
			DV4	15322,83	2,98

que para as MV e DV as configurações mais estáveis são a MV1 [Figura 5.1-(a1)] e DV1 [Figura 5.1-(b1)], com as menores diferenças de energia entre seus respectivos pares sendo de 1,27 eV (MV1-MV2) e 0,25 eV (DV1-DV2).

Outra análise efetuada foi o estudo da possibilidade de formação desses defeitos no BPN. Para tal, a energia de formação (E_f) foi calculada para as seis estruturas a partir da equação

$$E_f = E_t - \left(\frac{n-m}{n} \right) E'_t, \quad (5.1)$$

em que E_t , n , m e E'_t representam a energia total do sistema com defeitos, o número de átomos no BPN pristino, o número de vacâncias e a energia total do BPN pristino. Os resultados obtidos para MV1, MV2, DV1, DV2, DV3 e DV4 são, respectivamente, 5,79, 7,06, 4,57, 4,82, 5,91 e 7,55 eV, e estão em boa concordância com outros trabalhos teóricos do BPN [170, 171]. Como observado por Lou *et al.*, esses valores são relativamente menores do que os observados no grafeno (entre 7 e 8 eV [155, 172]), indicando que as vacâncias podem ser mais fáceis de serem introduzidas no BPN.

Segundo os resultados apresentados, as vacâncias MV1 e DV1 demonstraram ser energeticamente mais estáveis em comparação com os demais sistemas dos seus respectivos grupos. Portanto, dedicaremos o restante deste capítulo ao estudo desses sistemas.

dos elétrons, a energia eletrostática (energia de Hartree), entre outros. Logo, para um conjunto de possíveis configurações de um mesmo sistema, a energia total pode ser útil na determinação das configurações mais estáveis, como nas monovacâncias e divacâncias apresentadas neste capítulo.

5.1 Propriedades estruturais

MV1

No grupo MV, os sistemas relaxados são marcados pela formação de um *dangling bond* (DG), ou radical livre, como podemos observar na Figura 5.1-(a1) e (a2). No sistema mais estável (MV1), a vacância de um átomo de carbono provoca o rompimento de duas ligações C-C, fazendo com que os átomos vizinhos (C_1 , C_2 e C_3 , como mostra a Figura 5.2), se tornem DGs do tipo sp^2 . A otimização da estrutura apresentada na Figura 5.2-(b) retoma, ao menos em parte, as ligações covalentes quebradas pela vacância, criando uma ligação C_2 - C_3 a partir de uma distorção de Jahn-Teller que assume uma forma semelhante a um pentágono. A distância entre C_2 e C_3 ($d'_{2,3}$) no sistema MV1 é de 1,76 Å, cerca de 30% menor do que a mesma distância obtida no BPN-pristino (Tabela 3.1) ($d_{2,3}=2,54$ Å) e aproximadamente 22% maior do que a distância média observada entre os átomos de C do BPN, indicando uma ligação covalente fraca entre C_2 e C_3 . Por fim, na geometria relaxada de MV1 podemos encontrar três anéis característicos, formados por 5, 6 e 9 átomos de carbono [MV1(5,6,9)].

Outro aspecto notável do sistema MV1(5,6,9) é que as vacâncias não causam deformações fora do plano. No grafeno, essas imperfeições provocam distorções semelhantes às observadas no BPN. No entanto, o átomo associado ao DG sofre um deslocamento perpendicular ao plano que pode variar de 0,12 a 0,18 Å [155, 157]. Isso ocorre, pois a ligação covalente C-C reestabelecida após a otimização da estrutura é fraca, o que acaba repelindo o DG. Uma possível explicação para que isso não ocorra no BPN pode estar nas distâncias entre a ligação C_2 - C_3 e o átomo C_1 (DG), sendo relativamente maior do que no grafeno.

O DG presente no sistema MV1(5,6,9) pode ser observado como uma região de brilho intenso na simulação de STM [Figura 5.2-(c)]. Isso ocorre em função do aumento da densidade local de estados associados ao DG. De modo geral,

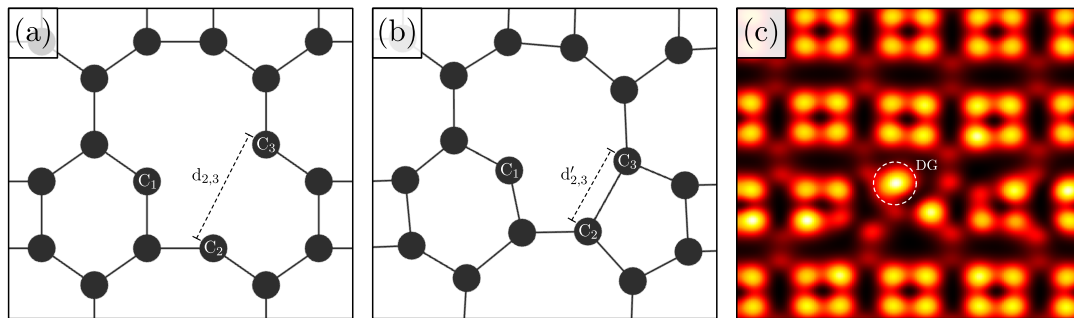


FIGURA 5.2: Geometria inicial (a) e relaxada (b) do sistema MV1. Simulação STM (c) da estrutura MV1 relaxada.

estruturas com esse tipo de defeito possuem uma energia de formação maior. De fato, os cálculos de $E_{f(vac)}$ mostram exatamente isso: com a exceção de DV4, as energias de formação dos sistemas que não apresentaram DGs em suas geometrias relaxadas (em especial DV1 e DV2) são consideravelmente menores do que as vacâncias MV1 e MV2. Essas mesmas observações também são válidas para outros materiais, como observado por Banhart *et al.* [172].

Em algumas circunstâncias, as vacâncias podem apresentar mobilidade, como nos nanotubos de carbono [173]. Nesse caso, observa-se que as MVs encontram uma barreira de energia relativamente baixa, de aproximadamente 0,6 meV², permitindo o deslocamento das vacâncias até as bordas do material. Por esse motivo, a dinâmica da monovacância no BPN foi investigada.

O método computacional escolhido foi o *Nudged Elastic Band* (NEB), que é amplamente utilizado na investigação de processos que envolvem a transição entre diferentes estados em sólidos e moléculas³. Os resultados, assim como as estruturas relaxadas utilizadas como referências para a criação do caminho de menor energia, são apresentadas na Figura 5.3. A barreira de energia calculada para o sistema MV1 foi de 1,24 eV, cerca de 2 vezes maior do que os valores de referência encontrados para o nanotubo de grafeno, e seu resultado está mais próximo de materiais como a monocamada de grafeno (1,37 eV) [108]. Esse resultado mostra que as monovacâncias no BPN, em especial a MV1, são imóveis em função da alta energia de barreira, e que uma possível transição para um aglomerado de defeitos ou até mesmo a autocura por meio de uma ligação covalente C-C é improvável. Isso fica ainda mais evidente quando calculamos o tempo de transição (τ) para o sistema BPN-MV1. A equação utilizada é dada por

$$\tau = 10^{-13} e^{E_b/k_B T}, \quad (5.2)$$

em que E_b , k_b e T representam, respectivamente, a energia de barreira, a constante de Boltzmann e a temperatura. Como podemos observar na Figura 5.4, por se tratar de uma exponencial, o tempo de transição de MV1 para $T=300$ K (temperatura ambiente) é da ordem de 10^7 s, o que pode ser considerado uma transição impossível. De modo geral, essa condição pode ser contornada a partir de tratamentos térmicos, como demonstrado por Chen *et al.* [174], em que as vacâncias no grafeno foram “curadas” por meio de um processo térmico. De fato, por meio da equação 5.2 com $T=675$ K, o tempo de transição obtido é

²A energia em questão é calculada a partir da constante Boltzmann. O valor de referência foi obtido em temperatura ambiente (300 K).

³A teoria do método NEB é apresentada em detalhes no Apêndice B.

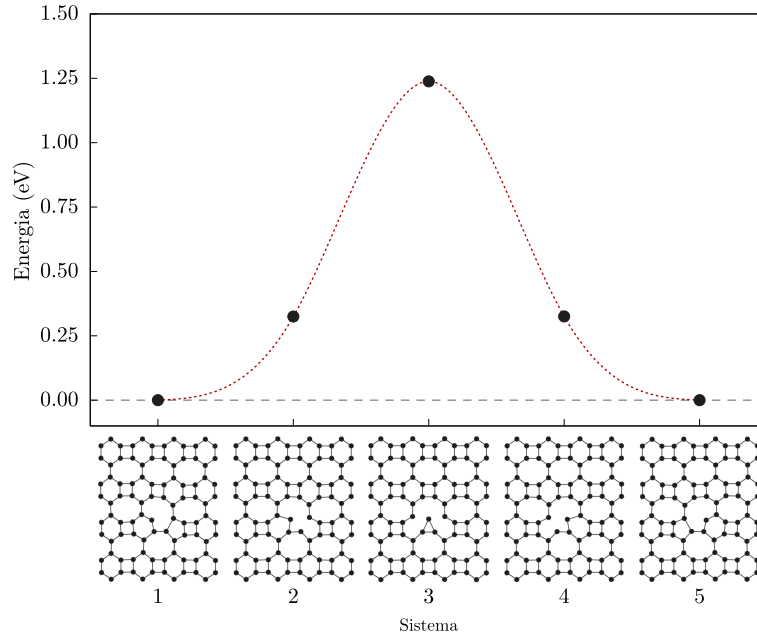


FIGURA 5.3: Barreira de transição da monovacância MV1 e representação dos sistemas inicial (1), intermediários (2,3 e 4) e final (5) utilizados no cálculo NEB.

de aproximadamente 0,18 ms, indicando que as vacâncias ficam mais propensas a fenômenos de transição em temperaturas mais elevadas.

Outra consideração importante sobre o tempo de transição de MV1 é a gama de aplicações que este resultado traz para o bifenileno. Como observado, as vacâncias criadas no BPN formam sítios fixos ao longo da superfície do material, excluindo qualquer possibilidade de transição para regiões de borda ou

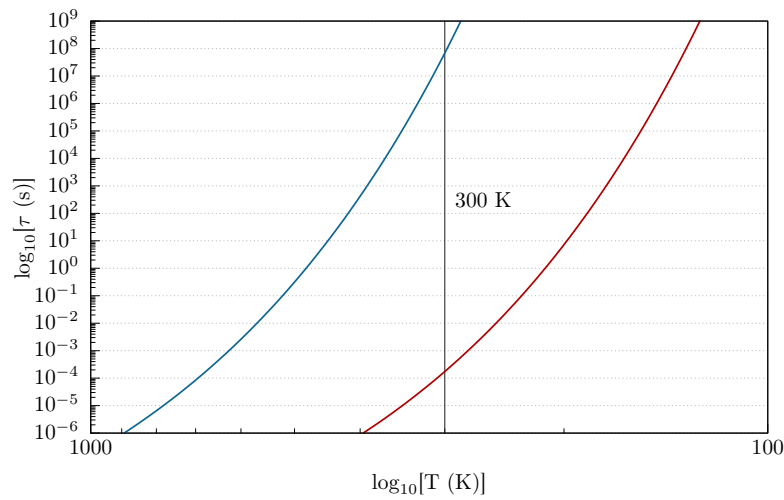


FIGURA 5.4: Tempo de transição do sistema MV1 (azul) e nanotubo de carbono (vermelho) para diferentes temperaturas.

até mesmo a aglomeração delas, o que é muito útil em técnicas como a dopagem de materiais por permitir o controle tanto da posição dos sítios, como da concentração das vacâncias no material.

DV1

Dando continuidade ao trabalho, as características das divacâncias na monocamada de BPN são apresentadas. Entre as quatro configurações de vacâncias estudadas [Figura 5.1-(b1-b4)], a configuração proposta na Figura 5.1-(b1) (DV1) resultou na menor energia de formação, tornando-o o sistema mais estável entre as divacâncias. A geometria inicial de DV1 é constituída pela remoção de dois átomos em uma das laterais do anel tetragonal do BPN-pristino. Consequentemente, os átomos C_1 , C_2 , C_3 e C_4 têm uma de suas ligações C-C quebradas, transformando-os em DGs, como mostra a Figura 5.5-(a). A reconstrução das ligações covalentes entre os pares de C ($C_{1,3}$ - $C_{2,4}$) formam a geometria final do sistema DV1 [Figura 5.5-(b)], que contém dois anéis hexagonais distorcidos e dois anéis com 7 átomos de carbono [DV1(6,7)]. As distâncias iniciais e finais entre os pares de C são, respectivamente, 2,72 Å (d) e 1,64 Å (d'), indicando que as ligações covalentes geradas pelas vacâncias são levemente mais fracas do que as ligações C-C do sistema pristino.

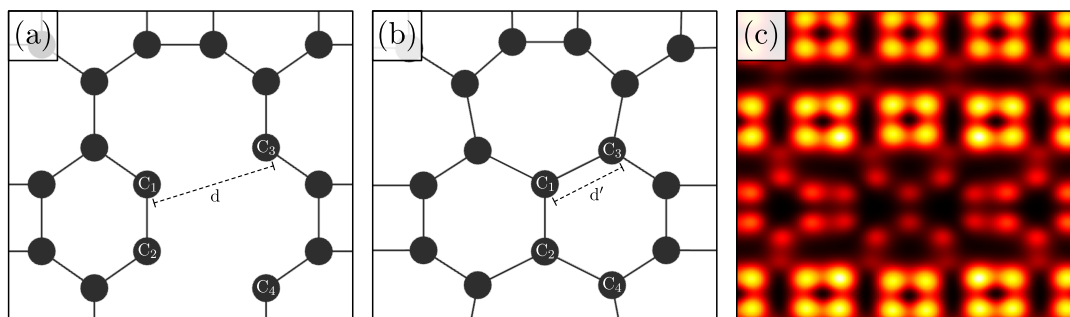


FIGURA 5.5: Geometria inicial (a) e relaxada (b) do sistema DV1. Simulação STM (c) da estrutura final de DV1.

Na simulação STM de DV1(6,7) [Figura 5.5-(c)] as características geométricas que constituem o sistema relaxado podem ser observadas com clareza, em particular os anéis hexagonais que compõe a região do defeito. Além disso, há uma clara redução na intensidade do brilho na faixa onde antes da vacância havia uma ES bem definida, indicando uma redução na densidade eletrônica no sítio modificado. Como veremos nas próximas seções, a remoção dos átomos de C gera uma grande influência nas características eletrônicas do sistema, uma vez que as propriedades do BPN-pristino estão relacionadas à formação das ESs.

Além disso, a geometria final (relaxada) do sistema DV1 [Figuras 5.5-(b) e 5.1-(b1)] sugere a formação de um possível defeito extenso no bifenileno. Os defeitos extensos, também conhecidos como defeitos de volume (*bulk defects*), são imperfeições estruturais persistentes que podem ocupar uma área significativa do material. Esses defeitos podem ser formados a partir de diversas técnicas que, em geral, consistem na introdução de vacâncias, espaços vazios (*voids*) ou impurezas por meio de processos químicos, térmicos ou mecânicos. Em materiais como o grafeno, os defeitos extensos possuem um importante papel na modificação das propriedades do material, sejam elas mecânicas, magnéticas ou eletrônicas [175–177]. Neste trabalho, o defeito extenso em questão é aprofundado no Apêndice C.

5.2 Propriedades eletrônicas

Como vimos no Capítulo 2, a estrutura de banda é uma representação no espaço recíproco dos possíveis estados eletrônicos presentes em um sólido cristalino. A interpretação dessas bandas são cruciais para qualquer trabalho teórico que se proponha a estudar as propriedades eletrônicas de um material. Por esse motivo, os diagramas de dispersão de bandas são uma das principais ferramentas utilizadas na interpretação desses resultados. No entanto, a complexidade de uma estrutura de banda está associada ao tamanho do espaço recíproco correspondente à célula unitária de um material. Como observado por Mayo *et al.* [178], conforme o tamanho da célula unitária aumenta no espaço real, a primeira zona de Brillouin (PZB) diminui no espaço recíproco. A consequência disso é um aumento considerável no número de linhas presentes na estrutura de banda, dificultando a interpretação dos resultados. Por esse motivo, a técnica conhecida por **desdobramento de banda** (*band unfolding*) foi empregada durante a interpretação das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Uma apresentação mais detalhada sobre a técnica pode ser encontrada no Apêndice B.

Como podemos observar na Figura 5.6-(a), a estrutura de banda do BPN pristino possui um alto nível de sobreposição entre bandas, dificultando a interpretação do resultado. A partir do desdobramento da estrutura de banda [Figura 5.6-(b)], podemos observar com clareza a mesma estrutura eletrônica obtida para a célula unitária [Figura 3.5-(a)]. Dessa forma, podemos facilmente analisar as propriedades eletrônicas dos sistemas com vacâncias.

