

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

DENNYS FELIPE DE OLIVEIRA SANTICIOLI RIZZON

TRIAGEM DE ALTO DESEMPENHO DE  
PROPRIEDADES DE INTERFACE EM  
HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS  
ENTRE ELETRENOS E SEMICONDUTORES

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

DENNYS FELIPE DE OLIVEIRA SANTICIOLI RIZZON

TRIAGEM DE ALTO DESEMPENHO DE  
PROPRIEDADES DE INTERFACE EM  
HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS  
ENTRE ELETRENOS E SEMICONDUTORES

*Trabalho de dissertação de mestrado apresentado ao  
Departamento de Física da Universidade Estadual de  
Maringá como requisito para obtenção do título de  
Mestre em Física.*

Orientador: Dr. José Eduardo Padilha de Sousa  
Coorientador: Dr. Danilo de Paula Kuritza

---

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

R627t

Rizzon, Dennys Felipe de Oliveira Santicioli

Triagem de alto desempenho de propriedades de interface em heteroestruturas de van der Waals entre eletrenos e semicondutores / Dennys Felipe de Oliveira Santicioli Rizzon. - Maringá, PR, 2026.

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Danilo de Paula Kuritza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Física da matéria condensada. 2. Heteroestruturas de Van der Waals. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Materiais bidimensionais. 5. Eletrenos. I. Sousa, José Eduardo Padilha de, orient. II. Kuritza, Danilo de Paula, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.41

DENNYS FELIPE DE OLIVEIRA SANTICIOLI RIZZON

**TRIAGEM DE ALTO DESEMPENHO DE PROPRIEDADES DE INTERFACE  
EM HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS ENTRE ELETRENOS E  
SEMICONDUCTORES**

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

Aprovado em: Maringá, 10 de abril de 2026.

**BANCA EXAMINADORA**

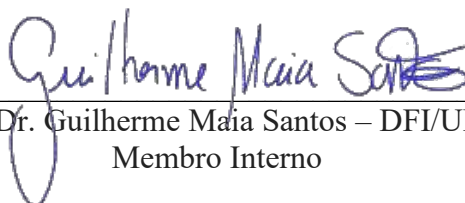


Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa – UFPR/Jandaia do Sul e PFI/UEM  
Orientador – Presidente



Documento assinado digitalmente  
**RENATO BORGES PONTES**  
Data: 10/04/2026 19:57:21-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato Borges Pontes – UFG  
Membro Externo



Prof. Dr. Guilherme Maia Santos – DFI/UEM  
Membro Interno

## Resumo

A miniaturização contínua de dispositivos eletrônicos exige interfaces metal-semicondutor bidimensionais com baixa resistência de contato, e os eletrenos surgem como candidatos promissores devido à ultrabaixa função trabalho e à elevada mobilidade eletrônica. Esta dissertação teve como objetivo implementar e validar uma rotina automatizada de triagem para identificar semicondutores 2D capazes de formar contatos eficientes com os eletrenos  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Ca}_2\text{N}$ . Para isso, a metodologia integrou informática de materiais e cálculos de primeiros princípios por meio do *software 2D Material-Metal Contact Analyzer*, combinando dados do banco C2DB com filtros sequenciais de estabilidade termodinâmica, estabilidade dinâmica e compatibilidade de rede; em seguida, foram realizados cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) para determinar alinhamento de bandas, tipo de contato e energia de ligação interfacial. A triagem identificou centenas de candidatos e indicou predominância de contatos Schottky, especialmente do tipo-*n*, enquanto os cálculos de DFT confirmaram interfaces dinamicamente estáveis e revelaram regimes distintos de acoplamento, desde interações predominantemente de van der Waals, como em  $\text{MgBr}_2/\text{Ca}_2\text{N}$ , até casos com transferência de carga significativa e caráter parcialmente químico, como em  $\text{SnSe}_2/\text{Ca}_2\text{N}$ . Assim, conclui-se que o fluxo proposto é escalável e eficaz para reduzir o espaço combinatório de heteroestruturas 2D e fornecer critérios quantitativos para o *design* racional de eletrodos e contatos em dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos.

**Palavras-chave:** eletrenos 2D; heteroestruturas de van der Waals; triagem de alto desempenho; teoria do funcional da densidade; barreira de Schottky.

# Abstract

The continuous miniaturization of electronic devices requires two-dimensional metal–semiconductor interfaces with low contact resistance, and electrides emerge as promising candidates due to their ultra-low work function and high electronic mobility. This dissertation aimed to implement and validate an automated screening workflow to identify 2D semiconductors capable of forming efficient contacts with  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$ , and  $\text{Ca}_2\text{N}$  electrides. To this end, the methodology integrated materials informatics and first-principles calculations through the *2D Material-Metal Contact Analyzer* software, combining C2DB database information with sequential filters of thermodynamic stability, dynamic stability, and lattice compatibility; DFT calculations were then performed to determine band alignment, contact type, and interfacial binding energy. The screening identified hundreds of candidates and indicated a predominance of Schottky contacts, especially of  $n$ -type, while DFT calculations confirmed dynamically stable interfaces and revealed distinct coupling regimes, ranging from predominantly van der Waals interactions, as in  $\text{MgBr}_2/\text{Ca}_2\text{N}$ , to cases with significant charge transfer and partially chemical character, as in  $\text{SnSe}_2/\text{Ca}_2\text{N}$ . These results show that the proposed workflow is scalable and effective in reducing the combinatorial space of 2D heterostructures and in providing quantitative criteria for the rational design of electrodes and contacts in nanoelectronic and optoelectronic devices.

