
**Dopagem de Boro em Monocamadas de
Bifenileno: Simulações *ab initio*.**

Larissa Aparecida Barbeta Gomes

*Dissertação de Mestrado apresentada
à UEM em 26/09/2023*



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Dopagem de Boro em monocamadas de
Bifenileno: simulações *ab initio***

Acadêmico: Larissa Aparecida Barbeta Gomes

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, 26 de Setembro de 2023



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

Dopagem de Boro em monocamadas de Bifenileno: simulações *ab initio*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do Professor Dr. José Eduardo Padilha de Sousa, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Acadêmico: Larissa Aparecida Barbeta Gomes

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, 26 de Setembro de 2023

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

G633d

Gomes, Larissa Aparecida Barbeta

Dopagem de boro em monocamadas de bifenileno : simulações *ab initio* / Larissa Aparecida Barbeta Gomes. -- Maringá, PR, 2023.
viii, 72 f.: il. color., figs., tabs.

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

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Bifenileno. 2. Carbono. 3. Boro - Dopagem . 4. Material 2D. 5. Simulação - *Ab initio*.
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. 530.4

TERMO DE APROVAÇÃO

LARISSA APARECIDA BARBETA GOMES

DOPAGEM DE BORO EM MONOCAMADAS DE BIFENILENO: SIMULAÇÕES AB INITIO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Física e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Universidade Federal do Paraná - Jandaia do Sul/Universidade
Estadual de Maringá

Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira
Universidade Federal do Paraná - Curitiba

Prof. Dr. Guilherme Maia Santos
Universidade Estadual de Maringá

Maringá, 26 de Setembro de 2023.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Agradecimentos | vi |
| Resumo | vii |
| Abstract | viii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Motivação do Trabalho | 4 |
| 2.1 Materiais Bidimensionais | 4 |
| 2.2 Carbono | 5 |
| 2.3 Formas Alotrópicas do Carbono | 6 |
| 2.3.1 Grafite | 7 |
| 2.3.2 Diamante | 8 |
| 2.3.3 Fulerenos | 9 |
| 2.3.4 Grafeno | 10 |
| 2.4 Bifenileno | 12 |
| 2.5 O estudo da dopagem | 14 |
| 2.5.1 Dopagem de Boro em Grafeno | 16 |
| 3 Fundamentação Teórica | 18 |
| 3.1 Introdução | 18 |
| 3.2 Teoria do Funcional da Densidade | 19 |
| 3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer | 21 |
| 3.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn | 22 |
| 3.4.1 Primeiro Teorema de HK: Prova da Existência | 22 |
| 3.4.2 Segundo Teorema de HK: Princípio Variacional | 23 |
| 3.5 A Abordagem de Kohn-Sham | 24 |
| 3.5.1 As Equações de Kohn-Sham | 24 |
| 3.6 O funcional de Troca e Correlação, $E_{xc}[\rho]$ e Suas Aproximações LDA e GGA | 27 |
| 3.6.1 A Aproximação Local da Densidade - LDA | 27 |
| 3.6.2 A Aproximação Generalizada do Gradiente - GGA | 28 |
| 3.7 Observáveis Físicos a partir de Cálculos DFT | 29 |
| 3.7.1 Desdobramento da estrutura de bandas | 31 |
| 3.8 Condutância e Corrente: Via Funções de Green Fora do Equilíbrio - NEGF | 34 |
| 4 Bifenileno Puro | 43 |
| 4.1 Propriedades Mecânicas e Estruturais | 43 |
| 4.2 Propriedades Eletrônicas | 45 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3 | Propriedades de Transporte Eletrônico | 46 |
| 5 | Bifenileno Dopado com Boro | 48 |
| 5.1 | Dopagem substitucional | 48 |
| 5.1.1 | Caracterização estrutural | 48 |
| 5.1.2 | Propriedades eletrônicas | 50 |
| 5.1.3 | Propriedades de Transporte Eletrônico | 53 |
| 5.2 | Dopagem adsorvida | 56 |
| 5.2.1 | Caracterização estrutural | 56 |
| 5.2.2 | Propriedades eletrônicas | 59 |
| 5.2.3 | Propriedades de Transporte Eletrônico | 60 |
| | Conclusões Gerais | 65 |
| | Referências Bibliográficas | 67 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| 2.1.1 Estruturas bidimensionais. | 5 |
| 2.3.1 Formas alotrópicas do carbono. | 7 |
| 2.3.2 Grafite | 8 |
| 2.3.3 Estrutura do grafite | 8 |
| 2.3.4 Diamante | 9 |
| 2.3.5 Fulerenos. | 10 |
| 2.3.6 Grafeno. | 11 |
| 2.3.7 Esquema do grafeno com outras formas alotrópicas | 11 |
| 2.4.1 Estrutura do bifenileno. | 13 |
| 2.4.2 Síntese do bifenileno. | 13 |
| 2.5.1 Grafeno dopado com boro. | 16 |
| 2.5.2 Estrutura de banda e densidade de estados para o grafeno dopado com boro | 17 |
| 3.7.1 Esquema do método de desdobraamento. | 32 |
| 3.8.1 Esquema para transporte eletrônico. | 35 |
| 4.1.1 bifenileno puro. | 44 |
| 4.2.1 Resultados das propriedades eletrônicas para a monocamada de bifenileno pura | 45 |
| 4.3.1 Resultados das propriedades de transporte eletrônico para a monocamada de bifenileno puro | 46 |
| 5.1.1 Posições possíveis para a incorporação de boro no BPN | 49 |
| 5.1.2 Átomo de boro incorporado no BPN por substituição. | 49 |
| 5.1.3 Estrutura de bandas da supercélula $3 \times 3 \times 1$ e estrutura de bandas desdo- brada para o bifenileno puro. | 51 |
| 5.1.4 Estrutura de bandas desdobradas para a dopagem substitucional de boro no BPN. | 52 |
| 5.1.5 Mapa da diferença de densidade de carga entre o sistema puro e o sistema dopado com boro por substituição. | 52 |
| 5.1.6 Densidade de Estados do sistema da monocamada de bifenileno dopado por substituição com o átomo de B, comparado com a densidade de estados do bifenileno puro para (a) Posição 1 e (b) Posição 2. | 53 |
| 5.1.7 PDOS para os átomos de carbono ao redor do átomo do boro. | 54 |
| 5.1.8 Densidade de Estados Projetada para o subnível p do átomo de boro para a monocamada de bifenileno e também para o subnível p do átomo de carbono. | 54 |
| 5.1.9 Estruturas utilizadas para o transporte do BPN dopado por substituição com B. | 55 |
| 5.1.10 Resultados obtidos para os cálculos de transmitância nas direções armchair e zigzag e PDOS para os átomos C_1 e C_2 | 56 |
| 5.1.11 Curvas de corrente eletrônica para o BPN dopado com boro por substituição. | 56 |

| | |
|--|----|
| 5.2.1 Possíveis posições para a adsorção de átomos de B no BPN. | 57 |
| 5.2.2 Estruturas obtidas após a relaxação com boro por adsorção. | 58 |
| 5.2.3 Bandas desdobradas para a dopagem adsorvida de boro no BPN. | 59 |
| 5.2.4 Densidade de magnetização do sistema $\rho_{up} - \rho_{down}$ (a) vista superior; (b) vista lateral. | 60 |
| 5.2.5 Estruturas utilizadas para o cálculo de transporte eletrônico para a monocamada de bifenileno dopado por adsorção com B. | 61 |
| 5.2.6 Transmmitância para o sistema dopado com B na direção zigzag. | 61 |
| 5.2.7 Transmitância para o sistema dopado com B na direção armchair. | 62 |
| 5.2.8 PDOS para os átomos C_1 e C_2 distantes do átomo de boro. | 63 |
| 5.2.9 Curvas de $I \times V$ para o sistema dopado com boro por adsorção nas direções armchair e zigzag. | 64 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Comprimentos de ligação para as ligações destacadas na monocamada de bifenileno 2D. | 44 |
| 5.1 | Energias para as posições do átomo de boro na monocamada de bifenileno após a relaxação. Em destaque, temos a energia na posição mais estável. . | 50 |
| 5.2 | Comprimentos de ligação para o sistema dopado com boro, comparado com o sistema puro. | 50 |
| 5.3 | Variação das Energias totais (ΔE) obtidas na relaxação para as posições do átomo de boro na monocamada do bifenileno. O sistema com menor energia total foi colocado como zero na referência. | 57 |

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos para chegar até aqui.

Aos meus pais, Wagner e Leudimar, e a minha irmã Geovanna, por todo o apoio ao longo dessa caminhada e que, independente de qualquer coisa, sempre estiveram ao meu lado, acreditando, me apoiando e confiando no meu potencial.

À minha noiva Ana Carolina, que esteve ao meu lado durante toda a realização desse trabalho. Obrigada por todo o apoio, por acreditar em mim e por todo amor e dedicação.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Padilha, pela orientação desta pesquisa, bem como pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do grupo LTMSnano, Danilo, Lincoln e Rafael pela amizade e pelas contribuições ao longo do período que estive realizando este trabalho.

Ao PFI-UEM pelo ambiente de ensino.

À Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades eletrônicas e de transporte do bifenileno (BPN) puro e dopado com átomos de boro em diferentes configurações, proporcionando uma compreensão abrangente do comportamento deste material bidimensional. No estudo do BPN puro, utilizamos cálculos de teoria do funcional da densidade *ab initio* (DFT) e o formalismo da função de Green fora do equilíbrio (NEGF) para analisar suas características estruturais, estrutura eletrônica de bandas e comportamento de transporte em várias direções. Descobrimos que o BPN possui uma única célula unitária retangular com ligações covalentes robustas, ângulos de ligação distintos e ausência de magnetização intrínseca, indicando sua natureza não magnética. Demonstramos uma anisotropia de transporte, com maior transmissão na direção x , e a capacidade de controle direcional da corrente por meio de polarização. A dopagem de boro introduziu modificações significativas nas propriedades eletrônicas, incluindo polarização de spin em algumas configurações, oferecendo oportunidades para projetar dispositivos com funcionalidades específicas. Os cálculos de transporte também revelaram uma anisotropia controlável e uma anisotropia magnética, ampliando as possibilidades de dispositivos eletrônicos inovadores. Esses resultados aprofundaram nossa compreensão do BPN e forneceram uma base sólida para avanços futuros em eletrônica e nanotecnologia, destacando o potencial da dopagem de boro para aplicações tecnológicas e científicas.

Palavras-chave: Bifenileno, dopagem, material 2D, Boro.

Abstract

In this work we investigated the electronic and transport properties of pure biphenylene (BPN) and BPN doped with boron atoms in various configurations, providing a comprehensive understanding of the behavior of this two-dimensional material. In the study of pure BPN, we employed *ab initio* density functional theory (DFT) calculations and the non-equilibrium Green's function (NEGF) formalism to analyze its structural characteristics, electronic band structure, and transport behavior in various directions. We found that BPN possesses a unique rectangular unit cell with strong covalent bonds, distinct bond angles, and an absence of intrinsic magnetization, indicating its non-magnetic nature. We demonstrated transport anisotropy, with higher transmission in the x direction, and the ability to control current direction through polarization. Boron doping introduced significant modifications in electronic properties, including spin polarization in certain configurations, offering opportunities to design devices with specific functionalities. Transport calculations also revealed controllable transport anisotropy and magnetic anisotropy, expanding possibilities for innovative electronic devices. These findings deepened our understanding of BPN and provided a solid foundation for future advancements in electronics and nanotechnology, highlighting the potential of boron doping for technological and scientific applications.

Keywords: Biphenylene, doping, 2D materials, Boron.

Capítulo 1

Introdução

Vem crescendo a cada dia, a demanda por dispositivos eletrônicos cada vez mais eficientes e, por isso, também é crescente a demanda pela pesquisa para o desenvolvimento de novos dispositivos.

O átomo de carbono é um forte contribuinte para a vida dos seres humanos e está envolvido em diversas descobertas científicas. Além disso, o carbono possui uma capacidade de se ligar a átomos da mesma espécie, formando cadeias, e a outros átomos diferentes dele, fato que gera uma quantidade enorme de moléculas e substâncias da química orgânica. As substâncias provenientes do carbono representam um grupo de materiais com um grande interesse científico e tecnológico, pois possuem uma grande e variada aplicabilidade nos ramos da indústria e da medicina [1]. Em contrapartida, o desenvolvimento de novos materiais, com propriedades físicas e químicas desconhecidas até então, como, por exemplo, os fulerenos, os nanotubos, o grafeno e o bifenileno, despertam um grande interesse dos cientistas, principalmente da área da física e da química.

O estudo de sistemas em escala nanométrica podem ser feitos através de diversas abordagens, incluindo modelos clássicos e quânticos adaptados para simulações computacionais. Essa modelagem ajuda a entender as propriedades mecânicas e elétricas de certos materiais em escala nanométrica [2]. Com as simulações computacionais, é possível antecipar mecanismos para entender o processo de formação de materiais em escala nanométrica. Essa abordagem é explorada em diversas áreas do conhecimento, como física, química, biologia e geologia. Com a tecnologia computacional atual, essa área de estudo tem se beneficiado para possíveis aplicações em nanotecnologia [2–6].

Uma das principais características que os materiais baseados em carbono apresentam e que os tornam tão atrativos para as mais diversas áreas é a alta capacidade que este elemento possui, o que permite que ele seja manipulado, de modo a obter as propriedades específicas para os diversos tipos de aplicações. Vários processos químicos e físicos podem ser usados para a preparação do material, dentre eles, os processos térmicos, a modelagem de forma e os processos de dopagem e ativação, etc [1].

A dopagem eletrônica é um processo de manipulação das propriedades elétricas de

materiais, com o objetivo de alterar o número de portadores de carga em uma amostra. Isso é conseguido por meio da adição ou subtração de impurezas ou átomos diferentes do material. A dopagem pode ser de dois tipos: tipo p, quando são adicionados átomos com lacunas elétricas, e tipo n, quando são adicionados átomos com elétrons extras. A dopagem tem aplicações em vários campos da tecnologia, incluindo a produção de dispositivos semicondutores, como transistores e diodos. Sendo assim, é possível alterar as características elétricas do bifenileno por meio da dopagem, em que átomos de carbono são substituídos por átomos de outras espécies químicas, como boro (B), ou pela criação de defeitos topológicos na rede [7].

Uma das possibilidades para descrever sistemas nanoscópicos é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). A DFT é amplamente utilizada na comunidade científica de materiais devido à sua alta precisão e baixo custo computacional em relação a outros métodos de resolução do problema de N corpos. Com a DFT, é possível calcular estruturas de bandas, geometrias otimizadas, caminhos de síntese, equações de estado, entre outras propriedades [2].

Na presente dissertação, foi realizada a dopagem da monocamada de bifenileno, com átomos de boro (B), com o objetivo de estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte desse material na presença do átomo dopante. Para isso, fizemos a dopagem por adsorção, em que um átomo do dopante foi inserido na monocamada de bifenileno em diferentes posições e, também foi realizada a dopagem substitucional, substituindo-se um átomo de carbono da monocamada de bifenileno pelo átomo de boro. Para a caracterização, foram realizados cálculo de banda, densidade de estados e cálculo de transporte, baseados na teoria do DFT.

No capítulo 2, adentraremos no universo dos materiais bidimensionais, explorando a fascinante jornada que nos levou à busca incessante por compreender e aprimorar o uso de materiais como o carbono e suas formas alotrópicas, passando pelo grafite, diamante e fulereno. Trataremos especificamente do grafeno, o bifenileno e o processo de dopagem, fundamentais para o desenvolvimento de novas aplicações e avanços tecnológicos.

No terceiro capítulo, iremos adentrar na base teórica que sustenta nossa pesquisa. Inicialmente, abordaremos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e as aproximações necessárias para sua aplicação. Discutiremos a Aproximação de Born-Oppenheimer, os Teoremas de Hohenberg-Kohn e as fundamentais Equações de Kohn-Sham que norteiam nosso estudo. Em seguida, exploraremos o conceito de Funcional de Troca e Correlação, bem como suas aproximações, como a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e a Aproximação de Troca e Correlação Local (LDA). Esse entendimento é essencial para compreender as nuances da DFT em diferentes contextos. Prosseguiremos com uma análise dos observáveis obtidos a partir de cálculos de DFT, destacando a técnica de Desdobramento da Estrutura de Bandas. Isso nos permitirá extrair informações valiosas sobre as propriedades eletrônicas dos materiais em estudo. Por fim, encerraremos

este capítulo com uma discussão sobre o esquema adotado para o cálculo de transporte eletrônico, baseado nas Equações de Green fora do Equilíbrio (NEGF). Esta abordagem será crucial para a compreensão da condução elétrica em sistemas não homogêneos, fornecendo as ferramentas necessárias para analisar e interpretar os resultados obtidos em nossa pesquisa.

No quarto capítulo, serão expostos os resultados decorrentes dos cálculos realizados sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte da monocamada de bifenileno (BPN) em sua forma pura, composta exclusivamente por átomos de carbono.

No quinto capítulo, prosseguiremos com a exposição dos resultados e análises referentes ao bifenileno dopado com um átomo de boro (B). Para investigar os efeitos dessa dopagem na estrutura bidimensional do bifenileno, conduzimos dois tipos de dopagem: a substitucional, na qual um átomo de carbono é substituído por um átomo de boro, e a adsorvida, na qual um átomo de boro é adicionado ao bifenileno em diversas posições. Para ambos os cenários, serão apresentados os resultados referentes às propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte. Finalmente, no último capítulo, serão apresentadas as conclusões finais e considerações que encerram este estudo.

Capítulo 2

Motivação do Trabalho

2.1 Materiais Bidimensionais

Uma grande parte do desenvolvimento da tecnologia proveniente da física do estado sólido é originária da fabricação de heteroestruturas semicondutoras. Nos dias atuais, essas estruturas são investigadas por muitos grupos de pesquisa que estudam a física dos semicondutores, devido ao fato de que, ao se fazer alterações na estrutura eletrônica das interfaces de diferentes materiais, colocando os mesmos em contato, novas propriedades surgem para esses materiais. Grandes mudanças no nosso cotidiano foram provenientes do avanço das tecnologias de fabricação de heteroestruturas. Aparelhos eletrônicos, lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e transistores, incluindo televisão por satélite, são baseados em heteroestruturas e estão presentes no dia a dia [8].

Os avanços tecnológicos mais interessantes são feitos quando um novo tipo de material, com propriedades e dimensionalidade incomum, é descoberto. Dentre os materiais mais conhecidos podemos mencionar os nanotubos de carbono, o fulereno, o grafeno, os isolantes topológicos e os polímeros condutores. Dessa forma, a busca pelo desenvolvimento de novos métodos de fabricação de heteroestruturas torna-se uma tendência natural [8].

Quando um material 3D apresenta propriedades de confinamento quântico em uma única direção, então pode ser classificado como um material 2D. Desde 2004, com a síntese do grafeno, os materiais 2D passaram a atrair grande atenção para a física da matéria condensada. Estes materiais, chamados de 2D, são definidos como os materiais que possuem espessura muito pequena, tendendo ao tamanho atômico, de maneira que suas propriedades de superfície são predominantes, devido, principalmente à sua área ser de ordens de grandeza maior que sua espessura [9, 10].

Nesse contexto, a partir da descoberta experimental do grafeno e outros cristais bidimensionais (2D), como o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), iniciou-se um novo ciclo e rico campo de pesquisas experimentais na física da matéria condensada. Em paralelo com o estudo das propriedades básicas e únicas desses

materiais, outro campo de pesquisa surge e vem ganhando força ao longo dos últimos anos: as heteroestruturas e dispositivos baseados em diferentes cristais 2D [8, 10].

Desde então, outras substâncias bidimensionais vêm sendo descritas. Inúmeros autores como, por exemplo, Miró *et al.* [11], Gupta *et al.* [12], Xie [13], Zhang [14], Velichý e Toth [15] listam as famílias de materiais 2D conhecidos, além das propriedades físicas e suas principais técnicas de obtenção e caracterização. Dentre esses materiais, merecem destaque: nitreto de boro hexagonal (h-BN); dicalcogenetos de metais de transição (DMT) como, por exemplo, MoS_2 , TiS_2 , TaS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 , etc.; nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$); óxidos metálicos em camadas e hidróxidos duplos em camadas (LDHs). Além disso, também foram investigados cristais 2D ultrafinos, como: estruturas metalorgânicas (MOFs); polímeros; fósforo negro (BP); siliceno; metais; e M-Xenos [16]. A figura 2.1.1 ilustra algumas das classes de nanomateriais 2D.

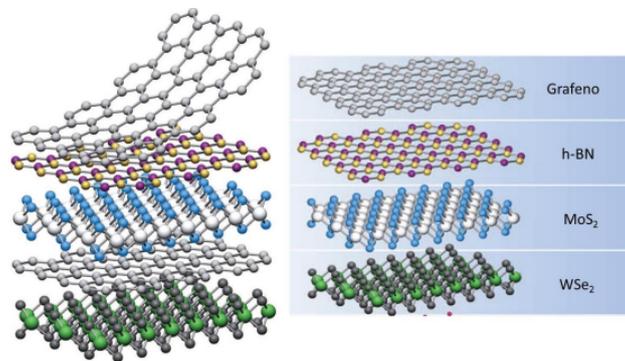


Figura 2.1.1: Ilustração de diversas estruturas bidimensionais e heteroestruturas formadas com elas, conhecidas como heteroestruturas de Van der Waals. Figura retirada de [8].

A grande quantidade de materiais 2D diversificados traz grandes perspectivas às novas tecnologias, sobretudo devido à variedade de propriedades eletrônicas conhecidas. Compreender a estrutura cristalina da matéria e estudar suas propriedades, através da simulação, possibilita a descoberta de materiais inovadores.

2.2 Carbono

O carbono é um elemento químico localizado no grupo 14 da tabela periódica, sendo representado pelo símbolo C. Esse elemento apresenta número atômico 6, contendo 6 prótons, 6 nêutrons e 6 elétrons em seu estado neutro, e massa atômica igual à 12 u (unidades de massa atômica). É encontrado na forma sólida à temperatura ambiente e, dependendo das condições locais, pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, como o grafite, o diamante e o carbono amorfo [17].

O elemento carbono está presente em diversas aplicações da atividade humana e também na formação de organismos vivos, sendo o quarto elemento químico mais abundante no universo e o 15° no planeta Terra. O isótopo mais estável (e, conseqüentemente, o

mais abundante) desse elemento, sendo esse o ^{12}C , é responsável por 98,982% do carbono na Terra e possui uma notável capacidade de formar diferentes compostos químicos, incluindo compostos orgânicos, através da sua habilidade de ligar-se a átomos do próprio carbono e a átomos de outros elementos [18].

Esse elemento possui 4 elétrons na camada de valência, caracterizando uma alta flexibilidade para realizar ligações químicas, o que resulta em uma grande quantidade de compostos baseados nesse elemento e também na alta variedade alotrópica do mesmo [19]. Atualmente, são conhecidos mais de 10 milhões de compostos orgânicos baseados em carbono, o que caracteriza esse elemento como a base da química orgânica. Além disso, a variedade alotrópica desse elemento é grande e surpreendente, pois apresenta o material mais frágil e barato, chamado de grafite, além do mais duro e caro do mundo, que é o diamante [17].

Além do mais, o carbono possui um pequeno raio atômico, que o permite fazer ligações químicas com vários tipos de elementos. Quando faz ligações com o oxigênio, formando o dióxido de carbono, possui propriedades vitais para o crescimento das plantas. Também pode fazer ligações com o hidrogênio (H), formando os hidrocarbonetos, componentes formadores dos combustíveis e gás natural. Ainda forma outros compostos orgânicos que são essenciais para a vida humana, como os ácidos graxos e fornece também, através do ciclo carbono-nitrogênio, uma parte da energia produzida pelo Sol e por outras estrelas [17].

2.3 Formas Alotrópicas do Carbono

Os átomos de carbono, quando ligados entre si, formam, naturalmente, dois compostos: grafite e diamante. Atualmente, são conhecidas vários alótropos do carbono, sintetizados em laboratório, como o grafeno, o fulereno e, um sintetizado recentemente, chamado bifenileno (BPN). Além disso, o carbono também pode ser encontrado na forma amorfa, na qual não se tem uma rede cristalina específica bem definida, são apenas formados alguns aglomerados cristalinos de tamanho desprezível quando comparado com a estrutura geral da rede [18].

Em condições normais de temperatura e pressão, o carbono assume a forma de grafite. Nessa estrutura, cada átomo de C está ligado a outros três átomos, todos no mesmo plano. Os átomos ficam dispostos em estruturas em forma de hexágono, onde os átomos estão hibridizados na forma sp^2 [17, 18].

Quando a pressão é elevada, o carbono passa a ser encontrado na forma de diamante, onde cada átomo de C está ligado a outros quatro átomos, com hibridização sp^3 . Esse composto apresenta uma estrutura cúbica e, por ter alta resistência, devido às ligações carbono-carbono, é classificado como a substância mais dura da natureza [17].