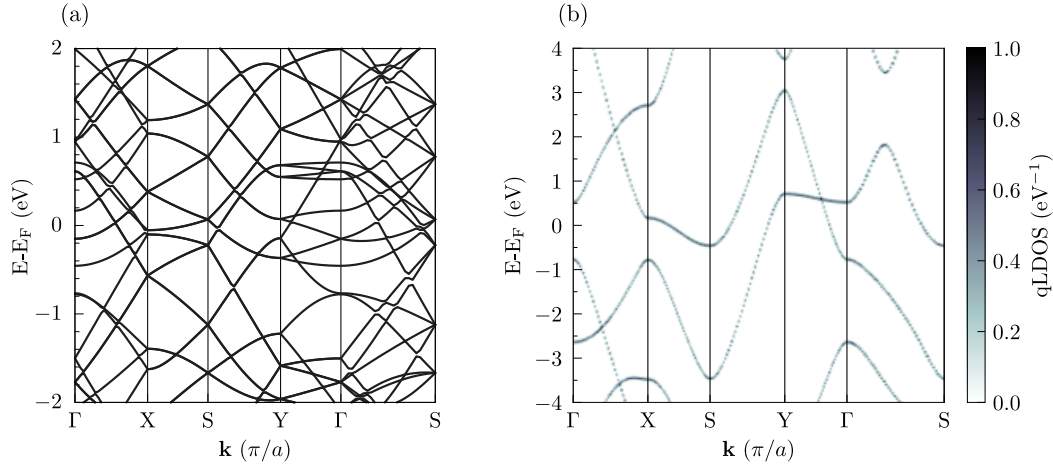


FIGURA 5.6: Estrutura de banda convencional (a) e bandas desdobradas (b) de uma supercélula $4 \times 4 \times 1$ de bifenileno puro.

MV1

Assim como em diversas estruturas 2D que apresentam defeitos pontuais do tipo monovacância (como o grafeno), o bifenileno na configuração MV1 possui momento magnético diferente de zero ($1,57 \mu_B$), com valor levemente superior ao momento magnético calculado para o grafeno com o mesmo tipo de vacância ($\approx 1,20 \mu_B$ [155, 160]). De acordo com Lim *et al.* [155], esse momento magnético surge no grafeno a partir das ligações insaturadas do átomo associado ao DG. Em uma análise da densidade de spin do sistema MV1 (Figura 5.7), vemos que, assim como no grafeno, o momento magnético também se concentra sobre o átomo C_1 (DG).

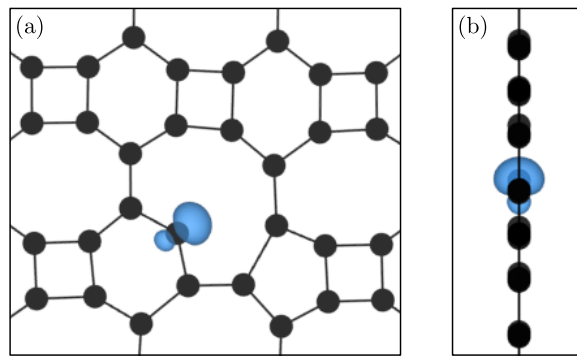


FIGURA 5.7: Vista superior (a) e lateral (b) da densidade de spin ($\rho_{up} - \rho_{down}$) do sistema MV1.

Em função das propriedades magnéticas de MV1, a estrutura de banda do sistema MV1 possui estados bem definidos para os spins *up* e *down*. No entanto, as bandas desdobradas desses estados não apresentam, ao menos em princípio,

uma notável diferença entre elas. Como podemos observar nas Figuras 5.8-(a) e (b), as bandas desdobras para MV1-*up* e *down* aparentam ser idênticas no intervalo LDOS (*Local Density of States*) estudado. No entanto, apesar de tênues, as diferenças entre os dois estados podem ser observadas a partir da subtração entre as densidades de estados *up* e *down*, como mostra a Figura 5.9. O resultado evidencia a formação de dois estados *flats* com níveis de energia bem definidos (-2 e 0,5 eV, aproximadamente). Esses estados estão associados ao DG do átomo C₁, como mostra a análise detalhada da densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetados (PDOS) do sistema MV1 (Figura 5.10). De acordo com Banhart *et al.* [172], defeitos estruturais assim como impurezas podem resultar em momentos magnéticos locais que dão origem às bandas *flats* observadas no sistema MV1, resultando, eventualmente, na instauração de um ordenamento magnético localizado.

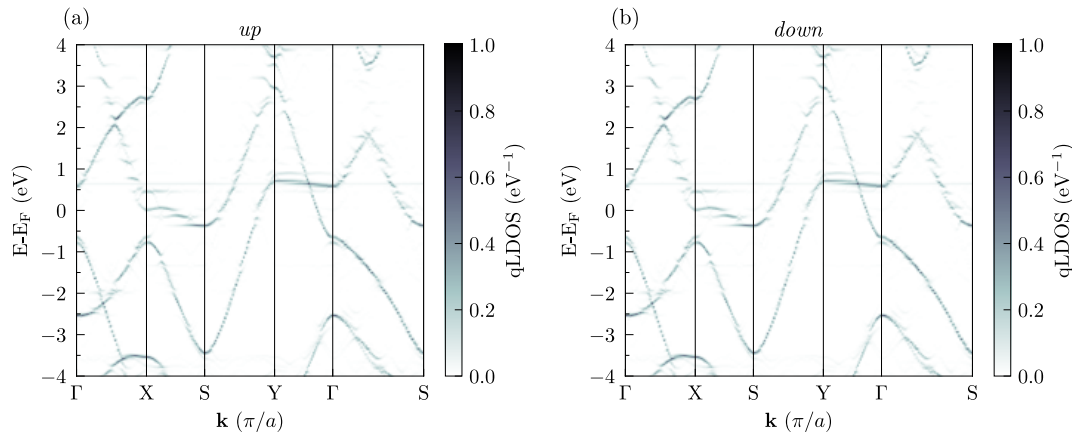


FIGURA 5.8: *Band unfolding* do BPN-MV1. Os gráficos (a) e (b) representam o desdobramento das bandas com spin *up* e *down*.

Um ponto interessante sobre as bandas desdobradas de MV1 é a proximidade com a estrutura eletrônica calculada para o BPN pristino [Figura 5.9-(b)]. De modo geral, as bandas desdobradas de MV1 ainda seguem os contornos observados no sistema pristino, mantendo praticamente o mesmo nível de Fermi. No entanto, as bandas apresentam várias distorções na forma de *splits* (quebras) na estrutura de referência (pristino). Na figura em questão, a comparação é feita apenas entre as bandas do BPN puro (BPN-pristino) e do sistema MV1-*up*, uma vez que as bandas de MV1-*up* e MV1-*down* são praticamente idênticas.

De modo geral, o comportamento da DOS no sistema MV1 assemelha-se a DOS do BPN pristino, com a exceção de alguns picos de densidade, dos quais se destacam os picos localizados em -2 e 0,5 eV [Figura 5.10-(a)]. A PDOS nos átomos constituintes do anel MV1(9), bem como as projeções em C₁ (DG) e no *bulk* do sistema MV1 [Figuras 5.10-(b), (c) e (d)], mostram claramente que os

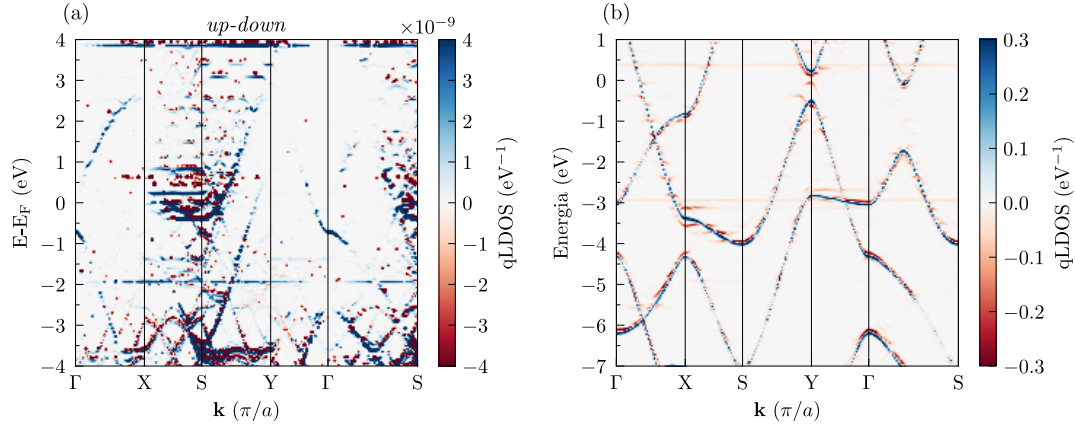


FIGURA 5.9: (a) Diferença entre os estados *up* (azul) e *down* (vermelho); (b) diferença entre as bandas desdobradas do BPN pristino (azul) e sistema MV1 (vermelho).

estados *flats* são oriundos de uma hibridização entre os estados dos defeitos e os estados do DG. Em termos de intensidade, os picos observados na projeção dos átomos do anel MV1(9) [Figura 5.10-(b)] representam uma pequena fração da contribuição total do átomo insaturado [Figura 5.10-(c)].

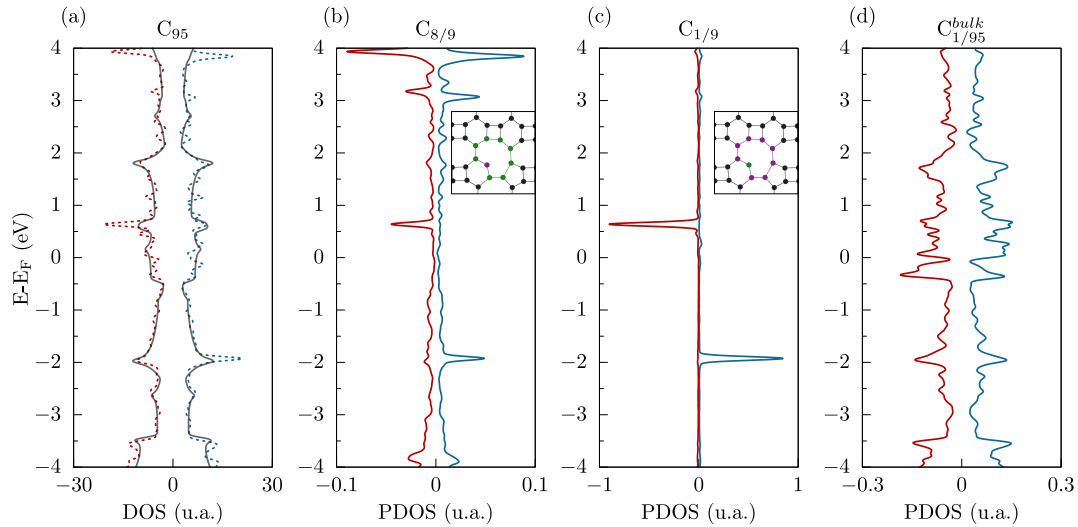


FIGURA 5.10: (a) Densidade de estados (DOS) e (b-d) densidade de estados projetados (PDOS) do sistema MV1 para os estados com spin *up* (azul) e *down* (vermelho). Na figura (a), a DOS do BPN-pristino é representada pela linha sólida de cor cinza. A projeção da densidade apresentada nos quadros (b) e (c) representam as projeções dos átomos destacados na cor verde.

Por fim, outro ponto relevante sobre a DOS do sistema MV1 são os estados ressonantes (linhas pontilhadas na cor azul/vermelho) próximos ao nível de Fermi [Figura 5.10-(a)]. Como veremos na próxima seção deste capítulo, as

propriedades de transporte dos sistemas com vacâncias são fortemente afetadas por esses estados.

DV1

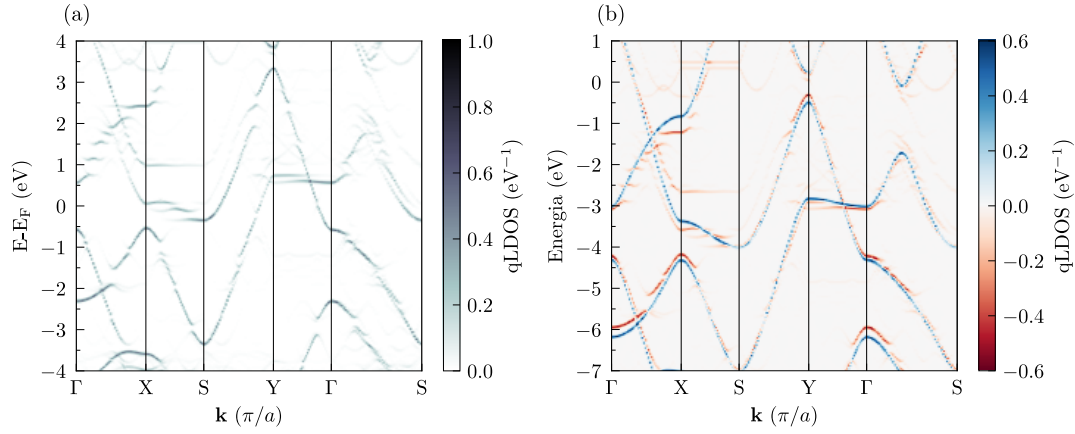


FIGURA 5.11: (a) *band unfolding* do sistema DV1 e (b) diferença entre as bandas desdobradas do BPN-pristino (azul) e BPN-MV1 (vermelho).

Assim como no BPN-pristino, o sistema DV1 possui momento magnético nulo. Isso ocorre, pois, para os sistemas DVs propostos neste trabalho, a remoção de dois átomos de C vizinhos não resultará na formação de DGs, como ocorre na reconstrução das monovacâncias. A estrutura de bandas obtida por meio do desdobramento de DV1 [Figura 5.11-(a)] mostra um aumento considerável no número de *splits*, especialmente no cone de Dirac (banda γ_2 apresentada na Figura 3.5). Essa comparação fica bem evidente na Figura 5.11-(b), na qual as duas bandas são comparadas. Além de um *split* mais acentuado na banda γ_2 em decorrência da supressão da ESs, vemos também a formação de um novo estado *flat* entre X e S.

A densidade de estados (DOS) do sistema DV1 [Figura 5.12-(a)] mostra uma densidade próxima à observada no BPN-pristino, apresentando estados ressonantes semelhantes aos observados na monovacância MV1. Como podemos observar na Figura 5.12-(b), os picos localizados acima de 1 eV estão relacionados às contribuições do átomo C_1 [Figura 5.5] que constitui os anéis hexagonais ($C_{1/94}^{\text{hex}}$). A densidade de estados próxima ao nível de Fermi ($E_F \pm 0,5$ eV) indica que a contribuição das vacâncias em DV1 são praticamente nulas para os primeiros estados de condução, reforçando os resultados observados na simulação de STM. Essa observação é confirmada pela Figura 5.12-(c), em que a projeção feita diretamente sobre um átomo da ES mostra uma densidade elevada próximo ao nível de Fermi.

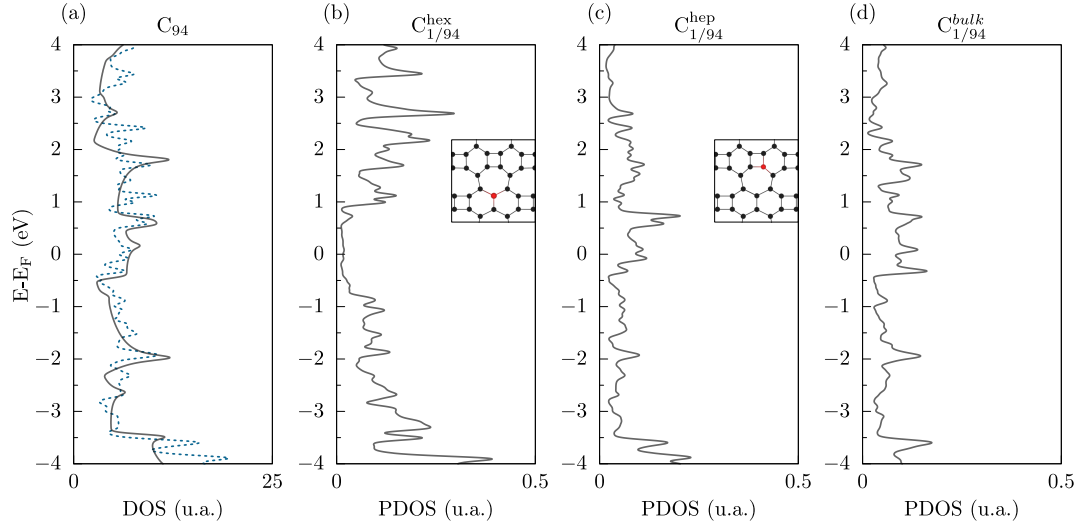


FIGURA 5.12: (a) Densidade de estados (DOS) do sistema prístino (linha sólida de cor cinza-escuro) e do sistema DV1 (linha pontilhada de cor azul); (b-d) densidade de estados projetados (PDOS) do sistema DV1. As figuras inseridas em (b) e (c) representam os átomos de C (vermelho) projetados na PDOS.