**Keywords:** 2D electrides; van der Waals heterostructures; high-throughput screening; density functional theory; Schottky barrier.

|          |                                                                                                          |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                                                                                        | <b>8</b>  |
| <b>2</b> | <b>Fundamentação Teórica</b>                                                                             | <b>10</b> |
| 2.1      | Teoria do Funcional da Densidade (DFT)                                                                   | 10        |
| 2.1.1    | O Problema Quântico de Muitos Corpos                                                                     | 10        |
| 2.1.2    | Aproximação de Born-Oppenheimer                                                                          | 11        |
| 2.1.3    | Teoria do Funcional da Densidade (DFT)                                                                   | 11        |
| 2.1.4    | Teoremas de Hohenberg-Kohn                                                                               | 12        |
| 2.1.5    | Equações de Kohn-Sham                                                                                    | 13        |
| 2.1.6    | Funcionais de Troca e Correlação                                                                         | 14        |
| 2.1.7    | O Problema do <i>Band Gap</i> em DFT                                                                     | 16        |
| 2.2      | Física de Materiais Bidimensionais                                                                       | 17        |
| 2.2.1    | Semicondutores 2D                                                                                        | 17        |
| 2.2.2    | Confinamento Quântico                                                                                    | 18        |
| 2.2.3    | Estrutura de Bandas                                                                                      | 20        |
| 2.2.4    | Estabilidade Dinâmica                                                                                    | 21        |
| 2.2.5    | Fônons em Materiais                                                                                      | 22        |
| 2.3      | Eletrenos 2D                                                                                             | 23        |
| 2.3.1    | Propriedades Eletrônicas                                                                                 | 24        |
| 2.3.2    | Função Trabalho                                                                                          | 25        |
| 2.3.3    | Definição e Estrutura Cristalina de $\text{Sc}_2\text{C}$ , $\text{Y}_2\text{C}$ e $\text{Ca}_2\text{N}$ | 25        |
| 2.4      | Heteroestruturas de Van der Waals (vdW)                                                                  | 26        |
| 2.4.1    | Natureza das Interações de Van der Waals                                                                 | 27        |
| 2.4.2    | Comensurabilidade de Rede e Desajuste Estrutural                                                         | 30        |
| 2.4.3    | Efeitos de Tensão (ou Deformação) na Estrutura Eletrônica                                                | 31        |
| 2.5      | Propriedades de Interface Metal-Semicondutor                                                             | 33        |
| 2.5.1    | Alinhamento de Níveis de Energia                                                                         | 33        |
| 2.5.2    | Nível de Fermi ( $E_F$ ) e Potencial Químico                                                             | 33        |
| 2.5.3    | Função Trabalho ( $\Phi$ ) e Afinidade Eletrônica ( $\chi$ )                                             | 34        |
| 2.5.4    | O Modelo de Schottky-Mott (Limite de Anderson)                                                           | 34        |
| 2.5.5    | Regra de Alinhamento de Vácuo                                                                            | 35        |
| 2.5.6    | Cálculo da Altura de Barreira Schottky (ABS)                                                             | 36        |
| 2.5.7    | Classificação dos Contatos: Contato Ohmico vs. Contato Schottky                                          | 36        |
| 2.5.8    | Barreiras para Portadores Tipo-n e Tipo-p                                                                | 37        |

|          |                                                                           |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.9    | Limitações do Modelo Ideal e Efeitos de Interface . . . . .               | 37        |
| 2.5.10   | Pinagem do Nível de Fermi ( <i>Fermi Level Pinning</i> ) . . . . .        | 40        |
| 2.5.11   | Estados de <i>Gap</i> Induzidos por Metal (EGIM) . . . . .                | 40        |
| 2.5.12   | Formação de Dipolos de Interface . . . . .                                | 40        |
| 2.6      | Triagem de Alto Desempenho ( <i>High-Throughput Screening</i> ) . . . . . | 41        |
| 2.6.1    | Fluxo conceitual da TAD . . . . .                                         | 41        |
| 2.6.2    | CrITÉRIOS físicos essenciais . . . . .                                    | 42        |
| 2.6.3    | Implementação Reprodutível do <i>Pipeline</i> . . . . .                   | 42        |
| <b>3</b> | <b>Objetivos</b>                                                          | <b>44</b> |
| 3.1      | Objetivos Gerais . . . . .                                                | 44        |
| 3.2      | Objetivos Específicos . . . . .                                           | 45        |
| <b>4</b> | <b>Metodologia</b>                                                        | <b>46</b> |
| 4.1      | Base de Dados e Infraestrutura Computacional . . . . .                    | 46        |
| 4.2      | Desenvolvimento do Analisador de Contatos 2D . . . . .                    | 47        |
| 4.2.1    | Ingestão e Extração de Dados . . . . .                                    | 47        |
| 4.2.2    | Parâmetros de Interação e Filtros Geométricos . . . . .                   | 48        |
| 4.2.3    | Predição de Alinhamento de Banda e Classificação do Contato . . . . .     | 48        |
| 4.2.4    | Exportação e Reprodutibilidade . . . . .                                  | 49        |
| 4.3      | Simulações DFT . . . . .                                                  | 49        |
| <b>5</b> | <b>Resultados</b>                                                         | <b>50</b> |
| 5.1      | <i>Dataset</i> . . . . .                                                  | 50        |
| 5.2      | Simulações DFT . . . . .                                                  | 54        |
| 5.2.1    | Estruturas . . . . .                                                      | 54        |
| 5.2.2    | Estabilidade (fônons) . . . . .                                           | 54        |
| 5.2.3    | Propriedades eletrônicas . . . . .                                        | 55        |
| <b>6</b> | <b>Considerações Finais</b>                                               | <b>65</b> |
| <b>A</b> | <b>Código-fonte completo do programa de triagem</b>                       | <b>66</b> |
|          | <b>Referências bibliográficas</b>                                         | <b>80</b> |

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução

---

A contínua miniaturização de dispositivos eletrônicos, aliada à demanda por maior velocidade de operação e menor dissipação de potência, tem intensificado o interesse por materiais bidimensionais (2D) e por heteroestruturas de van der Waals. Nessas plataformas, o desempenho final do dispositivo depende criticamente da interface metal-semicondutor, pois é nela que ocorre a injeção de carga. Assim, mesmo quando uma monocamada exibe propriedades eletrônicas promissoras, sua aplicação prática pode ser severamente limitada por contatos ineficientes [1–4].