Outra forma alotrópica do carbono é o fulereno. Sintetizado em laboratório, esse material possui estrutura semelhante ao grafite, porém, além dos hexágonos do grafite,

temos a presença de pentágonos e, possivelmente, heptágonos. A presença dessas novas estruturas ocasiona a curvatura do plano, proporcionando ao material as formas esférica e cilíndrica. A estrutura mais comum para o fulereno é a estrutura com 60 átomos de carbono, na forma de uma esfera, semelhante a uma bola de futebol [17].

O grafeno consiste em uma única folha plana de átomos de carbono, hibridizados com ligação sp^2 compactados e com a espessura de apenas um átomo de carbono, com uma estrutura hexagonal [20].

Outro alótropo do carbono, sintetizado recentemente, é o bifenileno que, por apresentar caráter metálico, é um material com possíveis aplicações em nanoeletrônicos. A monocamada de bifenileno é formada apenas por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , organizados em estruturas em forma de quadrado, hexágono e octógono, todos no mesmo plano [21].

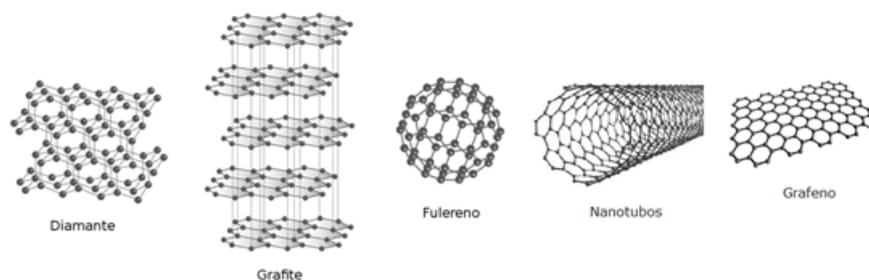


Figura 2.3.1: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas alotrópicas do Carbono. Fonte: Ciência em Ação, 2021.

A seguir, apresentaremos características de cada alótropo desse elemento e discutiremos suas principais aplicações.

2.3.1 Grafite

O grafite, também chamado de *grafita*, é o mais conhecido e utilizado dos alótropos do carbono. Por ser um material com características metálicas, possui alta condutividade elétrica e térmica, podendo ser utilizado, por exemplo, como eletrodos de uma lâmpada elétrica [17].

O grafite pode ser encontrado na forma natural e, também, na forma sintética. Essas duas formas possuem estruturas cristalinas similares, diferenciando-se pelo tamanho dos cristais e apresentando propriedades físicas e químicas diferentes [1].

Esse material é um ótimo condutor de calor e eletricidade, além de possuir resistência ao ataque químico e ao choque térmico. Ele também é maleável, compressível e possui um ponto de fusão de aproximadamente 3650°C , o que o faz possuir um brilho semimetálico [1].

Todas as características que o grafite possui são provenientes do arranjo dos átomos no material, que forma a estrutura de folhas (folhas de grafeno), nas quais os átomos



Figura 2.3.2: Pedra de grafite. Fonte: Química Ensinada, 2011.

de carbono estão ligados uns aos outros com uma hibridização sp^2 . Os átomos estão localizados em hexágonos, em que cada vértice é ocupado por um átomo de carbono, com um comprimento de ligação médio de 1.412 \AA [17].

As folhas de carbono são ligadas entre si por uma fraca interação de Van der Waals, produzida pelo orbital π deslocalizado, fazendo com que as folhas de grafeno sempre fiquem deslocadas umas das outras, de modo que três átomos de cada hexágono de uma camada se encontrem no centro dos hexágonos da camada adjacente [1, 17], como é mostrado na figura 2.3.3.

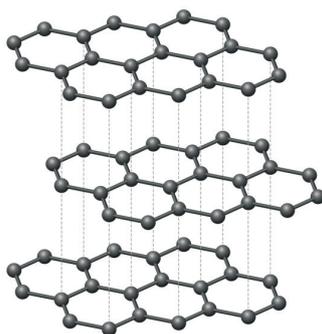


Figura 2.3.3: Folhas de grafeno formando o grafite. Fonte: Ciência Hoje, 2019.

Existe um conjunto de orbitais p que são perpendiculares ao plano de cada folha de grafeno e essas formam estados deslocalizados, funcionando de forma semelhante ao que acontece em uma ligação metálica. Quando tomamos uma única folha de grafeno, temos um semicondutor de *gap* zero, pois a banda de valência e a banda de condução correspondem aos vértices do hexágono da rede recíproca. Porém, no grafite, os estados estão deslocalizados, o que faz com que ocorra uma superposição desses estados, caracterizando o material como metálico, com condutividade ao longo das folhas [1, 17].

2.3.2 Diamante

Outro alótropo do carbono é o diamante, que é formado quando o grafite é submetido à pressões extremas. Um arranjo tetraédrico com átomos de carbono, ligados exclusivamente com hibridização sp^3 , em uma rede cúbica de face centrada, dá origem à estrutura do diamante [18], como mostra a figura 2.3.4(b).

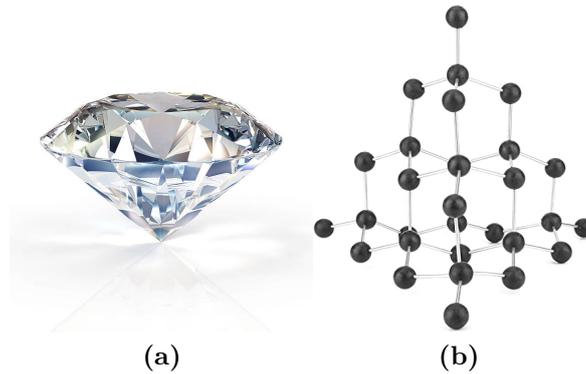


Figura 2.3.4: (a) Diamante lapidado; (b) Estrutura do diamante. Fonte: Mundo Educação, 2019.

Devido ao arranjo extremamente rígido, compacto e ausente de elétrons livres, o diamante é conhecido como o material com maior condutividade térmica conhecida, além de ser translúcido, altamente duro e isolante elétrico. Sua transparência é proveniente de um *gap* de energia grande, em que nenhuma onda eletromagnética na região do espectro da luz visível é absorvida por seu cristal [17].

Além dessas propriedades, o diamante também possui outras muito importantes como, por exemplo, a não oxidação à temperatura e pressão ambientes, altos valores de pressão e temperatura para a sua formação e, além disso, é encontrado em pequenas quantidades no planeta Terra. O diamante é reconhecido como o cristal mais perfeito existente, de modo que este é utilizado tanto na indústria como na ciência, podendo ser lapidado e transformado em joias [18].

2.3.3 Fulereno

Desde o ano de 1966, cálculos teóricos apontavam para a possibilidade de existência de estruturas estáveis, em forma de gaiola, compostas exclusivamente por átomos de carbono. Porém, foi somente no ano de 1985, que um experimento realizado por um grupo de cientistas, entre eles, H. W. Kroto e R. E. Smalley [22], comprovou a existência desse tipo de composto. No experimento realizado, uma placa de grafite foi submetida à ação de um laser pulsado de alta frequência e os aglomerados que foram gerados no plasma foram analisados com espectroscopia de massa [23].

Os aglomerados formados durante a realização do experimento, mostraram a formação de moléculas grandes, que eram formadas unicamente por átomos de carbono, com fórmula geral C_n , com n variando de 30 a 190, porém, as estruturas C_{60} e C_{70} foram as encontradas em maior quantidade [23]. A estrutura desse material, semelhante a uma bola de futebol, mostrada na figura 2.3.5, foi inicialmente chamada de buckminsterfulereno (C_{60}) e mais tarde, foi denominada apenas de fulereno. Depois do grafite e do diamante, o fulereno é o alótropo mais estável do carbono.

Esse material conta, em sua estrutura, com 12 pentágonos e 20 hexágonos. Os hexá-

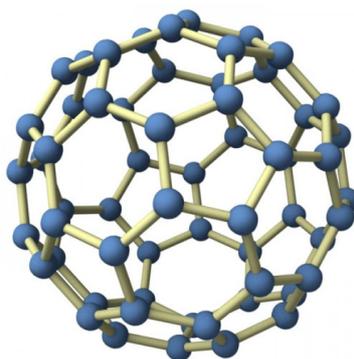


Figura 2.3.5: Fulereo C_{60} . Figura retirada do site Ciência em Ação.

gonos mantém a planaridade da molécula, semelhante ao grafite, que é plano por possuir apenas hexágonos, enquanto que os pentágonos dão um ângulo de curvatura à molécula. Dessa forma, são necessários 12 pentágonos para a formação da estrutura em formato de bola [17]. Além disso, a molécula de C_{60} é rica em elétrons, porém se comporta como uma espécie eletronegativa, capaz de aceitar de um a seis elétrons, formando os ânions correspondentes. Outra propriedade importante é que a molécula de C_{60} pode se tornar supercondutora em moléculas do tipo M_3C_{60} , em que M é um metal alcalino, além de possuir propriedades ópticas não lineares e um estado tripleto de longa duração [23].

Desde a sua descoberta, um dos problemas relacionados à molécula do fulereo (C_{60}) é a sua baixa solubilidade em solventes usuais, principalmente em solventes polares. Devido à baixa solubilidade, a manipulação dessa molécula foi um sério obstáculo para a sua aplicação prática. Entretanto, isso vem sendo superado seguindo duas vertentes de pesquisa: a modificação química da superfície da esfera de carbono para, possivelmente, obter fulerenos funcionalizados covalentemente, e a complexação do C_{60} ou derivados com moléculas como calixarenos e ciclodextrinas, dentre outras [23].

Sendo assim, os fulerenos e, em especial, a molécula de C_{60} , são, atualmente, um campo de pesquisa bem estabelecido em muitas áreas e já se sabe muito sobre os potenciais e as limitações desta classe de compostos.

2.3.4 Grafeno

Dentro todos os materiais 2D, o grafeno, que foi o precursor das investigações desse tipo de material, é o mais conhecido. O grafeno é um material que tem despertado interesse nas pesquisas das mais variadas áreas do conhecimento, pois apresenta ótimas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas, o que permite que ele seja utilizado em sistemas para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e até mesmo em sistemas para a construção de células de energia solar. O grafeno foi descoberto em 2004, por pesquisadores da Universidade de Manchester, entre eles Andre Geim e Konstantin Novoselov, em um trabalho que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em

2010 [24].

Sua estrutura consiste em uma monocamada plana com átomos de carbono, organizados em estruturas hexagonais, hibridizados na forma sp^2 , o que resulta a cada átomo de carbono um elétron livre no orbital p , tornando o grafeno um material utilizável em diversas aplicações [24]. A estrutura desse material é mostrada na figura 2.3.6a.

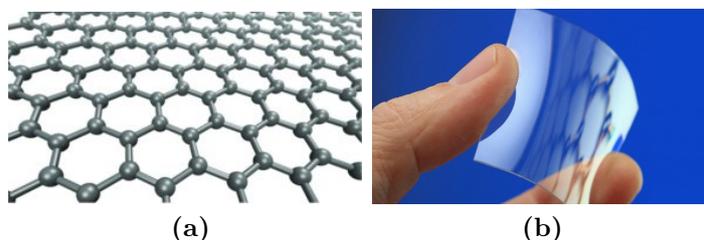


Figura 2.3.6: (a) Estrutura do grafeno; (b) Folha de grafeno. Figura retirada da Agência UFC - Universidade Federal do Ceará.

Essa estrutura única concede ao grafeno várias propriedades especiais, tais como altas condutividades elétricas e térmicas, boa resistência mecânica, flexibilidade e boa transparência. Todas essas propriedades caracterizam o grafeno como um material que pode ser utilizado em diversas aplicações, desde materiais poliméricos a sensores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia eletroquímica [24].

Antes de ser descoberto, o grafeno era utilizado, como um material teórico, para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, conforme mostrado na figura 2.3.7, pois acreditava-se que a sua estrutura não seria estável para manipulação.

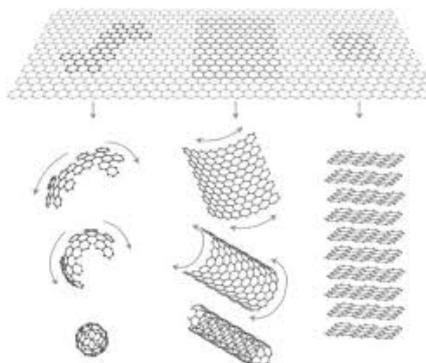


Figura 2.3.7: Grafeno utilizado como um material 2D para explicar a formação de outras estruturas alotrópicas do carbono com várias dimensionalidades. Figura retirada de [24].

A superfície do grafeno, sem defeitos e cristalina, é inerte quimicamente. Essa superfície, em seu estado puro, interage com algumas moléculas por meio do fenômeno de adsorção física, ocorrendo interações do tipo $\pi - \pi$. Para que a superfície do grafeno se torne mais reativa, são introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície como, por exemplo, a dopagem química com átomos de boro e nitrogênio e a introdução de grupos funcionais, como a carbonila, carboxila e amina [24].

Os elevados valores de condutividade elétrica, que chega à $2 \cdot 10^4$ S/cm, e mobilidade eletrônica, de $2 \cdot 10^5$ cm²/V.s (sendo 100 vezes superior à do silício), da monocamada de grafeno são resultantes de uma massa efetiva muito pequena. Como a estrutura eletrônica da monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos da zona de Brillouin, os portadores de carga podem ser classificados como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac [24].

Dessa forma, os elétrons que compõem uma única camada de grafeno, se comportam como partículas sem massa, que se deslocam em uma velocidade de aproximadamente 10^6 m/s. O grafeno é o material mais fino conhecido e o mais forte já medido em todo o universo, tem um módulo de Young de 1 TPa, sendo esse um valor muito elevado, e a maior resistência intrínseca, com aproximadamente 130 GPa. Além disso, o grafeno possui uma condutividade térmica, em temperatura ambiente, de 5000 W/m.K, o que sugere usos potenciais de gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações [24].

Todas essas propriedades do grafeno fazem com que esse material seja promissor para aplicações como materiais polímero-compósito, fotoeletrônicos, transistores de efeito de campo, sensores e sondas, armazenamento de hidrogênio, entre outras.

2.4 Bifenileno

A descoberta do grafeno direcionou a busca por novas formas alotrópicas do carbono. Pesquisadores da Universidade de Marburg, na Alemanha, da Universidade de Aalto, na Finlândia e da Universidade de Kanazawa, no Japão [21], sintetizaram um novo alótropo do carbono caracterizado como metálico, mesmo em escalas nanométricas [25]. A investigação desse material, conhecido como Rede de Bifenileno e proposto por Fan et al. [21] tem estimulado esforços consideráveis de pesquisa devido às propriedades mecânicas, eletrônicas e de transporte previstas para esse material.

O bifenileno consiste em um material bidimensional, composto apenas por átomos de carbono, organizados em uma estrutura plana, com anéis contendo quatro, seis e oito membros, como mostrado na Figura 2.4.1.

A descoberta desse tipo de material e a caracterização de suas propriedades se mostrou uma tarefa difícil, uma vez que existe a repetição de estruturas não hexagonais ao longo de uma dimensão em nanoestruturas de carbono sintetizadas. Um recente avanço na síntese desse material foi proposto por Fan et al. [21]. Nesse trabalho, os cientistas realizaram um processo, conhecido como HF-zipping, que consistia na fusão lateral de diferentes cadeias poliméricas, que ocorria por meio de reações químicas entre os pares de flúor e hidrogênio que se ligam aos átomos de carbono.

Para a síntese do bifenileno, cadeias de 4,4-dibromo-2,2',2'',5,5',5-hexafluoro-1,1':4',1-terfenil (DHTP) foram polimerizadas por um acoplamento debrominativo [26] em uma superfície de ouro (Au), formando conjuntos bem alinhados de cadeias de poli(2,5-difluoro-

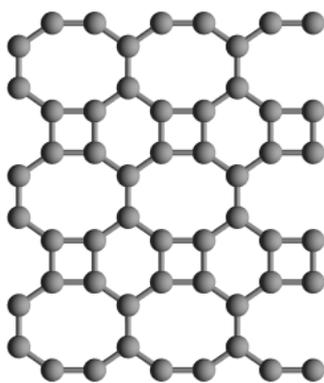


Figura 2.4.1: Estrutura da monocamada de Bifenileno.

para-fenileno) (PFPP). Em uma segunda etapa do processo, as cadeias de PFPP passaram por um acoplamento C-C por meio do HF-zipping para formar a rede de bifenileno, como é mostrado na Figura 2.4.2.

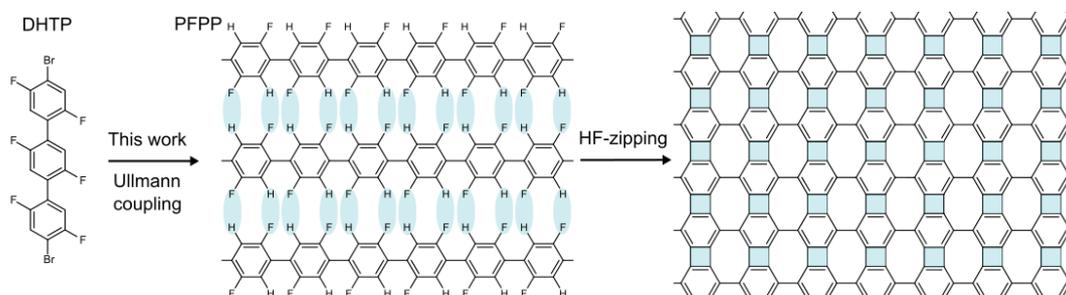


Figura 2.4.2: Processo utilizado para a síntese química do bifenileno. Figura retirada de [21].

Caso as cadeias fossem de poli(para-fenileno), o resultado seria a formação de grafeno. Entretanto, a particularidade desse tipo de processo de síntese é que ele permite que ocorra a formação de uma estrutura mista entre o BPN e o grafeno, com propriedades únicas e promissoras [21]. Essa estrutura mista tem potencial para diversas aplicações, incluindo eletrônica, catalisadores e dispositivos optoeletrônicos.

A estrutura simétrica do bifenileno é importante para suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, a molécula é relativamente estável e pode ser sintetizada de várias maneiras. Além disso, sua simetria facilita o estudo teórico das suas propriedades eletrônicas e de transporte. Por outro lado, a falta de grupos funcionais reativos no bifenileno limita suas possibilidades de reações químicas e modificações estruturais [27, 28].

O bifenileno possui várias propriedades que o tornam interessante para aplicações em diversos campos. Sua capacidade de auto-organização em camadas muito finas o torna útil em dispositivos eletrônicos, como transistores e células solares. Além disso, o bifenileno tem potencial como material de revestimento, devido à sua alta estabilidade térmica e resistência química. Também é usado como intermediário na síntese de produtos químicos e farmacêuticos. Outras possíveis aplicações do bifenileno incluem sua utilização em polímeros, materiais luminescentes e como ligante em catalisadores [27–29]. Outra

propriedade importante do bifenileno é sua capacidade de se auto-organizar em uma estrutura cristalina altamente ordenada. Essa organização molecular pode ser explorada para a fabricação de dispositivos eletrônicos com alta resolução e precisão.

2.5 O estudo da dopagem

A desordem e os defeitos em sólidos nanoestruturados, geralmente, são fenômenos indesejáveis. No entanto, experimentos recentes de irradiação em materiais nanoestruturados mostraram que esses defeitos ou desordem podem ter efeitos benéficos [17, 30].

Quando materiais como grafeno, bifenileno, nanotubos de carbono, nanofitas, entre outros, são estudados utilizando radiação por íons ou por elétrons, é possível que essas partículas causem a formação de defeitos que deterioram o material, ou seja, gerem diferentes tipos de falhas na estrutura daqueles materiais. Os defeitos causados pela radiação, como a desordem, por exemplo, são bem conhecidos em sistemas na forma de *bulk*, possuindo aplicações bem interessantes, porém, essas aplicações ainda são desconhecidas em sistemas nanoestruturados [17, 31].

Dando continuidade ao pensamento sobre a análise de sistemas com radiação, o que se espera é que os efeitos presentes no *bulk* devam aparecer também nos materiais nanoestruturados. Recentemente, tem sido observado que esse método pode ter efeitos benéficos em materiais, como a auto-organização e a reconstrução de sistemas à base de carbono. Uma característica interessante desses materiais é a rica e intrigante física na presença de defeitos, que permite a reorganização das estruturas de uma forma única em relação a outros materiais. Quando um defeito é formado, novas ligações são criadas ao seu redor, formando uma rede coerente que preserva muitas das propriedades originais do sistema [17].

Sabe-se que defeitos podem ser criados por irradiação iônica e impurezas podem ser incorporadas nesses sistemas, por meio de processos pirolíticos. Os processos pirolíticos de alta temperatura, por exemplo, são adequados para aplicações como armazenamento de hidrogênio, mas são muito sujos para fins eletrônicos. Dessa forma, é necessário um método mais controlado [32]. Quando estamos tratando de materiais como o bifenileno, podemos introduzir os defeitos de duas maneiras: através de elétrons ou de buracos. A incorporação intencional de impurezas dentro do material, é chamada de dopagem e tem sido amplamente utilizada como uma estratégia para ajustar as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de diversos materiais [33].

Sendo assim, a dopagem é o processo de introdução de átomos de diferentes naturezas em um cristal, seja incorporando átomos de outro elemento químico na estrutura da rede cristalina ou adicionando moléculas lateralmente à estrutura principal. Essa técnica possibilita a alteração das propriedades eletrônicas e magnéticas do cristal. A substância adicionada ao cristal é chamada de dopante ou impureza e pode atuar tanto como doador

quanto como aceitador de elétrons [34]. Porém, a dopagem de nanoestruturas é conhecida por ser uma tarefa difícil. Essa dificuldade é resultado de uma combinação de efeitos energéticos e cinéticos. Assim como no grafeno, na monocamada de bifenileno, a dopagem pode ser introduzida pela adsorção de moléculas na superfície, mas a substituição precisa de átomos por impurezas estrangeiras ainda é um desafio [32].

Em geral, a incorporação de dopantes, como boro, no bifenileno (BPN) pode modificar a estrutura eletrônica de bandas, a concentração de portadores de carga e a reatividade química do material, tornando-o altamente versátil para diversas aplicações. Neste trabalho, buscaremos investigar alguns aspectos-chave do BPN com dopantes de boro que ainda precisam ser estudados, tais como:

Estrutura Eletrônica: A incorporação de átomos de boro na estrutura do BPN pode introduzir estados eletrônicos localizados tanto na banda de valência ou condução, que podem levar a formação de níveis de energia de defeito, afetando a condutividade elétrica e as propriedades de transporte do material;

Dopagem de Portadores de Carga: Dopantes como boro podem atuar tanto como doadores de elétrons (dopagem do tipo n) quanto como receptores de elétrons (dopagem do tipo p), dependendo de sua configuração eletrônica e do material que está sendo dopado. Dopantes de boro em materiais a base de carbono como o BPN e o grafeno, tendem a dopar o sistema com buracos, levando a uma dopagem tipo p, enquanto que dopantes de nitrogênio podem doar elétrons, criando uma dopagem tipo n.

Defeitos e Engenharia de Deformações: A incorporação de átomos de boro pode criar defeitos e modificar a deformação local na estrutura do BPN. Esses defeitos e campos de deformação podem atuar como centros de espalhamento para portadores de carga, influenciando sua mobilidade e alterando as propriedades de transporte eletrônico do material.

Propriedades Magnéticas: A introdução de dopantes pode induzir momentos magnéticos no BPN por meio de polarização de spin ou acoplamento magnético entre os átomos dopantes e os átomos de carbono. O comportamento magnético do BPN com dopantes pode ser explorado em aplicações de spintrônica e dispositivos de memória magnética.

Neste trabalho, será realizado um estudo das propriedades eletrônicas do bifenileno (BPN) por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na presença do dopante boro. O objetivo principal é investigar o impacto da dopagem de boro nas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas do BPN. Será analisado como a dopagem com esse elemento afeta a estrutura eletrônica de bandas, a dopagem de portadores de carga, a formação de defeitos e a engenharia de deformações na estrutura do BPN. Além disso, será investigada as propriedades magnéticas do BPN dopado, incluindo a possibilidade de utilização em aplicações de spintrônica e dispositivos de memória magnética. O estudo dessas propriedades será fundamental para compreender o comportamento e o potencial de aplicações do BPN dopado, tornando-o um material

versátil com possibilidades em nanoeletrônica, optoeletrônica e outras áreas tecnológicas.

2.5.1 Dopagem de Boro em Grafeno

O grafeno, sintetizado em 2004, é um alótropo bidimensional do carbono, feito de átomos de carbono hibridizados sp^2 , dispostos em anéis hexagonais. Graças às suas características singulares, como a elevada mobilidade dos portadores de carga devido à dispersão linear no ponto de Dirac, o transporte balístico em longas distâncias e a condutividade finita mesmo com uma concentração nula de portadores, esse material emerge como um candidato excepcional para a próxima geração de produtos eletrônicos [35].