As propriedades eletrônicas do sistema DV1 mostram que a remoção de dois átomos de carbono na posição sugerida interfere negativamente na condução dos elétrons, o que acaba “suprimindo” uma das ESs do bifenileno [Figura 5.5-(c)]. Esse fenômeno pode ser explicado pelo *band unfolding* de DV1 [Figura 5.11-(a)], no qual o estado desocupado de menor energia (γ_2) referente à formação das ESs apresenta uma grande concentração de quebras (*splits*) na banda. Como veremos a seguir, essa característica do sistema DV1 são cruciais para a definição das propriedades de transporte como a transmitância do BPN.

5.3 Propriedades de transporte eletrônico dos sistemas MV1 e DV1

Para esclarecer os efeitos da monovacância no transporte eletrônico do BPN, realizamos os cálculos de transmitância $[T(E)]$ nas direções x e y dos grupos MV1 e DV1. Os sistemas utilizados são formados por uma supercélula de dimensões 4×20 , em que 4×6 células representam os eletrodos direito/esquerdo (LE e LR, respectivamente) e 4×14 células constituem a região de espalhamento (SR), como apresentado na Figura 5.13. Os parâmetros de rede dos sistemas MV1 e DV1 foram dimensionados a partir dos parâmetros da supercélula do BPN-prístino, que formam um sistema com comprimento (largura) total de $74,98 \text{ \AA}$ ($18,04 \text{ \AA}$) na direção x e $90,19 \text{ \AA}$ ($14,99 \text{ \AA}$) em y .

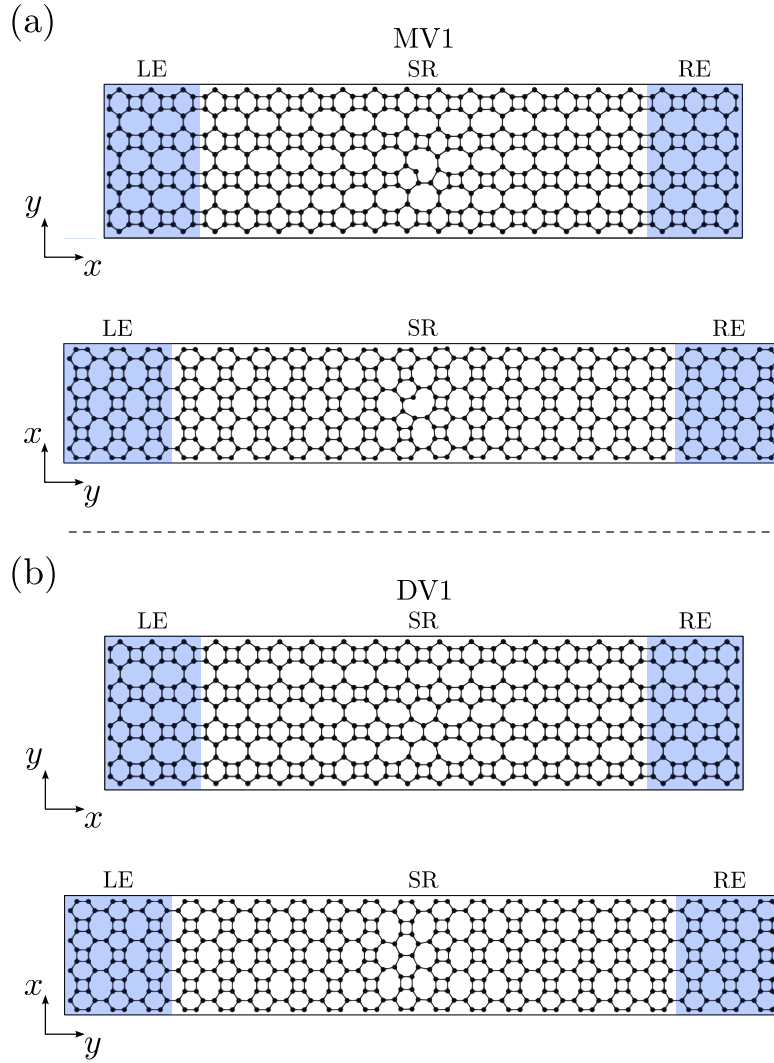


FIGURA 5.13: Vista superior das configurações utilizadas nos cálculos de transporte eletrônico dos sistemas MV1 (a) e DV1 (b). As regiões denominadas por LE, RE e SR representam o eletrodo esquerdo, eletrodo direito e a região de espalhamento.

A transmissão eletrônica calculada na direção x (T_x) e y (T_y) dos sistemas MV1, DV1 e BPN-pristino pode ser observada na Figura 5.14. Os resultados foram obtidos em um intervalo de $E_F \pm 1$ eV, em que T_x e T_y calculados para os dois sistemas são apresentados juntos a transmitância do sistema pristino (linhas sólidas de cor cinza-escuro) a fim de comparação. Devemos salientar que as curvas de transmissão para o sistema pristino foram recalculadas devido à escolha do tamanho da base utilizada nos cálculos de $T(E)$ dos sistemas MV1 e DV1⁴. Desse modo, a transmitância do BPN-pristino apresentada nesta seção possui uma pequena diferença em relação aos resultados apresentados nos capítulos anteriores, como o número de Canais/Å calculados no nível de Fermi, que

⁴Os parâmetros computacionais utilizados nos cálculos de $T(E)$ para MV1 e DV1 são apresentados no Apêndice A.

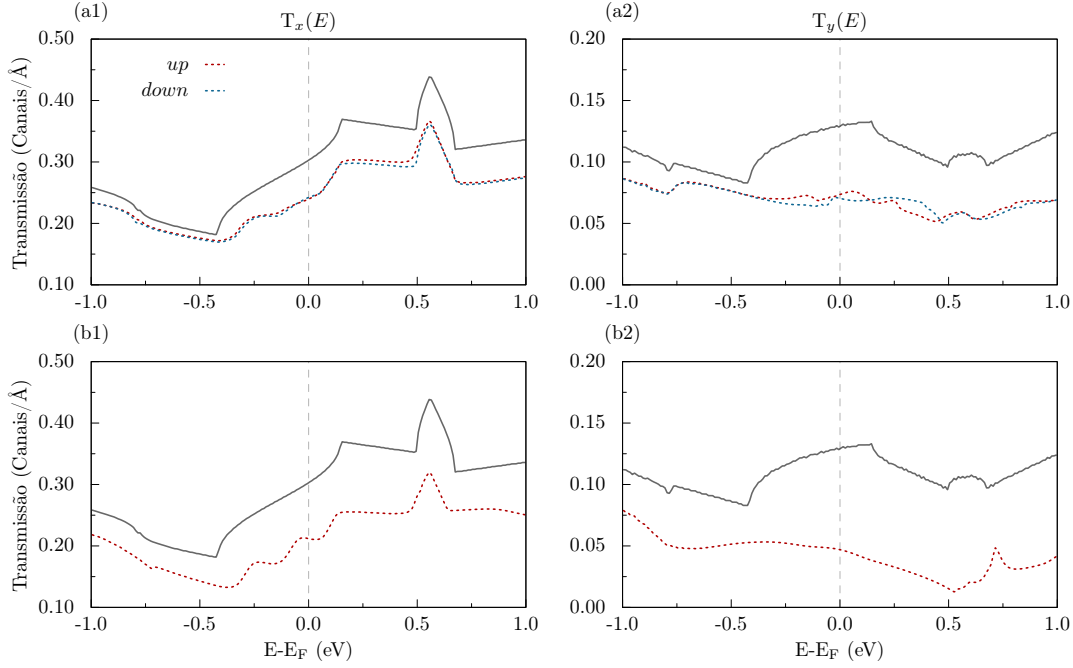


FIGURA 5.14: Transmitância calculada para os sistemas MV1 (a1-a2) e DV1 (b1-b2) nas direções x e y . As linhas sólidas representam a transmitância calculada para o sistema pristino.

na nova base são dados por $T_x(E_F)=0,30$ Canais/Å e $T_y(E_F)=0,13$ Canais/Å.

Como podemos observar na Figura 5.14, a introdução das vacâncias no BPN afetam significativamente o número de canais de transmissão ao longo de todo o intervalo de energia estudado, especialmente no sistema DV1 [Figuras 5.14-(b1) e (b2)], para o qual a região associada à divacância tem a sua faixa eletrônica (ES) alterada, afetando o transporte eletrônico nessa região. No sistema MV1, o momento de spin diferente de zero permite a criação de dois canais de transmissão quase idênticos. Como mostra a Figura 5.14-(a1), o número de canais em $T(E_F)$ é de aproximadamente 0,24 Canais/Å, com $T_x^{down}(E_F) \approx T_x^{up}(E_F)$. Na direção y [Figura 5.14-(a2)], o impacto da monovacância é ainda maior, com $T_y(E)$ apresentando uma grande redução no número de canais de transmissão no intervalo de $E_F \pm 0,5$ eV. Outro aspecto de $T_y(E)$ é a clara distinção nas curvas de transmitância entre os canais up e $down$ no intervalo próximo a E_F . Entretanto, a diferença entre T_x^{up} e T_x^{down} no nível de Fermi é pequena, com $T_x^{up}=0,073$ Canais/Å e $T_x^{down}=0,07$ Canais/Å, aproximadamente.

No sistema DV1, a supressão da faixa eletrônica provocada pela remoção de dois átomos de C causa uma redução ainda maior na transmitância do BPN. Entre $E_F \pm 1$ eV, a diferença entre a transmitância prevista para os sistemas BPN-pristino e DV1 são reconhecidamente maiores do que a diferença observada entre MV1 e o sistema pristino. No nível de Fermi, o número de canais/Å

calculados para as direções x e y são de 0,21 Canais/Å e 0,049 Canais/Å, respectivamente. Em geral, esses resultados podem ser atribuídos à introdução de centros espalhadores na forma de vacâncias, que comprometem o transporte balístico da estrutura cristalina do BPN. Assim, podemos concluir que a introdução de defeitos no BPN provoca uma redução considerável no transporte eletrônico, especialmente na direção y , para a qual os efeitos da falta de hibridização entre os átomos C_1 e C_1' são agravados pela remoção de um ou mais átomos de C.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho apresenta um estudo *ab initio* das propriedades eletrônicas e de transporte da monocamada de bifenileno (BPN) por meio do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) em conjunto com as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). A partir dos nossos resultados, foram obtidas informações relevantes sobre determinadas características do BPN, como: propriedades estruturais, estrutura de bandas, densidade de estados total e projetadas, transmitância e corrente eletrônica em diferentes direções e condições, além dos efeitos do *strain* uniaxial, biaxial e dos defeitos pontuais na monocamada de BPN. Especificamente, os principais resultados apresentados neste trabalho são:

- (i) Estruturalmente, a unidade básica do BPN é composta por 6 átomos de C que, juntos, formam uma célula unitária retangular. Outra característica relevante sobre o BPN é a presença de diferentes formas geométricas, como os anéis tetragonais, hexagonais e octogonais. Isto confere ao BPN uma estrutura única, com ligações covalentes fortes e ótima estabilidade.
- (ii) As análises das propriedades eletrônicas mostram que o BPN é um material essencialmente metálico, cujas características que o tornam um material único podem ser atribuídas a sua estrutura de banda composta por um cone de Dirac tipo-II. Outro aspecto interessante é a estrutura eletrônica formada por faixas eletrônicas (ESs) distribuídas ao longo da direção x da superfície do BPN. Essas faixas se concentram em átomos de C específicos, formando regiões tetragonais de alta concentração de elétrons. Assim como a presença de diferentes formas geométricas contribuem para a anisotropia estrutural do BPN, a formação das ESs estão diretamente ligadas à anisotropia das propriedades eletrônicas do BPN, como mostram os resultados apresentados nas estruturas de banda e transporte eletrônico.

- (iii) A investigação dos efeitos do *strain* uniaxial e biaxial nas propriedades eletrônicas e de transporte mostram que: (a) em relação à estrutura de banda, os efeitos provocados pela compressão e tensionamento do BPN são localizados, isto é, as distorções nas bandas são mais intensas em uma região específica, formada pelo estado desocupado de menor energia delimitado pelos vetores de onda Y e Γ . Como observado na Figura 3.6, o estado em questão é composto principalmente pelos orbitais p_z dos átomos C_2 e C_2' , justamente os responsáveis pela formação das ESs; (b) por meio de manipulação via *strain*, podemos modificar as propriedades de transporte eletrônico do BPN. De acordo com as funções de transmissão calculadas nos diferentes cenários, a transmitância e a corrente eletrônica são sensíveis as modificações estruturais do BPN, e podem provocar mudanças na condutância e até mesmo na anisotropia da corrente eletrônica, como observado nas Figuras 4.3 e 4.5. De acordo com a densidade de estados projetados para $T(E)$ (Figura 4.4), o principal responsável por essas modificações na condutância são os átomos C_2 e C_2' , como observado no ponto anterior.
- (iv) Os defeitos pontuais são comumente utilizados na modificação de materiais, podendo resultar em propriedades únicas. No caso do BPN, o resultado da remoção de um único átomo de C foi a formação de um momento magnético localizado no *dangling bond* (DG) do sistema MV1. Em DV1, a remoção dos átomos de C provocou uma quebra na banda (γ_2) associada aos átomos C_2 e C_2' , que, na prática, provocou a modificação da ES na região manipulada. Em relação à condutância, podemos concluir que a remoção de um ou mais átomos de C afetam negativamente a transmitância do BPN, podendo em alguns casos reduzir pela metade o número de canais de transmissão.

Apêndice A

Parâmetros Computacionais

Neste trabalho, os cálculos de primeiros princípios referentes à teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados por meio do pacote computacional SIESTA [128]. A energia de troca e correlação é descrita pela aproximação de gradiente generalizado (GGA) proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [179]. As interações íon-elétron são descritas pelos pseudopotenciais PseudoDojo [135, 180] do tipo norma-conservada (NC), enquanto os elétrons de valência são descritos por uma base de orbitais atômicos de tamanho *double- ζ* polarizada, com *energy shift* de 0,02 Ry e energia de corte de 300 Ry. O espaço recíproco foi descrito pelo esquema Monkhor-Pack com uma malha de $12 \times 12 \times 1$ pontos- $\mathbf{k}$ para a relaxação, $24 \times 24 \times 1$ para o cálculo das estruturas de banda e $48 \times 48 \times 1$ para a densidade de estados. A fim de evitar interações espúrias entre diferentes imagens, um vácuo de 20 Å foi utilizado na direção perpendicular ao plano do bifenileno. As estruturas estudadas foram otimizadas por meio do método de gradientes conjugados (CG), com as posições atômicas relaxadas a partir de um critério de convergência de 0,01 eV/Å para as forças atômicas residuais.

Os cálculos de transporte eletrônico foram realizados a partir do código TRANSIESTA [181, 182], que combina a teoria DFT com o método das funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). Nos resultados de transporte eletrônico, o número de pontos- $\mathbf{k}$ utilizado foi de $60 \times 1 \times 100$ ($60 \times 1 \times 1$) para o eletrodo (espalhamento). A transmitância e corrente eletrônica foram calculadas com uma rede composta por $400 \times 1 \times 1$ pontos- $\mathbf{k}$. No capítulo 5, o tamanho das bases e a quantidade de pontos- $\mathbf{k}$ utilizados foram reduzidos em função das superestruturas utilizadas nos cálculos de transporte. Dessa forma, os resultados foram obtidos com uma base *single- ζ* polarizada, com malha de $20 \times 1 \times 80$ ($20 \times 1 \times 1$) pontos para a região de eletrodo (espalhamento), e uma malha de $100 \times 1 \times 1$ pontos para o cálculo da transmitância.

As imagens de STM foram simuladas conforme o método de Tersoff-Hamann [183]. O modo de varredura escolhido foi o de altura constante (*constant height*,

CH), com distanciamento de 0,5 Å do plano da amostra.

O cálculo NEB foi realizado a partir de três imagens intermediárias do sistema MV1, geradas pelo método IDPP [184]. O caminho de menor energia foi otimizado com método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS), com a constante elástica $k = 4$. A rede de pontos- $\mathbf{k}$ utilizada foi de $3 \times 3 \times 1$, com o critério de convergência de 0,05 eV/Å para a força.

Os cálculos de dispersão de fônons foram realizados conforme o método DFPT [185, 186], que se encontra implementado no código PHONOPY [187, 188]. A estabilidade térmica do BPN foi verificada por meio de simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD, *ab initio Molecular Dynamics*) em temperatura ambiente (300 K). O método utilizado foi o banho térmico proposto por Nosé [189], com intervalo de 3 fs. As simulações AIMD e cálculos de fônons foram realizados no pacote computacional *Vienna ab initio Package Simulation* (VASP) [130, 131] em conjunto com o método *projector-augmented wave* (PAW) [139]. O funcional de troca e correlação utilizado foi o GGA-PBE, com energia de corte de 500 eV. Todas as simulações foram realizadas em supercélulas de tamanho $4 \times 4 \times 1$.