No mundo real das interfaces, essa limitação aparece principalmente na forma de alta resistência interfacial associada a barreiras de Schottky. Embora o modelo de Schottky-Mott estabeleça uma relação ideal entre função trabalho e alinhamento eletrônico, contatos experimentais raramente seguem esse comportamento. Em dispositivos reais, a corrente é frequentemente restringida por barreiras na junção metal-semicondutor, o que aumenta a dissipação Joule e degrada parâmetros como mobilidade, ganho e velocidade de chaveamento [3–5]. Estratégias usuais — seleção de metais, dopagem local, camadas tampão e engenharia estrutural — podem mitigar parcialmente o problema, mas muitas vezes falham devido à pinagem do nível de Fermi (*Fermi Level Pinning*, PNF), causada por estados induzidos pelo metal, defeitos e dipolos interfaciais, que tornam a barreira pouco sensível à função trabalho nominal do eletrodo [3, 4, 6, 7].

Os eletrenos 2D surgem, nesse contexto, como uma alternativa particularmente atraente. Nesses materiais, elétrons ficam confinados em regiões vazias da estrutura cristalina e comportam-se como ânions, originando uma combinação rara de propriedades: ultrabaixa função trabalho e um gás de elétrons bidimensional (2DEG) altamente móvel [8–10]. Para contatos metal-semicondutor, tais características favorecem a transferência de carga e a

injeção eficiente de portadores, aumentando a probabilidade de formação de contatos preferencialmente ôhmicos, em vez de contatos limitados por barreiras Schottky [10, 11].

Com esse objetivo, foram escolhidos três eletrenos lamelares com naturezas eletrônicas distintas:  $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Sc}_2\text{C}$ . O  $\text{Ca}_2\text{N}$  foi adotado como referência por ser o eletreno metálico prototípico [8, 9]; o  $\text{Y}_2\text{C}$  foi incluído por seu caráter semimetálico [12]; e o  $\text{Sc}_2\text{C}$  foi selecionado por seu caráter semicondutor singular dentro dessa família [13]. Essa diversidade eletrônica permite investigar, de forma comparativa, como a natureza metálica, semimetálica ou semicondutora do eletreno influencia o alinhamento de bandas e a formação do contato com semicondutores 2D.

Mesmo com essa delimitação, o espaço de busca continua muito amplo. O banco de dados C2DB reúne milhares de monocamadas com propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais calculadas de forma padronizada [14]. Quando essas camadas são combinadas com diferentes eletrenos e parâmetros de rede, o número de heteroestruturas possíveis torna-se incompatível com uma análise manual. Por isso, a triagem de alto desempenho (*High-Throughput Screening*, HTS) é empregada neste trabalho para reduzir o espaço combinatório por meio de filtros sucessivos de estabilidade termodinâmica, estabilidade dinâmica/fonônica e compatibilidade de rede [15–17].

Todavia, a proposta desta dissertação não se limita a identificar candidatos promissores. A etapa decisiva consiste em verificar, por cálculos *ab initio* de primeiros princípios no âmbito da teoria do funcional da densidade (DFT), se a limitação de contato foi de fato superada nas heteroestruturas selecionadas. Para isso, a altura da barreira de Schottky (SBH, do inglês *Schottky barrier height*) é adotada como critério final de validação após a construção e a relaxação das interfaces. A SBH quantifica a facilidade de injeção de elétrons ou buracos e permite distinguir objetivamente entre contatos ôhmicos e contatos Schottky. Assim, o trabalho combina HTS e DFT para não apenas propor candidatos, mas testar se eles efetivamente resolvem o problema central da resistência de contato.

À luz dessas motivações, o objetivo central desta dissertação é implementar e validar uma rotina automatizada de triagem para identificar semicondutores 2D capazes de formar interfaces eficientes com os eletrenos  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Ca}_2\text{N}$  [12–14, 16]. Além desta introdução, o texto está organizado da seguinte maneira: o Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica; o Capítulo 3 explicita os objetivos; o Capítulo 4 descreve a metodologia; o Capítulo 5 reúne e discute os resultados; e o Capítulo 6 apresenta as conclusões.

## 2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

### 2.1.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos

A descrição quântica de sistemas compostos por múltiplas partículas interagentes constitui um dos problemas centrais da física teórica moderna. Embora a equação de Schrödinger forneça o formalismo matemático completo para caracterizar tais sistemas, a obtenção de soluções analíticas restringe-se a casos altamente idealizados. Para sistemas realistas: moléculas complexas, superfícies catalíticas ou materiais cristalinos, métodos numéricos tornam-se indispensáveis, porém enfrentam severas limitações práticas devido ao crescimento exponencial do espaço de configurações com o número de partículas.

Métodos baseados no princípio variacional e na exploração sistemática do espaço de Hilbert completo podem, em princípio, fornecer soluções arbitrariamente precisas. Entretanto, o custo computacional escala desfavoravelmente, tornando tais abordagens impraticáveis além de sistemas contendo cerca de uma dezena de elétrons, insuficiente para a maioria das aplicações em ciência de materiais [18, 19].