O grafeno puro, embora extremamente interessante, sofre com a limitação de possuir um *gap* nulo em sua estrutura de bandas, o tornando menos atrativo do ponto de vista de aplicação em dispositivos, pois o desenvolvimento da eletrônica baseada em grafeno depende da produção de um *gap* de energia. Dessa maneira, várias alternativas são tomadas para solucionar esse "problema". Uma dessas abordagens consiste em selecionar átomos de boro (B) para substituir átomos de carbono dentro da estrutura do grafeno, no processo denominado dopagem.

Quando uma folha de grafeno é dopado com boro, o átomo dopante, que possui uma configuração atômica $2s^22p^1$, passa a ter uma hibridização do tipo sp^2 e se liga perfeitamente aos três átomos de carbono mais próximos [36]. Devido ao tamanho próximo dos átomos de C e B, não acontece uma distorção significativa na estrutura do grafeno 2D, exceto por uma alteração pequena no comprimento das ligações adjacentes, que passam de 1.41 Å para 1,48 Å, conforme mostrado na figura 2.5.1.

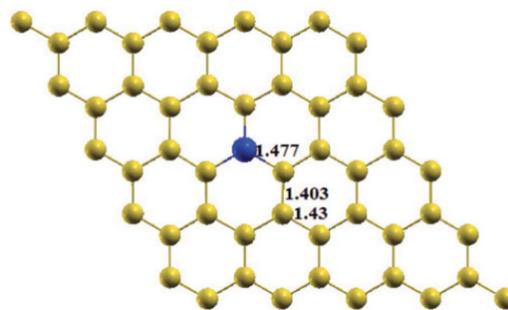


Figura 2.5.1: Geometria otimizada da monocamada de grafeno dopada com um único átomo de boro. Figura retirada de [35].

Quando calculada a estrutura de bandas do grafeno dopado com boro, é evidenciada que a dispersão linear próxima ao ponto de Dirac é mantida. No entanto, devido ao caráter eletrônico deficiente do boro, o nível de Fermi desloca-se significativamente, cerca de 0,7 eV abaixo do ponto de Dirac, caracterizando-se como uma dopagem de *buracos*, tornando o grafeno um condutor do tipo *p* [35, 36], conforme mostrado na figura 2.5.2. Isso era esperado, uma vez que o átomo de boro possui um elétron a menos em comparação com

o átomo de carbono. Outra observação relevante é a alteração na simetria das sub-redes do grafeno após a introdução de um átomo de boro, resultando em um *gap* de energia de 0,14 eV próximo ao ponto de Dirac [35, 36].

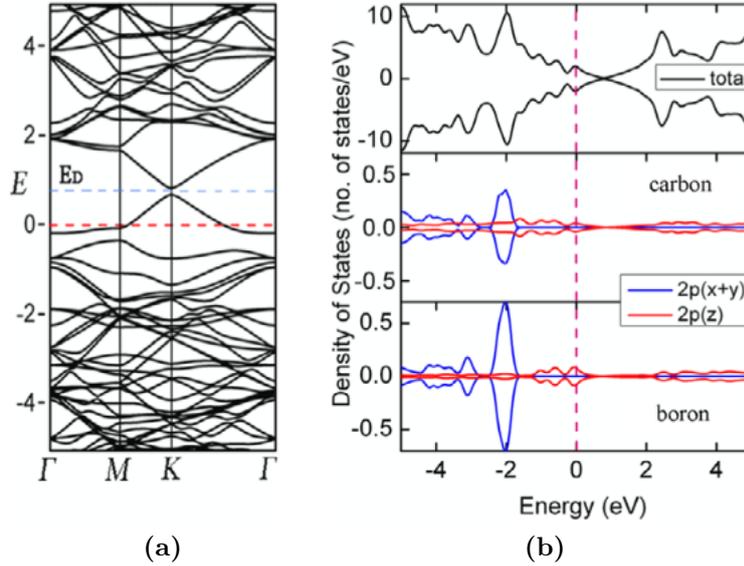


Figura 2.5.2: (a) Estrutura de bandas para a monocamada de grafeno dopada com um único átomo de boro e (b) DOS e PDOS do grafeno dopado com boro. Os níveis de Fermi estão ajustados em zero. A linha preta sólida representa a DOS total do sistema, enquanto que as linhas azuis e vermelhas representam a PDOS do $p_{x,y}$ e p_z , respectivamente. Figura retirada de [35] e [36].

A análise da densidade de estados projetada (PDOS) revela que os orbitais $p - \sigma$ do átomo de boro se fundem fortemente com os orbitais $p - \sigma$ do átomo de carbono em uma ampla faixa de energia, aproximadamente de 1.7 eV a 5 eV. Os orbitais π do carbono são predominantes nos estados próximos ao ponto de Dirac [36], conforme mostrado na figura 2.5.2b.

Dessa forma, podemos concluir que a dopagem de boro no grafeno é do tipo p . Embora a estrutura planar do grafeno não seja afetada pela dopagem, suas propriedades eletrônicas deixam de ser semimetálicas e passam a ser semicondutoras conforme o número de dopantes aumenta. Além disso, as propriedades eletrônicas de uma rede de grafeno dependem da simetria, logo, as posições assumidas pelos átomos dopantes desempenham um papel significativo na modulação do *gap* de energia [36]. Esses resultados interessantes oferecem a possibilidade de projetar um *gap* de energia do grafeno conforme necessário, permitindo a aplicação desse sistema em uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos por meio do controle da geometria do sistema [36]. Além disso, o papel da dopagem também é favorecido na substituição de cátodos à base de platina para células de combustível eletrolíticas baseadas em polímeros.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3.1 Introdução

Quando ingressamos na graduação em física, nos deparamos com problemas que a física clássica pode resolver. Porém, aos poucos, percebemos que a física clássica resolve apenas os problemas que são visíveis a olho nu. À medida em que avançamos no curso, percebemos que os fenômenos mais interessantes da física são visíveis apenas para os poderosos microscópios eletrônicos. Quando temos contato com a mecânica quântica, percebemos que podemos resolver problemas como, por exemplo, o átomo de hidrogênio. Mas isso não é suficiente, pois precisamos aprender a resolver muitos outros problemas fundamentais, porém ainda não sabemos exatamente como fazer isso.

Como ainda não sabemos resolver esses problemas, podemos encontrar as respostas que precisamos nas teorias matemáticas criadas por físicos, nas quais a natureza é descrita de uma forma muito realista. Por exemplo, podemos utilizar a teoria de *Hartree-Fock* (HF). Essa teoria transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, tornando-o factível de ser abordado, onde o objeto central de investigação é a função de onda Ψ , que depende das coordenadas dos N corpos.

Além disso, temos outras teorias como o *método da interação de configurações* (CI), sendo esse um método variacional pós *Hartree-Fock* para resolver a equação de Schrödinger não relativística, utilizando a *aproximação de Born-Oppenheimer* para um sistema quântico multieletrônico. Temos dois significados conectados ao termo *interação de configurações*. Se falamos do ponto de vista matemático, *configurações* descreve a combinação linear de determinantes de Slater utilizados para função de onda. *Interação*, em termos da especificação da ocupação de orbitais, significa mistura de diferentes configurações eletrônicas (estados). Porém, o método é limitado à sistemas pequenos, uma vez que necessita de um longo tempo de CPU e hardwares muito potentes [17].

Entretanto, ainda temos outro método aproximativo muito poderoso, que é a *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT), onde o objeto fundamental de investigação é a den-

sidade eletrônica ρ e não mais a função de onda Ψ [37, 38]. Ao utilizar o DFT, ao invés de encontrar a função de onda Ψ da equação de Schrödinger de um sistema de N elétrons, encontramos a densidade eletrônica do sistema. A equação de Schrödinger com $3N$ variáveis é transformada em uma equação da densidade eletrônica com apenas 3 variáveis.

Nesse capítulo, iremos apresentar uma breve introdução à teoria do funcional da densidade, que é o método que iremos utilizar para descrever nossos sistemas.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A modelagem computacional moderna de materiais está baseada em diversas técnicas teóricas e computacionais, sendo que a técnica mais comum é a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, Density Functional Theory - DFT). Essa técnica é utilizada para calcular as propriedades eletrônicas de materiais e sistemas químicos, estando baseada na mecânica quântica, descrevendo como os elétrons se comportam dentro dos átomos e moléculas, permitindo calcular a distribuição de carga eletrônica de um sistema, bem como as energias e estruturas dos seus estados fundamentais. Além disso, a DFT é amplamente utilizada para estudar a estrutura, estabilidade, reatividade e propriedades ópticas e eletrônicas de materiais, incluindo metais, semicondutores, polímeros, moléculas orgânicas e compostos inorgânicos. Alguns dos métodos mais populares de DFT incluem o método de Kohn-Sham, o método de gradiente generalizado e o método de hibridização orbital [39].

Historicamente, a DFT foi introduzida pela primeira vez por Hohenberg e Kohn em um artigo publicado em 1964 na revista *Physical Review* e intitulado "*Inhomogeneous electron gas*". Pode parecer surpreendente que a ciência dos gases de elétrons esteja relacionada à dos materiais, mas a compreensão das propriedades de um gás de elétrons foi fundamental para o desenvolvimento de modelos precisos de materiais baseados nos princípios fundamentais (*ab initio*) [39].

Na mecânica quântica não relativística, a equação de Schrödinger é a equação fundamental usada para descrever sistemas físicos, como átomos, moléculas e outras. Ela é definida por um operador Hamiltoniano $\hat{H}(t)$ que caracteriza o sistema, e o estado atual do sistema é dado pelo vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$. Dessa forma, podemos escrever a equação de Schrödinger dependente do tempo como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (3.2.1)$$

onde esta equação estabelece uma relação unívoca entre o operador Hamiltoniano $\hat{H}(t)$ e o estado $|\Psi(t)\rangle$. O vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$ contém toda a informação relevante sobre o sistema a ser estudado. Nos sistemas que estudaremos, buscaremos somente soluções estacionárias da equação de Schrödinger, sem considerar a dependência temporal no operador

Hamiltoniano [17].

Dessa forma, podemos escrever o vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$ como uma combinação de uma parte temporal e outra parte espacial, como $|\Psi(t)\rangle = |\psi_j(t=0)\rangle\phi_j(t)$, em que $\phi_j(t)$ é obtida através de uma separação de variáveis:

$$\phi_j(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} \quad (3.2.2)$$

e a parte espacial da equação de autovalores pode ser escrita como:

$$\hat{H}|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle \quad (3.2.3)$$

A solução representada pela equação (3.2.2) juntamente com as soluções da equação (3.2.3) formam um conjunto completo, permitindo que um estado seja completamente descrito por uma equação escrita da seguinte maneira:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j C_j |\psi_j\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} \quad (3.2.4)$$

logo, o nosso objetivo é resolver a equação (3.2.3).

Sendo assim, nós sabemos qual é a equação fundamental do sistema e qual é o Hamiltoniano, que podemos escrever da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^{Nat} \frac{1}{2\tilde{M}_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{Nat} \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_i - r_j} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{Nat} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

as constantes numéricas e físicas foram suprimidas neste Hamiltoniano, pois podemos escrever ele em unidades atômicas, nas quais a massa do elétron m_e , a carga do elétron e , o raio atômico de Bohr a_0 e a constante de Planck h dividida por 2π são todos iguais a 1.

Nessa equação, os termos \hat{T}_N , \hat{T}_e , \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_e , \hat{V}_N , \tilde{M}_A e Z_A , são respectivamente o operador energia cinética nuclear, operador energia cinética dos elétrons, operador energia potencial de atração dos núcleos com os elétrons, operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos, operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons, massa do núcleo A e carga do núcleo A. Esse operador Hamiltoniano \hat{H} , descreve um sistema de elétrons e núcleos interagentes [17].

A solução exata e analítica dessa equação não é conhecida para nenhum sistema relevante. Por isso, devemos considerar algumas aproximações para resolver o problema.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

O movimento relativo entre elétrons e núcleos reflete o fato de ambos se moverem em relação a um referencial fixo. No entanto, como as velocidades eletrônicas são, pelo menos, mil vezes maiores do que as velocidades nucleares, é uma aproximação razoável desconsiderar os movimentos de rotação e vibração dos núcleos ao se considerar o movimento dos elétrons em relação a eles (ou dos núcleos em relação aos elétrons). Em outras palavras, é aceitável considerar que, a cada instante durante o movimento rovibracional dos núcleos, a distribuição eletrônica espacial instantaneamente se adapta às posições nucleares correspondentes, de forma a manter sempre a energia do sistema em um valor mínimo. Essa é a aproximação de Born-Oppenheimer [17].

A aproximação de Born-Oppenheimer permite resolver a equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons supondo que os núcleos estejam fixos. A aproximação permite resolver a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico, considerando a influência dos núcleos como um potencial dependente apenas de suas posições. Ao utilizar essa aproximação, a análise quântica de moléculas é significativamente simplificada, com um erro geralmente insignificante em comparação com outras abordagens frequentemente empregadas [17].

Dessa forma, como a energia cinética é considerada muito menor, temos que $\hat{T}_N \rightarrow 0$, então, o Hamiltoniano pode ser escrito como um Hamiltoniano eletrônico mais um termo de energia potencial dos núcleos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_N \quad (3.3.1)$$

na qual o termo \hat{H}_{el} é dado por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (3.3.2)$$

Aqui, vamos supor que seja válido usar a hipótese de que as coordenadas nucleares servem como parâmetros, e o objetivo é encontrar os estados eletrônicos representados pela função de onda $\Psi_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_{Nat})$, em que a notação indica que a função de onda depende dos parâmetros dados R_1, R_2, \dots, R_{Nat} .

Para simplificar a nossa equação, vamos adotar que $f(x^N) \equiv f(x_1, x_2, \dots, x_N)$. sendo assim, estaremos tentando resolver um problema eletrônico, em que é $\Psi_{el}(r^N; R^{Nat}) \rightarrow \Psi(r^N)$ e $\hat{H}_{el} \rightarrow \hat{H}$. Dessa forma, a equação a ser resolvida é:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_i(r^N) &= E_i\Psi_i(r^N) \\ [\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e]\Psi_i(r^N) &= E_i\Psi_i(r^N) \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Assim, a energia total de um sistema, caracterizado por um estado $|\Psi_i\rangle$, pode ser definida incluindo a energia potencial entre os núcleos, como:

$$E_T = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{Nat} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (3.3.4)$$

Após essas simplificações, a próxima etapa para a aplicação do DFT é abordar o problema a partir da perspectiva da densidade eletrônica, em vez da função de onda. Para isso, definimos a densidade eletrônica da seguinte maneira:

$$\rho(r) = N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.3.5)$$

em que trataremos um sistema com apenas 3 graus de liberdade, ao invés de um sistema com $3N$ graus de liberdade.

Com tudo que foi mencionado, damos entrada no DFT, que é baseado em dois teoremas, conhecidos como **teoremas de Hohenberg-Kohn**. Definiremos esses teoremas na próxima seção.

3.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A teoria do funcional da densidade tem suas raízes nos trabalhos de Thomas [37] e Fermi [38], mas somente ganhou forma no ano de 1964, com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [40], tornando-se o que conhecemos nos dias atuais.

Nesses dois trabalhos, foram apresentados teoremas que representam os pilares teóricos fundamentais que sustentam toda a teoria moderna do funcional da densidade. Sendo assim, nesta seção, serão introduzidas as ideias dos teoremas de Hohenberg-Kohn e serão discutidas as suas consequências.

3.4.1 Primeiro Teorema de HK: Prova da Existência

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn nos fornece uma prova de que a densidade eletrônica é o elemento básico do sistema. Para mostrar isso, de uma forma diferente, vamos mostrar que a densidade eletrônica determina o operador Hamiltoniano por si só e, desta forma, também determina todas as propriedades do sistema.

O primeiro teorema, escrito nos artigos de 1964, de Hohenberg-Kohn [40], estabelece que:

O potencial externo $v(\mathbf{r})$ ao qual os elétrons estão sob efeito é um funcional único da densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Escrito de outra forma, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema de elétrons interagindo em um campo de potencial externo $v(\mathbf{r})$ é capaz de determinar exclusivamente esse

potencial:

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.4.1)$$

assim, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental contém todas as informações sobre o sistema como, por exemplo, a função de onda que é única da densidade ($\Psi = \Psi[\rho]$).

Esse primeiro teorema afirma que a densidade de elétrons, $\rho(\mathbf{r})$, determina completamente o operador Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades do sistema. Além disso, o teorema mostra que há uma correspondência direta entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de elétrons desse mesmo estado. Portanto, a energia do estado fundamental E_T pode ser expressa como $E_T[\rho(\mathbf{r})]$ [41].

3.4.2 Segundo Teorema de HK: Princípio Variacional

Até aqui, estabelecemos que a densidade do estado fundamental é suficiente para obter as propriedades do sistema. Porém, tomando como base apenas o primeiro teorema, não existem garantias de que essa densidade é a certa. Com o objetivo de esclarecer este problema, Hohenberg e Kohn forneceram uma solução formal em seu segundo teorema, comprovado em 1964 [40]. Em palavras simples, este teorema afirma que:

$F_{HK}[\rho]$ é o funcional que nos fornece a energia do estado fundamental do sistema. Ele nos fornece a menor energia se e somente se a densidade de entrada for a densidade do estado fundamental, ρ_0 .

Isto é o princípio variacional, expressado no contexto atual como:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (3.4.2)$$

Em outras palavras, significa que a energia obtida de uma densidade de teste $\tilde{\rho}$ que satisfaz as condições de contorno necessárias $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, e que está associada a um potencial externo \tilde{V}_{ext} , é sempre maior que a energia verdadeira do estado fundamental E_0 . A prova da desigualdade da equação (3.4.2) é feita utilizando o princípio variacional.

Recordando da nossa densidade de teste $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que define a Hamiltoniana \hat{H} e a própria função de onda $\tilde{\Psi}$, que agora pode ser usada como função de teste para a Hamiltoniana gerada pelo verdadeiro potencial externo [17]. Dessa forma, temos:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (3.4.3)$$

que é o resultado esperado.

Em resumo, as propriedades do sistema definido por um potencial externo, são determinadas pela densidade do estado fundamental. Um avanço crucial na DFT foi a

obtenção de um conjunto de equações autoconsistentes que proporcionam uma abordagem para calcular a estrutura eletrônica de sistemas com muitas partículas por meio do uso de $E[\rho]$ [41]. Com certeza, a utilidade deste princípio variacional é restrita à energia do estado fundamental, uma vez que se baseia na propriedade de que E_0 é a menor energia possível do sistema [17].

3.5 A Abordagem de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não oferecem uma maneira efetiva de calcular o funcional de energia da densidade eletrônica, apenas declaram que esse funcional existe. Uma maneira viável para se calcular o funcional de energia é dada pelas equações de Kohn-Sham (KS) [42], que mapeiam o sistema de elétrons interativos com densidade $\rho(\mathbf{r})$ para um sistema auxiliar não interativo com a mesma densidade eletrônica [41]. Para isso, Kohn e Sham prepuseram o sistema referencial não-interagente baseado em orbitais eletrônicos para calcular, precisamente, a maior parte da energia cinética. Esse método permite obter informações com exatidão, necessitando apenas calcular uma pequena parte da energia total aproximadamente [17].

Sendo assim, nessa seção, após introduzir o esquema de Kohn-Sham, discutiremos suas principais características.

3.5.1 As Equações de Kohn-Sham

De acordo com o teorema 2 de Hohenberg-Kohn, a energia do estado fundamental para um gás heterogêneo de elétrons interagindo, em um potencial estático $v(\vec{r})$, pode ser escrita como [40]:

$$E_v[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \quad (3.5.1)$$

na qual $F[\rho]$ é um funcional universal e o índice v indica a dependência com o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Por causa da natureza de longo alcance da interação de Coulomb, é conveniente separá-la do funcional $F[\rho]$ e escrever:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.5.2)$$

da mesma forma que F , G também é um funcional universal. O trabalho de W. Kohn e L. J. Sham [42], mostrou que $G[\rho]$ pode ser escrito como

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.5.3)$$

em que $T_S[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes mas com mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ dos elétrons interagentes e $E_{XC}[\rho]$ contém a energia de troca e

correlação e também a parte residual cinética, escrita como $T[\rho] - T_S[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons interagentes [41, 43].

Na construção das equações de Kohn-Sham, dois sistemas são considerados: o sistema original e um sistema fictício que tem o mesmo número de elétrons, mas sem interação entre eles e é afetado por um potencial efetivo $v(\mathbf{r})$. Podemos escrever o Hamiltoniano para esse sistema como:

$$\hat{H}_{KS} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right), \quad (3.5.4)$$

com esse hamiltoniano podemos resolver a equação de autovalores e autovetores para obter função de onda do estado fundamental do sistema de referência:

$$\hat{H}^{KS}|\Psi_i^{KS}\rangle = \epsilon_i|\Psi_i^{KS}\rangle \quad (3.5.5)$$

sendo que

$$\Psi_i^{KS} = \Psi^{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{ks}(\mathbf{r}_1) & \psi_1^{ks}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1^{ks}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2^{ks}(\mathbf{r}_1) & \psi_2^{ks}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2^{ks}(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N^{ks}(\mathbf{r}_1) & \psi_N^{ks}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N^{ks}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.5.6)$$

é a função de onda total (aproximada), denominada **determinante de Slater**, em que os ψ_i^{ks} são conhecidos como os orbitais de Kohn-Sham. A ligação entre o sistema fictício e o real pode ser estabelecida ajustando o potencial efetivo para que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental [41, 43].

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{ks}(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (3.5.7)$$

Com isso, o valor de $T_s[\rho]$ pode ser avaliado, precisamente, mediante a um procedimento autoconsistente [43]

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{ks} | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i^{ks} \rangle \quad (3.5.8)$$

O potencial v_{ef} será obtido minimizando-se a equação (3.5.1), sujeita ao vínculo

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (3.5.9)$$

com a restrição de que todos os estados sejam ortonormais, *i.e.*, $\langle \psi_i^{ks} | \psi_j^{ks} \rangle = \delta_{ij}$. Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, chegamos à seguinte equação:

$$\delta \left(E_v[\rho] - \mu \left[\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right) = 0 \quad (3.5.10)$$

Essa equação resulta em:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}[\rho] - \mu \right] = 0 \quad (3.5.11)$$

e identificamos o multiplicador de Lagrange como sendo

$$\begin{aligned} \mu &= v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}[\rho] \\ &= v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

na qual o potencial de Kohn-Sham é definido por [44]

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho] \quad (3.5.13)$$

tal que

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.5.14)$$

é o potencial de troca e correlação.

As equações (3.5.12), vinculada à equação (3.5.9), são idênticas às resultantes que se obtém ao aplicarmos a DFT convencional a um sistema de elétrons não interagentes, que se movem sob o impacto de um potencial externo $v_{ef}(\mathbf{r})$. Sendo assim, dado $v_{ef}(\mathbf{r})$, obtém-se $\rho(\mathbf{r})$, que satisfaz a equação (3.5.12) simplesmente resolvendo-se a equação de Schrödinger de partícula única [41]

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5.15)$$

e definido

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.5.16)$$

em que N é o número de elétrons.

Aqui, a dependência de v_{ef} em $\rho(\mathbf{r})$ é estabelecida pela equação (3.5.13). Logo, as equações (3.5.13), (3.5.15) e (3.5.16) precisam ser resolvidas de forma coerente. Iniciamos com uma densidade pré-estabelecida, $\rho(\mathbf{r})$, construímos v_{ef} a partir da equação (3.5.13) e determinamos uma nova e mais precisa $\rho(\mathbf{r})$, usando as equações (3.5.15) e (3.5.16). As equações (3.5.13) - (3.5.16) são as famosas **equações de Kohn-Sham**.

A energia total do sistema é dada por [41, 44]

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] - \int d\mathbf{r} v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (3.5.17)$$

Essas equações, originalmente escritas por Kohn-Sham [42], produzem resultados exatos dentro de dois limites: (i) para uma densidade que varia lentamente e (ii) para altas densidades.

Este formalismo simplifica conceitual e tecnicamente ao eliminar o problema de encontrar uma função de onda de $3N$ dimensões. Além disso, permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental e, portanto, obter outras propriedades do sistema. No entanto, a precisão dos cálculos depende da escolha de um $E_{xc}[\rho]$.

A estratégia de Kohn-Sham permite obter a energia exata do operador Hamiltoniano \hat{H} na equação de Schrödinger, desde que as formas exatas para E_{xc} e V_{xc} sejam conhecidas, sem necessidade de aproximações. Em princípio, o desenvolvimento de Kohn-Sham é *exato!* A teoria moderna do funcional da densidade visa encontrar aproximações cada vez melhores para os funcionais de troca e correlação, escolhendo a forma adequada para a energia de troca e correlação e seu potencial correspondente [17].

Abaixo, vamos apresentar duas aproximações para os funcionais: Aproximação Local da Densidade (LDA) e Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA).