A.1 Parque computacional

Os cálculos de DFT e NEGF foram executados em compilações dos pacotes computacionais VASP e SIESTA que contam com suporte aos métodos de paralelização MPI (*Message Passing Interface*) e OpenMPI. Os parques computacionais utilizados e suas respectivas capacidades de processamento são apresentadas a seguir:

Parque computacional interno

- **Laboratório de Teoria, Modelagem e Simulação de nanomateriais (LTMSnano), UFPR-Jandaia do Sul:**
 - 1 servidor com arquitetura multi-core, CPU Xeon de 10 núcleos (20 *threads*) e 256 GB de memória RAM;
 - 2 servidores com arquitetura multi-core, CPU Xeon de 6 núcleos (12 *threads*) e 128 GB de memória RAM;
 - 2 servidores com arquitetura multi-core, CPU Xeon de 6 núcleos (12 *threads*) e 64 GB de memória RAM;
 - 2 computadores com arquitetura multi-core, CPU i7 de 4 núcleos (8 *threads*) e 64 GB de memória RAM;

– 5 computadores com arquitetura multi-core, CPU i7 de 12 núcleos (24 *threads*) e 64/128 GB de memória RAM, com GPU Nvidia A4000 de 16 GB.

Parque computacional externo

- **Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC):**
 - Supercomputador Santos Dumont, com capacidade instalada de processamento na ordem de 5,1 Petaflop/s.

Apêndice B

Formalismo Teórico

B.1 Método *Nudged Elastic Band* (NEB)

As reações químicas abrangem uma vasta gama de processos, como o reordenamento de uma molécula ou a difusão de um átomo (ou defeito) em um sólido. Nestes casos, o movimento de um ou mais elementos em um conjunto maior e complexo como um cristal ou molécula tende a minimizar a energia potencial do sistema. Dessa forma, nos deparamos com um dos principais problemas da química teórica e da física da matéria condensada: a determinação do caminho de menor energia entre duas ou mais configurações atômicas estáveis. Esse percurso, conhecido como “*Minimum Energy Path*” (MEP), é amplamente utilizado na determinação da barreira de ativação, ou barreira de energia, entre duas configurações estáveis. Uma representação simplificada desse problema pode ser observada na Figura B.1, na qual uma superfície de energia potencial é representada por uma função do tipo $f(x, y) = x^2 - y^2$ para demonstrar um caminho MEP e o ponto de sela. Existem diversos métodos capazes de solucionar este problema, como discutido por Henkelman *et al.* [190]. Neste trabalho, nos dedicaremos ao método conhecido por *Nudged Elastic Band* (NEB), amplamente utilizado em problemas de determinação de MEP e pontos de sela em função da sua simplicidade e versatilidade.

O método NEB parte da definição de duas configurações estáveis que formam as condições de contorno do problema. De modo geral, essas configurações ocupam as regiões de menor energia (ou mínimos locais, como mostra a Figura B.2) da superfície de energia potencial, que podem ser encontradas a partir de cálculos DFT ou outros métodos *ab initio*. A partir disso, uma série de configurações intermediárias (ou imagens) interligadas por molas são distribuídas via interpolação entre as configurações inicial ($\mathbf{R}_0$) e final ($\mathbf{R}_n$). Essas imagens podem ser criadas manualmente ou a partir de uma simples interpolação linear das posições atômicas. No entanto, os resultados gerados podem ser muito distantes do verdadeiro caminho MEP, o que resultará em um acréscimo substancial no

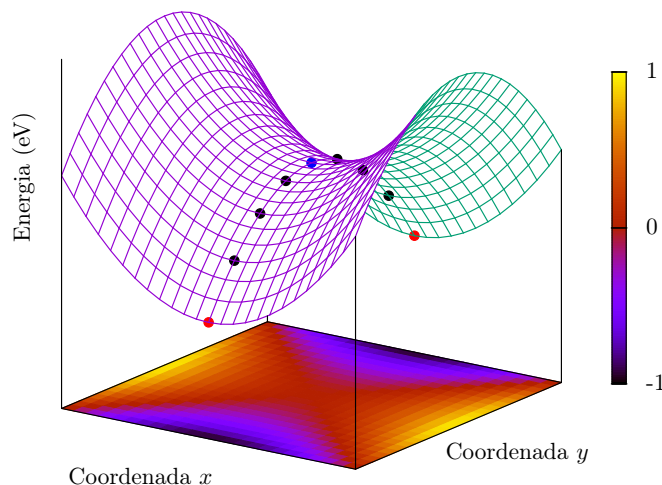


FIGURA B.1: Representação do caminho de transição de menor energia (MEP). O ponto de energia potencial máxima ao longo do MEP (pontos pretos) é representado pelo ponto de sela (ponto azul), que fornece a barreira de energia necessária para estimar a taxa de transição da reação química. Neste caso, os pontos em vermelho representam as configurações de energia mínima (mais estáveis).

tempo necessário para otimizar o caminho de transição. Dessa forma, métodos como o *Image Dependent Pair Potential* (IDPP) podem ser uma solução para a criação de um chute inicial mais preciso, otimizando o processo de relaxação das configurações intermediárias¹.

As imagens geradas podem ser descritas como $\mathbf{R}_i$, em que os extremos, $\mathbf{R}_0$ (imagem inicial) e $\mathbf{R}_N$ (imagem final), permanecem fixos ao longo do processo de otimização. Dessa forma, uma função do tipo

$$S(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} E(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \quad (\text{B.1})$$

poderia ser minimizada em relação às imagens intermediárias, o que resultaria em teoria em um trajeto MEP. Em primeira análise, a equação B.1 poderia descrever o problema de minimização do trajeto uma vez que esta possui elementos que descrevem um elástico composto por $N - 1$ seções interligadas por

¹Ao invés de interpolar as coordenadas cartesianas, o método IDPP forma as imagens a partir da interpolação das distâncias de ligação entre pares de átomos que formam o caminho de transição. Como resultado, o tempo necessária para a otimização via NEB é drasticamente reduzido.

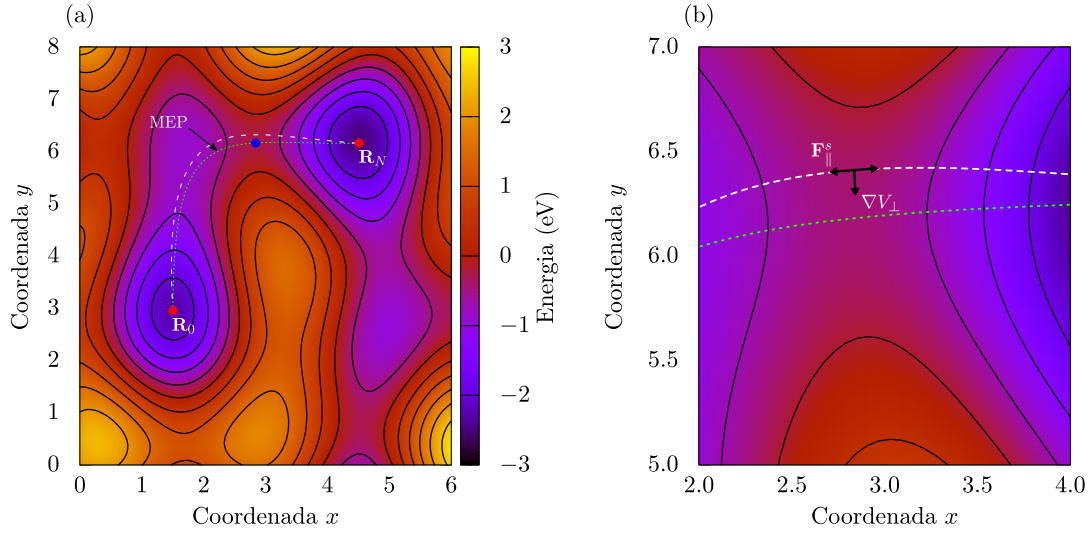


FIGURA B.2: Dada uma superfície de energia potencial, uma série de imagens são geradas a partir da interpolação entre dois pontos iniciais, formando um caminho (linha branca) a ser otimizado por meio de método NEB. Como resultado, o caminho MEP (linha verde) assim como o ponto de sela (ponto azul) são determinados. A aproximação do trajeto inicial para o caminho MEP ocorre a partir do “*nudging*” provocado pela componente da força real perpendicular ao trajeto.

N molas com constante elástica k , justamente a descrição do método NEB². No entanto, como observado por Henkelman [190], essa formulação possui dois problemas crônicos: (i) as imagens localizadas nas proximidades do ponto de sela tendem a migrar em direção aos pontos de extremidade fixos em função das componentes paralelas ao trajeto das forças reais experimentadas pelas imagens.³; (ii) o distanciamento de S em relação ao caminho MEP em regiões com curvatura acentuada, que ocorre em virtude da componente da força elástica perpendicular ao caminho de transição⁴.

A solução para esse problema é relativamente simples, e consiste na supressão das componentes de força citadas a pouco. Dada uma unidade tangente ao caminho percorrido, $\hat{\tau}_{||}$, a força total em cada imagem deverá conter apenas a componente perpendicular da força real e a componente paralela da força

²Os dois termos da equação B.1 representam, respectivamente, a energia em relação às coordenadas das imagens e a força elástica entre duas imagens.

³A força em questão é definida pelo conceito clássico de força conservativa, em que $\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i)$ é a percepção de força que uma imagem tem em relação à superfície de energia potencial.

⁴Em uma explicação mais detalhada, Henkelman descreve o problema a partir de uma analogia com o movimento de uma partícula clássica. Nesse cenário, a dinâmica do objeto com velocidade finita é descrita por $d^2\mathbf{R}/dt^2 = \nabla V$. Logo, se o caminho percorrido pela partícula apresenta uma região com curvatura, essa partícula deverá ser afetada por uma força perpendicular ao trajeto.

elástica. Assim, a força na imagem i será dada por

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} + \mathbf{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel}, \quad (\text{B.2})$$

em que $-\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp}$ é o valor negativo do gradiente da energia em relação às coordenadas da imagem i no sistema (força real), e $\mathbf{F}_i^s$ é força elástica agindo sobre a imagem i . O componente perpendicular da força real é calculado a partir da seguinte subtração:

$$\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_{\parallel} \hat{\tau}_{\parallel}, \quad (\text{B.3})$$

com o segundo termo representando a componente de força real paralela ao trajeto. O termo da força elástica, $\mathbf{F}_i^s$, deve ser calculado de modo que as distâncias entre as N imagens sejam iguais em todo o percurso, mesmo nas regiões com curvaturas acentuadas. Para isso, as molas que vinculam as N imagens devem possuir a mesma constante elástica, de modo que

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = k (|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i \quad (\text{B.4})$$

Em resumo, os termos descritos pelas equações B.3 e B.4 possibilitam que o trajeto inicial seja otimizado de maneira satisfatória, evitando possíveis irregularidades na descrição de regiões como o ponto de sela. Especificamente, cada um dos termos, $\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp}$ e $\mathbf{F}_i^s|_{\parallel}$, contribuem para a formação do MEP de formas distintas. Enquanto a força real $\nabla V|_{\perp}$ desassocia a dinâmica paralela ao trajeto da imagem em relação ao potencial, a força elástica passa a atuar somente na direção paralela ao trajeto⁵, como mostra a Figura B.2-(b). Dessa forma, a relaxação das imagens é atingida quando $\nabla V|_{\perp} = 0$ ou quando um critério de convergência específico for atingido.

B.2 *Band unfolding*

Considerada uma das principais ferramentas no estudo de estruturas eletrônicas via simulações de primeiros princípios (especialmente na esfera do método DFT proposto por Kohn-Sham), a estrutura de banda pode descrever as propriedades eletrônicas de cristais simples a partir da representação dos orbitais de Bloch como uma função do momento ($\mathbf{k}$) no espaço recíproco, especificamente na região conhecida por Primeira Zona de Brillouin (PZB). Além disso, a teoria

⁵Uma vez que a ação da força elástica fica restrita a distribuição das imagens ao longo do trajeto, a escolha da constante elástica passa a ser arbitrária.

da estrutura de banda está diretamente ligada com resultados experimentais obtidos via ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*).

Contudo, a praticidade da estrutura de bandas, assim como a sua relação com o segmento experimental, desaparece quando o objeto em estudo compreende uma estrutura muito grande (supercélula, SC) constituída por muitos átomos⁶. Como mostra a Figura B.3, quando a SC cresce (aumento da periodicidade), a PZB diminui em tamanho. Como consequência, as bandas presentes na PZB da célula unitária (UC) são “dobradas” na nova zona de Brillouin, provocando um aumento significativo no número das bandas de tal forma que qualquer informação útil sobre o sistema seja ofuscada pelos orbitais da SC.

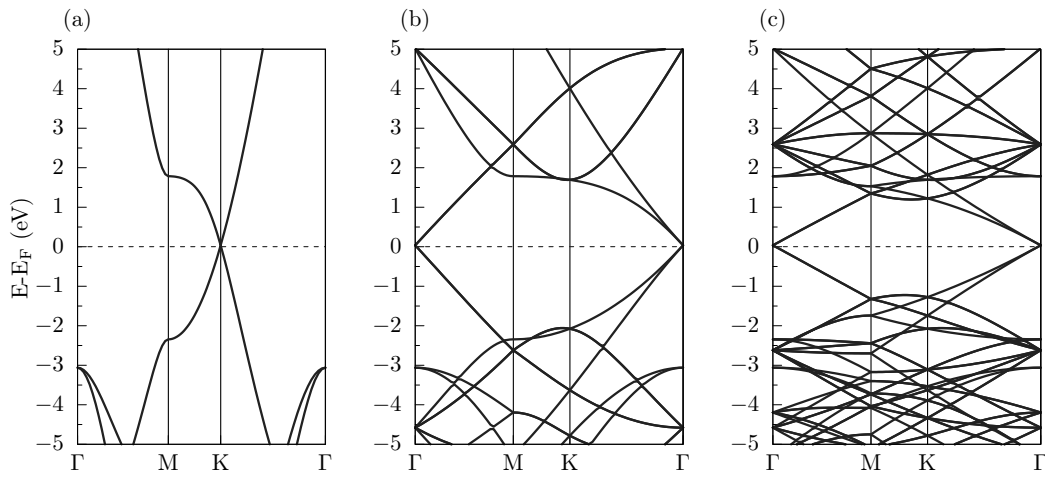


FIGURA B.3: Estrutura de banda do grafeno: (a) célula unitária, e supercélulas 3×3 (b) e 6×6 (c). Como podemos observar, o aumento gradativo da supercélula de grafeno tem como consequência a descaracterização das bandas originais observadas na célula unitária, comprometendo o seu aspecto informativo sobre as propriedades eletrônicas do sistema.

Na literatura, há diversas propostas de métodos para o desdobramento de bandas em SCs na primeira zona de Brillouin, que vão desde o uso de métodos *ab initio*, como as funções de Wannier [191] e ondas planas [192], até a utilização de algoritmos baseados em aproximações *Tight-Binding* [193]. Neste trabalho, o desdobramento da banda é feito por meio do método DFT que utiliza uma combinação linear dos orbitais atômicos (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*, ou LCAO) como base, segundo a implementação do pacote computacional SIESTA. A rotina proposta por Mayo, Yndurain e Soler [178] consiste em um processo simplificado composto por duas etapas: (i) a obtenção de uma

⁶O uso de supercélulas é uma prática comum no campo das simulações *ab initio*, e pode ser utilizada no estudo de sistemas que apresentem deformações estruturais provocadas por vacâncias ou pela presença de uma impureza.

descrição não-periódica das bandas desdobradas em todo o espaço recíproco a partir da decomposição por transformada de Fourier das funções de onda do sistema; (ii) o redobrimento (*refolding*) das bandas desdobradas dentro dos limites da PZB, obtendo assim o resultado desejado (bandas desdobradas).

Inicialmente, a densidade de estados da primeira zona de Brillouin (PZB) calculada no espaço recíproco da supercélula (SC) é definida como

$$n_{\text{PBZ}}(\mathbf{K}, \epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}), \quad (\text{B.5})$$

em que $\mathbf{K}$ é o vetor de onda em PBZ, e $\epsilon_{\mathbf{K},i}$ é o autovalor do i -ésimo estado.⁷ Em seguida, o peso normalizado $\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i})$ é dividido conforme o quadrado dos coeficientes de Fourier correspondentes ao vetor de onda $\mathbf{K}$. Somando sobre todos os estados i da banda de SC, teremos uma descrição completa das bandas desdobradas em formato de densidade local de estados (LDOS) no espaço recíproco:

$$n(\mathbf{q}, \epsilon) = \sum_i \int_{\text{PBZ}} d\mathbf{K} \left| \tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q}) \right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}) \quad (\text{B.6})$$

em que $\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})$ é a transformada de Fourier da função de onda normalizada na SC,

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q}) = (2\pi)^{3/2} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{G} - \mathbf{q}) \tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}}, \quad (\text{B.7})$$

com

$$\tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{\text{SC}}} \int_{\text{SC}} d\mathbf{r} u_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (\text{B.8})$$

A constante V_{SC} representa o volume da SC, enquanto $\mathbf{G}$ descreve o vetor de onda recíproco a $\mathbf{K}$. Dessa forma, podemos reescrever $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ como

$$n(\mathbf{q}, \epsilon) = \sum_i \left| \tilde{u}_{\mathbf{K}_q,i,\mathbf{G}_q} \right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K}_q,i}), \quad (\text{B.9})$$

em que $\mathbf{K}_q$ e $\mathbf{G}_q$ são definidos como um vetor de onda da PZB e seu vetor de onda recíproco, respectivamente. Dessa forma, a soma desses vetores remete ao vetor de onda $\mathbf{q}$ ($\mathbf{q} = \mathbf{K}_q + \mathbf{G}_q$).