O ponto de partida formal é a equação de Schrödinger estacionária para o sistema completo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  denota a função de onda dependente tanto das coordenadas eletrônicas  $\vec{r}$  quanto das nucleares  $\vec{R}$ , e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano completo. Para um sistema atômico ou

molecular, este operador incorpora todos os termos cinéticos e de interação:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}), \quad (2.2)$$

englobando as energias cinéticas eletrônica ( $\hat{T}_e$ ) e nuclear ( $\hat{T}_n$ ), bem como as interações coulombianas elétron-núcleo ( $\hat{V}_{ne}$ ), elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}$ ) e núcleo-núcleo ( $\hat{V}_{nn}$ ). A ausência de soluções exatas para este problema motiva estratégias aproximativas hierárquicas [18].

### 2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A disparidade de massa entre núcleos atômicos e elétrons, tipicamente três ordens de magnitude, implica que a dinâmica nuclear ocorre em escala temporal muito mais lenta que a eletrônica. Esta separação de escalas fundamenta a aproximação de Born-Oppenheimer: os elétrons ajustam-se instantaneamente (adiabaticamente) a qualquer configuração nuclear, permitindo resolver separadamente o problema eletrônico para núcleos mantidos em posições fixas [17, 20].

Matematicamente, fixa-se temporariamente a geometria nuclear  $\vec{R}$  e resolve-se o problema eletrônico correspondente. Nessa etapa,  $\hat{T}_n$  não atua na equação eletrônica e  $V_{nn}(\vec{R})$  entra como termo paramétrico (constante para a geometria escolhida), de modo que:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + V_{nn}(\vec{R}), \quad (2.3)$$

com:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Resolve-se então:

$$\hat{H}_e \Psi_i(\vec{r}; \vec{R}) = E_i(\vec{R}) \Psi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.5)$$

onde  $\Psi_i(\vec{r}; \vec{R})$  é a autofunção eletrônica para a configuração nuclear  $\vec{R}$  fixada. A superfície de energia potencial que governa o movimento nuclear subsequente é dada por  $E_i(\vec{R}) + V_{nn}(\vec{R})$ . Embora esta separação reduza significativamente a complexidade do problema de muitos corpos, a resolução eletrônica para sistemas com muitos elétrons permanece proibitivamente custosa, motivando o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade como alternativa computacionalmente viável [17, 20, 21].

### 2.1.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) consolidou-se como o método *ab initio* padrão para o cálculo de estrutura eletrônica em matéria condensada. Partindo do problema eletrônico estático definido pela aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla o movimento nuclear do eletrônico, permitindo assim o tratamento dos núcleos como fixos. A DFT

propõe uma mudança fundamental de variável: substitui-se a busca pela complexa função de onda de muitos corpos, dependente de  $3N$  coordenadas, pela densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , que depende apenas das três coordenadas espaciais, como variável fundamental [19, 22]. A energia total do sistema é expressa como um funcional  $E[n]$  contendo contribuições da energia cinética, da interação elétron-elétron e da interação com o potencial externo dos núcleos [19, 23].

Esta formulação permite que todas as propriedades observáveis do sistema sejam determinadas a partir da densidade do estado fundamental, reduzindo drasticamente a complexidade computacional em comparação com métodos baseados na função de onda completa.

No contexto de heteroestruturas bidimensionais, a DFT é implementada com condições de contorno periódicas no plano e vácuo na direção perpendicular, frequentemente incorporando correções de van der Waals para descrever adequadamente sistemas em camadas [17].

### 2.1.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) fornecem a fundamentação matemática para a DFT de estado fundamental [17, 23, 24]. O primeiro teorema estabelece, para estados fundamentais não degenerados, que o potencial externo  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$  é determinado univocamente (a menos de uma constante aditiva) pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  [17, 23, 24]. Consequentemente, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} + F_{\text{HK}}[n], \quad (2.6)$$

onde  $F_{\text{HK}}[n] = T[n] + V_{ee}[n]$  é o funcional universal de Hohenberg-Kohn, que contém a energia cinética e as interações elétron-elétron:

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + V_{ee}[n]. \quad (2.7)$$

Este funcional é universal no sentido de que sua forma é válida para qualquer sistema de  $N$  elétrons independentemente do potencial externo. A universalidade é a característica central que permite a aplicação da DFT a sistemas arbitrários, desde moléculas isoladas até cristais e materiais bidimensionais.

O segundo teorema HK estabelece um princípio variacional: para qualquer densidade de teste  $n(\vec{r})$   $N$ -representável, que satisfaça as condições de contorno apropriadas e integre ao número correto de elétrons, a energia calculada fornece um limite superior à energia exata do estado fundamental:

$$E[n] \geq E[n_0], \quad (2.8)$$

com igualdade apenas quando  $n = n_0$ , a densidade exata do estado fundamental [17, 23]. Este resultado fundamenta o ciclo autoconsistente empregado nos cálculos práticos [19, 24].

### 2.1.5 Equações de Kohn-Sham

Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn estabeleçam rigorosamente que a densidade do estado fundamental determina todas as propriedades do sistema, eles não fornecem uma descrição prática para calcular  $F_{\text{HK}}[n]$ , particularmente a energia cinética  $T[n]$ . Para tornar a busca pela densidade do estado fundamental factível, a abordagem de Kohn-Sham mapeia o sistema de muitos corpos interagentes em um sistema auxiliar fictício de elétrons não-interagentes (partículas independentes) que reproduz a mesma densidade do estado fundamental do sistema real [19, 22].