3.6 O funcional de Troca e Correlação, $E_{xc}[\rho]$ e Suas Aproximações LDA e GGA

O método de Kohn-Sham transforma o problema de elétrons interagentes, governados pelo potencial $V(\mathbf{r})$, em um problema de elétrons não interagentes, governados por $V_{ext}(\mathbf{r})$. A complexidade do sistema é incorporada no funcional da energia de troca e correlação, com o potencial correspondente definido pela equação (3.5.14), conforme discutido anteriormente.

A DFT garante a existência e definição dos potenciais. Neste projeto, usaremos as aproximações LDA e GGA, como já mencionado. A seguir, discutiremos as ideias básicas dessas aproximações.

3.6.1 A Aproximação Local da Densidade - LDA

Esta seção apresenta um modelo de sistema que aproxima o funcional de troca e correlação com base em um gás uniforme de elétrons, onde os elétrons se movem em um sistema positivamente carregado localmente, mas o ensemble total é eletricamente neutro. Nesse sistema, tanto o número de elétrons quanto o volume do sistema tendem a ir para o infinito, enquanto que a densidade eletrônica do sistema é considerada finita, ou seja, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ e $N/V = \rho$ e mantém o seu valor constante em qualquer lugar. Esse

cenário representa fisicamente um metal ideal formado por um cristal com elétrons de valência e íons positivos [17].

O gás uniforme de elétrons é importante na teoria do funcional da densidade porque é o único sistema cujos funcionais de troca e correlação são conhecidos com precisão, ou pelo menos com uma boa aproximação. A ideia inicial de utilização desse modelo para aproximar E_{xc} foi proposta por Kohn e Sham, em 1965 [42]. O ponto principal desse modelo é que podemos escrever E_{xc} da seguinte maneira [17]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.6.1)$$

Aqui, temos que $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula, em um gás uniforme de elétrons, de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Essa energia é ponderada pela probabilidade $\rho(\mathbf{r})$ de existência de um elétron naquela posição do espaço. A grandeza $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ pode ser dividida em duas contribuições: a pertencente à troca e a pertencente à correlação, ou seja, [17]

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.6.2)$$

A equação $\epsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$, que representa a energia de troca de um elétron em um gás uniforme de elétrons de uma determinada densidade, foi derivada por Bloch e Dirac, na década de 1920 [45]

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (3.6.3)$$

Sendo assim, a equação (3.6.3) é inserida na equação (3.6.1), que é a dependência na densidade da energia de troca. Esse funcional é denominado **exchange de Slater** e é abreviado por **S**. Não existe nenhuma expressão explícita para a parte da correlação. No entanto, existem valores precisos fornecidos por simulações quânticas de Monte Carlo para um gás uniforme de elétrons feitas por Ceperley e Alder [46]. Muitos autores também apresentam expressões analíticas para o termo de troca, ϵ_c , baseadas em esquemas sofisticados de interpretação. A expressão mais comumente utilizada é a apresentada por Vosko, Wilk e Nusair [47], enquanto a mais recente e amplamente utilizada é a dada por Perdew e Wang [48].

3.6.2 A Aproximação Generalizada do Gradiente - GGA

A aproximação local da densidade é inadequada para resolver problemas químicos, nos quais a densidade não é uniforme. É por isso que, durante muitos anos a teoria do funcional da densidade somente foi aplicada na física do estado sólido e dificilmente apresentava algum resultado na química computacional. Apesar de ser relativamente simples, a Aproximação Generalizada do Gradiente - GGA, mostrou ser mais adequada

do que a aproximação da densidade local - LDA, em alguns casos como, por exemplo, a determinação da energia de ligação de moléculas e sólidos e energias de barreiras de ativação [49]. A ideia era, em vez de usar apenas a informação da densidade $\rho(\mathbf{r})$ em um ponto específico \mathbf{r} , também usaríamos a informação do gradiente da densidade de carga, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, para levar em conta a não-uniformidade da densidade eletrônica real [17].

As diversas aproximações GGA são variantes de uma função que depende da densidade eletrônica e de seu gradiente. Nessa aproximação, a energia de troca é escrita da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.6.4)$$

na qual $f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ é uma função analítica parametrizada [49]. As diferenças básicas dos variados esquemas da aproximação generalizada do gradiente está na forma de parametrização dessa função. Essas funções são desenvolvidas para atender a certos vínculos. Podemos criar construções específicas, como as de Perdew e Zunger (LDA) [50] e as GGA, PW91 [48] e PBE [51].

3.7 Observáveis Físicos a partir de Cálculos DFT

Conforme apresentado anteriormente, a teoria do funcional da densidade (DFT) é uma abordagem poderosa para a simulação de sistemas materiais, e sua implementação existe em diversos códigos de simulação computacional, dentre eles o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [52], que iremos utilizar neste trabalho.

Os resultados obtidos através dos cálculos traduzem-se nos observáveis físicos que podem ser obtidos e processados através dos cálculos DFT. Tais observáveis fornecem entendimentos valiosos sobre as propriedades eletrônicas, estruturais, magnéticas, ópticas e mecânicas dos materiais simulados. Abaixo enumeramos algumas propriedades importantes que podem ser obtidas através dos cálculos com o SIESTA, que serão exploradas neste trabalho.

Propriedades Eletrônicas:

- **Bandas de Energia:** As bandas de energia representam a distribuição das energias dos estados eletrônicos em função do vetor de onda. Elas revelam informações sobre a condutividade elétrica e a estrutura de bandas dos materiais.
- **Densidade de Estados:** A densidade de estados (DOS) descreve a distribuição de estados eletrônicos em relação à energia. A DOS é crucial para entender a ocupação eletrônica e as transições eletrônicas nos sistemas.

Propriedades Estruturais:

- **Estrutura cristalina:** O SIESTA permite otimizar a geometria atômica de um sistema, fornecendo informações sobre as posições dos átomos e as distâncias de ligação, bem como a sua energia total.
- **Parâmetros de Célula Unitária:** Os cálculos DFT com SIESTA podem fornecer informações sobre os parâmetros de célula unitária, como comprimentos de aresta e ângulos de célula, revelando a estrutura cristalina do material.
- **Dinâmica Molecular:** O SIESTA pode ser usado para simular a dinâmica molecular de sistemas, fornecendo informações sobre vibrações atômicas e propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson.
- **Frequências Vibracionais:** Os cálculos DFT podem prever as frequências vibracionais dos modos normais, oferecendo informações sobre espectros vibracionais e propriedades térmicas.

Propriedades Magnéticas:

- **Momento Magnético:** SIESTA pode calcular o momento magnético total e local de sistemas magnéticos, auxiliando na caracterização de materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Dentre os vários resultados apresentados acima, a estrutura de bandas é uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais e fornece informações valiosas sobre a sua natureza eletrônica e propriedades de transporte. Elas podem fornecer informações importantes sobre a condutividade elétrica, níveis de Fermi, características dos estados eletrônicos, massa efetiva dos portadores de carga, propriedades ópticas, anisotropia eletrônica, propriedades magnéticas, compreensão da estabilidade e reatividade, entre outros diversos efeitos que podem ser observados a partir dela.

Experimentalmente, a forma de medir a estrutura de bandas é através do experimento de ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*). ARPES é uma técnica poderosa usada para investigar as propriedades eletrônicas de materiais sólidos. Neste experimento, um feixe de fótons é direcionado para um material alvo, o que resulta na emissão de elétrons da superfície do material. Os elétrons espalhados são capturados por um detector, que pode ser mudado de ângulo, ou seja, todos os elétrons capturados serão dependentes do ângulo de espalhamento. Dessa forma, é possível medir diretamente a energia cinética do elétron emitido e, portanto, o momento. Tendo a função trabalho Φ , a relação entre as energias de ligação e os momentos dos elétrons pode ser representada graficamente como a estrutura de bandas.

A relação entre a energia cinética do elétron emitido, sua energia de ligação (diferença entre a energia cinética e a função trabalho do material), e seu momento é fundamental. Através da ARPES, é possível medir diretamente a energia cinética dos elétrons e, como

o ângulo de dispersão é conhecido, é possível determinar o momento do elétron na direção perpendicular à superfície. Essa informação experimental é extremamente valiosa na validação das estruturas de bandas teóricas calculadas com DFT (Teoria do Funcional da Densidade).

As estruturas de bandas calculadas com DFT fornecem uma descrição teórica das energias dos estados eletrônicos em função do momento. Comparando as medidas experimentais de ARPES com essas estruturas teóricas, os cientistas podem validar e ajustar os parâmetros de seus modelos teóricos, bem como entender a natureza das órbitas eletrônicas e as propriedades eletrônicas dos materiais em estudo. Em resumo, ARPES e DFT são complementares, pois ARPES fornece dados experimentais para validar cálculos teóricos de DFT e permite uma caracterização detalhada da estrutura eletrônica de materiais sólidos.

Entretanto, um ponto importante a se destacar é que os casos a serem estudados neste trabalho, para todos os estudos de dopagem deveremos utilizar supercélulas. Nesse caso, devido ao *foldings* da zona de Brillouin, o estudo da estrutura de bandas não é possível. Para isso, é necessário utilizarmos uma técnica conhecida como desdobramento (*unfolding*) da estrutura de bandas. Esta técnica apresentaremos a seguir.

3.7.1 Desdobramento da estrutura de bandas

Nesta seção apresentaremos um método simples de realizar o desdobramento das bandas de energia para um sistema calculado em uma supercélula. Primeiramente, consideramos as *bandas completamente desdobradas*, estendidas por todo o espaço recíproco, por meio de uma decomposição de Fourier das funções de onda de Bloch do sistema [53]. Isso resulta em uma descrição não periódica, interessante por si só. Em segundo lugar, por meio do que chamamos de *redobramento* na zona primitiva de Brillouin cristalina, recuperamos as bandas desdobradas convencionais projetada na primeira zona de Brillouin.

O processo é dividido em duas etapas: (a) Primeiro, obtemos as "bandas completamente desdobradas" por meio de uma decomposição de Fourier das funções de onda de Bloch [53]. Em seguida, "redobramos" essas bandas na zona de Brillouin cristalina para recuperar as bandas desdobradas convencionais.

Os passos básicos são resumidos esquematicamente na Fig. 3.7.1. Começamos considerando as bandas de energia não apenas como relações de dispersão, mas como a densidade de estados na (primeira) Zona de Brillouin de simulação (SBZ), a recíproca da célula de simulação (super célula - SC) no espaço real:

$$n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}) \quad (3.7.1)$$

na qual \mathbf{K} é um vetor de onda na SBZ e $\epsilon_{\mathbf{K},i}$ é o autovalor do i -ésimo estado de Bloch, ou seja, a energia da banda.

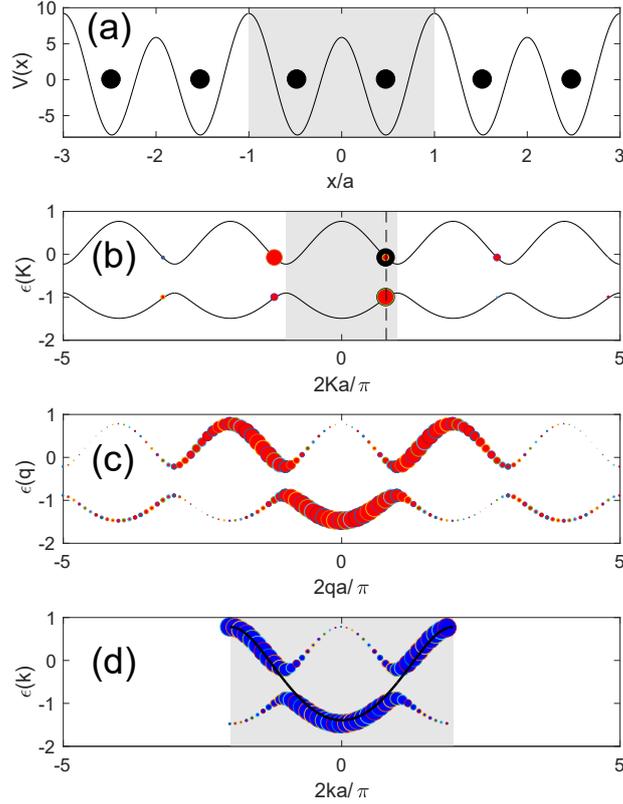


Figura 3.7.1: Esquema do método de desdobramento. **(a)** Modelo 1D de uma cadeia de pseudo-átomos (pontos) com um potencial gaussiano atrativo (linha). Os átomos estão em pares, com uma distorção de Peierls de 2% em relação à sua distância não distorcida a . A origem de energia é o potencial médio e suas unidades são $\hbar^2 a^2 / m_e$. A célula unitária da cadeia distorcida está sombreada. **(b)** As duas primeiras bandas da cadeia distorcida, com sua Zona de Brillouin primitiva (PBZ) sombreada. Um ponto K aleatório é destacado (linha tracejada). Os pesos (normalizados) dos estados de Bloch nesse K (pontos pretos) são divididos de acordo com os coeficientes de Fourier ao quadrado de suas respectivas funções de onda (pontos vermelhos), que aparecem em $q = K + G$. As áreas dos pontos são proporcionais aos pesos. **(c)** Bandas completamente desdobradas, obtidas por meio do procedimento descrito em (b) para todos os K s na PBZ. Os K são contínuos, mas foram discretizados para maior clareza. Os pesos completamente desdobrados não periódicos são a densidade de estados local no espaço de Fourier (qLDOS) $n(q, \epsilon)$. **(d)** Bandas redobradas na PBZ da cadeia não distorcida (região sombreada). O peso em cada k (pontos azuis) é a soma dos pesos desdobrados em (c), nos pontos $q = k + g$.

A normalização de $n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon)$, bem como das outras densidades $n(\mathbf{q}, \epsilon)$, $n(\epsilon)$ e $n_{RBZ}(\mathbf{k}, \epsilon)$ definidas abaixo, é tal que elas são densidades de estados *por unidade de volume macroscópico* (bem como por unidade de suas respectivas variáveis independentes), o que facilita a comparação entre células de simulação de diferentes volumes.

Em seguida, dividimos o peso normalizado $\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i})$ de acordo com os coeficientes de Fourier ao quadrado da função de onda correspondente. Somando sobre os estados de Bloch, construímos as *bandas completamente desdobradas* como a densidade espectral, que também pode ser considerada como a densidade de estados local no espaço recíproco (qLDOS):

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{q}, \epsilon) &= \sum_i \int_{SBZ} d\mathbf{K} |\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}) \\
&= \sum_i |\tilde{u}_{\mathbf{K}_q,i,\mathbf{G}_q}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K}_q,i}),
\end{aligned} \tag{3.7.2}$$

na qual $\psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r})$ é uma função de onda de Bloch (normalizada na SC), $u_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ é sua parte periódica e $\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})$, $\tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}}$ são suas respectivas transformadas de Fourier:

$$\psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\infty} d\mathbf{q} \tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \tag{3.7.3}$$

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q}) = (2\pi)^{3/2} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{G} - \mathbf{q}) \tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}}, \tag{3.7.4}$$

$$\tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{SC}} \int_{SC} d\mathbf{r} u_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \tag{3.7.5}$$

com V_{SC} sendo o volume da SC e \mathbf{G} seus vetores recíprocos. Na Eq. (3.7.2), \mathbf{K}_q e \mathbf{G}_q são os vetores unitários tais que: \mathbf{K}_q está dentro da SBZ; \mathbf{G}_q é um vetor de onda recíproco; e $\mathbf{K}_q + \mathbf{G}_q = \mathbf{q}$. Um estado $\psi_{\mathbf{K},i}$ contribuirá para $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ nos pontos $\mathbf{q} = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ para todos os vetores $\mathbf{G} = \pi N/a$, devido ao teorema de Bloch. Enfatizamos que \mathbf{q} se estende até o infinito e $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ não é periódico em \mathbf{q} : embora as energias em que $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ pode ser diferente de zero sejam periódicas, essas "bandas" têm um peso diferente em cada zona de Brillouin (Fig. 3.7.1(c)).

Como pode ser visto ao comparar com a Eq. (3.7.2), o qLDOS é o equivalente no espaço de Fourier da densidade de estados local no espaço real (rLDOS):

$$n(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{V_{SC}}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{SBZ} d\mathbf{K} |\psi_{\mathbf{K},i}(\mathbf{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{K},i}). \tag{3.7.6}$$

A densidade total de estados (DOS) pode ser obtida por integração de $n(\mathbf{r}, \epsilon)$ ou $n(\mathbf{q}, \epsilon)$:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{V_{SC}} \int_{SC} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\infty} d\mathbf{q} n(\mathbf{q}, \epsilon). \tag{3.7.7}$$

Uma vez que $|\tilde{\psi}_{\mathbf{K},i}(\mathbf{q})|^2$ é a probabilidade de medir o momento \mathbf{q} de um elétron dado, $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ é a probabilidade de encontrar um elétron (ou um estado vazio) no sistema com energia ϵ e momento \mathbf{q} , e pode, portanto, ser diretamente relacionado aos resultados de ARPES se os efeitos da matriz de elementos forem levados em consideração [53–55].

O qLDOS, que chamamos de *bandas completamente desdobradas*, é o mesmo que o *peso espectral* de outras referências [56–58] e os *espectros desdobrados em ondas planas* introduzidos por Kosugi *et al.* [53].

A última etapa deste método é *redobrar* $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ em uma *zona de Brillouin de redobramento* (RBZ) como

$$n_{RBZ}(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_{\mathbf{g}} n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \epsilon), \quad (3.7.8)$$

na qual \mathbf{k} está dentro da RBZ e $\mathbf{g} = \pi n/a$ são seus vetores recíprocos da rede. Observe que, como $\sum_{\mathbf{G}} |\tilde{u}_{\mathbf{K},i,\mathbf{G}}|^2 = 1$, então $\sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{K} + \mathbf{G}, \epsilon) = n_{SBZ}(\mathbf{K}, \epsilon)$, ou seja, redobrar $n(\mathbf{q}, \epsilon)$ de volta para a SBZ recupera as bandas originais.

Frequentemente, a célula de simulação será uma supercélula da célula de redobramento. Nesses casos, a RBZ será uma supercélula da SBZ, e os vetores \mathbf{g} pertencerão ao conjunto dos \mathbf{G} s (Fig. 3.7.1(d)). No entanto, essa condição não é necessária em nosso método e, na verdade, não será verdadeira em muitos casos, como para células de simulação de líquidos ou sistemas amorfos, ou defeitos que induzem deformações fortes.

O algoritmo acima foi implementado no pacote SIESTA [52]. Após um cálculo SIESTA convergente, as matrizes hamiltonianas e de sobreposição, na base de orbitais atômicos, são calculadas e gravadas em um arquivo. Este arquivo, assim como aqueles que especificam os orbitais atômicos numéricos radiais, são lidos por um programa utilitário externo que calcula os espectros completamente desdobrados e redobrados nas linhas de banda \mathbf{q} e \mathbf{k} desejadas. Algumas sub-rotinas do SIESTA também são usadas pelo programa de desdobramento/redobramento para obter os coeficientes de função de onda em cada ponto \mathbf{K} da SBZ necessário, bem como para realizar as transformadas de Fourier.

3.8 Condutância e Corrente: Via Funções de Green Fora do Equilíbrio - NEGF

Neste trabalho de mestrado, utilizamos o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio com o objetivo de calcular as propriedades de transporte dos sistemas estudados. Nesta seção, vamos explicar o formalismo utilizados nos códigos, que utilizam as funções de Green fora do equilíbrio juntamente com o DFT (NEGF-DFT [59, 60]) para calcular as propriedades de transporte do sistema.

Dada a complexidade deste método e o nosso objetivo de utilizá-lo apenas para o cálculo das propriedades de transporte de carga da monocamada de bifenileno dopado com B, vamos fornecer apenas uma descrição geral das principais características e implicações. Esse formalismo é muito eficaz e uma das suas principais vantagens é permitir obter as matrizes densidade do sistema de uma forma auto-consistente em situações com condições de contorno abertas, tanto para sistemas dentro como fora de equilíbrio. Sendo assim, podemos investigar sistemas infinitos [17].

Nesta seção da dissertação, vamos apresentar as deduções sobre o transporte coerente

de elétrons, nos quais os processos não são dissipativos, com o formalismo baseado no esquema proposto por Landauer [61]. Existem generalizações deste método que consideram outros tipos de transporte [51].

O sistema tratado por este formalismo é composto por uma região espalhadora chamada *canal*, ligada a dois *eletrodos*, representados por uma fonte e um dreno, ou seja, o eletrodo esquerdo e o eletrodo direito. Cada um desses eletrodos está em equilíbrio local, porém, são mantidos a potenciais químicos diferentes um do outro por meio de potencial aplicada de $V(\mu_1 - \mu_2 = qV)$. Este desequilíbrio entre os eletrodos resulta na fonte fornecendo elétrons para a região espalhadora e o dreno retirando elétrons da região, causando um fluxo de corrente no circuito externo [17].

Observe o esquema a seguir, figura 3.8.1:

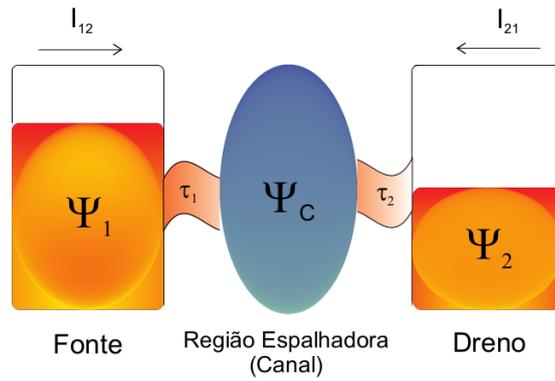


Figura 3.8.1: Esquema do sistema utilizado para o cálculo do transporte eletrônico. Figura retirada de [17].

Considerando o esquema representado na figura (3.8.1), a equação de Schrödinger deste sistema pode ser escrita na forma de matriz, separando os subespaços dos contatos e da parte espalhadora da seguinte forma:

$$\begin{vmatrix} H_1 & \tau_1^\dagger & 0 \\ \tau_1 & H_c & \tau_2 \\ 0 & \tau_2^\dagger & H_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{vmatrix} = E \begin{vmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{vmatrix} \quad (3.8.1)$$

em que H_1 e H_2 são os operadores Hamiltonianos dos eletrodos isolados, H_c é o operador Hamiltoniano da região espalhadora e τ_1 e τ_2 são os Hamiltonianos de acoplamento entre os eletrodos e a região espalhadora. Podemos observar essas grandezas na figura (3.8.1).

Para analisar este tipo de sistema, introduzimos o conceito de funções de Green, que nos permite calcular a resposta do sistema a uma perturbação (ν) independente do tempo na equação de Schrödinger que descreve o sistema. Dessa forma, será possível calcular a função de onda do sistema perturbado, sem resolver o problema dos auto-valores. Seja a equação:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + \nu|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |\nu\rangle$$

$$(E - H)|\psi\rangle = -|\nu\rangle$$

$$|\psi\rangle = -(E - H)^{-1}|\nu\rangle = -G(E)|\nu\rangle \quad (3.8.2)$$

A partir da equação (3.8.2), podemos definir a nossa equação de Green:

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (3.8.3)$$

Dado isso, podemos retornar à equação (3.8.1) e obter uma igualdade para $|\psi_2\rangle$:

$$H_2|\psi_2\rangle + \tau_2^\dagger|\psi_c\rangle = E|\psi_2\rangle$$

$$(E - H_2)|\psi_2\rangle = \tau_2^\dagger|\psi_c\rangle$$

$$|\psi_2\rangle = g_2(E)\tau_2^\dagger|\psi_c\rangle \quad (3.8.4)$$

na qual g_2 é a função de Green do eletrodo 2 isolado. De maneira análoga, podemos resolver a função de onda $|\psi_1\rangle$:

$$H_1|\psi_1\rangle + \tau_1^\dagger|\psi_c\rangle = E|\psi_1\rangle$$

$$(E - H_1)|\psi_1\rangle = \tau_1^\dagger|\psi_c\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = g_1(E)\tau_1^\dagger|\psi_c\rangle \quad (3.8.5)$$

em que g_1 é a função de Green do eletrodo 1 isolado.

Vamos, agora, reescrever a equação (3.8.1) para incluir a matriz das funções de Green do sistema e derivar os resultados dela. Dessa forma, é possível calcular a função de Green do canal (região espalhante) sem precisar calcular a função de Green do sistema como um todo [17], como é feito a seguir:

$$\begin{vmatrix} E - H_1 & -\tau_1^\dagger & 0 \\ -\tau_1 & E - H_c & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^\dagger & E - H_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} G_{11} & G_{1c} & G_{12} \\ G_{c1} & G_{cc} & G_{c2} \\ G_{21} & G_{2c} & G_{22} \end{vmatrix} = E \begin{vmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{vmatrix} \quad (3.8.6)$$

A partir disso, podemos obter as equações fornecidas pela segunda coluna da matriz de Green

$$(E - H_1)G_{1c} - \tau_1^\dagger G_{cc} = 0 \quad (3.8.7)$$

$$-\tau_1 G_{1c} + (E - H_c)G_{cc} - \tau_2 G_{2c} = I \quad (3.8.8)$$

$$(E - H_2)G_{2c} - \tau_2^\dagger G_{cc} = 0 \quad (3.8.9)$$

Resolvendo as equações (3.8.7) e (3.8.9) para encontrar G_{1c} e G_{2c} e substituindo na equação (3.8.8), podemos encontrar G_{cc} :

$$\tau_1 g_1 \tau_1^\dagger G_{cc} - (E - H_c)G_{cc} - \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} = I \quad (3.8.10)$$

$$G_{cc} = (E - H_c - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (3.8.11)$$

em que, na equação (3.8.11), $\Sigma_1 = \tau_1 g_1 \tau_1^\dagger$ e $\Sigma_2 = \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger$ são as auto-energias dos contatos [17].