Uma vez que a densidade $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ (qLDOS) pertence ao espaço de Fourier, seu equivalente no espaço real (rLDOS) será

⁷Um aspecto importante dessa implementação é que as densidades utilizadas nesse método são normalizadas em relação ao volume da SC, facilitando a interpretação de resultados que contenham múltiplas simulações de SCs com volumes diferentes.

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{V_{\text{SC}}}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\text{PBZ}} d\mathbf{K} \left| \psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) \right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}). \quad (\text{B.10})$$

Assim, a densidade de estados total (DOS) da banda desdobrada pode ser obtida integrando qualquer uma das duas densidades:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{V_{\text{SC}}} \int_{\text{SC}} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} n(\mathbf{q}, \epsilon) \quad (\text{B.11})$$

Uma vez que $\left| \tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q}) \right|^2$ é a probabilidade de medirmos o momento $\mathbf{q}$ de um dado elétron, a densidade $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ é a probabilidade de encontrarmos um estado ocupado (vazio) com energia ϵ e momento $\mathbf{q}$. Logo, a densidade calculada pode ser relacionada com resultados experimentais obtidos via ARPES.

A etapa final do método de desdobramento de banda é o redobramento (*refold*) da densidade $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ na zona de Brillouin redobrada (*Refolding Brillouin Zone*, RBZ):

$$n_{\text{RBZ}}(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_{\mathbf{g}} n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \epsilon), \quad (\text{B.12})$$

com $\mathbf{k}$ pertencendo a RBZ e $\mathbf{g} = \pi n/a$ sendo o vetor de rede recíproca. Dada a representação da função de onda pelo teorema de Bloch⁸, podemos assumir que a soma das probabilidades de encontrarmos um elétron no espaço recíproco será 1, *i.e.*, $\sum_{\mathbf{G}} \left| \tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}} \right|^2 = 1$, logo $n_{\text{PBZ}}(\mathbf{K}, \epsilon) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{q} = \mathbf{K} + \mathbf{G}, \epsilon)$. Em outras palavras, quando redobrada na PZB, a densidade $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ recupera a banda original do sistema.

O desenvolvimento teórico apresentado nessa seção foi retirado do trabalho apresentado por Mayo *et al.* [178], e serve apenas como um breve resumo sobre o procedimento de *band unfolding* utilizado neste trabalho. Para uma melhor compreensão do método, estado da arte, possíveis aplicações e implementação no código SIESTA, recomenda-se a leitura do trabalho original.

⁸ $\psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$

Apêndice C

Resultados Extras

C.1 PW vs LCAO

A diferença entre os resultados obtidos com as bases LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) e PW (*Plane Waves*) em cálculos DFT se deve às distintas formas de representação dos orbitais auxiliares de KS. A base LCAO utiliza orbitais atômicos localizados, o que permite uma descrição detalhada das interações locais e da densidade eletrônica próxima aos núcleos atômicos. Esse método é amplamente utilizado na representação de sistemas não periódicos como moléculas, em função da sua eficiência em descrever sistemas localizados. Em contrapartida, a base PW utiliza ondas planas, que são funções não localizadas que se estendem por todo o espaço recíproco do sistema, proporcionando uma descrição uniforme da densidade eletrônica, ideal para sistemas periódicos, como sólidos cristalinos. Essas diferenças na representação das funções de onda resultam em variações nos resultados de propriedades eletrônicas, energias totais e estruturas de bandas, refletindo as vantagens de cada abordagem para diferentes tipos de sistemas e fenômenos eletrônicos.

No caso do bifenileno (BPN), os orbitais atômicos do carbono estão distribuídos entre os níveis s e p, em uma configuração que torna o BPN um material com características de um metal. Nesse caso, as duas abordagens oferecem resultados semelhantes, como mostram as Figuras C.1-(a) e (b), e a Tabela C.1. Como vemos, os parâmetros de rede e as distâncias entre átomos calculadas nas

TABELA C.1: Parâmetros de rede e distância entre átomos do bifenileno calculadas nas bases PW e LCAO. Todos os valores estão em Å.

Base	d_1	d_2	d_3	d_4	a_1	a_2
PW (VASP)	1,457	1,450	1,407	1,456	4,524	3,760
LCAO (SIESTA)	1,460	1,442	1,402	1,450	4,510	3,749

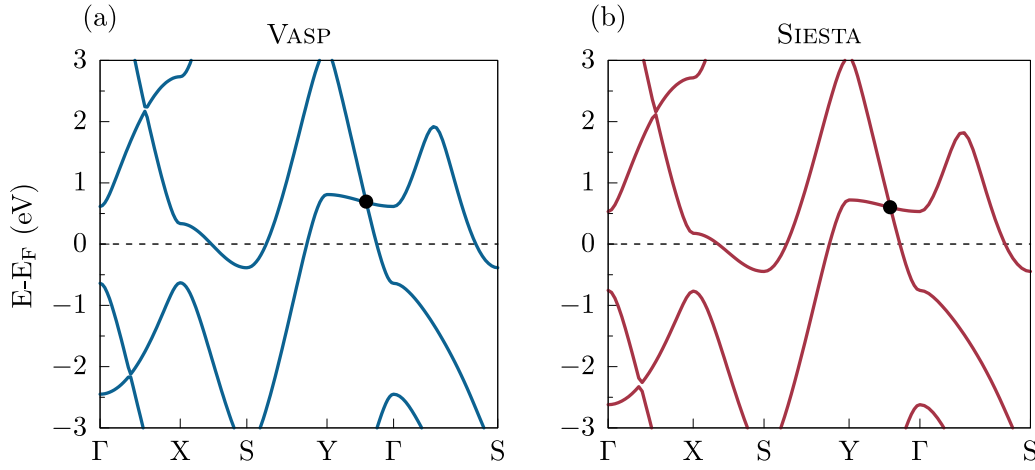


FIGURA C.1: Estrutura de banda do bifenileno calculada nas bases PW (a) e LCAO (b). As marcações na cor preta representam o ponto de Dirac.

bases PW e LCAO apresentam pequenas variações, que chegam a medir apenas alguns centésimos de Å. As propriedades eletrônicas representadas pelas estruturas de banda também apresentam pequenas variações, principalmente nos estados próximos ao nível de Fermi formados pelos orbitais C- p_z . Nesse caso, a estrutura característica do BPN é marcada pela presença de dispersões lineares entre Y e Γ que se encontram no ponto de Dirac. Nas duas abordagens, esse ponto está localizado nos seguintes níveis: 0,6 eV para a base LCAO (SIESTA) e 0,68 eV para a base PW (VASP).

Em relação às propriedades de transporte, o formalismo das Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF) combinado com o método DFT pode ser utilizado no estudo das propriedades de transporte eletrônico em nanodispositivos, especialmente nos casos onde há um desequilíbrio das cargas elétricas no sistema estudado. Nesse caso, as bases localizadas, como a LCAO, permitem uma descrição matemática eficiente das matrizes hamiltonianas que formam o conjunto semi-infinito composto pelos eletrodos, região de espalhamento e termos de acoplamento. Por se tratar de um sistema não periódico, a implementação das funções de Green em uma base não localizada, como as ondas planas, necessita de uma série de processos que localizem as funções de onda nos átomos do sistema estudado, o que torna o processo extremamente ineficiente. Por este motivo, o estudo dessa propriedade é comumente encontrada em implementações do tipo LCAO, como o SIESTA.

C.2 Defeitos extensos na divacância DV1

Como observado no Capítulo 5, a divacância proposta no sistema DV1 pode ser utilizada na formação de defeitos extensos na monocamada de BPN. Esses defeitos são formados a partir da remoção de dois átomos verticais do anel tetragonal de C, que podem ser removidos em linha nas direções x e y , como mostram as Figuras C.2-(a1) e (b1). No primeiro caso, a remoção sistemática dos átomos de carbono na direção x ocasiona a formação de uma nova estrutura composta por anéis hexagonais e heptagonais distorcidos, que são destacados em verde na Figura C.2-(a1). No segundo caso [Figura C.2-(b1)], a remoção do par C-C na direção y provoca a formação de anéis hexagonais. A remoção em linha dos pares de C são equivalentes a construção de uma estrutura a partir do alinhamento alternado entre as cadeias de PFPP, como proposto no Capítulo 1. Neste cenário, temos uma estrutura policristalina composta por grafeno e

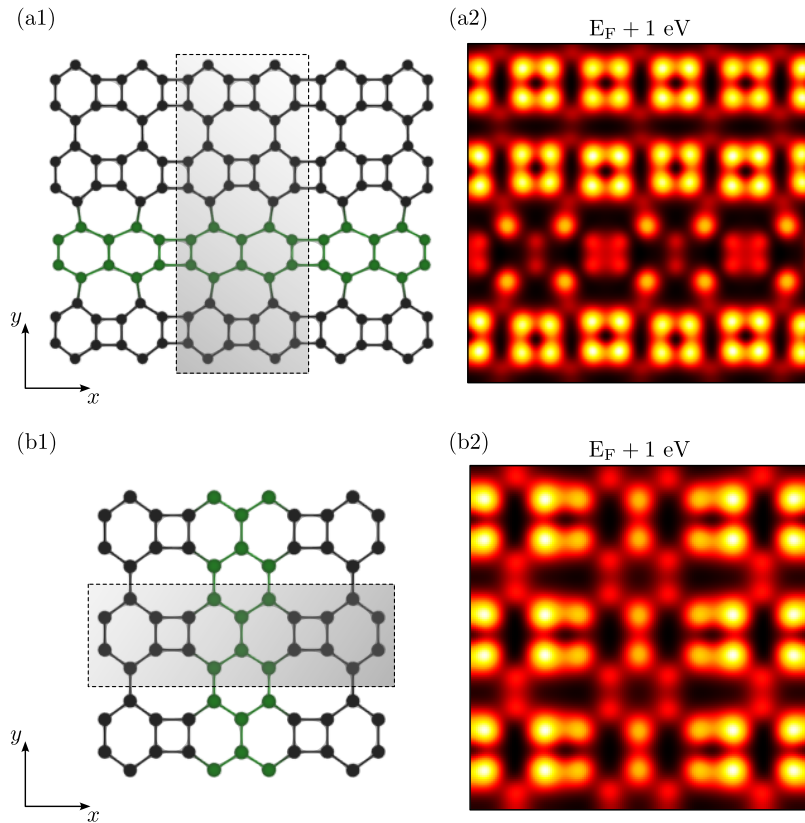


FIGURA C.2: Defeitos extensos na monocamada de bifenileno formado pela divacância proposta na configuração DV1. Nos quadros (a1) e (b1), a célula unitária para a configuração *zigzag* (direção x) e *armchair* (direção y) do defeito extenso é destacada pela região de cor cinza. A simulação de STM para as duas configurações propostas são apresentadas nos quadros (a2) e (b2).

bifenileno.

Naturalmente, a formação dessas linhas de defeitos resultam na redistribuição da densidade eletrônica, formando novas faixas de condução que podem ser observadas nas simulações de STM apresentadas nas Figuras C.2-(a2) e (b2). As estruturas de bandas [Figuras C.3-(a) e (b)] calculadas para os dois sistemas indicam que os materiais permanecem metálicos na direção de propagação dos defeitos. No entanto, no primeiro sistema, a projeção da densidade local de estados em $E_F \pm 0,1$ eV indica pouca ou quase nenhuma contribuição da nova ES formada ao longo do eixo- x . No segundo caso, a projeção das densidades de estados no mesmo intervalo de energia aponta para a formação de uma ES no eixo- y possivelmente mais ativa no processo de condução eletrônica do material.

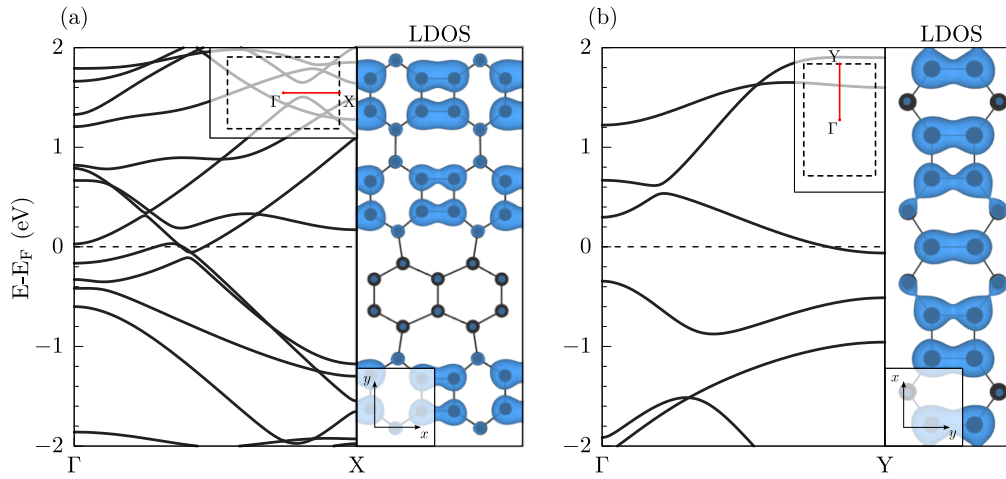


FIGURA C.3: Estrutura de banda e densidade local de estados dos defeitos extensos obtidos nas direções x (a) e y (b).

Dos exemplos de divacâncias mencionados no Capítulo 5, outras configurações também têm potencial para formar defeitos extensos, como em DV2. Essas configurações podem conferir novas propriedades ao bifenileno, as quais necessitam ser investigadas com cálculos mais detalhados em um trabalho voltado exclusivamente ao estudo da formação de defeitos extensos no bifenileno.

C.3 Estrutura eletrônica dos sistemas MVs e DVs

As estruturas de banda calculadas para os sistemas MVs e DVs são apresentadas. Como podemos observar na figura a baixo, as supercélulas utilizadas no estudo dos defeitos pontuais dificultam a compreensão das estruturas de banda, reforçando a importância do *band unfolding* no estudo de estruturas muito grandes.

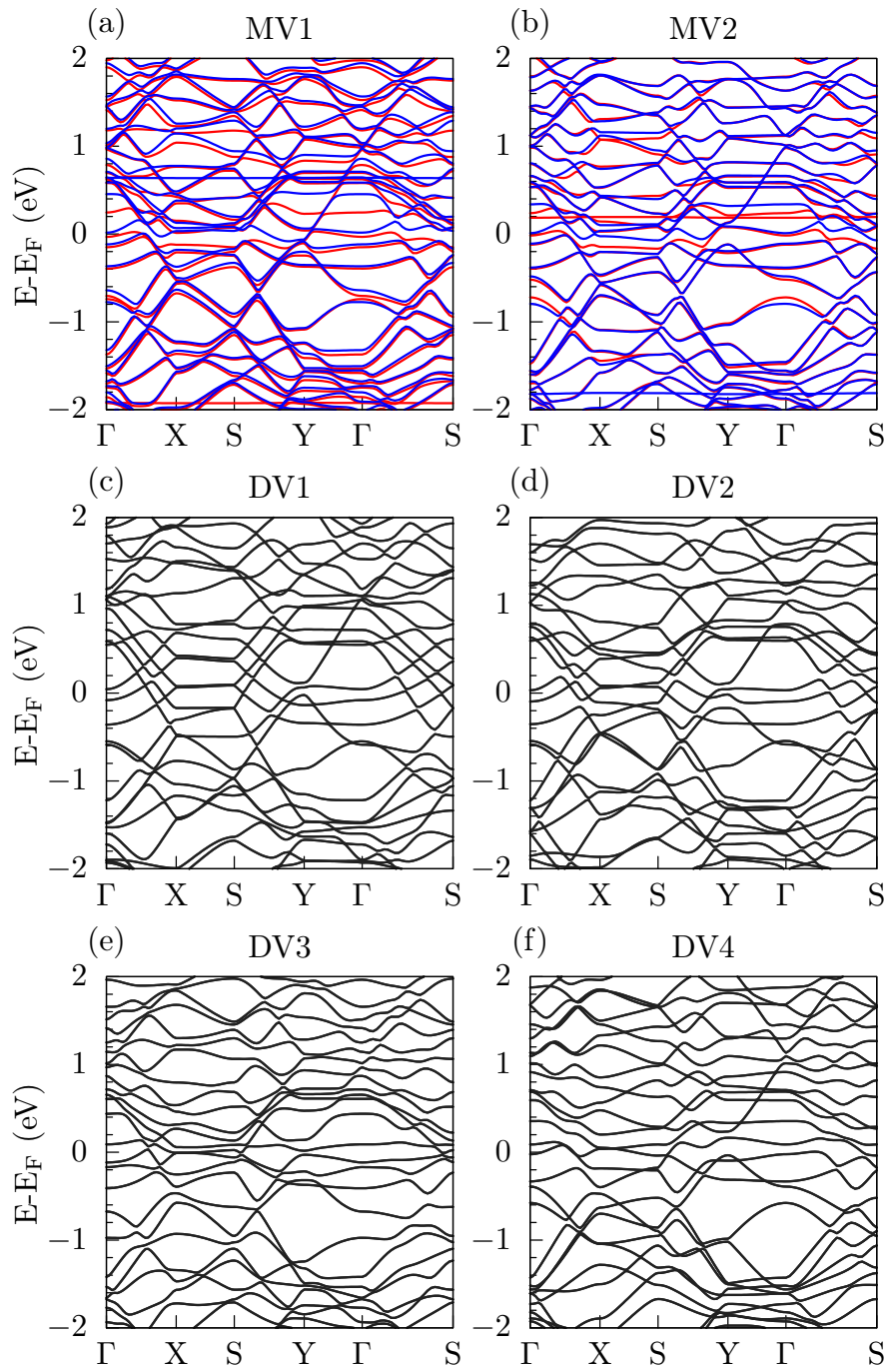


FIGURA C.4: Estrutura de banda dos defeitos pontuais.