O funcional de energia total é decomposto como:

$$E[n] = T_s[n] + \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} + U_H[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (2.9)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética de um sistema não-interagente de densidade  $n$ , dada explicitamente por:

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.10)$$

$U_H[n]$  é a energia de Hartree (repulsão coulombiana clássica):

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.11)$$

e  $E_{\text{xc}}[n]$  é o funcional de energia de troca e correlação, que contém toda a física de muitos corpos não capturada explicitamente:

$$E_{\text{xc}}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - U_H[n]) = T_c[n] + U_{\text{xc}}[n]. \quad (2.12)$$

As equações de Kohn-Sham (KS) assumem a forma de equações de Schrödinger de partícula única:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.13)$$

onde a densidade eletrônica é construída a partir dos orbitais de partícula única  $\phi_i$ :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.14)$$

com  $f_i$  denotando os números de ocupação ( $0 \leq f_i \leq 2$ ) em formalismo sem spin explícito, ou  $0 \leq f_{i\sigma} \leq 1$  em cálculos spin-polarizados [19, 22]. O potencial efetivo local  $v_{\text{eff}}(\vec{r})$  contém três contribuições principais:

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (2.15)$$

onde  $v_H(\vec{r}) = \delta U_H[n]/\delta n(\vec{r})$  é o potencial de Hartree (interação coulombiana clássica média) e  $v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}[n]/\delta n(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação [19, 22].

A solução procede iterativamente: a partir de uma densidade inicial, o potencial efetivo é calculado, as equações KS são resolvidas para obter novos orbitais e uma nova densidade, repetindo-se o processo até que o critério de convergência autoconsistente seja atingido [23]. Para materiais 2D, a implementação típica utiliza ondas planas ou malhas no espaço real com pseudopotenciais e amostragem de pontos  $\mathbf{k}$  na zona de Brillouin bidimensional [17, 25].

O potencial  $v_{xc}$  exato contém características não-locais, incluindo descontinuidades da derivada quando o número de elétrons cruza valores inteiros, essenciais para a descrição correta de *band gaps* e transferência de carga [26, 27]. Funcionais aproximados frequentemente falham em capturar tais características, resultando em erros de subestimação de *gap* e deslocalização de carga, particularmente relevantes para semicondutores 2D e heteroestruturas [26–28].

### 2.1.6 Funcionais de Troca e Correlação

Toda a complexidade da física de muitos corpos não tratada explicitamente no formalismo KS está contida no funcional de energia de troca e correlação  $E_{xc}[n]$ . Este termo deve descrever: (i) a diferença entre a energia cinética do sistema real interagente e a energia cinética do sistema auxiliar não-interagente ( $T - T_s$ ); e (ii) a energia de interação não-clássica, composta pelos efeitos de troca (Princípio de Pauli) e correlação eletrônica (repulsão coulombiana dinâmica) [19, 23, 29]. A energia de troca surge da natureza antissimétrica da função de onda eletrônica e representa a redução da probabilidade de encontrar dois elétrons de mesmo spin próximos, enquanto a energia de correlação descreve as interações dinâmicas entre elétrons que vão além da aproximação de campo médio.

Na prática,  $E_{xc}$  é desconhecido e deve ser aproximado. As famílias de funcionais são organizadas hierarquicamente na “escada de Jacob”: aproximação de densidade local (ADL), aproximação do gradiente generalizado (AGG), meta-AGG, híbridos e híbridos duplos [19, 23, 29].

A qualidade dos cálculos DFT em materiais 2D, como predição de anisotropia magnética, *band gaps* e energias de adsorção, depende criticamente da aproximação de troca e correlação empregada [17, 20, 29]. Funcionais semilocais podem falhar em casos de correlação forte ou dispersão de longo alcance, motivando o uso de DFT+U, correções de dispersão ou híbridos em magnetismo 2D e catálise [17, 29]. Desenvolvimentos recentes incluem funcionais de troca e correlação aprendidos por *machine learning*, treinados para reproduzir dados de alto nível e melhorar energias de atomização, potenciais de ionização e distribuições de densidade [21, 28, 30].

**Aproximação da Densidade Local (ADL)** A aproximação da densidade local (ADL), proposta originalmente por Kohn e Sham em 1965, divide a região inhomogênea de elétrons em pequenas regiões locais e aproxima cada uma como um gás de elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação é então expressa como:

$$E_{\text{xc}}^{\text{ADL}}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

onde  $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n$ . Esta energia é conhecida exatamente para o limite de alta densidade (troca) e calculada com alta precisão por métodos de Monte Carlo quântico para correlação.

A ADL é particularmente eficaz para sólidos onde as densidades eletrônicas de valência variam relativamente devagar. Entretanto, apresenta limitações conhecidas: subestima sistematicamente *band gaps* de semicondutores, superestima energias de ligação e tende a subestimar constantes de rede, além de falhar em descrever interações de van der Waals. Apesar dessas deficiências, a ADL fornece geometrias estruturais razoáveis e permanece útil como ponto de partida para aproximações mais sofisticadas.

**Aproximação do Gradiente Generalizado (AGG-PBE)** Os funcionais AGG representam um avanço ao utilizarem como entrada tanto a densidade local  $n(\vec{r})$  quanto o módulo do seu gradiente  $|\nabla n(\vec{r})|$ , incorporando correções para a inhomogeneidade da densidade eletrônica [20, 23]. A energia de troca e correlação AGG é expressa como:

$$E_{\text{xc}}^{\text{AGG}}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Esta extensão é particularmente importante em sistemas com superfícies, interfaces e materiais de baixa dimensionalidade, onde a densidade varia significativamente em curtas distâncias.

O funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) é uma AGG não-empírica amplamente empregada, construída para satisfazer vínculos teóricos exatos (como limites assintóticos corretos e soma de regras) e fornecer desempenho balanceado para moléculas e sólidos [20]. Na prática, a AGG-PBE prevê com confiabilidade estruturas de equilíbrio e constantes elásticas para muitos cristais e materiais 2D [23, 31, 32]. Entretanto, subestima sistematicamente *band gaps* e pode posicionar incorretamente níveis de defeitos, limitação bem documentada em semicondutores 2D e perovskitas [20, 32]. Em pesquisa de materiais 2D, a AGG-PBE é empregada como “ferramenta de trabalho” padrão para estudar adsorção, barreiras de difusão e propriedades mecânicas, oferecendo ótima relação custo-benefício computacional [20, 23, 31, 32]. Para pilhas de camadas 2D, a inclusão de correções de van der Waals (e.g., PBE-D3) é essencial para capturar adequadamente as interações de dispersão que dominam

a ligação intercamadas.