A auto-energia tem um significado físico que pode ser deduzido transformando-a para coordenadas temporais por meio de uma transformada de Fourier [17, 51]. No espaço da transformada de Fourier, podemos observar que sua parte real causa uma mudança nos autovalores, enquanto que sua parte imaginária é responsável pelo tempo de vida do estado. Voltando ao espaço das energias, isso resulta em uma ampliação da densidade de estados [17]. Dessa maneira, é comum definir a matriz de alargamento $\Gamma(E)$ como a parte anti-hermitiana da auto-energia da seguinte forma,

$$[\Gamma(E)] = i[\Sigma(E) - \Sigma^\dagger(E)] \quad (3.8.12)$$

Seguindo esse formalismo, podemos escrever a densidade de estados em termos das funções de Green. Sendo assim, segundo a definição tradicional de densidade de estados, temos

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (3.8.13)$$

sendo feita a soma sobre todos os auto-valores. Podemos também, definir a matriz, que é conhecida como *função espectral* da seguinte maneira

$$[A(E)] = 2\pi\delta(E[I] - [H]) \quad (3.8.14)$$

e a densidade de estados pode ser escrita como o traço dessa matriz, como pode ser observado a seguir,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} Tr[A(E)] \quad (3.8.15)$$

A identidade 3.8.15 é fácil de ser percebida quando usamos como base as auto-funções

de $[H]$, onde tanto $[H]$ quanto $[A]$ são matrizes diagonais. A identidade será válida, uma vez que o traço de uma matriz é invariante por mudança de base [17].

Por fim, para representar as funções de Green para a densidade de estados, precisamos fazer uso de uma identidade matemática, em que a função δ é expressada como uma Lorentziana no limite que o parâmetro η vai a zero, conforme mostrado na equação abaixo.

$$[A(E)]_{\alpha\alpha} = 2\pi\delta(E - \epsilon_\alpha) = \left[\frac{2\eta}{(E - \epsilon_\alpha)^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+}$$

$$i \left[\frac{1}{E - \epsilon_\alpha i0^+} - \frac{1}{E - \epsilon_\alpha - i0^+} \right] = i[G(E) - G^\dagger(E)]_{\alpha\alpha} \quad (3.8.16)$$

Podemos demonstrar que Γ está relacionado com a função espectral da seguinte maneira:

$$[A(E)] = i[G(E) - G^\dagger(E)]$$

$$\tau[A(E)]\tau^\dagger = i\tau[G(E) - G(E)^\dagger]\tau^\dagger$$

$$\tau[A(E)]\tau^\dagger = i[\tau G(E)\tau^\dagger - \tau G^\dagger(E)\tau^\dagger] = [\Gamma] \quad (3.8.17)$$

nas quais τ e τ^\dagger são as matrizes genéricas de acoplamento, que já foram definidas.

Considerando que o contato 1 está isolado, para uma dada energia, temos uma onda incidente que é totalmente refletida na extremidade do contato, com auto-função $|\psi_{1,n}\rangle$. Ao ser conectada com o canal e o contato 2, a onda incidente proveniente do contato 1 gera uma função de onda resposta em todo o sistema $|\psi_R\rangle$, que se propaga por todo o sistema, inclusive por si mesmo, de modo que poderíamos escrever a função de onda total do sistema como $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle$. Porém, quando olhamos para a equação (3.8.1), notamos que apenas os operadores localizados na primeira coluna do Hamiltoniano atuam sobre $|\psi_{1,n}\rangle$, pois esta função só existe no eletrodo 1. Em contrapartida, todos os operadores atuarão sobre $|\psi_R\rangle$, uma vez que ela existe em todo o sistema [17]. Dessa forma, podemos chegar a uma expressão para $|\psi_R\rangle$:

$$\mathcal{H}(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle) = E(|\psi_{1,n}\rangle + |\psi_R\rangle)$$

$$H_1|\psi_{1,n}\rangle + \tau_1|\psi_{1,n}\rangle + \mathcal{H}|\psi_R\rangle = E|\psi_{1,n}\rangle + E|\psi_R\rangle$$

$$(E - \mathcal{H})|\psi_R\rangle = \tau_1|\psi_{1,n}\rangle$$

$$|\psi_R\rangle = G\tau_1|\psi_{1,n}\rangle \quad (3.8.18)$$

sendo que \mathcal{H} corresponde ao Hamiltoniano de todo o sistema. Para chegar ao resultado da equação (3.8.18), fizemos uso da igualdade $H_1|\psi_{1,n}\rangle = E|\psi_{1,n}\rangle$. Dessa forma, como na região espalhadora, só existe $|\psi_R\rangle$, podemos escrever

$$|\psi_c\rangle = G_{cc}\tau_1|\psi_{1,n}\rangle \quad (3.8.19)$$

Para obter $|\psi_2\rangle$ precisamos utilizar a relação (3.8.4), para obter:

$$|\psi_2\rangle = g_2\tau_2^\dagger G_{cc}\tau_1|\psi_{1,n}\rangle \quad (3.8.20)$$

E, finalmente, para obter $|\psi_1\rangle$ vamos considerar a equação (3.8.5) e também o fato de que temos também a própria $|\psi_{1,n}\rangle$. Dessa forma, chegaremos à seguinte equação:

$$|\psi_1\rangle = |\psi_{1,n}\rangle + g_1\tau_1^\dagger|\psi_c\rangle = (1 + g_1\tau_1^\dagger G_{cc}\tau_1)|\psi_{1,n}\rangle \quad (3.8.21)$$

Quando estudamos sistemas fora do equilíbrio, como o nosso, a matriz densidade de estados (DOS) e a corrente são grandezas mais relevantes para serem determinadas. A DOS mede a probabilidade de um estado estar ocupado por um elétron, enquanto a corrente descreve a relação entre carga e tempo. Ambos são duradouros, pois são afetados por mudanças nos parâmetros internos de um sistema.

A matriz densidade pode ser definida da seguinte maneira:

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\epsilon_{\alpha}, \mu)|\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}| \quad (3.8.22)$$

na qual a soma é realizada sobre todos os estados do sistema com número de ocupação $f(\epsilon_{\alpha}, \mu)$. No equilíbrio, a matriz densidade é calculada a partir da função espectral [59], porém, fora do equilíbrio, é necessário fazer algumas observações [17].

Estudando o caso fora do equilíbrio, é necessário considerar dois potenciais químicos: um proveniente do eletrodo 1 (μ_1) e outro proveniente do eletrodo 2 (μ_2). Por essa razão, pode-se definir duas funções de Fermi-Dirac, f_1 e f_2 , cada uma pertencente a um eletrodo. Essas funções são dadas por:

$$f_i(\epsilon_{\alpha}, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha} - \mu_i)/(k_B T)}}, \quad i = 1, 2 \quad (3.8.23)$$

Sendo assim, na região espalhadora, temos uma contribuição para a densidade de carga que vem do eletrodo 1 e outra que vem do eletrodo 2. Fazendo uso das equações (3.8.19) e (3.8.15) e tomando E como sendo uma variável contínua, podemos obter a densidade na região espalhadora, contendo todos os estados k , provocada pelo eletrodo i da seguinte forma,

$$\begin{aligned}
\rho_c^i &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) f(E, \mu_i) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{cc} \tau_i |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{1,k}| \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \left(\sum_k D(E) |\psi_{i,k}\rangle \langle \psi_{i,k}| \right) \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \tau_i \frac{a_i}{2\pi} \tau_i^\dagger G_{cc}^\dagger \tag{3.8.24}
\end{aligned}$$

Na equação acima, a_i representa a função espectral do eletrodo i isolado. Usando a equação (3.8.17) podemos simplificar isso e obter a seguinte equação:

$$\rho_c^i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{3.8.25}$$

Com a finalidade de obter a densidade de carga total, temos que somar sobre os dois eletrodos e considerar a degenerescência de spin [17]. Dessa forma, vamos obter:

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_{cc} \Gamma_i G_{cc}^\dagger \tag{3.8.26}$$

Outra grandeza importante a ser calculada é a corrente elétrica que flui no sistema. Para calcular a corrente elétrica do sistema, derivamos a equação da continuidade na região espalhadora, pois a probabilidade de encontrar um elétron ali é preservada no estado estacionário. Para isso, precisamos definir uma função de onda arbitrária, que é formada pela combinação de ψ_1 , ψ_2 e ψ_c . Dessa forma, a probabilidade de encontrar um elétron na região espalhadora, nesses termos, seria $\sum_k \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle$, em que a soma é realizada sobre todo o subespaço da região espalhadora do sistema [17]. A equação da continuidade é da forma:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle}{\partial t} \\
&= \sum_k \left(\frac{\partial \langle \psi |}{\partial t} | k \rangle \langle k | \psi \rangle + \langle \psi | k \rangle \langle k | \frac{\partial | \psi \rangle}{\partial t} \right) \tag{3.8.27}
\end{aligned}$$

Utilizando a equação de Schrödinger dependente do tempo, introduzimos o operador Hamiltoniano somente com elementos que afetam as funções de onda na região espalhadora, representada por $\mathcal{H}_c = H_c + \tau_1 + \tau_2$. Dessa forma, temos

$$0 = \frac{i}{\hbar} \sum_k \left(\underbrace{\langle \psi | \mathcal{H}_c | k \rangle}_{|\psi_c\rangle} \langle k | \psi \rangle - \langle \psi | k \rangle \underbrace{\langle k | \mathcal{H}_c | \psi \rangle}_{\langle \psi_c|} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | \mathcal{H}_c | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \mathcal{H}_c | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | H_c + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | H_c + \tau_1 + \tau_2 | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\underbrace{\langle \psi_1 | \tau_1^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_1 | \psi_1 \rangle}_{-i_1/e}) + \frac{i}{\hbar} (\underbrace{\langle \psi_2 | \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_2 | \psi_2 \rangle}_{-i_2/e}) \tag{3.8.28}
\end{aligned}$$

Na equação (3.8.28), i_1/e é a densidade de corrente na região espalhadora proveniente do contato 1 e $-i_2/e$ é a corrente proveniente do eletrodo 2. Dessa forma, a expressão para a corrente em uma determinada energia é dada por:

$$i_j = \frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_j | \tau_j^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_j | \psi_j \rangle) \tag{3.8.29}$$

Para calcular a corrente elétrica, precisamos expressar as componentes da corrente, i_j , com base em $|\psi_{1,n}\rangle$ e, posteriormente, em termos das matrizes G e Γ , previamente definidas. Para isso, vamos utilizar as expressões (3.8.21), (3.8.20) e (3.8.19), a partir das quais podemos obter a relação para a corrente na região espalhadora, proveniente do eletrodo 1 e conectada ao eletrodo 2 através de τ_2 [17].

$$\begin{aligned}
i_2 &= -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_2 | \tau_2^\dagger | \psi_c \rangle - \langle \psi_c | \tau_2 | \psi_2 \rangle) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2^\dagger \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle - \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 g_2 \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \tau_2 (g_2^\dagger - g_2) \tau_2^\dagger G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle \\
&= \frac{e}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle \tag{3.8.30}
\end{aligned}$$

A expressão da corrente no eletrodo 2 é obtida por integrar sobre a energia e somar todos os níveis, levando em conta a degenerescência de spin e a distribuição f_1 dos níveis preenchidos pelo reservatório do eletrodo 1 [17]. Dessa forma, a expressão para a corrente no eletrodo 2 é dada por:

$$\begin{aligned}
I_2 &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E\mu_1) \sum_{m,n} D(E) \langle \psi_{1,n} | \tau_1^\dagger | m \rangle \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 \tau_1 | \psi_{1,n} \rangle \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E\mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 \underbrace{\sum_n D(E) | \psi_{1,n} \rangle \langle \psi_{1,n} | m \rangle}_{a_1/2\pi}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \tau_1 a_1 \tau_1^\dagger | m \rangle \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1)
\end{aligned} \tag{3.8.31}$$

onde a_1 é a função espectral do eletrodo 1 isolado [17].

Podemos seguir o mesmo procedimento para encontrar I_1 , porém, temos que utilizar o sinal invertido. Após fazer isso, a fórmula para a corrente total, que é conhecida como equação de Landauer, pode ser escrita como [17]:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) \text{Tr}(G_{cc}^\dagger \Gamma_2 G_{cc} \Gamma_1) \\
&= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) \text{Tr}(E)
\end{aligned} \tag{3.8.32}$$

na qual a grandeza $T(E)$ é conhecida como transmitância ou função de transmissão.

A transmitância é entendida como a capacidade de um sistema para permitir o fluxo de elétrons com energia E vindos dos eletrodos. É diretamente proporcional à condutância do sistema e inversamente proporcional à resistência. Normalmente, a transmitância é medida em unidades de G_0 , sendo dada por,

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = (51.6/\mu\Omega)^{-1} \tag{3.8.33}$$

A capacidade de cada modo ou sub-banda é de até $1G_0$.

Capítulo 4

Bifenileno Puro

Nesse capítulo, vamos apresentar os resultados obtidos nos estudos desenvolvidos neste trabalho de mestrado. A primeira proposta apresentada foi o estudo sistemático da monocamada de bifenileno puro, na qual investigamos as suas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte. Em seguida, realizamos o estudo da dopagem da monocamada de bifenileno dopada com boro (B). As dopagens foram feitas da seguinte forma: por adsorção, na qual o átomo é inserido na molécula em diferentes posições, e por substituição, na qual um átomo de carbono (C) é substituído por um dos átomos dopantes. Em todos os estudos, obtivemos como resultados a relaxação, as bandas de energia, a densidade de estados e o transporte eletrônico.

4.1 Propriedades Mecânicas e Estruturais

Antes de investigarmos o sistema dopado com o átomo de boro (B), é fundamental caracterizar o bifenileno puro, que será o foco do nosso estudo. Para isso, devemos analisar suas propriedades, tais como o parâmetro de rede, a estrutura de bandas e a densidade de estados. Essas informações são essenciais para que possamos estabelecer uma base de comparação com o estudo do sistema dopado. Somente após compreendermos completamente as propriedades do bifenileno puro, poderemos prosseguir com a investigação do sistema dopado e avaliar os efeitos da dopagem nas propriedades eletrônicas do material.

Todo o estudo apresentado nessa dissertação, foi realizado com a célula de bifenileno $3 \times 3 \times 1$, com um total de 54 átomos de carbono, correspondente a 9 repetições da célula unitária. A figura 4.1.1 mostra a célula unitária do bifenileno, juntamente com a supercélula $3 \times 3 \times 1$ que foi utilizada no decorrer desta dissertação. Os cálculos de relaxação para a determinação da energia total do sistema, foram baseados em DFT, com uma aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação, com pseudopotenciais ultra-suaves [62], implementados no código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Além disso, foi utilizado o esquema de Monkhorst e Pack [63] com o número de pontos k em $10 \times 10 \times 1$, na direção de crescimento da supercélula

lula. Para todas as relaxações das estruturas foi utilizado o critério de tolerância e força de 1×10^{-2} eV/Å.

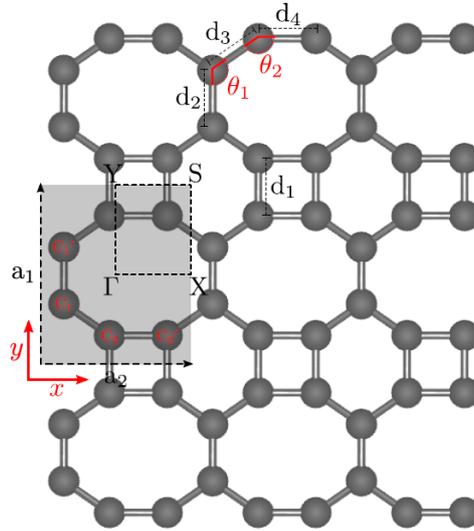


Figura 4.1.1: Estrutura atômica de uma rede de bifenileno bidimensional. A célula unitária primitiva quadrada é indicada pela região sombreada.

Observando a anisotropia do bifenileno, analisamos os comprimentos de ligação dos átomos presentes nessa estrutura. Na Figura 4.1.1, estão representadas as ligações que foram analisadas e a tabela 4.1 mostra os valores de comprimento de ligação analisados. Os resultados encontrados indicam que os comprimentos de ligação dos átomos de carbono na estrutura do bifenileno são semelhantes aos comprimentos de ligação do grafeno, o qual possui um valor de 1.42 Å e uma simetria hexagonal [64].

| Ligação | Comprimento | Ângulo de ligação |
|---------|-------------|-------------------|
| d_1 | 1,470 Å | |
| d_2 | 1,464 Å | 109,53° |
| d_3 | 1,424 Å | 125,26° |

Tabela 4.1: Comprimentos de ligação para as ligações destacadas na monocamada de bifenileno 2D.

A estrutura anisotrópica da monocamada de bifenileno pode apresentar implicações significativas em suas propriedades físicas e potenciais aplicações em dispositivos nano-eletrônicos. A presença de diferentes ligações carbono-carbono em três tipos distintos de anéis (tetragonal, hexagonal e octogonal) resulta em uma organização assimétrica dos átomos de carbono na rede cristalina. Essa assimetria leva a uma resposta seletiva nas propriedades eletrônicas e de transporte do material, dependendo da direção de transporte, conforme iremos estudar na seção 4.2.

4.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas, densidade parcial de estados (PDOS) e estrutura de bandas projetada são apresentadas na figura 4.2.1(a-d). Na estrutura de bandas, é observada uma completa ausência de *gap* entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM), indicando características metálicas na estrutura. Notavelmente, é formado um cone de Dirac inclinado ligeiramente acima do nível de Fermi, exibindo uma inclinação distinta. Essa inclinação característica já foi observada em outros materiais de Dirac/Weyl [65, 66]. A análise da estrutura de bandas (figura 4.2.1(a)) e da densidade parcial de estados (PDOS) (figura 4.2.1(b)) revela que o BPN exibe comportamento metálico, com múltiplos estados cruzando o nível de Fermi ao longo dos segmentos X-S-Y- Γ -S. Notavelmente, os estados próximos ao nível de Fermi têm origem principalmente nos orbitais p_z fora do plano, promovendo a formação de ligações πp entre os átomos de carbono C1 e C1' (Figura 4.1.1), o que leva à formação do cone de Dirac inclinado entre os pontos de alta simetria Y- Γ . É importante destacar que características similares foram observadas em outros materiais bidimensionais, incluindo semimetais como o borofeno 8-P mmn e a monocamada de Be_5C_2 [67, 68], assim como em estruturas à base de carbono, como os nanotubos de carbono [69].

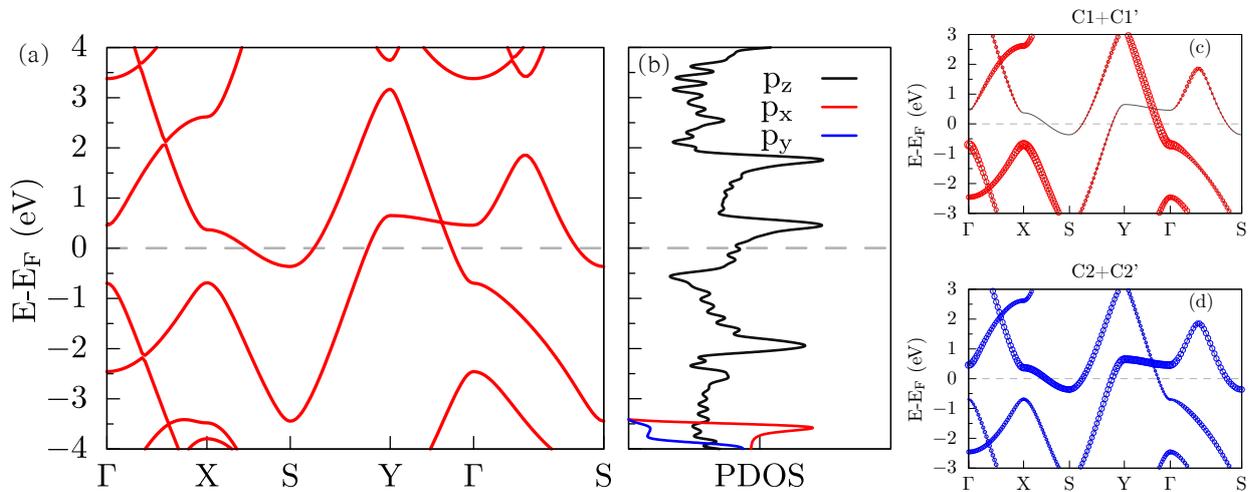


Figura 4.2.1: (a) Bandas de Energia para a monocamada de bifenileno puro; (b) Densidade parcial de Estados (PDOS); Estrutura de bandas projetada nos átomos (c) C1+C1' e (d) C2+C2'.

Nas figuras 4.2.1(c) e 4.2.1(d), apresentamos a estrutura de bandas projetada nos átomos C1+C1' e C2+C2', conforme ilustrado na figura 4.1.1. Esses átomos específicos representam as únicas simetrias, enquanto todos os outros átomos no sistema adotam a mesma configuração que um dos átomos selecionados. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de simetrias de espelho na folha bidimensional. É importante destacar que, nessa estrutura de bandas projetada, a contribuição de C1+C1' próxima ao nível de Fermi é exclusivamente exibida em um único ramo da estrutura de bandas, abrangendo

de $Y-\Gamma$. Por outro lado, o efeito de $C2+C2'$ é plenamente manifesto, ao contrário de $C1$, que contribui de forma negligenciável.

4.3 Propriedades de Transporte Eletrônico

A seguir, serão apresentadas as propriedades de transporte do sistema puro, fornecendo um ponto de partida fundamental para o estudo das propriedades de transporte do sistema dopado com boro. Ao caracterizarmos o sistema puro, incluindo sua estrutura de bandas, densidade de estados e transmissão eletrônica, teremos uma base sólida para comparar e compreender as alterações introduzidas pela dopagem com átomos de boro. Essa análise nos permitirá identificar as modificações no comportamento de transporte do material, abrindo caminho para investigações futuras sobre suas propriedades eletrônicas e possíveis aplicações em dispositivos nanoeletrônicos.

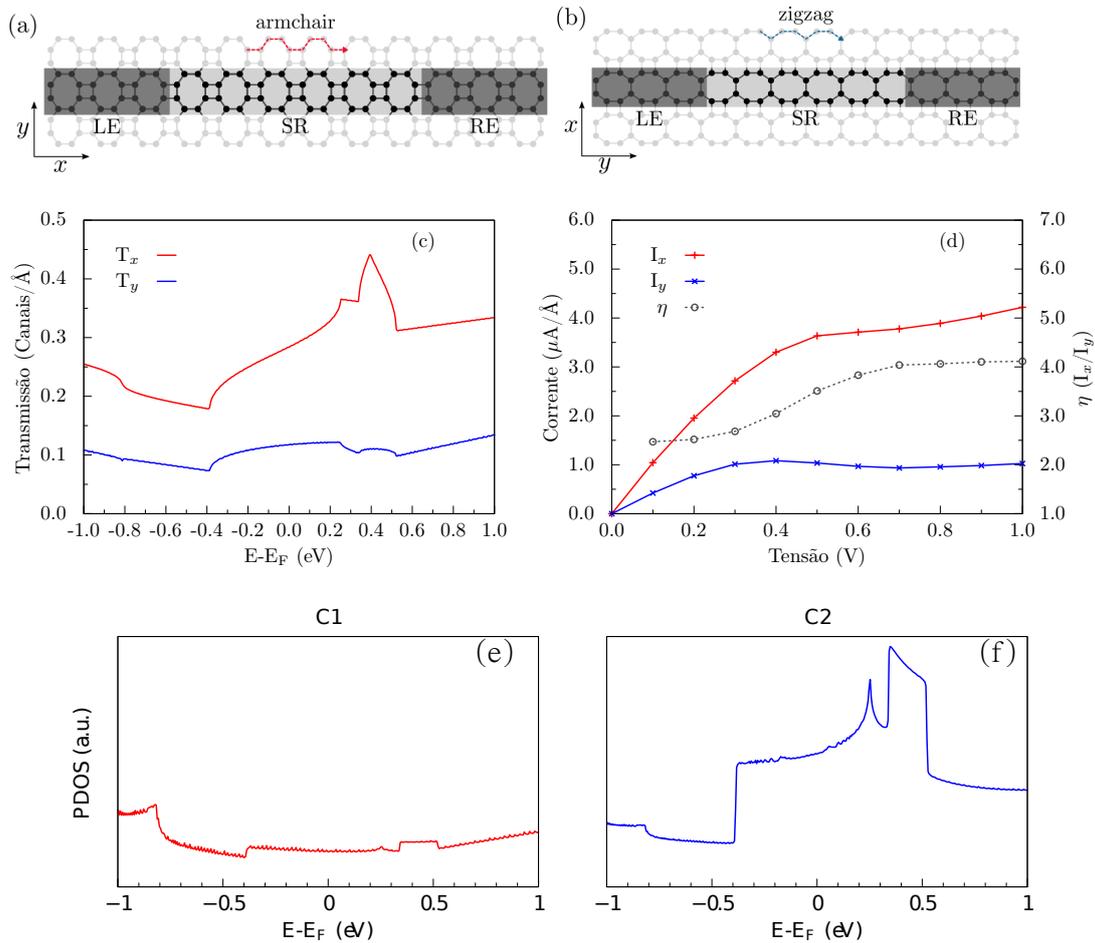


Figura 4.3.1: (a) e (b) Configuração do transporte eletrônico nas direções x e y , onde LE, RE e SR representam o eletrodo esquerdo, eletrodo direito e região de espalhamento, respectivamente; (c) Transmissão eletrônica $T(E)$; (d) Corrente eletrônica nas direções x (azul) e y (vermelho) e anisotropia de corrente η ; (e) e (f) Densidade parcial de estados (PDOS) em C1 e C2.