Apêndice D

Artigos Publicados

Este capítulo apresenta uma compilação dos artigos publicados durante o processo de obtenção do título de doutorado, destacando os principais resultados e as contribuições do autor em cada trabalho. De modo geral, esses trabalhos abordam temas centrais à pesquisa e ao desenvolvimento de materiais bidimensionais, contribuindo para o avanço científico da ciência dos materiais. Especificamente, os trabalhos apresentados neste capítulo utilizam métodos *ab initio* (DFT) para o estudo das propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e de transporte de diversas estruturas bidimensionais, como eletretos, heteroestruturas variadas e alótropos de carbono. A apresentação dos artigos segue uma ordem cronológica, com as versões publicadas anexadas ao final de cada resumo.

[1] P. H. Souza, **D. P. Kuritza**, J. E. Padilha, and R. H. Miwa, **Oxidation of two-dimensional electrides: Structural transition and the formation of half-metallic channels protected by oxide layers**, Physical Review B, vol. 105, Junho de 2022.

O artigo investiga eletretos bidimensionais (2D) oxidados, com foco em sua estabilidade energética, caracterização estrutural, propriedades eletrônicas e magnéticas. Eletretos são cristais iônicos com elétrons não ligados a núcleos específicos, que atuam como íons dentro da estrutura cristalina. O estudo teórico foi realizado por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). As configurações consideradas são do tipo A_2B , em que $A=(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba},\text{Y})$ e $B=(\text{N},\text{P},\text{As},\text{C})$. A oxidação das *monolayers* e *bilayers* foi amplamente estudada nas configurações O/A_2B (única camada) e $\text{O}/(A_2B)_2/\text{O}$ (duas camadas). Os resultados mostram que as estruturas (*monolayer* e *bilayers*) com $A=(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})$ e $B=\text{N}$, quando oxidadas, sofrem uma transição estrutural (hexagonal $\rightarrow$ tetragonal), formando sistemas estáveis. As contribuições do autor para o trabalho foram as simulações *ab initio* de dinâmica

molecular (AIMD) e cálculos de fônons utilizados na avaliação da estabilidade dos eletretos oxidados. As simulações AIMD foram realizadas a 300 K em um intervalo de tempo de 15 ps, utilizando o esquema de banho térmico de Nosé. Os resultados mostraram que as fases hexagonais oxidadas são estruturalmente instáveis, exceto para o sistema O/(Y₂C). Em contrapartida, as fases tetragonais mostraram-se estáveis, sem frequências imaginárias nos espectros de fônons, confirmando sua estabilidade.

Oxidation of two-dimensional electrides: Structural transition and the formation of half-metallic channels protected by oxide layers

Pedro H. Souza^{1,*}, Danilo Kuritza^{2,†}, José E. Padilha^{2,‡} and Roberto H. Miwa^{1,§}

¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, C.P. 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil*

²*Campus Avançado Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná, 86900-000, Jandaia do Sul, PR, Brazil*



(Received 25 February 2022; revised 25 April 2022; accepted 24 May 2022; published 2 June 2022)

Based on first-principles calculations, we performed a systematic study of the energetic stability, structural characterization, and electronic properties of the fully oxidized A_2B electrenes, with the following combinations: (i) $A = \text{Ca, Sr, and Ba}$ for $B = \text{N}$; (ii) $A = \text{Sr and Ba}$ for $B = \text{P}$; and Y_2C and Ba_2As . We have considered one side oxidation of single layer electrenes (O/A_2B), and two side oxidation of bilayer electrenes ($\text{O}/(A_2B)_2/\text{O}$). We show that the hexagonal lattice of the pristine host is no longer the ground state structure in the (fully) oxidized systems. Our total energy results reveal an exothermic structural transition from hexagonal to tetragonal ($h \rightarrow t$) geometry, resulting in layered tetragonal structures $[(\text{AOAB})^i]$ and $[(\text{AO}(\text{AB})_2\text{AO})^i]$. Phonon spectra calculations and molecular dynamic simulations show that the O/A_2B and $\text{O}/(A_2B)_2/\text{O}$ systems, with $A = \text{Ba, Ca, Sr, and } B = \text{N}$, become dynamically and structurally stable upon such a $h \rightarrow t$ transition. Further structural characterizations were performed based on simulations of the near edge x-ray absorption spectroscopy at the nitrogen K edge. Finally, the electronic band structure and transport calculations reveal the formation of half-metallic bands spreading out through the AN layers, which in turn are shielded by oxide AO sheets. These findings indicate that $(\text{AOAN})^i$ and $(\text{AO}(\text{AN})_2\text{AO})^i$ are quite interesting platforms for application in spintronics; since the half-metallic channels along the AN or $(\text{AN})_2$ layers (core) are protected against the environment conditions by the oxidized AO sheets (cover shells).

DOI: [10.1103/PhysRevB.105.235301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.235301)

I. INTRODUCTION

Research works in two-dimensional (2D) materials with different functionalities have been boosted in the last few years. Since the successful synthesis of graphene [1], 2D materials have been considered as a new paradigm not only in fundamental studies, like the search of topological phases [2–4] and tunable magnetic structures in 2D systems [5–8], but also addressing technological applications. For instance, the development of new materials for (nano)electronic and spintronic devices like single layer field effect transistors [9], and half-metals based on transition metal dichalcogenides and dihalides [10–14].

Electrides are ionic crystals characterized by the presence of electrons not bonded to a particular nucleus. These electrons act as ions (with no nucleus) embedded within the crystal lattice, termed anionic electrons [15,16]. Further experimental works on Ca_2N crystals revealed that these anionic electrons form a nearly free electron gas (NFEG) confined between the stacked layers of the electride [17,18]. It is worth noting that there are other native inorganic electrides with the same lattice structure of Ca_2N , like Sr_2N [19] and Y_2C [20]; meanwhile other ones that also share the same lattice struc-

ture of Ca_2N have been predicted throughout high-throughput computational simulations, for instance, Ba_2N , Sr_2P , Ba_2P , Y_2C , and Ba_2As [21–24].

By taking advantage of the layered structure of their three-dimensional (3D) parents, combined with a suitable balance between strong (weak) intralayer (interlayer) binding interactions [25], two-dimensional materials can be obtained through exfoliation processes. Indeed, in a seminal work, Lee *et al.* [17] revealed the exfoliable nature, and the two-dimensional electronic confinement in Ca_2N electrides. Meanwhile, theoretical works based on first-principles calculations have studied the exfoliable nature of Ca_2N , as well as the electronic properties and energetic/structural stability of Ca_2N electrenes [26–28].

Currently, few layer systems of electrides (electrenes) have attracted research works in fundamental issues, like the search of topological phases throughout the design of kagome lattices on the electrene surface [29], as well as to the development of electronic devices with high carrier density and electronic mobility. Furthermore, theoretical studies have addressed the functionalization of Ca_2N electrenes mediated by atomic adsorption [30]. Functionalization is a quite promising route in order to tailor the electronic and magnetic properties of 2D systems. For instance, the rise of ferromagnetic (FM) phases upon full hydrogenation [31], and oxidation of Ca_2N and Sr_2N electrenes [32,33]. On the other hand, it is important to stress that the presence of anionic electrons makes the electrene surface very reactive, which may lead to significant changes on the electronic and structural properties of the

*psouza8628@gmail.com

†danilo.kuritza@gmail.com

‡jose.padilha@ufpr.br

§hiroki@ufu.br

[2] R. Barbosa, **D. P. Kuritza**, G. Perin, R. H. Miwa, R. B. Pontes, and J. E. Padilha, **Electronic and optical properties of janus-like hexagonal monolayer materials of group IV-VI**, *Physical Review Materials*, vol. 7, Janeiro de 2023.

O trabalho apresenta um estudo sobre as propriedades eletrônicas e ópticas das monocamadas de materiais do tipo Janus pertencentes ao grupo IV-VI $[(XY)=(C, Si, Ge, Sn; O, S, Se, Te)]$. Os materiais Janus são caracterizados por terem duas camadas atômicas diferentes, criando uma assimetria que resulta em propriedades físicas e químicas únicas. Desse modo, a assimetria dos materiais Janus e a estabilidade térmica das configurações propostas foram investigadas pelo autor. Os resultados encontrados mostram que as faces dos materiais Janus provocam uma diferença no potencial eletrostático, o que resulta na formação de um campo elétrico intrínseco. Essa característica é extremamente importante para aplicações voltadas à fotocatalise, uma vez que as propriedades dos éxcitons são diretamente afetadas pela formação de dipolos elétricos intrínsecos. Além disso, a estabilidade térmica dos materiais propostos foi estudada por meio de simulações AIMD realizadas em temperatura ambiente, utilizando o método proposto por Nosé. Apesar da ausência de frequências negativas em quase todos os espectros de fônons, as simulações AIMD revelaram que todos os sistemas baseados em Si, além de duas configurações com carbono (CO e CSi), são termicamente instáveis.

Electronic and optical properties of Janus-like hexagonal monolayer materials of group IV-VI

Rafael Barbosa¹, Danilo Kuritza¹, Gabriel Perin¹, R. H. Miwa^{2,*}, R. B. Pontes^{3,†} and J. E. Padilha^{4,‡}

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá, PR, Brazil.

²Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, C.P. 593, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil.

³Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74690-900 Goiânia, GO, Brazil.

⁴Campus Avançado Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná, 86900-000 Jandaia do Sul, PR, Brazil.



(Received 14 October 2022; accepted 19 December 2022; published 11 January 2023)

We report *ab initio* calculations of the electronic and optical response properties of Janus-like hexagonal monolayers materials of group IV-VI. By combining phonons spectra calculations and *ab initio* molecular dynamics simulations, we verify that some two-dimensional (2D) group IV-VI hexagonal materials are dynamically unstable. Our results of electronic band structure based on both density functional theory (DFT) with Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional (HSE) and G_0W_0 formalisms indicate that the dynamically stable materials exhibit indirect band gaps. The calculations clearly reveal that the hexagonal crystal structure of the group IV-VI monolayers plays a crucial role not only in determining the width of the band gap but also on the electron-hole screening effect, and consequently the strength of the exciton binding energy. Despite their strong binding, exciton binding energies in these nanomaterials are found to be in agreement with a 2D Mott-Wannier model. We also show that most of the stable 2D materials exhibit strong optical absorbance in the visible range, being promising materials for ultra-thin-film photovoltaic applications. Thus, our systematic analysis on electronic and optical properties of hexagonal monolayer materials of group IV-VI will complement forthcoming experimental measurements and can pave the way for technological applications of those materials.

DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.7.014001](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.014001)

I. INTRODUCTION

For all advanced functional materials, in particular those at the flatland [1,2], the coupling between crystal lattice and atomic composition is responsible for the wide range of novel and unique physical and chemical properties they exhibit [3–5]. Such unprecedented properties, varying from magnetism to superconductivity, optical, thermal conductivity, charge/spin density waves, topological, excitonic order, and electrochemical and catalytic properties, many times co-existing in a two-dimensional (2D) material, have driven a scientific revolution with unparalleled efforts dedicated to its syntheses, functionalization, and even processing [6–29].

In this sense, two-dimensional materials based on elemental group IV have been massively investigated, with graphene and its counterparts being the brightest stars of this group [30–39]. All group IV 2D honeycomb materials beyond graphene (C), i.e., silicene (Si), germanene (Ge), stanene (Sn), and plumbene (Pb), have now been synthesized [40–44]. Besides that, chemical functionalization is considered a promising route to band-gap engineering, which could enable nanoelectronics applications of these outstanding materials [45–48]. Also, elemental group IV 2D materials exhibit an electronic state of matter in which they show a quantum spin Hall effect (QSHE) due to spin-orbit coupling

(SOC), which can be tuned by applying a perpendicular electric field, inducing a topological phase transition [21,49,50]. However, in graphene, due to small intrinsic SOC on the order of μeV , QSHE is difficult to observe [51,52].

The group IV atoms can be combined with other groups of the periodic table [53–58]. Thus, new 2D materials with completely new functionalities can be obtained. Recently, 2D group IV-VI semiconductors have attracted significant attention due to their low-cost, earth-abundant, environment-friendly characteristics, as well as unusual physical properties [53,56,59]. In particular, if the atoms of group IV are coupled with oxygen (O) atoms, a class of 2D oxides are created. Such oxides show fascinating capabilities and can exist in several crystal lattices and formula units [60–63]. For instance, 2D hexagonal silica (SiO_2), which is a wide band-gap semiconductor tunable by external electric field, has potential application in electronics as the thinnest gate dielectric [64–66].

Furthermore, the group IV monochalcogenides (group VI = S, Se, and Te) semiconductors family has promising properties for the development of a new generation of sensors, ion batteries, piezoelectrics, and optoelectronic, photovoltaic, and thermoelectric devices [56,59,67–71]. They can be synthesized by using cheaper routes like colloidal solutions, and have band gaps in a suitable range for photovoltaic applications. Also, they are earth abundant, low toxicity, environmentally friendly, and chemically stable [56,72].

Most of the investigations regarding the 2D group IV-VI consider only the puckered layered orthorhombic structure (similar to that of black phosphorus [55]). However, new

*hiroki@ufu.br

†pontes@ufg.br

‡jose.padilha@ufpr.br

[3] G. Perin, **D. P. Kuritza**, R. Barbosa, G. Tresco, R. B. Pontes, R. H. Miwa, and J. E. Padilha, **First-principles study of bilayers ZnX and CdX ($X=\text{S,Se,Te}$) direct band-gap semiconductors and their van der Waals heterostructures**, *Physical Review Materials*, vol. 7, Outubro de 2023.

O artigo faz um estudo de primeiros princípios das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais ZnX e CdX ($X=\text{S,Se,Te}$) hexagonais e suas heteroestruturas de van der Waals. Esses materiais são derivados dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) e recebem o nome de monocalcogenetos por apresentarem somente um metal de transição em sua composição. Os resultados obtidos mostram que as monocamadas e heteroestruturas de CdX e ZnX são perfeitas para processos de transição óptica por apresentarem gap direto no ponto Γ da PZB. Além disso, o posicionamento das bandas de valência em relação aos potenciais de redução/oxidação faz desses materiais ótimos candidatos a processos de fotocatalise. Outra característica estudada pelo autor foram os efeitos do *strain* nas propriedades eletrônicas do ZnX e CdX . Os resultados mostram que, em determinados tipos de *strain*, as condições necessárias para as reações de redução/oxidação são alteradas a partir do reposicionamento das bandas de condução e de valência, permitindo o controle do processo de fotocatalise a partir da indução de deformações estruturais.