**Funcionais Híbridos (HSE06)** Funcionais híbridos misturam uma fração de troca exata (Hartree-Fock) com um funcional semilocal de troca e correlação para reduzir erros de auto-interação e deslocalização [20, 23]. Eles tipicamente melhoram *band gaps*, energias de excitação e localização de estados *d/f*. O HSE06 é um funcional híbrido *screened* onde a interação coulombiana é dividida em partes de curto e longo alcance [20, 32]. Uma fração fixa (tipicamente 25%) de troca exata é incluída apenas na parte de curto alcance, enquanto troca tipo AGG-PBE trata a componente de longo alcance; a correlação é proveniente do PBE [20, 32]. Este *screening* reduz significativamente o custo computacional para sistemas periódicos e melhora a convergência com respeito à amostragem de pontos  $\mathbf{k}$ .

Em aplicações práticas, o HSE06 fornece *band gaps* e alinhamentos de banda mais precisos para semicondutores e perovskitas halogenadas comparado à AGG-PBE [32], descreve melhor estados de defeitos localizados e formação de pólarons, e aprimora parâmetros de troca magnética e temperaturas críticas em magnetos 2D [17]. Devido ao custo computacional elevado, *workflows* típicos em triagem de alto desempenho empregam AGG-PBE para relaxação estrutural e triagem exploratória, seguido por HSE06 em candidatos selecionados para refinar estruturas eletrônicas, *gaps* ópticos e parâmetros magnéticos [17, 32, 33].

### 2.1.7 O Problema do *Band Gap* em DFT

Funcionais semilocais (ADL, AGG) subestimam sistematicamente *band gaps* de semicondutores e isolantes, com erros típicos de 30–50% [20, 32]. Em termos formais, o *gap* fundamental satisfaz:

$$E_g^{\text{fund}} = I - A = E_g^{\text{KS}} + \Delta_{\text{xc}}, \quad (2.18)$$

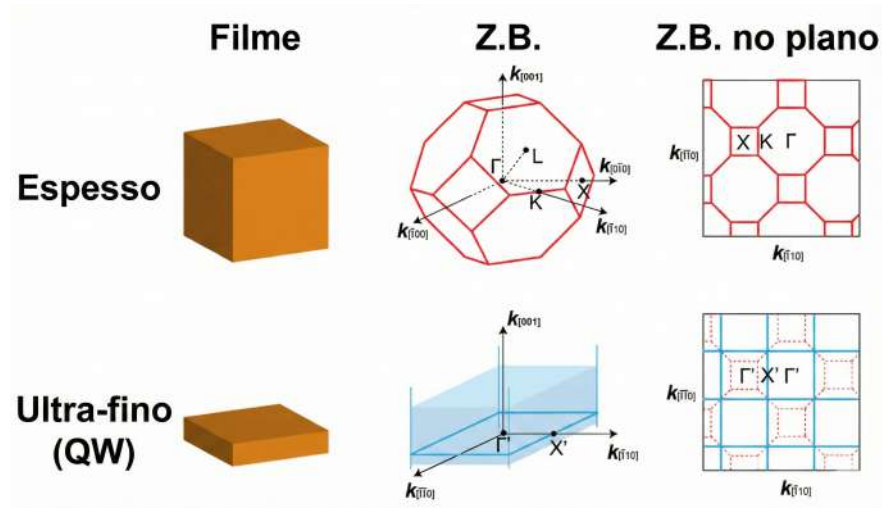
onde  $I$  é a energia de ionização,  $A$  a afinidade eletrônica,  $E_g^{\text{KS}}$  o *gap* de autovalores de Kohn-Sham e  $\Delta_{\text{xc}}$  a descontinuidade de derivada do potencial de troca e correlação. A origem física da deficiência dos funcionais semilocais reside justamente na descrição inadequada de  $\Delta_{\text{xc}}$ , além de erros de auto-interação e deslocalização espúria de carga [26–28].

Em heteroestruturas de van der Waals entre eletrenos e semicondutores, a subestimação do *gap* afeta criticamente a predição de alinhamentos de banda e transferência de carga na interface, parâmetros centrais para aplicações em eletrônica e optoeletrônica [26, 27]. Funcionais híbridos como HSE06 mitigam parcialmente o problema ao incluir troca exata, que cancela a auto-interação no limite de um elétron [20, 32]. Abordagens alternativas incluem DFT+U para estados *d/f* localizados e métodos GW para quasipartículas, embora estes últimos sejam computacionalmente proibitivos para triagem de alto desempenho [17].