A função de transmissão eletrônica ($T(E)$) do bifenileno foi obtida conectando uma

região de espalhamento (SR) a dois eletrodos metálicos semi-infinitos, denominados esquerdo (LE) e direito (RE). Para investigar a natureza anisotrópica do transporte eletrônico no bifenileno, calculamos $T(E)$ ao longo das direções x [$T_x(E)$] e y [$T_y(E)$], conforme ilustrado na Figura 4.3.1(a) e (b). As funções de transmissão resultantes, $T_x(E)$ e $T_y(E)$, são mostradas na Figura 4.3.1(c). Observou-se que T_y exibe uma pequena variação em torno de $\pm 0,3$ eV em relação à energia de Fermi (E_F), com $T_y(E_F) = 0,11$ canais/Å, enquanto T_x aumenta quase linearmente dentro da mesma faixa de energia, atingindo um valor de $T_x(E_F) = 0,28$ canais/Å. O comportamento anisotrópico de $T(E)$ é enfatizado pelo fato de que T_x é aproximadamente duas vezes maior do que T_y próximo ao nível de Fermi. O comportamento anisotrópico da função de transmissão pode ser compreendido examinando a densidade parcial de estados (PDOS), figura 4.3.1(e) e (f), nos átomos de carbono C1 e C2 (ver Figura 4.1.1(a)). É evidente que a PDOS dos átomos C2, alinhados paralelamente à direção x , é maior do que a do átomo C1 localizado na direção y . Essa observação indica que existe um maior número de estados disponíveis contribuindo para o transporte nos átomos C2, levando a um maior número de canais e, consequentemente, a uma maior função de transmissão. Essa disparidade na PDOS entre os dois átomos de carbono fornece uma explicação para o comportamento anisotrópico da função de transmissão no bifenileno.

Utilizando a fórmula de Landauer, calculamos as correntes eletrônicas nas direções x (I_x) e y (I_y), conforme mostrado na figura 4.3.1(d), para tensões de polarização (V) de até 1,0V. Notavelmente, uma corrente eletrônica significativamente maior foi encontrada na direção x . A anisotropia da corrente também é mostrada na figura 4.3.1(d) e é definida como $\eta = I_x/I_y$. Observamos que η aumenta linearmente de 0,3V para 0,6V e atinge seu valor máximo, de aproximadamente 3, de 0,6V para 1,0V. Esse comportamento anisotrópico nas propriedades de transporte eletrônico do bifenileno fornece informações valiosas para suas potenciais aplicações em dispositivos nanoeletrônicos, onde o controle direcional do fluxo de corrente é desejável.

Capítulo 5

Bifenileno Dopado com Boro

As dopagens substitucionais e adsorvidas de boro no bifenileno é um aspecto crucial a ser investigado, uma vez que pode impactar significativamente as propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas do material. Essa dopagem pode modificar a estrutura eletrônica, afetar a concentração de portadores de carga, criar defeitos e modificar a deformação local na estrutura do BPN, além de induzir momentos magnéticos. Portanto, a análise detalhada desses efeitos é essencial para compreender as potenciais aplicações e funcionalidades do bifenileno dopado com boro em diversas áreas tecnológicas, incluindo nanoeletrônica e spintrônica. Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos para o sistema dopado com átomos de boro, tanto por substituição quanto por adsorção, onde exploraremos os efeitos da dopagem de boro nas propriedades estruturais e eletrônicas do sistema e qual o seu efeito no transporte eletrônico do BPN.

5.1 Dopagem substitucional

5.1.1 Caracterização estrutural

O BPN, como mostrado no capítulo 4, consiste em anéis de carbono de quatro, seis e oito membros em um plano, conforme ilustrado na figura 4.1.1. Nas dopagens do tipo substitucional, os átomos de carbono na monocamada de BPN 2D podem ser divididos em dois grupos denominados C1 e C2, que podem ser substituídos por átomos de B. Portanto, existem duas configurações possíveis para a substituição, conforme mostrado na figura 5.1.1.

A primeira análise a ser realizada é determinarmos qual dessas configurações é mais estável e favorável. Para isso, basta observarmos a energia total do sistema para os dois casos. Os cálculos de energia total foram realizados baseados em DFT, implementados no pacote de simulações SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) utilizando a aproximação para energia de troca e correlação GGA-PBE. Para estudar a melhor estrutura, utilizamos a monocamada de bifenileno, na aproximação

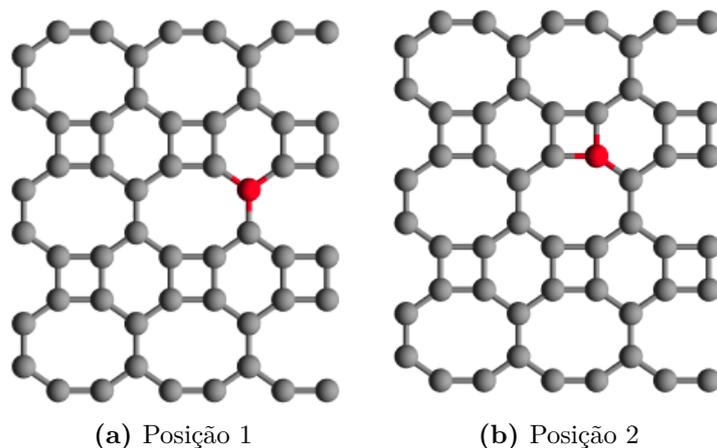


Figura 5.1.1: Possíveis posições para os átomos de boro serem incorporados por substituição na monocamada de bifenileno. Os átomos destacados em vermelho evidenciam os átomos de carbono que serão substituídos por átomos de boro, em que (a) indica a posição 1 e (b) indica a posição 2.

de supercélula, contendo 54 átomos de carbono, sendo correspondente a 9 repetições da célula unitária, que contém 6 átomos. Foi utilizado o esquema de Monkhorst e Pack [63] com o número de pontos k em $10 \times 10 \times 1$. Todas as estruturas foram completamente relaxadas com critério de tolerância de força de 1×10^{-2} eV/Å. As estruturas completamente relaxadas são mostradas na figura 5.1.2.

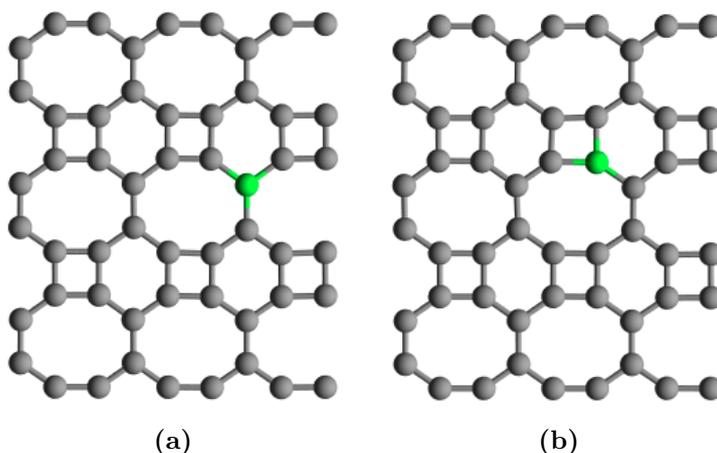


Figura 5.1.2: Átomo de boro (representado em verde) incorporado dentro da monocamada de bifenileno através da relaxação da estrutura, para (a) posição 1 e (b) posição 2.

Conforme podemos observar na figura 5.1.2, os átomos de boro não geram grandes distorções na estrutura cristalina do BPN, mantendo-se no mesmo plano dos átomos de carbono. A tabela 5.1 apresenta os valores das variações da energia total do sistema, em relação ao de menor energia, obtidos para os sistemas nas duas diferentes posições, C1 e C2.

Ao analisar os dados da tabela 5.1, podemos concluir que a posição 2 é a mais estável para a dopagem por substituição com o átomo de boro. Essa conclusão é baseada no

Tabela 5.1: Energias para as posições do átomo de boro na monocamada de bifenileno após a relaxação. Em destaque, temos a energia na posição mais estável.

| Posição | Energia Total (eV) |
|---------------|--------------------|
| POS-01 | 0,42 |
| POS-02 | 0,00 |

fato de que essa posição apresenta menor energia total, sendo aproximadamente 0,42 eV menor em energia, se tornando a mais favorável. Dessa forma, escolhemos a posição 2 para dar continuidade aos cálculos e análises desta dissertação.

Além disso, ao analisar os comprimentos de ligação com o átomo de boro incorporado no BPN, notamos que ocorrem modificações nos comprimentos das ligações em relação à estrutura do BPN pura (figura 4.1.1). A tabela 5.2 apresenta os comprimentos de ligação obtidos após a relaxação da estrutura com o átomo de boro incorporado. Na mesma tabela, apresentamos também os comprimentos de ligação para o sistema puro, para efeitos de comparação. Podemos notar que ocorrem pequenas variações nos comprimentos de ligação do sistema, que indicam que a incorporação do átomo de boro afeta sutilmente as ligações entre os átomos na monocamada de BPN.

| Comprimentos de Ligação (Å) | |
|-----------------------------|----------------------|
| Sistema Puro | Sistema dopado com B |
| $d_1 = 1,470$ | $d_1 = 1,538$ |
| $d_2 = 1,464$ | $d_2 = 1,449$ |
| $d_3 = 1,424$ | $d_3 = 1,535$ |

Tabela 5.2: Comprimentos de ligação para o sistema dopado com boro, comparado com o sistema puro.

5.1.2 Propriedades eletrônicas

Antes de realizarmos a análise da estrutura eletrônica das dopagens substitucionais de boro, vale a pena entendermos a estrutura de bandas do sistema puro, na super-célula utilizada nas simulações, contendo $3 \times 3 \times 1$ células unitárias. Na figura 5.1.3(a) mostramos a estrutura de bandas da super-célula $3 \times 3 \times 1$ utilizado nos cálculos. Como podemos observar, devido ao grande número de *foldings* da zona de Brillouin, como apresentado na seção 3.7.1, esta estrutura de bandas não se assemelha com a estrutura de bandas da célula unitária do sistema (figura 4.2.1(a)), dificultando a sua análise, mesmo ela representando o mesmo sistema. Para facilitar o entendimento do sistema e fornecer uma outra ferramenta de análise, que também pode ser utilizada para comparações experimentais, utilizando experimentos de ARPES, apresentamos na figura 5.1.3(b), a estrutura de bandas desse mesmo sistema, para a qual foi realizada o desdobramento da estrutura de bandas da super-célula e projetada na célula unitária do sistema.

Como podemos observar, ao realizarmos o desdobramento (*unfolding*) da estrutura de

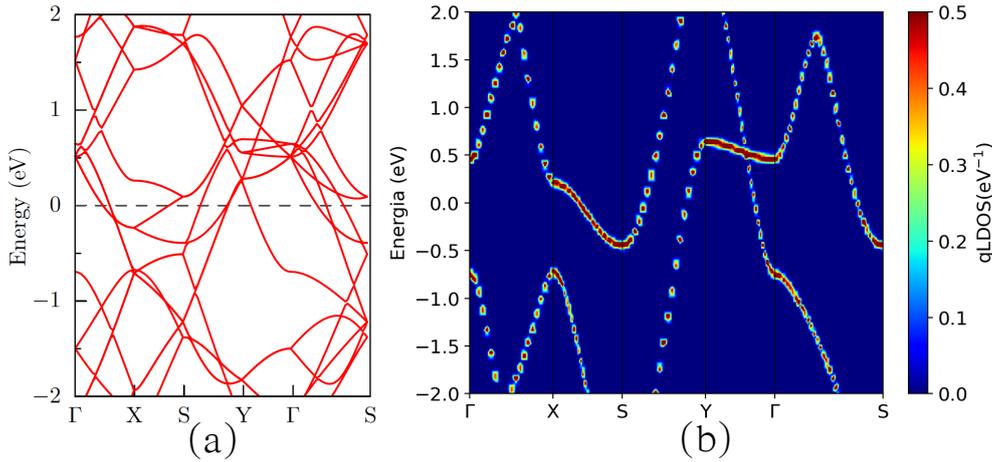


Figura 5.1.3: (a) Estrutura de bandas para o bifenileno puro considerando uma super-célula $3 \times 3 \times 1$. (b) Estrutura de bandas desdobrada para a monocamada de bifenileno mapeada em uma célula unitária.

bandas, é possível recuperar a estrutura de bandas da célula unitária do sistema, sendo assim possível realizar agora de forma efetiva o estudo do efeito dos defeitos na estrutura eletrônica do sistema.

Na figura 5.1.4, são apresentadas as estruturas de bandas desdobradas para dois defeitos substitucionais de boro no BPN. No cenário em que um átomo de boro substitui um átomo de carbono do tipo C1 (consulte as figuras 4.1.1 e 4.2.1), conforme ilustrado na figura 5.1.4(a), observamos o surgimento de *flats*. Esses estados são particularmente evidentes nos ramos dos estados ocupados entre os pontos Γ e S na zona de Brillouin, bem como em um dos ramos que forma o cone de Dirac tipo-II, entre os pontos Y e S. A proeminência desses estados está associada à sua contribuição essencial na estrutura eletrônica do sistema puro, como indicado previamente na projeção da estrutura eletrônica para o átomo em questão (figura 4.2.1(c)).

No caso da dopagem de boro na posição 2, substituindo um átomo do tipo C2, (consulte as figuras 4.1.1 e 4.2.1), como mostrado na figura 5.1.4(b), o efeito irá ocorrer em posições diferentes na estrutura de bandas, nas quais correspondem às contribuições do átomo C2 na estrutura cristalina do sistema puro. Como podemos observar, o maior efeito é o surgimento de estados *flats* nos ramos que são complementares aos mostrados anteriormente.

Continuando a análise das propriedades eletrônicas do sistema, na figura 5.1.5, apresentamos o mapa de diferença de densidade de carga entre o sistema puro e o sistema com um átomo de boro substituído nas seguintes posições: (a) posição 1 e (b) posição 2.

A observação revela que a presença do defeito provoca uma perturbação na densidade de carga do sistema, que se concentra nas proximidades do defeito e exhibe comportamentos distintos nos dois sistemas. Apesar da concentração de carga ao redor do defeito, não se verifica a geração de momento magnético no sistema devido à presença do defeito. Em ambos os casos, ocorre uma hibridização entre o boro e o carbono. A análise de

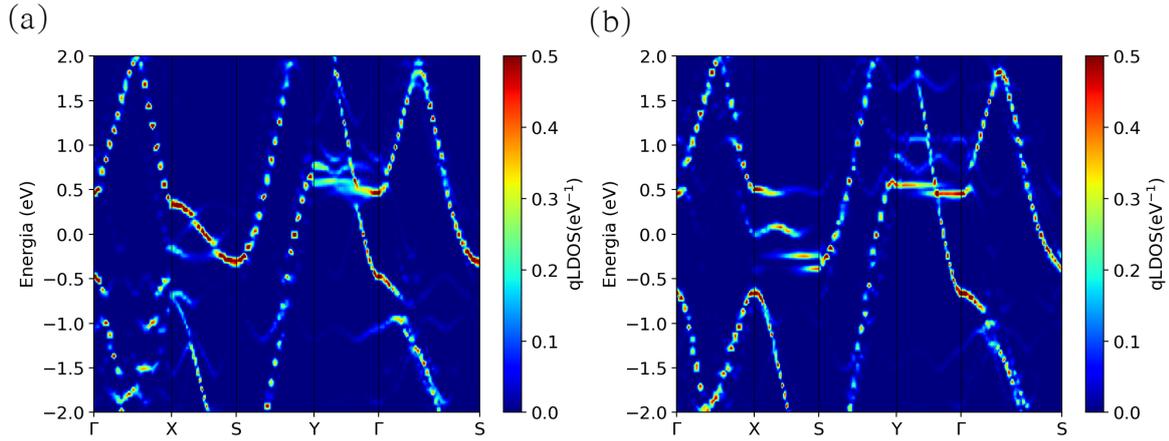


Figura 5.1.4: Estrutura de bandas desdobradas para a dopagem substitucional de boro no BPN para: (a) POS-01; (b) POS-02.

Mulliken indica que ambos os átomos de boro contribuem com 4 elétrons na valência, devido ao compartilhamento de elétrons com BPN, não havendo elétrons desemparelhados que dariam origem ao surgimento de momento magnético localizado.

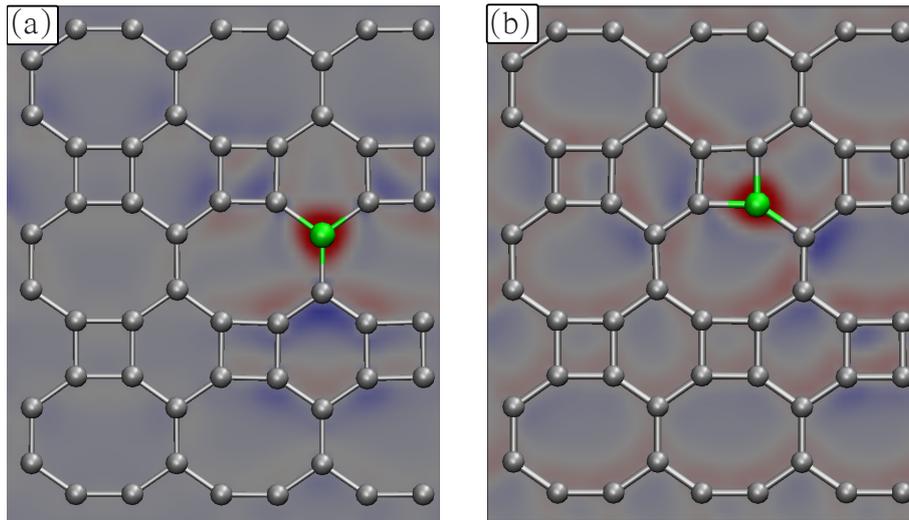


Figura 5.1.5: Mapa de diferença de densidade de carga calculado como $\Delta\rho = \rho_{puro} - \rho_{POS-01/POS-02}$. A diferença de carga é exibida no que corta os átomos do sistema em (a) posição 1; (b) posição 2.

Dando continuidade na análise da estrutura eletrônica do BPN dopado com boro, apresentamos na figura 5.1.6 as densidades de estados totais para as dopagens nas posições 1 e 2. Na figura apresentamos também a DOS do sistema puro (Curva pontilhada preta). Ao analisarmos o gráfico, é possível notar que o átomo de boro substitucional no BPN modifica pouco a forma da DOS, quando comparado com o sistema puro. Embora a modificação seja pequena, podemos observar o surgimento de estados ressonantes próximos ao nível de Fermi do sistema, o que pode modificar de forma significativa as propriedades de transporte.

Ao contrário da dopagem de boro substitucional no grafeno, onde este apresenta clara-

mente uma dopagem tipo P, com o deslocamento do cone de Dirac do sistema, no caso do BPN, devido à sua simetria e propriedades eletrônicas, ele não apresenta uma dopagem resultante, mantendo em grande parte as propriedades do sistema puro, como podemos ver pela densidade de estados, somente surgindo estados ressonantes na banda de condução e valência e valência.

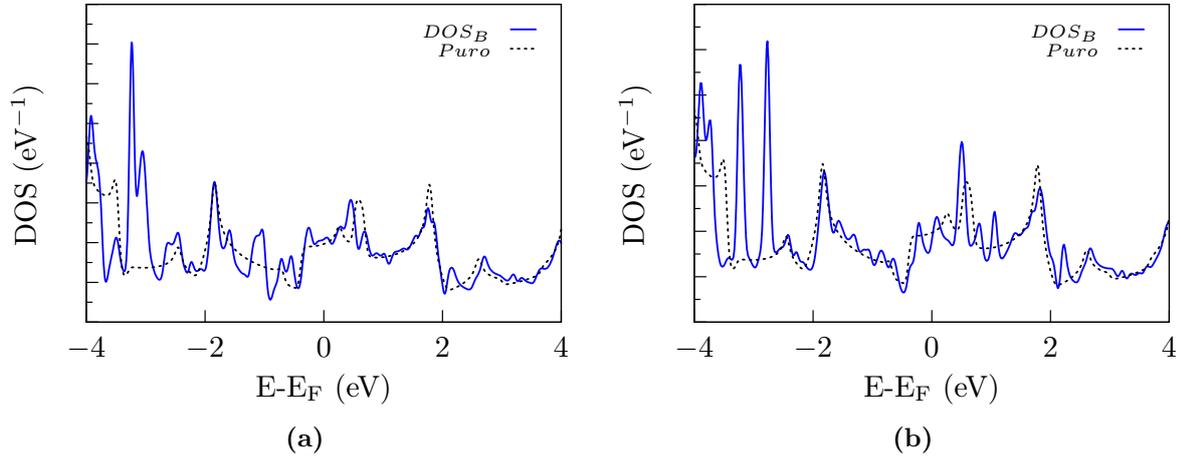


Figura 5.1.6: Densidade de Estados do sistema da monocamada de bifenileno dopado por substituição com o átomo de B, comparado com a densidade de estados do bifenileno puro para (a) Posição 1 e (b) Posição 2.

Ao analisarmos a densidade de estados projetada (somente para a posição 2, pois o efeito é o mesmo para a posição 1) na figura 5.1.7, podemos observar que os estados do átomo de boro estão ressonantes na banda de condução e valência do sistema, não apresentando um pico proeminente resultante do átomo de boro, resultando em uma pequena modificação na estrutura eletrônica do BPN ao redor do nível de Fermi.

Esse comportamento também pode ser entendido, pois o B e o C contribuem com os mesmos tipos de orbitais na banda de valência e condução do BPN, conforme podemos observar na figura 5.1.8, onde eles são majoritariamente compostos de orbitais tipo p.

Embora, aparentemente a dopagem substitucional por boro modifique pouco a estrutura eletrônica do BPN, ela pode afetar as suas propriedades de transporte, que iremos estudar na seção seguinte.

5.1.3 Propriedades de Transporte Eletrônico

Para o estudo das propriedades de transporte da monocamada de bifenileno (BPN) dopada por substituição com um átomo de boro (B), realizamos cálculos de primeiros princípios de energia total spin polarizadas baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [70], com o objetivo de determinar as propriedades estruturais e eletrônicas dessa estrutura nas direções armchair e zigzag. Restringimos os cálculos de transporte somente

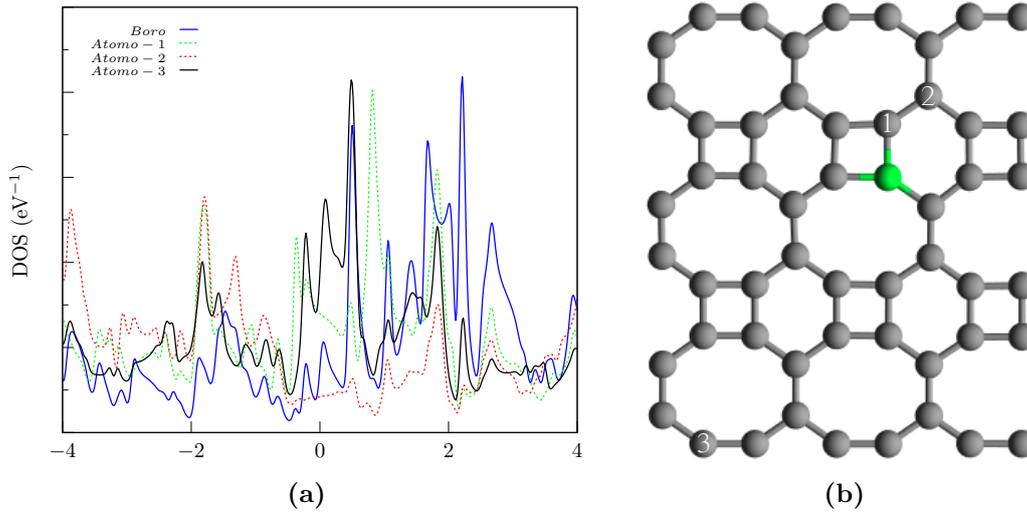


Figura 5.1.7: Densidade de estados projetada dos átomos de carbono ao redor do átomo de boro na monocamada de bifenileno, em que (a) apresenta o gráfico de PDOS e (b) mostra as posições dos átomos que foram utilizados.