First-principles study of bilayers ZnX and CdX ($X = \text{S, Se, Te}$) direct band-gap semiconductors and their van der Waals heterostructures

Gabriel Perin,^{1,*} Danilo Kuritza,^{1,†} Rafael Barbosa,^{1,‡} Gustavo Tresco,^{2,§} Renato B. Pontes^{3,||}
 Roberto H. Miwa^{4,¶} and José E. Padilha^{2,#}

¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900, Maringá, PR, Brazil*

²*Campus Avançado Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná, 86900-000, Jandaia do Sul, PR, Brazil*

³*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74690-900, Goiânia, GO, Brazil*

⁴*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil*



(Received 6 July 2023; accepted 5 October 2023; published 20 October 2023)

We conducted comprehensive first-principles investigations of the structural, electronic, and optical properties of hexagonal ZnX and CdX ($X = \text{S, Se, Te}$) and their van der Waals heterostructures. Our results indicate that all materials are thermally and dynamically stable, in contrast to earlier works. Electronic structure calculations with a hybrid functional revealed that the bilayers ZnX and CdX are characterized by a direct band gap (at the Γ point), primarily lies within the visible spectrum of the sunlight (with an exception for ZnS). Moreover, we found the band edges (VBM/CBM of the bilayers) lying below/above the oxidation/reduction potentials ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}/E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$) depending on the environment's pH. The effects of mechanical strain on the electronic properties of the bilayers have been thoroughly investigated, revealing an impressive tunability of the band gap, energy position of the band edges, and the ratio of the electron and hole effective masses. The calculated optical absorption spectra showed that the bilayers ZnX and CdX, with the exception of ZnS, absorb in the visible region. Besides that, we found exciton binding energies between 0.30 and 0.96 eV for ZnTe and CdS bilayers, confirming that the reduced screening effect in 2D systems leads to higher values of exciton binding energies. Furthermore, our results indicated that the ZnTe/CdS heterostructure exhibits a band gap within the visible sunlight spectra. The band edges are located in the bilayer ZnTe resulting in a type-I band offset. However, upon compressive strain, we verified the emergence of the type-II band alignment, as a result, the first absorption peak is redshifted and the exciton wave function spreads out in both materials. Overall, our findings provide valuable insights into the potential of these materials for various technological applications in the fields of the photonics, photocatalysis, and optoelectronics.

DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.7.104003](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.104003)

I. INTRODUCTION

The field of two-dimensional (2D) materials has been booming in recent years [1–3], following the discovery of graphene [4,5], a 2D monolayer of carbon, which presents fantastic properties, that could be applied in almost all areas of materials science and engineering [6–11]. The aforementioned 2D systems have been attracting great attention to the materials science community due to their unprecedented, unusual and unique physical-chemistry characteristics [1,2,12,13], that could be useful for many technological applications. Some classes of 2D materials include: transition metal dichalcogenides (TMDs), such as MoS₂; hexagonal boron nitride (hBN), and black phosphorus (BP)[14]. TMDs,

for instance, are semiconductors with a direct band gap, making them suitable for optoelectronics applications [15].

In addition to the dichalcogenides, we also have the monochalcogenide materials, composed by elements from groups II-IV of the periodic table. These include ZnX and CdX, with X being S, Se or Te. Such three-dimensional (3D) bulk structures can be found in nature in two possible crystal structures: wurtzite (WZ) and zinc blende (ZB). However, in recent years, 2D nanosheets of CdX with one through a few atomic layers have been synthesized from solvothermal and colloidal techniques [16–18]. The monolayer of CdX explored previously are equivalent to a cut along the (111) plane of the ZB phase or equivalently the (0001) plane of the WZ phase, which are found to relax to planar graphene-like honeycomb lattices. Similar 2D monolayer (ML) and bilayer (BL) hybrid structures of ZnX have also been reported [16,19,20]. Also, Sun Yongfu *et al.* [21] synthesized a single layer honeycomb lattice of ZnSe by exfoliating its lamellar hybrid intermediate followed by removing the alkylamine ligand with heating, they found that the photocurrent density 4–10 times higher than those of its ligand-coated hybrid layers, 8 times higher than quantum dots, and nearly 195 times higher than that of its bulk counterpart. Such experimental progress leads to

*gabriel_perin93@hotmail.com

†danilokuritza@gmail.com

‡barbosa90r@gmail.com

§tresco@ufpr.br

||pontes@ufg.br

¶hiroki@ufu.br

#jose.padilha@ufpr.br

[4] **D. P. Kuritza**, R. H. Miwa, and J. E. Padilha, **Directional dependence of the electronic and transport properties of biphenylene under strain conditions**, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 26, Março 2024.

O último artigo publicado apresenta um estudo sobre as propriedades eletrônicas e de transporte do bifenileno em função do *strain*. Os resultados e as conclusões deste artigo fazem parte desta tese de doutorado e podem ser encontrados em detalhes nos capítulos 3, 4 e 6.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Bohr, “Nanotechnology goals and challenges for electronic applications,” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 1, p. 56–62, Mar. 2002.
- [2] N. R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, and P. M. Ajayan, “Emerging applications of elemental 2d materials,” *Advanced Materials*, vol. 32, p. 1904302, Oct. 2019.
- [3] A. Seabra and N. Durán, “Nanotoxicology of metal oxide nanoparticles,” *Metals*, vol. 5, pp. 934–975, June 2015.
- [4] K. Subramani, A. Elhissi, U. Subbiah, and W. Ahmed, “Introduction to nanotechnology,” in *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, pp. 3–18, Elsevier, 2019.
- [5] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, and J. W. Simons, “Nanotechnology applications in cancer,” *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 9, p. 257–288, Aug. 2007.
- [6] D. M. Smith, J. K. Simon, and J. R. Baker Jr, “Applications of nanotechnology for immunology,” *Nature Reviews Immunology*, vol. 13, p. 592–605, July 2013.
- [7] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, “Graphene nano-ribbon electronics,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, p. 228–232, Dec. 2007.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [9] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, vol. 48, p. 2127–2150, July 2010.
- [10] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora, “2d materials: to graphene and beyond,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, p. 20–30, 2011.

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, p. 197–200, Nov. 2005.
- [12] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, “Solid c60: a new form of carbon,” *Nature*, vol. 347, p. 354–358, Sept. 1990.
- [13] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, p. 56–58, Nov. 1991.
- [14] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 358, p. 220–222, July 1992.
- [15] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, “The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (pcnts),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, p. 1841–1848, Dec. 1993.
- [16] S. Das, M. Kim, J. won Lee, and W. Choi, “Synthesis, properties, and applications of 2-d materials: A comprehensive review,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 39, pp. 231–252, Apr. 2014.
- [17] P. J. M. Swinkels, Z. Gong, S. Sacanna, E. G. Noya, and P. Schall, “Visualizing defect dynamics by assembling the colloidal graphene lattice,” *Nature Communications*, vol. 14, Mar. 2023.
- [18] J. Tang, Q. Wang, J. Tian, X. Li, N. Li, Y. Peng, X. Li, Y. Zhao, C. He, S. Wu, J. Li, Y. Guo, B. Huang, Y. Chu, Y. Ji, D. Shang, L. Du, R. Yang, W. Yang, X. Bai, D. Shi, and G. Zhang, “Low power flexible monolayer mos2 integrated circuits,” *Nature Communications*, vol. 14, June 2023.
- [19] A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren, “Leed and auger electron observations of the sic(0001) surface,” *Surface Science*, vol. 48, p. 463–472, Mar. 1975.
- [20] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley, “Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on sic0001 surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study,” *Physical Review B*, vol. 77, Apr. 2008.
- [21] M. Ruan, Y. Hu, Z. Guo, R. Dong, J. Palmer, J. Hankinson, C. Berger, and W. A. de Heer, “Epitaxial graphene on silicon carbide: Introduction to structured graphene,” *MRS Bulletin*, vol. 37, p. 1138–1147, Nov. 2012.

- [22] T. Peng, H. Lv, D. He, M. Pan, and S. Mu, “Direct transformation of amorphous silicon carbide into graphene under low temperature and ambient pressure,” *Scientific Reports*, vol. 3, Jan. 2013.
- [23] I. Shtepliuk, V. Khranovskyy, and R. Yakimova, “Combining graphene with silicon carbide: synthesis and properties – a review,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, p. 113004, Oct. 2016.
- [24] F. Iacopi and A. C. Ferrari, “Tailoring graphene for electronics beyond silicon,” *Nature*, vol. 625, p. 34–35, Jan. 2024.
- [25] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 18, p. 6537–6554, 2014.
- [26] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, “Epitaxial growth of a silicene sheet,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, Nov. 2010.
- [27] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, “Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue,” *ACS Nano*, vol. 7, p. 4414–4421, Mar. 2013.
- [28] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, and H. Oughaddou, “A review on silicene — new candidate for electronics,” *Surface Science Reports*, vol. 67, p. 1–18, Jan. 2012.
- [29] H. Behera, G. Mukhopadhyay, A. B. Garg, R. Mittal, and R. Mukhopadhyay, “First-principles study of structural and electronic properties of germanene,” in *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2011.
- [30] G. Le Lay, “Silicene transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, p. 202–203, Feb. 2015.
- [31] K. L. Low, W. Huang, Y.-C. Yeo, and G. Liang, “Ballistic transport performance of silicene and germanene transistors,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 61, p. 1590–1598, May 2014.
- [32] B. N. Madhushankar, A. Kaverzin, T. Giousis, G. Potsi, D. Gournis, P. Rudolf, G. R. Blake, C. H. van der Wal, and B. J. van Wees, “Electronic properties of germanene field-effect transistors,” *2D Materials*, vol. 4, p. 021009, Feb. 2017.

- [33] O. Samy, S. Zeng, M. D. Birowosuto, and A. El Moutaouakil, “A review on mos2 properties, synthesis, sensing applications and challenges,” *Crystals*, vol. 11, p. 355, Mar. 2021.
- [34] J. Kang, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, and L.-W. Wang, “Electronic structural moiré pattern effects on mos2/mose2 2d heterostructures,” *Nano Letters*, vol. 13, p. 5485–5490, Oct. 2013.
- [35] A. Strasser, H. Wang, and X. Qian, “Nonlinear optical and photocurrent responses in janus mosse monolayer and mos2–mosse van der waals heterostructure,” *Nano Letters*, vol. 22, p. 4145–4152, May 2022.
- [36] Y. Wang, B. Han, M. Mayor, and P. Samorì, “Opto-electrochemical synaptic memory in supramolecularly engineered janus 2d mos2,” *Advanced Materials*, vol. 36, Dec. 2023.
- [37] S. Zhang, Q. Deng, H. Shangguan, C. Zheng, J. Shi, F. Huang, and B. Tang, “Design and preparation of carbon nitride-based amphiphilic janus n-doped carbon/mos2 nanosheets for interfacial enzyme nanoreactor,” *ACS Applied Materials*, vol. 12, p. 12227–12237, Feb. 2020.
- [38] J. Li, E. Liu, Y. Ma, X. Hu, J. Wan, L. Sun, and J. Fan, “Synthesis of mos2/g-c3n4 nanosheets as 2d heterojunction photocatalysts with enhanced visible light activity,” *Applied Surface Science*, vol. 364, p. 694–702, Feb. 2016.
- [39] H. B. Balch, A. M. Evans, R. R. Dasari, H. Li, R. Li, S. Thomas, D. Wang, R. P. Bisbey, K. Slicker, I. Castano, S. Xun, L. Jiang, C. Zhu, N. Gianneschi, D. C. Ralph, J.-L. Brédas, S. R. Marder, W. R. Dichtel, and F. Wang, “Electronically coupled 2d polymer/mos2 heterostructures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, p. 21131–21139, Dec. 2020.
- [40] S. Aftab, M. Z. Iqbal, and Y. S. Rim, “Recent advances in rolling 2d tmds nanosheets into 1d tmds nanotubes/nanoscrolls,” *Small*, vol. 19, Nov. 2022.
- [41] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer mos2and wse2nanosheets,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, p. 1067–1075, Apr. 2014.

- [42] C. Tan and H. Zhang, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, p. 2713–2731, 2015.
- [43] T. Oztas, H. S. Sen, E. Durgun, and B. Ortaç, “Synthesis of colloidal 2d/3d mos2 nanostructures by pulsed laser ablation in an organic liquid environment,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, p. 30120–30126, Dec. 2014.
- [44] N. Huo, Y. Yang, and J. Li, “Optoelectronics based on 2d tmds and heterostructures,” *Journal of Semiconductors*, vol. 38, p. 031002, Mar. 2017.
- [45] T. Liu and Z. Liu, “2d mos2 nanostructures for biomedical applications,” *Advanced Healthcare Materials*, vol. 7, Dec. 2017.
- [46] J. Zhou, J. Qin, X. Zhang, C. Shi, E. Liu, J. Li, N. Zhao, and C. He, “2d space-confined synthesis of few-layer mos2 anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery anode,” *ACS Nano*, vol. 9, p. 3837–3848, Mar. 2015.
- [47] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, “Nano boron nitride flatland,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 3, p. 934–959, 2014.
- [48] M. Sajid, H. B. Kim, J. H. Lim, and K. H. Choi, “Liquid-assisted exfoliation of 2d hbn flakes and their dispersion in peo to fabricate highly specific and stable linear humidity sensors,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 6, p. 1421–1432, 2018.
- [49] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, and P. M. Ajayan, “Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers,” *Nano Letters*, vol. 10, p. 3209–3215, July 2010.
- [50] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, “Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition,” *Nano Letters*, vol. 12, p. 161–166, Dec. 2011.
- [51] K. K. Kim, H. S. Lee, and Y. H. Lee, “Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2d van der waals electronics,” *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 16, p. 6342–6369, 2018.

- [52] A. F. Khan, E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, X. Ji, G. C. Smith, and C. E. Banks, “2d hexagonal boron nitride (2d-hbn) explored as a potential electrocatalyst for the oxygen reduction reaction,” *Electroanalysis*, vol. 29, p. 622–634, Sept. 2016.
- [53] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, and J. Wang, “Two dimensional hexagonal boron nitride (2d-hbn): synthesis, properties and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 46, p. 11992–12022, 2017.
- [54] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, and A. Görling, “Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent dirac cones,” *Physical Review Letters*, vol. 108, Feb. 2012.
- [55] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, “Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family,” *Physical Review B*, vol. 58, p. 11009–11014, Oct. 1998.
- [56] R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, “Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, p. 6687–6699, Dec. 1987.
- [57] V. H. Crespi, L. X. Benedict, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Prediction of a pure-carbon planar covalent metal,” *Physical Review B*, vol. 53, p. R13303–R13305, May 1996.
- [58] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, and P. M. Ajayan, “New metallic allotropes of planar and tubular carbon,” *Physical Review Letters*, vol. 84, p. 1716–1719, Feb. 2000.
- [59] M. M. Haley, S. C. Brand, and J. J. Pak, “Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: Synthesis of graphdiyne substructures,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 36, p. 836–838, May 1997.
- [60] M. Long, L. Tang, D. Wang, Y. Li, and Z. Shuai, “Electronic structure and carrier mobility in graphdiyne sheet and nanoribbons: Theoretical predictions,” *ACS Nano*, vol. 5, p. 2593–2600, Mar. 2011.
- [61] Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov, “Phagraphene: A low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones,” *Nano Letters*, vol. 15, p. 6182–6186, Aug. 2015.

- [62] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, “Penta-graphene: A new carbon allotrope,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, p. 2372–2377, Feb. 2015.
- [63] T. Jenkins, A. M. Silva, M. G. Menezes, T. Thonhauser, and S. Ullah, “Thd-c sheet: A novel nonbenzenoid carbon allotrope with tetra-, hexa-, and dodeca-membered rings,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 128, p. 10982–10996, June 2024.
- [64] Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li, “Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 8, p. 2572, 2014.
- [65] Z. Zhu, Z. G. Fthenakis, and D. Tománek, “Electronic structure and transport in graphene/haeckelite hybrids: an *abinitio* study,” *2D Materials*, vol. 2, p. 035001, June 2015.
- [66] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, “Graphene allotropes,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, p. 1879–1883, Jan. 2011.
- [67] Y. Li, D. Datta, Z. Li, and V. B. Shenoy, “Mechanical properties of hydrogen functionalized graphene allotropes,” *Computational Materials Science*, vol. 83, p. 212–216, Feb. 2014.
- [68] J. Zhao, N. Wei, Z. Fan, J.-W. Jiang, and T. Rabczuk, “The mechanical properties of three types of carbon allotropes,” *Nanotechnology*, vol. 24, p. 095702, Feb. 2013.
- [69] W. Xu, G. Zhang, and B. Li, “Thermal conductivity of penta-graphene from molecular dynamics study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, Oct. 2015.
- [70] Z. G. Yu and Y.-W. Zhang, “A comparative density functional study on electrical properties of layered penta-graphene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, Oct. 2015.
- [71] Y. Fang, Y. Liu, L. Qi, Y. Xue, and Y. Li, “2d graphdiyne: an emerging carbon material,” *Chemical Society Reviews*, vol. 51, no. 7, p. 2681–2709, 2022.
- [72] F. Zhao, N. Wang, M. Zhang, A. Sápi, J. Yu, X. Li, W. Cui, Z. Yang, and C. Huang, “In situ growth of graphdiyne on arbitrary substrates with a controlled-release method,” *Chemical Communications*, vol. 54, no. 47, p. 6004–6007, 2018.