## 2.2 Física de Materiais Bidimensionais

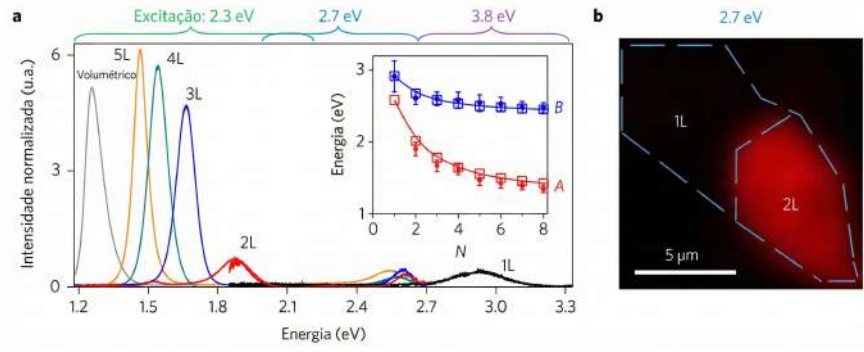
### 2.2.1 Semicondutores 2D

Em sólidos cristalinos, a estrutura de bandas descreve a dependência das energias eletrônicas permitidas  $E_n(\vec{k})$  com o momento cristalino  $\vec{k}$  [34, 35]. Em cristais tridimensionais, a relação de dispersão assume a forma  $E_n(k_x, k_y, k_z)$ , enquanto em cristais bidimensionais ideais o movimento perpendicular ao plano encontra-se quantizado em subbandas discretas, de modo que a dispersão depende apenas do momento no plano,  $E_n(k_x, k_y)$  [35]. Esta redução de dimensionalidade eletrônica manifesta-se experimentalmente pelo desaparecimento da dispersão em  $k_z$  e sua substituição por subbandas quantizadas em filmes ultrafinos [35]. Essa transição do regime tridimensional para o bidimensional é esquematizada na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Conceito de redução de dimensionalidade eletrônica de um filme semicondutor espesso para um filme ultrafino (poço quântico, PQ). A linha superior representa o caso volumétrico (3D), onde a dispersão ocorre em todas as direções da Zona de Brillouin (ZB). A linha inferior ilustra o caso 2D, onde o confinamento quântico altera a simetria e a periodicidade da dispersão de bandas projetada no plano ( $k_{||}$ ), resultando em subbandas quantizadas e dissipação da dispersão em  $k_z$ . Adaptado de [35].

A estrutura de bandas de semicondutores 2D difere substancialmente do cristal *bulk* devido a alterações simultâneas na dimensionalidade e no *screening* dielétrico [2, 36]. Propriedades como magnitude do *gap*, caráter direto ou indireto da transição, massas efetivas e posição dos vales na zona de Brillouin apresentam forte dependência com o número de camadas. MoS<sub>2</sub> monocamada exibe *gap* direto, enquanto multicamadas são semicondutores de *gap* indireto, com diminuição da magnitude do *gap* à medida que camadas são adicionadas [36]. Comportamento similar é observado em InSe e GeP<sub>3</sub>. No InSe, a transição do estado volumétrico para a bicamada resulta em um alargamento do *gap* superior a 0,5 eV, fenômeno acompanhado pela ocupação eletrônica restrita a apenas uma subbanda de caráter bidimensional [37]. Um exemplo experimental dessa evolução com a espessura é mostrado na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Evolução do *gap* óptico em cristais de InSe bidimensionais. (a) Espectros de fotoluminescência (FL) normalizados para diferentes espessuras ( $N$  camadas) e para o material volumétrico (*Bulk*). Observa-se um expressivo deslocamento para energias mais elevadas (*blueshift*) do pico de emissão conforme a espessura do InSe é reduzida, superando 0,5 eV na transição do estado volumétrico para a bicamada devido ao forte confinamento quântico. Notavelmente, a resposta óptica na borda de banda desaparece completamente no limite da monocamada (1L), efeito atribuído à preservação da simetria de espelhamento (*mirror-plane symmetry*) que torna a transição eletrônica fundamental opticamente inativa. Adaptado de [37].

### 2.2.2 Confinamento Quântico

Confinamento quântico designa a modificação dos estados eletrônicos quando o movimento dos portadores é restrito a uma região comparável ao comprimento de onda de Broglie. No modelo de partícula na caixa, a redução das dimensões da caixa aumenta o espaçamento entre níveis de energia e eleva a energia mínima permitida. Em materiais 2D lamelares, o confinamento atua predominantemente na direção perpendicular ao plano.

A energia do  $n$ -ésimo nível confinado em um poço quântico de espessura  $L$  é dada por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2} + E_0, \quad (2.19)$$

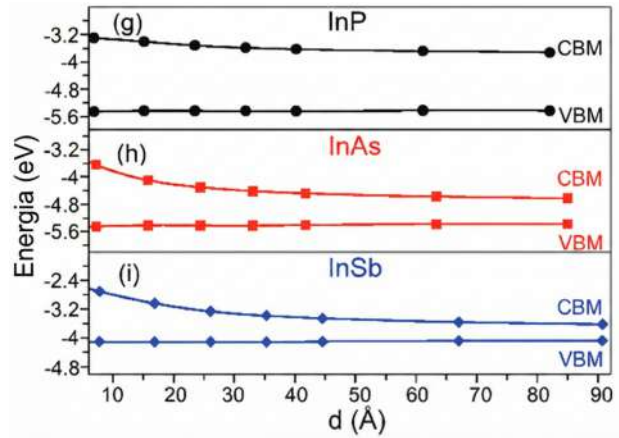
onde  $m^*$  é a massa efetiva e  $E_0$  a energia de referência. A diminuição de  $L$  (redução do número de camadas) aumenta  $E_n$ , elevando a energia das subbandas de condução e, tipicamente, ampliando o *gap* [2, 36, 37].

O confinamento afeta as bordas de condução e valência de forma assimétrica devido às diferentes massas efetivas de elétrons e buracos. Observou-se que a redução dimensional em semicondutores do grupo III-V exerce uma influência assimétrica na estrutura eletrônica, promovendo deslocamentos energéticos significativos no Mínimo da Banda de Condução (MBC), ao passo que o Máximo da Banda de Valência (MBV) demonstra estabilidade em relação à variação da espessura. [38]. Esta assimetria é racionalizável pela relação:

$$\Delta E_c \propto \frac{1}{m_e^*} \quad \text{e} \quad \Delta E_v \propto \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.20)$$