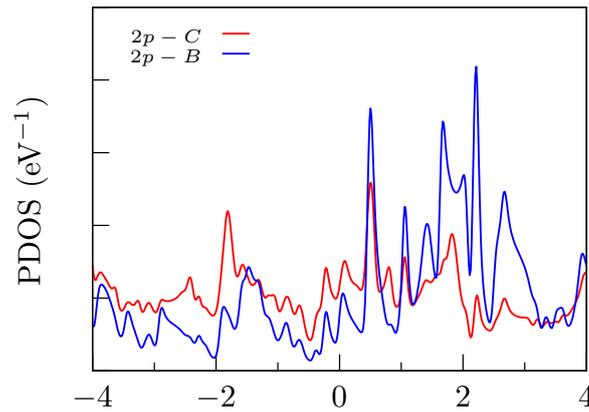


Figura 5.1.8: Densidade de Estados Projetada para o subnível p do átomo de boro para a monocamada de bifenileno e também para o subnível p do átomo de carbono.

para a posição 2, ou seja, a configuração de menor energia do átomo de B substitucional no sistema.

Para a realização dos cálculos, foi utilizada uma aproximação generalizada do gradiente (GGA) para o termo de troca e correlação, proposto por Perdew et al. [51]. Os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas foram realizados no código SIESTA, com uma energia de corte de 300 Ry, com um *sampling* de pontos k de 60x1x1.

As propriedades de transporte foram obtidas utilizando o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio, implementados no código TranSIESTA. Dessa forma, o sistema utilizado possui três partes: o eletrodo esquerdo, o eletrodo direito e a região central. Na Figura 5.1.9 apresentamos os sistemas utilizados para os cálculos das propriedades de transporte. Como o BPN apresenta uma anisotropia estrutural, os cálculos de transporte foram realizados considerando duas possíveis direções de transporte, (a) armchair e (b)

zigzag. Na figura os eletrodos esquerdo e direito são representados em roxo e vermelho, respectivamente e a região central é mostrada em cinza. Além disso, o átomo em verde representa o átomo de boro, na posição mais estável obtida na relaxação (posição 2).

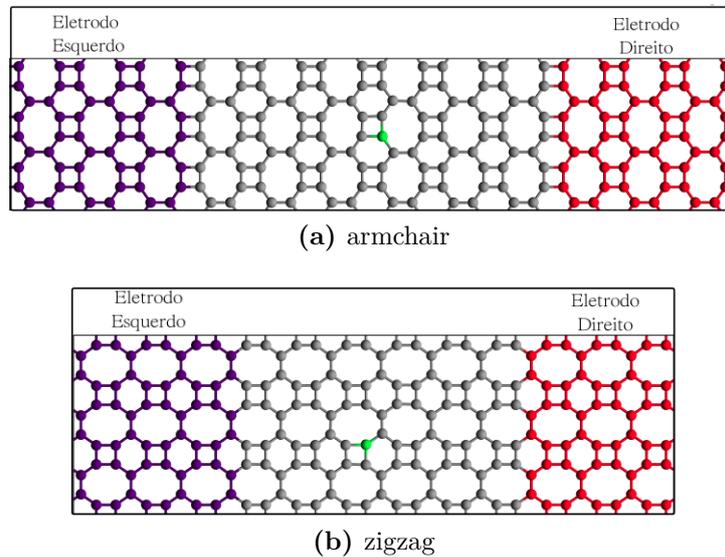


Figura 5.1.9: Estruturas utilizadas para o cálculo de transporte eletrônico para a monocamada de bifenileno dopado por substituição com B. Os átomos em vermelho e roxo representam, respectivamente, os eletrodos direito e esquerdo. Em (a) temos a direção armchair e em (b) temos a direção zigzag.

Na Figura 5.1.10(a), apresentamos as funções de transmissão resultantes, $T_x(E)$ e $T_y(E)$, para o sistema na sua configuração original, e $B_x(E)$ e $B_y(E)$ para o sistema quando é dopado com átomos de boro por substituição. É evidente que a introdução de boro por substituição de átomos leva a uma redução na transmitância do sistema em ambas as direções de transporte, com uma redução mais acentuada na direção y . No entanto, o formato geral da função de transmissão permanece praticamente inalterado. A característica anisotrópica de $T(E)$ ainda é mantida, sendo que a direção x continua a exibir uma transmitância maior do que a direção y .

É importante destacar que, mesmo quando o átomo de boro substitui um átomo de carbono na posição C2, que contribui com os estados para o transporte na direção x , a dopagem de boro não afeta significativamente o transporte nessa direção, devido à hibridização entre o átomo de boro e os átomos circundantes nessa direção. Isso pode ser observado na densidade de estados projetada nos átomos de carbono e boro, conforme ilustrado na figura 5.1.10(b). Por outro lado, a presença do boro nessa posição resulta em uma diminuição do acoplamento entre os átomos na direção y , o que causa uma redução mais substancial no transporte nessa direção.

Utilizando a fórmula de Landauer, realizamos cálculos para determinar as correntes eletrônicas nas direções x (I_x) e y (I_y) conforme representado na figura 5.1.11, variando as tensões de bias (V) até 0,5V. Como já havíamos notado ao analisar a função de transmissão, a presença do boro resulta em uma diminuição nos valores das correntes elétricas

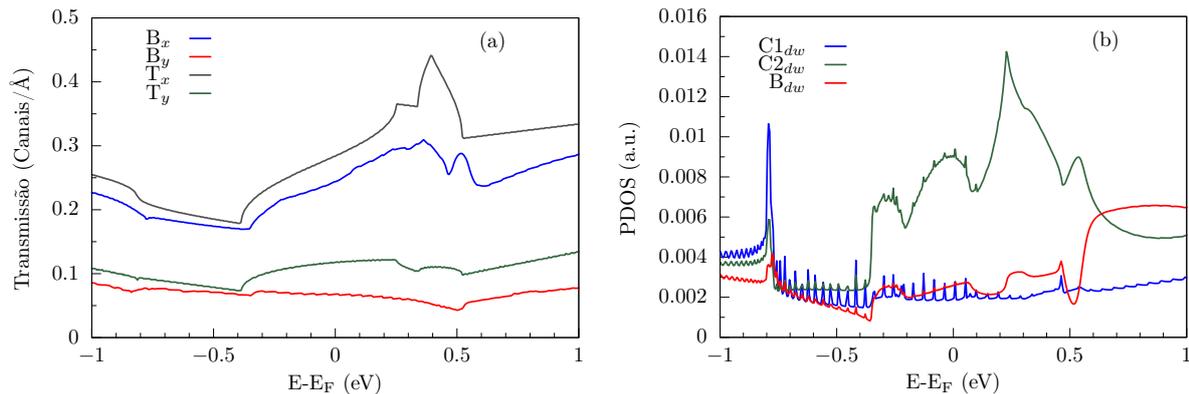


Figura 5.1.10: (a) Transmitância do sistema dopado com B nas direções zigzag (B_x) e armchair (B_y), comparado com as transmitâncias para o sistema puro (T_x e T_y); (b) PDOS para os átomos C1 e C2 distantes do átomo de boro.

no sistema, enquanto mantém sua natureza anisotrópica, sem alterar significativamente o formato da curva $I \times V$.

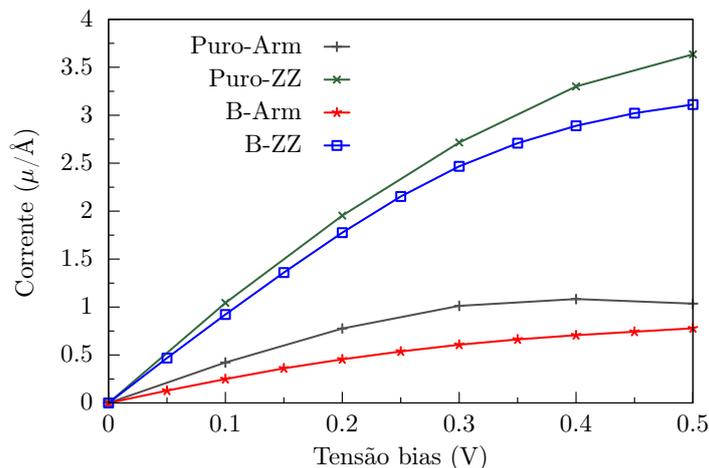


Figura 5.1.11: Curvas $I \times V$ com spin down para o BPN dopado com boro. As curvas em vermelho e azul são para as correntes com spin down na direção armchair e zigzag, respectivamente, e as curvas em cinza e verde, representam as mesmas configurações para o bifenileno puro.

5.2 Dopagem adsorvida

5.2.1 Caracterização estrutural

Para a realização da dopagem por adsorção, apresentamos, na figura 5.2.1, as posições que serão utilizadas para relaxação estrutural, com o objetivo de determinar qual das configurações é a mais estável e favorável no sistema. Como podemos observar, existem 6 configurações não equivalentes para a adsorção do átomo de boro no BPN.

O procedimento e os parâmetros de relaxação utilizados foram os mesmos já descritos para o caso do átomo de boro substitucional, onde as simulações foram realizadas no

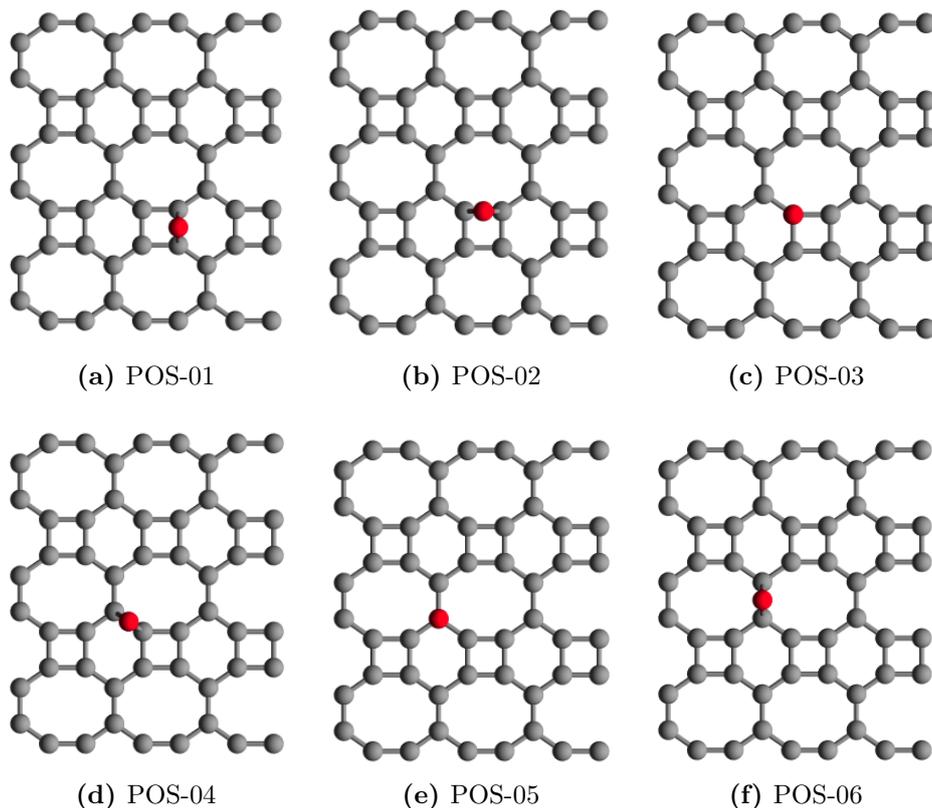


Figura 5.2.1: Posições dos átomos de boro na monocamada de bifenileno onde são representadas em (a) POS-01, (b) POS-02, (c) POS-03, (d) POS-4, (e) POS-05 e (f) POS-06.

código SIESTA, utilizando a aproximação para energia de troca e correlação GGA-PBE, com uma supercélula com 9 repetições da célula unitária, com 54 átomos de carbono e 1 átomo de boro, totalizando 55 átomos. Todas as estruturas foram completamente relaxadas com critério de tolerância de força de 1×10^{-2} eV/Å. As estruturas completamente relaxadas são mostradas na figura 5.2.2.

Como podemos observar na figura 5.2.2, embora existam 6 configurações iniciais para a adsorção do átomo de boro, após a relaxação o sistema converge para somente duas posições de equilíbrio, sendo que POS-01 = POS-02 = POS-03 e POS-04 = POS-05 = POS-06.

Tabela 5.3: Variação das Energias totais (ΔE) obtidas na relaxação para as posições do átomo de boro na monocamada do bifenileno. O sistema com menor energia total foi colocado como zero na referência.

| Posições | ΔE (meV) |
|---------------|------------------|
| POS-01 | 0,0 |
| POS-02 | 3,2 |
| POS-03 | 0,5 |
| POS-04 | 29,5 |
| POS-05 | 29,6 |
| POS-06 | 31,2 |

A tabela 5.3 apresenta as variações nas energias totais (ΔE) resultantes da dopagem

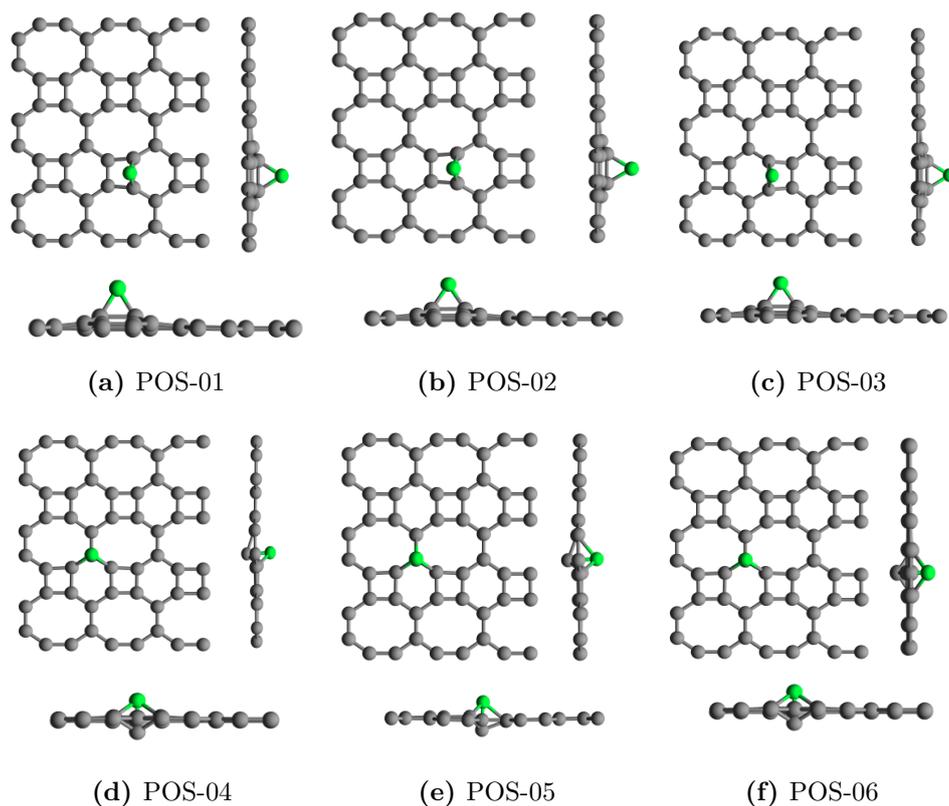


Figura 5.2.2: Posições do átomo de boro na monocamada de bifenileno, completamente relaxada, através da dopagem por adsorção, em que o átomo destacado em verde representa o átomo de boro.

de átomos de boro em diferentes posições na monocamada de bifenileno. O sistema de mais baixa energia foi determinado como sendo a posição 1 (POS-01), como mostrado na figura 5.2.2. Neste sistema o átomo de boro fica localizado em uma posição *bridge* entre os átomos C2 e C2'. Observa-se que as posições POS-02 e POS-03 exibem uma variação de energia de 3,2 meV e 0,5 meV em relação ao sistema de menor energia total (POS-01), o que dentro dos critérios de convergência, pode-se considerar que apresentam a mesma energia. Essas discrepâncias baixas, ambas se aproximando de zero, apresentam uma possível estabilidade relativa, sinalizando que essas posições podem ser energeticamente favoráveis para a incorporação de átomos de boro. Por outro lado, as posições POS-04, POS-05 e POS-06 revelam variações mais acentuadas na energia, com valores de 29,5 meV, 29,6 meV e 31,2 meV, respectivamente. Essas variações mais significativas refletem uma maior energia necessária para a acomodação dos átomos dopantes. Isso evidencia a influência crucial das posições de dopagem na energia total do sistema, conferindo informações sobre as preferências estruturais para a dopagem de boro no bifenileno.

Um outro ponto que vale ressaltar, é que diferente da dopagem substitucional, no caso do sistema adsorvido, após a relaxação, ocorre uma distorção local das ligações do sistema, fazendo com que os átomos fiquem fora do plano do BPN.

5.2.2 Propriedades eletrônicas

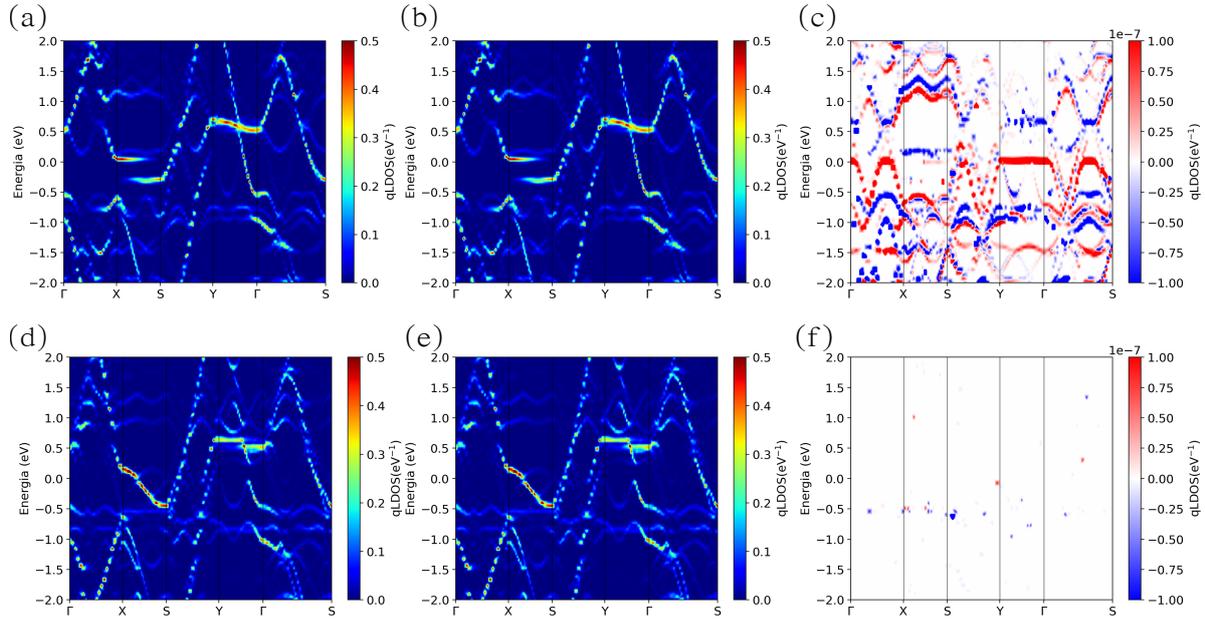


Figura 5.2.3: Estrutura de bandas desdobradas para a dopagem de boro adsorvidas no BPN para as posições: (a-c) POS-01; (d-f) POS-04. Em (a) e (d) apresentamos a estrutura de bandas para a componente de spin UP. Em (b) e (e) apresentamos a componente de spin down. Em (c) e (f) apresentamos a diferença entre as componentes up e down, onde as cores azul e vermelho, representam a magnetização up e down, respectivamente.

Continuando nossa análise, agora examinaremos as propriedades eletrônicas do BPN dopado com boro adsorvido. Na Figura 5.2.3, apresentamos as estruturas de bandas desdobradas para dois defeitos de adsorção, em que (a-c) representa a posição 1 (POS-01) e em (d-f) a posição 4 (POS-04). Escolhemos essas duas posições porque elas representam os estados finais do sistema após o relaxamento, como previamente discutido.

Na posição 1, o átomo de boro relaxado ocupa uma posição de *bridge*, conectando-se entre os dois átomos de carbono nas posições C2-C2'. Originalmente, no sistema não dopado, os átomos C2-C2' são responsáveis pelos estados desocupados entre Γ e S, bem como por um dos ramos na banda do cone de Dirac tipo II. Ao adicionar o boro nessa posição, observamos o surgimento de estados de defeito *flats* dentro dessas bandas de energia. Além disso, a adsorção de boro na posição 1 leva à formação de uma ligação pendente (*dangling bond*) no átomo de boro, resultando em uma polarização de spin na estrutura eletrônica do sistema. Embora as bandas das componentes up e down (figuras 5.2.3(a) e (b)) não mostrem uma diferença significativa, a figura 5.2.3(c) destaca a diferença entre essas bandas, evidenciando claramente os estados com polarização de spin.

Na figura 5.2.4 mostramos a magnetização resultante do sistema, definida como a diferença entre a densidade de carga total *up* e *down*: ($\rho_{up} = \rho_{down}$). Como podemos observar, a adsorção de um átomo de boro no BPN, induz uma magnetização local no

sistema, ficando localizada majoritariamente ao redor do átomo de boro.

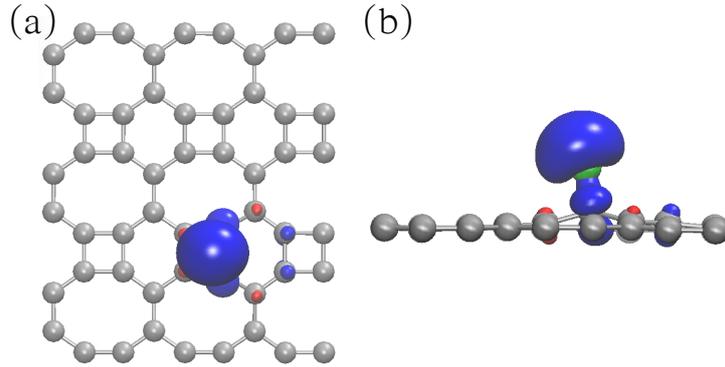


Figura 5.2.4: Densidade de magnetização do sistema $\rho_{up} - \rho_{down}$ (a) vista superior; (b) vista lateral.

Prosseguindo com nossa análise, agora focaremos nas propriedades eletrônicas do BPN com átomos de boro adsorvidos na posição 4, como mostrado na figura 5.2.3(d). Nessa configuração, o átomo de boro é posicionado no topo do átomo de carbono C1. Diferentemente da posição 1, na qual observamos polarização de spin na estrutura de bandas, na posição 4, a estrutura de bandas não exibe essa polarização.

Na posição 4, observamos um efeito distinto na estrutura eletrônica, que afeta os estados eletrônicos complementares aos estados presentes na posição 1. Isso implica que a adição de boro na posição 4 não influencia diretamente os estados eletrônicos que foram afetados pela adsorção na posição 1. Essa diferença na resposta eletrônica entre as posições 1 e 4 é evidência da complexidade das interações entre o boro adsorvido e a estrutura do BPN, destacando a sensibilidade do sistema a diferentes configurações de dopagem.

5.2.3 Propriedades de Transporte Eletrônico

Para concluir a análise das propriedades do BPN na presença de um átomo de boro adsorvido, apresentamos nesta seção as propriedades de transporte eletrônico, em que vamos analisar os resultados para o sistema de menor energia. A fim de avaliar as propriedades de transporte, utilizamos o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio, implementado no código TranSIESTA.

Na figura 5.2.5, ilustramos o esquema adotado para a realização dos cálculos de transporte, o qual é constituído por três regiões distintas: dois eletrodos, um à esquerda (representado em roxo) e outro à direita (representado em vermelho), além da região central (representada em cinza). Além disso, o átomo de boro que foi incorporado ao BPN é indicado em verde, seguindo a posição mais estável conforme detalhado na seção 5.2.1.

É importante destacar que, devido à anisotropia inerente ao BPN, consideramos duas direções de transporte distintas, conforme mostrado na figura 5.2.5, em que (a) representa a direção zigzag e (b) apresenta a posição armchair.