- [73] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, and D. Zhu, “Architecture of graphdiyne nanoscale films,” *Chemical Communications*, vol. 46, no. 19, p. 3256, 2010.
- [74] Y. Li, Y. Li, P. Lin, J. Gu, X. He, M. Yu, X. Wang, C. Liu, and C. Li, “Architecture and electrochemical performance of alkynyl-linked naphthyl carbon skeleton: Naphyne,” *ACS Applied Materials; Interfaces*, vol. 12, p. 33076–33082, June 2020.
- [75] Q. Fan, D. Martin-Jimenez, D. Ebeling, C. K. Krug, L. Brechmann, C. Kohlmeyer, G. Hilt, W. Hieringer, A. Schirmeisen, and J. M. Gottfried, “Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, p. 17713–17720, Oct. 2019.
- [76] Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, and J. M. Gottfried, “Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope,” *Science*, vol. 372, pp. 852–856, May 2021.
- [77] Y. Luo, C. Ren, Y. Xu, J. Yu, S. Wang, and M. Sun, “A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene,” *Scientific Reports*, vol. 11, Sept. 2021.
- [78] T. Liu, Y. Jing, and Y. Li, “Two-dimensional biphenylene: A graphene allotrope with superior activity toward electrochemical oxygen reduction reaction,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, p. 12230–12234, Dec. 2021.
- [79] O. Rahaman, B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti, and T. Rabczuk, “Metamorphosis in carbon network: From penta-graphene to biphenylene under uniaxial tension,” *FlatChem*, vol. 1, pp. 65–73, Jan. 2017.
- [80] X.-W. Chen, Z.-Z. Lin, and X.-M. Li, “Biphenylene network as sodium ion battery anode material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 4340–4348, 2023.
- [81] H. K. Al-Jayyousi, M. Sajjad, K. Liao, and N. Singh, “Two-dimensional biphenylene: a promising anchoring material for lithium-sulfur batteries,” *Scientific Reports*, vol. 12, Mar. 2022.

- [82] S. Wang, “Optical response and excitonic effects in graphene nanoribbons derived from biphenylene,” *Materials Letters*, vol. 167, pp. 258–261, Mar. 2016.
- [83] Z. Tong, A. Pecchia, C. Yam, T. Dumitrică, and T. Frauenheim, “Ultra-high electron thermal conductivity in t-graphene, biphenylene, and net-graphene,” *Advanced Energy Materials*, vol. 12, May 2022.
- [84] Y. Liao, X. Shi, T. Ouyang, J. Li, C. Zhang, C. Tang, C. He, and J. Zhong, “New two-dimensional wide band gap hydrocarbon insulator by hydrogenation of a biphenylene sheet,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, p. 8889–8896, Sept. 2021.
- [85] K. Ren, H. Shu, W. Huo, Z. Cui, and Y. Xu, “Tuning electronic, magnetic and catalytic behaviors of biphenylene network by atomic doping,” *Nanotechnology*, vol. 33, p. 345701, May 2022.
- [86] M. R. Hosseini, R. Esfandiarpour, S. Taghipour, and F. Badalkhani-Khamseh, “Theoretical study on the al-doped biphenylene nanosheets as no sensors,” *Chemical Physics Letters*, vol. 754, p. 137712, Sept. 2020.
- [87] G. Liu, T. Chen, X. Li, Z. Xu, and X. Xiao, “Electronic transport in biphenylene network monolayer: Proposals for 2d multifunctional carbon-based nanodevices,” *Applied Surface Science*, vol. 599, p. 153993, Oct. 2022.
- [88] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [89] D. R. H. F. R. S, “The calculation of atomic structures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 11, pp. 113–143, Jan. 1947.
- [90] J. C. Slater, “The theory of complex spectra,” *Physical Review*, vol. 34, pp. 1293–1322, Nov. 1929.
- [91] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [92] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

-
- [93] Q.-X. Xie, J. Wu, and Y. Zhao, “Accurate correlation energy functional for uniform electron gas from an interpolation ansatz without fitting parameters,” *Physical Review B*, vol. 103, Jan. 2021.
- [94] T. Chachiyo and H. Chachiyo, “Understanding electron correlation energy through density functional theory,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1172, p. 112669, Feb. 2020.
- [95] K. Luo, V. V. Karasiev, and S. B. Trickey, “A simple generalized gradient approximation for the noninteracting kinetic energy density functional,” *Physical Review B*, vol. 98, July 2018.
- [96] B. Patra, S. Jana, L. A. Constantin, and P. Samal, “Relevance of the pauli kinetic energy density for semilocal functionals,” *Physical Review B*, vol. 100, Oct. 2019.
- [97] T. Aschebrock and S. Kümmel, “Ultranonlocality and accurate band gaps from a meta-generalized gradient approximation,” *Physical Review Research*, vol. 1, Nov. 2019.
- [98] Y. Jin and R. J. Bartlett, “Accurate computation of x-ray absorption spectra with ionization potential optimized global hybrid functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 149, p. 064111, Aug. 2018.
- [99] J. P. Perdew, “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy,” in *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2001.
- [100] R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, and R. Dovesi, “On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, pp. 406–415, July 2009.
- [101] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física, 2018.
- [102] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, Aug. 1980.
- [103] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244–13249, June 1992.

-
- [104] M. Casula, S. Sorella, and G. Senatore, “Ground state properties of the one-dimensional coulomb gas using the lattice regularized diffusion monte carlo method,” *Physical Review B*, vol. 74, Dec. 2006.
- [105] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge, England: Cambridge University Press, May 2010.
- [106] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sept. 1992.
- [107] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623–11627, Nov. 1994.
- [108] Y. Zhang and W. Yang, “Comment on “generalized gradient approximation made simple”,” *Physical Review Letters*, vol. 80, pp. 890–890, Jan. 1998.
- [109] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar. 1999.
- [110] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Physical Review Letters*, vol. 100, Apr. 2008.
- [111] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [112] M. Cohen and S. Louie, *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2016.
- [113] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, and K. Koepernik, “Anisotropy and magnetism in the LSDA + U method,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 035103, Jan 2009.

- [114] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni, “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+u description of correlated systems,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 114, pp. 14–49, July 2013.
- [115] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, “2d materials and van der waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, July 2016.
- [116] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, “Higher-accuracy van der waals density functional,” *Physical Review B*, vol. 82, Aug. 2010.
- [117] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [118] G. J. Laming, V. Termath, and N. C. Handy, “A general purpose exchange-correlation energy functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, pp. 8765–8773, Dec. 1993.
- [119] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 9982–9985, Dec. 1996.
- [120] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207–8215, May 2003.
- [121] J. Heyd and G. E. Scuseria, “Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 7274–7280, Apr. 2004.
- [122] J. Heyd and G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, pp. 1187–1192, July 2004.
- [123] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, “Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 174101, Nov. 2005.

- [124] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 224106, Dec. 2006.
- [125] R. C. C. Leite and A. R. B. Castro, *Física do Estado Sólido*. Editora Edgar Blücher LTDA, 1978.
- [126] F. Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [127] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [128] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for *ab initio* order- N materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745–2779, Mar. 2002.
- [129] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.
- [130] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, pp. 15–50, jul 1996.
- [131] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [132] J. C. Phillips and L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Physical Review*, vol. 116, pp. 287–294, Oct. 1959.
- [133] “Pseudo Dojo.” <http://www.pseudo-dojo.org/>. Acessado em: 28-08-2022.
- [134] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 88, Aug. 2013.
- [135] M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, “The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 226, pp. 39–54, May 2018.

- [136] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, p. 1494–1497, Nov. 1979.
- [137] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr. 1990.
- [138] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec. 1994.
- [139] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan. 1999.
- [140] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, vol. 100. Springer Science & Business Media, 2012.
- [141] J. E. Padilha, R. B. Pontes, A. J. R. D. Silva, and A. Fazzio, “I_xV curves of boron and nitrogen doping zigzag graphene nanoribbons,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 111, pp. 1379–1386, Mar. 2011.
- [142] Y. Meir and N. S. Wingreen, “Landauer formula for the current through an interacting electron region,” *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 2512–2515, Apr. 1992.
- [143] Y. Hou, K. Ren, Y. Wei, D. Yang, Z. Cui, and K. Wang, “Opening a band gap in biphenylene monolayer via strain: A first-principles study,” *Molecules*, vol. 28, p. 4178, May 2023.
- [144] A. Bafekry, M. Faraji, M. M. Fadlallah, H. R. Jappor, S. Karbasizadeh, M. Ghergherehchi, and D. Gogova, “Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: a first-principles study,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 34, p. 015001, Oct. 2021.
- [145] K. Wang, K. Ren, D. Zhang, Y. Cheng, and G. Zhang, “Phonon properties of biphenylene monolayer by first-principles calculations,” *Applied Physics Letters*, vol. 121, July 2022.
- [146] X. Liu, Z. Zhang, L. Wang, B. I. Yakobson, and M. C. Hersam, “Intermixing and periodic self-assembly of borophene line defects,” *Nature Materials*, vol. 17, p. 783–788, July 2018.

- [147] G. H. Silvestre, W. L. Scopel, and R. H. Miwa, “Electronic stripes and transport properties in borophene heterostructures,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 38, p. 17894–17903, 2019.
- [148] T. Han, Y. Liu, X. Lv, and F. Li, “Biphenylene monolayer: a novel nonbenzenoid carbon allotrope with potential application as an anode material for high-performance sodium-ion batteries,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 18, p. 10712–10716, 2022.
- [149] A. D. Zabolotskiy and Y. E. Lozovik, “Strain-induced pseudomagnetic field in the dirac semimetal borophene,” *Physical Review B*, vol. 94, Oct. 2016.
- [150] Y. Wang, F. Li, Y. Li, and Z. Chen, “Semi-metallic be5c2 monolayer global minimum with quasi-planar pentacoordinate carbons and negative poisson’s ratio,” *Nature Communications*, vol. 7, May 2016.
- [151] R. G. Polozkov, N. Y. Senkevich, S. Morina, P. Kuzhir, M. E. Portnoi, and I. A. Shelykh, “Carbon nanotube array as a van der waals two-dimensional hyperbolic material,” *Physical Review B*, vol. 100, Dec. 2019.
- [152] I. Alcón, G. Calogero, N. Papior, A. Antidormi, K. Song, A. W. Cummings, M. Brandbyge, and S. Roche, “Unveiling the multiradical character of the biphenylene network and its anisotropic charge transport,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 144, p. 8278–8285, Apr. 2022.
- [153] R. B. Pontes, A. Fazzio, and G. M. Dalpian, “Barrier-free substitutional doping of graphene sheets with boron atoms:ab initio calculations,” *Physical Review B*, vol. 79, Jan. 2009.
- [154] H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, “Chemical doping of graphene,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3335–3345, 2011.
- [155] D.-H. Lim, A. S. Negreira, and J. Wilcox, “Dft studies on the interaction of defective graphene-supported fe and al nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 8961–8970, Apr. 2011.
- [156] I. Petrushenko and K. Petrushenko, “Hydrogen physisorption on nitrogen-doped graphene and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: a DFT study,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 17, p. 100355, Dec. 2019.
- [157] Y. Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen, “Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes,” *New Journal of Physics*, vol. 6, p. 68–68, June 2004.

- [158] O. V. Yazyev and L. Helm, “Defect-induced magnetism in graphene,” *Physical Review B*, vol. 75, Mar. 2007.
- [159] M. A. Akhukov, A. Fasolino, Y. N. Gornostyrev, and M. I. Katsnelson, “Dangling bonds and magnetism of grain boundaries in graphene,” *Physical Review B*, vol. 85, Mar. 2012.
- [160] D.-H. Lim and J. Wilcox, “Dft-based study on oxygen adsorption on defective graphene-supported pt nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 22742–22747, Nov. 2011.
- [161] J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, “Dangling bonds and vacancies in germanium,” *Physical Review B*, vol. 87, Jan. 2013.
- [162] J. Wyrick, X. Wang, P. Namboodiri, R. V. Kashid, F. Fei, J. Fox, and R. Silver, “Enhanced atomic precision fabrication by adsorption of phosphine into engineered dangling bonds on h-si using stm and dft,” *ACS Nano*, vol. 16, p. 19114–19123, Nov. 2022.
- [163] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, and J.-C. Charlier, “Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications,” *Nano Today*, vol. 5, p. 351–372, Aug. 2010.
- [164] S. Najmaei, J. Yuan, J. Zhang, P. Ajayan, and J. Lou, “Synthesis and defect investigation of two-dimensional molybdenum disulfide atomic layers,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, p. 31–40, Dec. 2014.
- [165] L. Prozorovska and P. R. Kidambi, “State-of-the-art and future prospects for atomically thin membranes from 2d materials,” *Advanced Materials*, vol. 30, Aug. 2018.
- [166] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima, “Direct evidence for atomic defects in graphene layers,” *Nature*, vol. 430, p. 870–873, Aug. 2004.
- [167] H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, and A. V. Krasheninnikov, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping,” *Physical Review Letters*, vol. 109, July 2012.

- [168] M. Hassan, M. Gondal, E. Cevik, T. Qahtan, A. Bozkurt, and M. Dastageer, “High performance pliable supercapacitor fabricated using activated carbon nanospheres intercalated into boron nitride nanoplates by pulsed laser ablation technique,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, p. 6696–6707, Aug. 2020.
- [169] V. A. Coleman, R. Knut, O. Karis, H. Grennberg, U. Jansson, R. Quinlan, B. C. Holloway, B. Sanyal, and O. Eriksson, “Defect formation in graphene nanosheets by acid treatment: an x-ray absorption spectroscopy and density functional theory study,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 062001, Feb. 2008.
- [170] Y. Luo, Y. He, Y. Ding, L. Zuo, C. Zhong, Y. Ma, and M. Sun, “Defective biphenylene as high-efficiency hydrogen evolution catalysts,” *Inorganic Chemistry*, vol. 63, p. 1136–1141, Dec. 2023.
- [171] M. R. Sahoo, A. Ray, R. Ahuja, and N. Singh, “Activation of metal-free porous basal plane of biphenylene through defects engineering for hydrogen evolution reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, p. 10545–10554, Apr. 2023.
- [172] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, “Structural defects in graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, p. 26–41, Nov. 2010.
- [173] J. M. H. Kroes, F. Pietrucci, A. C. T. van Duin, and W. Andreoni, “Atom vacancies on a carbon nanotube: To what extent can we simulate their effects?,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 11, p. 3393–3400, June 2015.
- [174] J. Chen, T. Shi, T. Cai, T. Xu, L. Sun, X. Wu, and D. Yu, “Self healing of defected graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, Mar. 2013.
- [175] M. Luo, B.-L. Li, and D. Li, “Effects of divacancy and extended line defects on the thermal transport properties of graphene nanoribbons,” *Nanomaterials*, vol. 9, p. 1609, Nov. 2019.
- [176] D. Berger and C. Ratsch, “Line defects in graphene: How doping affects the electronic and mechanical properties,” *Physical Review B*, vol. 93, June 2016.
- [177] J.-C. Ren, Z. Ding, R.-Q. Zhang, and M. A. Van Hove, “Self-doping and magnetic ordering induced by extended line defects in graphene,” *Physical Review B*, vol. 91, Jan. 2015.

-
- [178] S. G. Mayo, F. Yndurain, and J. M. Soler, “Band unfolding made simple,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, p. 205902, Feb. 2020.
- [179] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865–3868, Oct. 1996.
- [180] A. García, M. J. Verstraete, Y. Pouillon, and J. Junquera, “The psml format and library for norm-conserving pseudopotential data curation and interoperability,” *Computer Physics Communications*, vol. 227, p. 51–71, June 2018.
- [181] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, “Density-functional method for nonequilibrium electron transport,” *Physical Review B*, vol. 65, Mar. 2002.
- [182] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, and M. Brandbyge, “Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta,” *Computer Physics Communications*, vol. 212, pp. 8–24, Mar. 2017.
- [183] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope,” *Physical Review B*, vol. 31, p. 805–813, Jan. 1985.
- [184] S. Smidstrup, A. Pedersen, K. Stokbro, and H. Jónsson, “Improved initial guess for minimum energy path calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, June 2014.
- [185] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 43, p. 7231–7242, Mar. 1991.
- [186] X. Gonze and C. Lee, “Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,” *Physical Review B*, vol. 55, p. 10355–10368, Apr. 1997.
- [187] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 1–5, Nov 2015.
- [188] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, “Implementation strategies in phonopy and phono3py,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 35, p. 353001, June 2023.

-
- [189] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, jul 1984.
- [190] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, “Methods for finding saddle points and minimum energy paths,” in *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, pp. 269–302, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [191] W. Ku, T. Berlijn, and C.-C. Lee, “Unfolding first-principles band structures,” *Physical Review Letters*, vol. 104, May 2010.
- [192] M. Chen and M. Weinert, “Layer k -projection and unfolding electronic bands at interfaces,” *Phys. Rev. B.*, vol. 98, Dec. 2018.
- [193] T. B. Boykin and G. Klimeck, “Practical application of zone-folding concepts in tight-binding calculations,” *Physical Review B*, vol. 71, Mar. 2005.