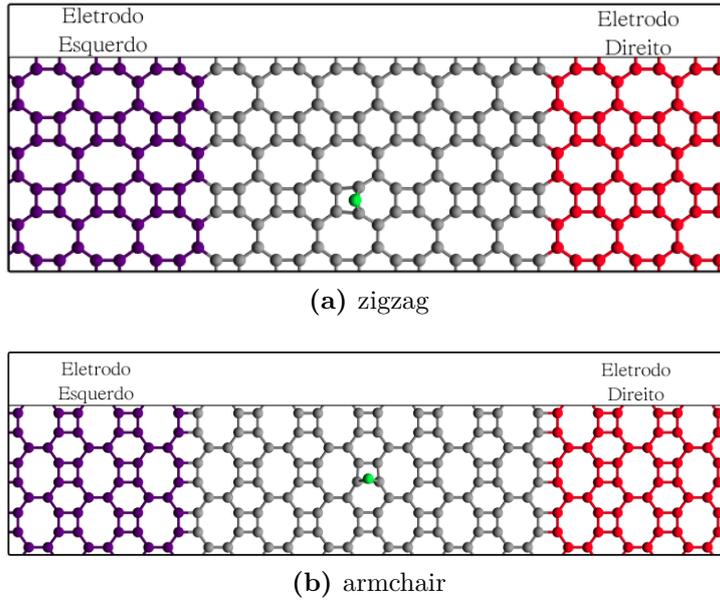


Figura 5.2.5: Estruturas utilizadas para o cálculo de transporte eletrônico para a monocamada de bifenileno dopado por adsorção com B. Os átomos em vermelho e roxo representam, respectivamente, os eletrodos direito e esquerdo. Em (a) temos a direção zigzag e em (b) temos a direção armchair.

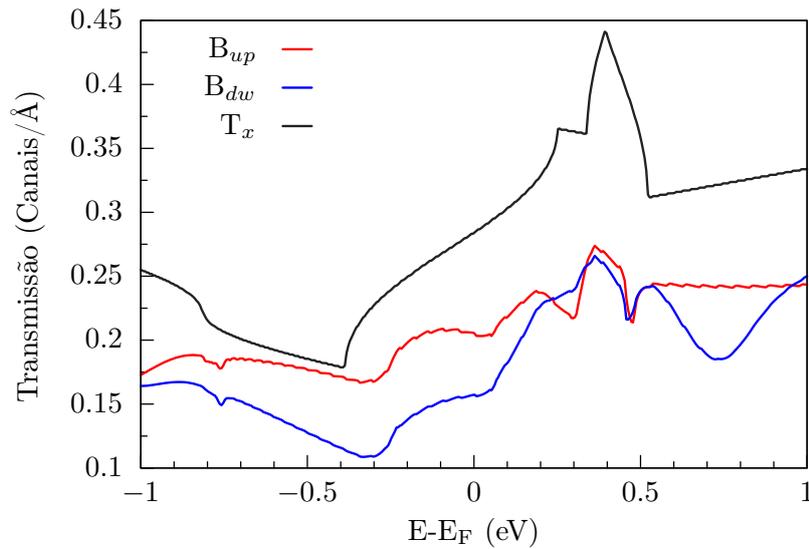


Figura 5.2.6: Transmitância do sistema dopado com B na direção zigzag com spin up (B_{up}) e down (B_{dw}), comparado com a transmitância para o sistema puro (T_x);

Vamos iniciar a análise das propriedades de transporte considerando a direção zigzag. Na figura 5.2.6 apresentamos a função de transmissão para a direção zigzag (x) do BPN dopado com boro adsorvido. Para efeitos de comparação apresentamos também a transmitância do sistema puro (curva em preto). Primeiramente, como o B adsorvido nesta posição apresenta uma polarização de spin na estrutura eletrônica, nós podemos observar que a transmitância do sistema também apresenta essa quebra de degenerescência no transporte, onde podemos observar em vermelho a função de transmissão up e em azul a função de transmissão down para o sistema dopado com boro. No nível de fermi essa

anisotropia magnética no transporte é de aproximadamente $B_{up}/B_{down} = 1.33$. Além da anisotropia magnética induzida no transporte eletrônico, podemos observar que o boro, conforme já observado anteriormente, cria estados de espalhamentos no sistema, reduzindo como um todo a transmitância do sistema, mas a transmitância ainda preserva o formato da configuração pura (curva em preto).

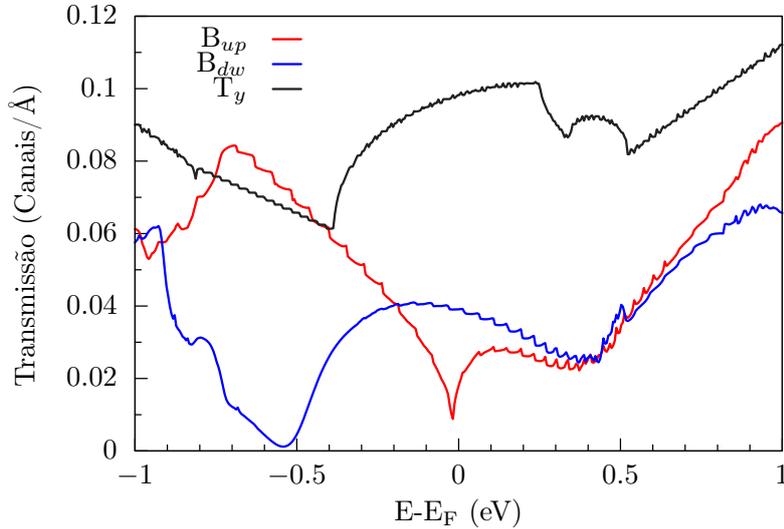


Figura 5.2.7: Transmitância do sistema dopado com B na direção armchair com spin up (B_{up}) e down (B_{dw}), comparado com a transmitância para o sistema puro (T_x);

Finalmente, apresentamos, na figura 5.2.7, o transporte na direção armchair para o BPN dopado com boro adsorvido. As curvas em preto, azul e vermelho correspondem, respectivamente, ao transporte do sistema puro, a transmitância up e a transmitância down do sistema dopado com boro. De maneira semelhante ao transporte na direção zigzag (x), ocorre uma quebra de degenerescência de spin no transporte, levando a uma anisotropia magnética. Algo importante a notar é que, diferente do caso zigzag, que mantém a forma da função de transmissão, para o caso armchair, o formato da curva de transmitância é bem diferente do caso puro. Isso ocorre devido aos estados do boro nessa direção terem um efeito completamente diferente. Por exemplo, através da densidade de estados projetada, podemos observar que no nível de Fermi existe um estado localizado do boro, que gera a queda acentuada na transmitância para o canal down de transporte, como mostrado na figura 5.2.8.

É importante destacar que, mesmo quando o átomo de boro substitui um átomo de carbono na posição C2, que contribui com os estados para o transporte na direção x , a dopagem de boro não afeta significativamente o transporte nessa direção, devido à hibridização entre o átomo de boro e os átomos circundantes nessa direção. Isso pode ser observado na densidade de estados projetada nos átomos de carbono e boro, conforme ilustrado na figura 5.2.8(b). Por outro lado, a presença do boro nessa posição resulta em uma diminuição do acoplamento entre os átomos na direção y , o que causa uma redução

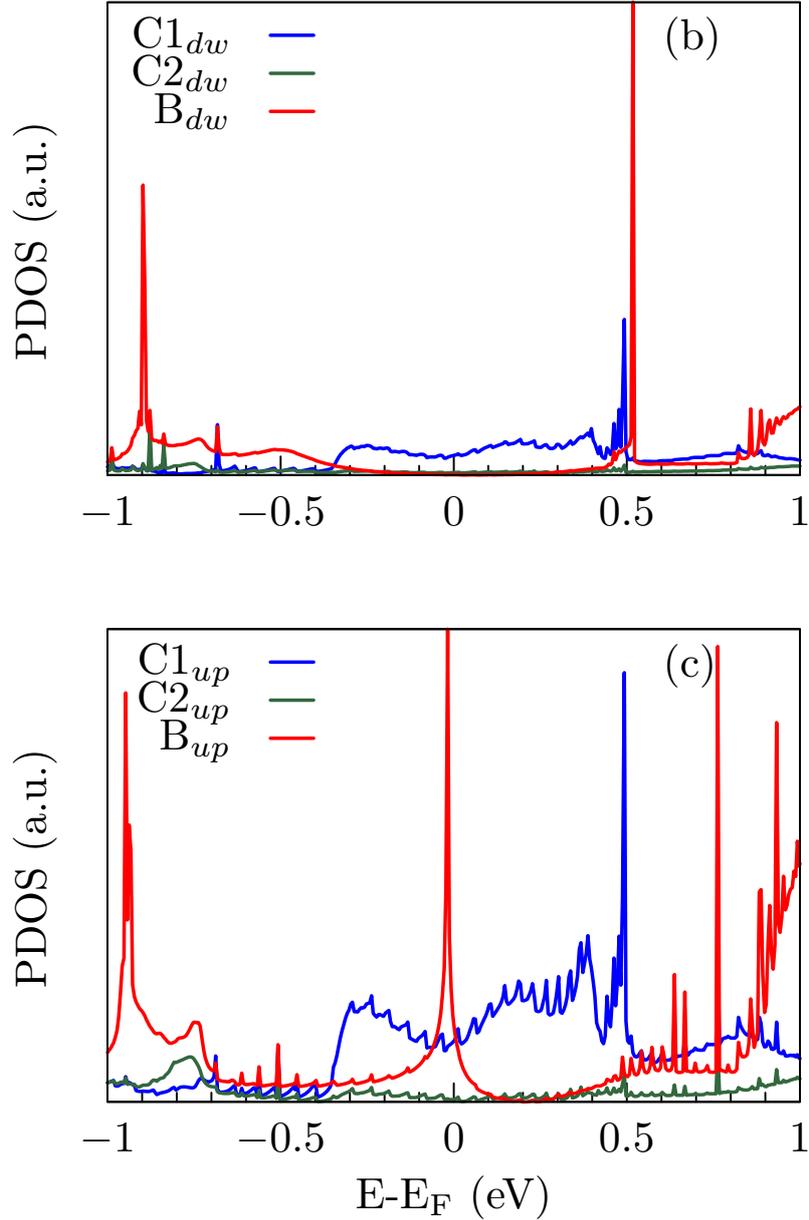


Figura 5.2.8: (b) e (c) PDOS para os átomos C_1 e C_2 distantes do átomo de boro.

mais substancial no transporte nessa direção.

Todos os efeitos que observamos anteriormente na função de transmissão no BPN dopado com boro adsorvido, refletem finalmente, na corrente fluindo no sistema. Na figura 5.2.9 apresentamos a corrente elétrica em função da tensão de bias para ambas as direções de transporte e configurações de spin. Para a direção armchair em (a), podemos observar que a corrente tem uma diminuição significativa devido à presença da impureza de B. Além disso, ela perde o formato da sua curva, deixando de apresentar uma pequena região de resistência diferencial negativa.

Na direção zig-zag, em (b), observamos que o efeito do átomo de boro é ligeiramente menos pronunciado em comparação com a direção armchair (figura 5.2.9(a)). Nesse caso, a redução na corrente elétrica é menor, embora ainda ocorra o surgimento de uma corrente

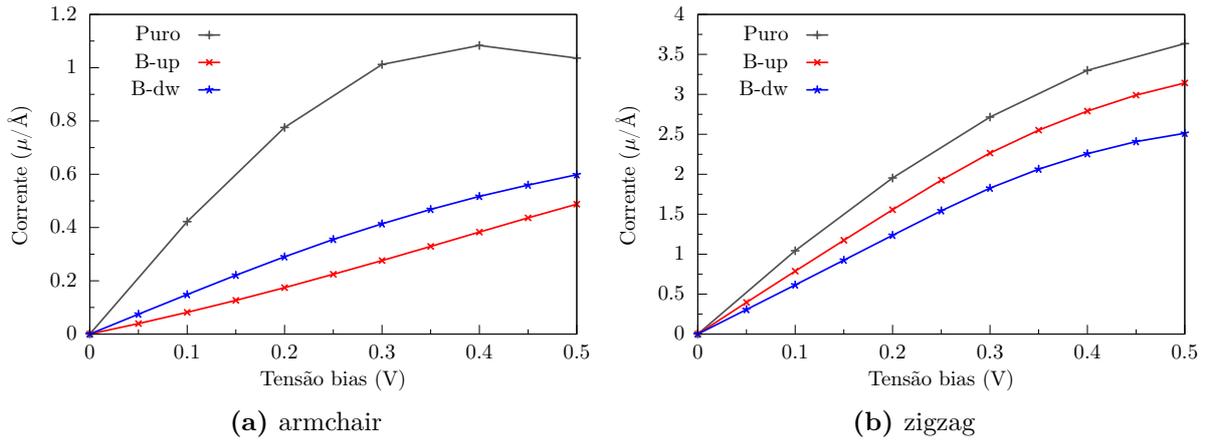


Figura 5.2.9: Curvas de $I \times V$ para o sistema dopado com boro por adsorção nas direções (a) armchair e (b) zigzag.

elétrica com polarização de spin.

Em síntese, no contexto do BPN dopado com um átomo de boro adsorvido, além da já discutida anisotropia no transporte, dependendo da direção de propagação, o sistema também exibe uma anisotropia magnética. Isso significa que o transporte eletrônico é influenciado tanto pelo spin quanto pela direção dos elétrons, introduzindo novos graus de liberdade no controle e na manipulação das propriedades eletrônicas. Essa capacidade de ajustar o transporte eletrônico com base na direção e no spin tem implicações significativas para aplicações tecnológicas e nanotecnológicas, especialmente na concepção de dispositivos eletrônicos mais eficientes e inovadores, como transistores e dispositivos de armazenamento de informação. Essa compreensão aprofundada das propriedades eletrônicas do BPN dopado com boro pode abrir caminho para avanços emocionantes na eletrônica e na nanotecnologia.

Conclusões Gerais

A presente dissertação de mestrado buscou investigar as propriedades eletrônicas e de transporte do bifenileno (BPN) puro e dopado com átomos de boro em diferentes configurações, fornecendo informações fundamentais sobre o comportamento deste material bidimensional. Os resultados obtidos oferecem uma compreensão mais aprofundada das características intrínsecas do BPN e das modificações induzidas pela dopagem de boro, com implicações significativas para futuras aplicações em eletrônica e nanotecnologia.

Na análise do BPN puro, investigamos as propriedades eletrônicas e de transporte do bifenileno (BPN) utilizando cálculos de teoria do funcional da densidade *ab initio* (DFT) e o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). Nossa análise forneceu valiosas perspectivas sobre as características estruturais, estrutura eletrônica de bandas e comportamento de transporte do BPN para diferentes direções de transporte.

A análise estrutural revelou a única célula unitária retangular do BPN, com ligações covalentes fortes e ângulos de ligação distintos contribuindo para sua estabilidade. Os cálculos da função de transmissão eletrônica ($T(E)$) demonstraram um comportamento de transporte anisotrópico, com uma transmissão significativamente maior na direção x em comparação com a direção y . A razão de anisotropia da corrente mostrou um aumento linear com a tensão de polarização, destacando o potencial para o controle direcional do fluxo de corrente no BPN.

Além disso, foi observado que o BPN puro não exibe magnetização intrínseca, o que indica sua natureza não magnética na forma natural. Essa ausência de magnetização é uma propriedade importante a ser considerada em aplicações de spintrônica, onde a manipulação do spin eletrônico é essencial.

A introdução de átomos de boro como dopantes no BPN trouxe modificações significativas em suas propriedades eletrônicas e de transporte. As configurações de dopagem em diferentes posições levaram a efeitos variados na estrutura de bandas eletrônicas, incluindo a polarização de spin em algumas configurações. Isso indica a capacidade de ajustar as propriedades eletrônicas do BPN por meio da dopagem de boro, o que é crucial para projetar dispositivos com funcionalidades específicas.

Além disso, os cálculos de transporte eletrônico revelaram uma anisotropia no transporte, dependendo da direção de propagação dos elétrons, e uma anisotropia magnética, que pode ser controlada pela manipulação do spin. Essa versatilidade no controle do

transporte eletrônico abre novas possibilidades para a criação de dispositivos eletrônicos mais eficientes e inovadores.

Assim, esta dissertação proporcionou uma compreensão aprofundada das propriedades eletrônicas e de transporte do bifenileno puro e dopado com boro. Os resultados obtidos não apenas contribuem para a compreensão fundamental da física desse material bidimensional, mas também oferecem uma base sólida para futuros desenvolvimentos na área de dispositivos eletrônicos e nanotecnologia. A capacidade de ajustar as propriedades do BPN por meio da dopagem de boro abre novas perspectivas para aplicações inovadoras em eletrônica e spintrônica, promovendo avanços significativos na tecnologia.

Referências Bibliográficas

- [1] N. S. Souza, *Síntese e estudo das propriedades físicas de grafite ferromagnético fluido nanoestruturado*. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [2] G. G. Pereira, *Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Redes de Grafeno e Carbono Bifenileno*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2018.
- [3] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [4] G. Brunetto, P. Autreto, L. Machado, B. Santos, R. P. Dos Santos, and D. S. Galvao, “Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 23, pp. 12810–12813, 2012.
- [5] G. Zheng, S. Irle, and K. Morokuma, “Performance of the dftb method in comparison to dft and semiempirical methods for geometries and energies of c20–c86 fullerene isomers,” *Chemical physics letters*, vol. 412, no. 1-3, pp. 210–216, 2005.
- [6] E. Moreira, V. Lemos, D. Galvao, and D. Azevedo, “ β -carotene encapsulation into single-walled carbon nanotubes: a theoretical study,” *Molecular Simulation*, vol. 36, no. 13, pp. 1031–1034, 2010.
- [7] C. G. d. Faria, *Estudo da geometria e estrutura eletrônica de nanotubos de carbono quírais puros e dopados*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2009.
- [8] I. D. Barcelos, *Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2015.
- [9] L. L. P. d. Fonseca, *Propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem em materiais bidimensionais*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2017.

- [10] G. H. Silvestre, *Simulação computacional de materiais bidimensionais baseado no elemento boro*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2018.
- [11] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 18, pp. 6537–6554, 2014.
- [12] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, “Recent development in 2d materials beyond graphene,” *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 44–126, 2015.
- [13] L. Xie, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18392–18401, 2015.
- [14] H. Zhang, “Ultrathin two-dimensional nanomaterials,” *ACS nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9451–9469, 2015.
- [15] M. Velický, P. S. Toth, A. M. Rakowski, A. P. Rooney, A. Kozikov, C. R. Woods, A. Mishchenko, L. Fumagalli, J. Yin, V. Zólyomi, *et al.*, “Exfoliation of natural van der waals heterostructures to a single unit cell thickness,” *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 14410, 2017.
- [16] L. A. C. Souza, *Caracterização Tecnológica de Minerais Lamelares Para Obtenção de Materiais Bidimensionais*. Dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.
- [17] J. E. Padilha, *Vacâncias em Nanotubos de Carbono: Propriedades Eletrônicas, Estruturais e de Transporte*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [18] M. J. Particheli, *Estrutura e molhabilidade de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado expostos a radiação*. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC, 2015.
- [19] J. F. Trindade, “Nanotubos de carbono: Propriedades e funcionalização,” 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10314/3379>> Acesso em 8 Fev. 2022.
- [20] J. S. F. Camargos, A. Oliveira Semmer, and S. N. Da Silva, “Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese,” *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 3, no. 8, pp. 1118–1130, 2017.
- [21] Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, *et al.*, “Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope,” *Science*, vol. 372, no. 6544, pp. 852–856, 2021.

- [22] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, and R. Smalley, "buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–3, 1985.
- [23] L. J. d. Santos, G. P. Rocha, R. B. Alves, and R. P. d. Freitas, "Fullerene c60: chemistry and applications," *Química Nova*, vol. 33, pp. 680–693, 2010.
- [24] J. Segundo and E. O. Vilar, "Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 11, no. 2, pp. 54–57, 2016.
- [25] C. Sealy, "New form of two-dimensional carbon shows its mettle," 2021.
- [26] W. Wang, X. Shi, S. Wang, M. A. Van Hove, and N. Lin, "Single-molecule resolution of an organometallic intermediate in a surface-supported ullmann coupling reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 34, pp. 13264–13267, 2011.
- [27] H. Takano, T. Ito, K. S. Kanyiva, and T. Shibata, "Recent advances of biphenylene: synthesis, reactions and uses," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2019, no. 18, pp. 2871–2883, 2019.
- [28] 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, no. 1, p. 19008, 2021.
- [29] J. Fawcett and J. Trotter, "A refinement of the structure of biphenylene," *Acta Crystallographica*, vol. 20, no. 1, pp. 87–93, 1966.
- [30] A. Krasheninnikov and F. Banhart, "Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams," *Nature materials*, vol. 6, no. 10, pp. 723–733, 2007.
- [31] M. Nastasi, J. Mayer, and J. K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [32] 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, no. 3, p. 033412, 2009.
- [33] L. G. Chagas, *Dopagem substitucional de peroviskitas com metais de transição 3D: um estudo ab initio*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.
- [34] J. S. Batista, *Modelos morfológicos e estruturais de fragmentos de nanotubos de carbono dopados com átomos de boro ou nitrogênio*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

- [35] P. Rani and V. Jindal, “Designing band gap of graphene by b and n dopant atoms,” *RSC advances*, vol. 3, no. 3, pp. 802–812, 2013.
- [36] M. Wu, C. Cao, and J. Jiang, “Light non-metallic atom (b, n, o and f)-doped graphene: a first-principles study,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 50, p. 505202, 2010.
- [37] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [38] E. Fermi, “Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73–79, 1928.
- [39] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [40] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [41] R. d. Silva, *Estudo ab initio dos Materiais van der Waals Hidrogenados do Grupo IV e dos Calcogenetos Metálicos III-VI*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2022.
- [42] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [43] N. H. Morgon and K. R. Coutinho, “Métodos de química teórica e modelagem molecular,” 2007.
- [44] R. G. Parr and Y. Weitao, “Density-functional theory of atoms and molecules,” *Oxford University Press*, vol. 1, 1989.
- [45] P. A. Dirac, “Note on exchange phenomena in the thomas atom,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 26, pp. 376–385, Cambridge University Press, 1930.
- [46] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [47] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.

- [48] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Physical review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.
- [49] S. I. d. Souza, *Estudo da adsorção da molécula de H_2S sobre a superfície InP (001)*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [50] J. Perdew, E. McMullen, and A. Zunger, “Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge,” *Physical Review A*, vol. 23, no. 6, p. 2785, 1981.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [52] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio/iterative-in/iterative materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745–2779, Mar. 2002.
- [53] T. Kosugi, H. Nishi, Y. Kato, and Y.-i. Matsushita, “Periodicity-free unfolding method of electronic energy spectra,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 86, no. 12, p. 124717, 2017.
- [54] F. Himpsel and D. Eastman, “Photoemission studies of intrinsic surface states on Si(100),” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 5, pp. 1297–1299, 1979.
- [55] C. Han, M. Yao, X. Bai, L. Miao, F. Zhu, D. Guan, S. Wang, C. Gao, C. Liu, D. Qian, *et al.*, “Electronic structure of black phosphorus studied by angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 8, p. 085101, 2014.
- [56] P. Allen, T. Berlijn, D. Casavant, and J. Soler, “Erratum: Recovering hidden Bloch character: Unfolding electrons, phonons, and slabs [Phys. Rev. B 87, 085322 (2013)],” *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 239904, 2013.
- [57] P. V. Medeiros, S. Stafström, and J. Björk, “Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene: Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 4, p. 041407, 2014.
- [58] O. Rubel, A. Bokhanchuk, S. Ahmed, and E. Assmann, “Unfolding the band structure of disordered solids: From bound states to high-mobility Kane fermions,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115202, 2014.
- [59] S. Datta, *Quantum transport: atom to transistor*. Cambridge university press, 2005.

- [60] Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, “First-principles based matrix green’s function approach to molecular electronic devices: general formalism,” *Chemical Physics*, vol. 281, no. 2-3, pp. 151–170, 2002.
- [61] M. Paulsson, “Non equilibrium green’s functions for dummies: Introduction to the one particle negf equations,” *arXiv preprint cond-mat/0210519*, 2002.
- [62] D. Vanderbilt, “Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 12, p. 8412, 1985.
- [63] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [64] J. M. L. dos Santos, “O grafeno,” *Revista de Ciência Elementar*, vol. 2, no. 2, 2014.
- [65] 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, pp. 10712–10716, 2022.
- [66] X.-F. Zhou, X. Dong, A. R. Oganov, Q. Zhu, Y. Tian, and H.-T. Wang, “Semimetallic two-dimensional boron allotrope with massless dirac fermions,” *Physical Review Letters*, vol. 112, Feb. 2014.
- [67] A. D. Zabolotskiy and Y. E. Lozovik, “Strain-induced pseudomagnetic field in the dirac semimetal borophene,” *Physical Review B*, vol. 94, Oct. 2016.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] J. E. P. d. Sousa, *Nanodispositivos baseados em grafeno*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.