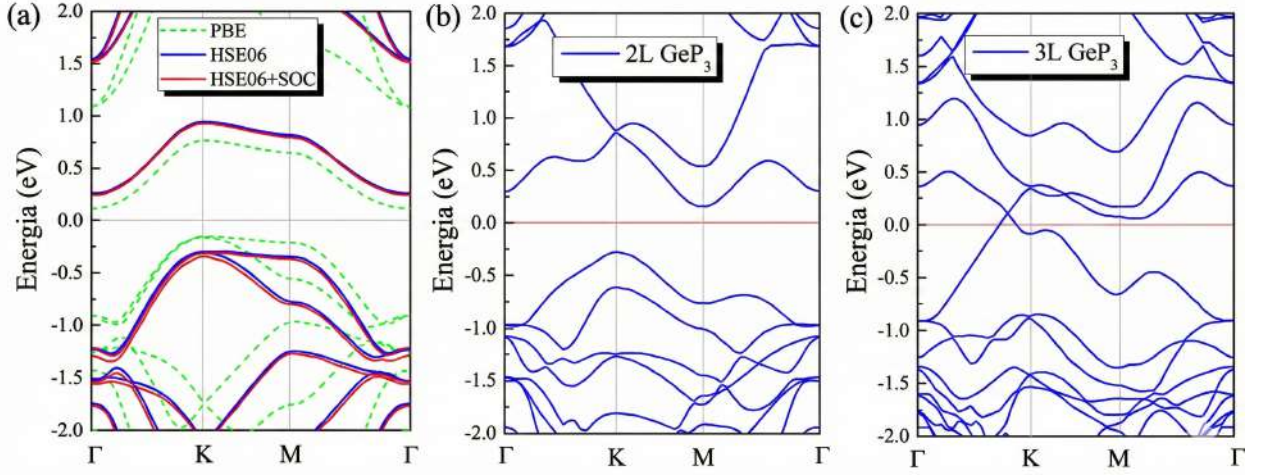
onde  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas de elétrons e buracos, respectivamente. Essa assimetria

entre MBC e MBV é ilustrada na Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Dependência das bordas de banda com a espessura do filme em nanoestruturas semicondutoras 2D do grupo III-V. Efeito da espessura  $d$  nas bordas de banda de sistemas III-V 2D. Nota-se que a disparidade entre as massas efetivas de elétrons e buracos resulta em uma resposta diferenciada ao confinamento: o MBC apresenta forte dependência dimensional, enquanto o MBV permanece quase inalterado perante o regime de baixa dimensionalidade. Adaptado de [38].

Em  $\text{GeP}_3$ , o forte confinamento intercamadas provoca redução do *gap* da monocamada para bicamada, seguida de transição semiconductor-metal entre bicamada e tricamada, demonstrando que a adição de camadas relaxa o confinamento e pode fechar completamente o *gap* [39]. Naik e Jain demonstraram que, em cálculos de primeiros princípios, a evolução das bandas eletrônicas com a espessura não advém exclusivamente do confinamento, mas também de efeitos não-lineares inerentes ao funcional de troca e correlação. [36]. A evolução descrita para o  $\text{GeP}_3$  pode ser observada na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Efeito do número de camadas na estrutura eletrônica do  $\text{GeP}_3$ . (a) A monocamada (1L) apresenta um *gap* indireto de 0,55 eV (HSE06). (b) A bicamada (2L) mantém o caráter semiconductor, mas com *gap* reduzido para 0,43 eV devido ao relaxamento do confinamento. (c) A tricamada (3L) exibe uma transição para comportamento metálico, demonstrando a sensibilidade crítica deste material à espessura atômica. Adaptado de [39].

### 2.2.3 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas de materiais 2D é construída como dispersão bidimensional  $E_n(k_x, k_y)$  originada de subbandas quanticamente confinadas na direção perpendicular ao plano. Em um cristal *bulk* lamelar, a dispersão em  $k_z$  é quase-contínua; ao ser reduzido a poucas camadas ou monocamada, o movimento normal ao plano quantiza-se em estados discretos tipo poço quântico, reduzindo efetivamente a dimensionalidade de 3D para 2D [35].

Diferentes vales na zona de Brillouin (como K,  $\Gamma$  e  $\Lambda$ ) apresentam sensibilidades distintas ao número de camadas, o que desloca a posição do *gap* fundamental no espaço recíproco. [2, 36]. Este mecanismo explica transições entre caráter direto e indireto observadas em diversos semicondutores 2D como função do número de camadas. A ordem energética relativa entre vales é governada por:

$$E_{\text{vale}}(L) = E_{\text{vale}}^{\infty} + \frac{\alpha_{\text{vale}}}{L^2}, \quad (2.21)$$

onde  $E_{\text{vale}}^{\infty}$  é a energia no limite *bulk* e  $\alpha_{\text{vale}}$  quantifica a sensibilidade ao confinamento, distinta para cada vale.

Diferentemente dos materiais volumétricos, a resposta dielétrica em sistemas bidimensionais é marcada por uma blindagem espacialmente dependente, o que intensifica as interações de muitos corpos e resulta em energias de ligação excitônica elevadas [2]. Energias de ligação excitônicas da ordem de centenas de meV em DMTs monocamada originam-se primariamente do *screening* reduzido, enquanto o confinamento influencia massas efetivas e dispersão de bandas. Em um modelo hidrogenóide efetivo (aproximação útil para análise qualitativa), a energia de ligação excitônica em sistemas 2D pode escalar aproximadamente como:

$$E_b^{2D} \approx 4E_b^{3D} \times \frac{\mu_{2D}}{\mu_{3D}}, \quad (2.22)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida elétron-buraco. Essa expressão é apenas indicativa; descrições quantitativas em monocamadas reais exigem potenciais não-locais do tipo Keldysh e tratamentos de muitos corpos.

Esta tunabilidade da estrutura de bandas por controle de espessura e subbandas engenhadas por confinamento fundamenta aplicações eletrônicas e optoeletrônicas de materiais 2D [2, 35–37, 39].

## 2.2.4 Estabilidade Dinâmica

A estabilidade dinâmica de um cristal bidimensional é determinada pelo espectro completo de suas vibrações coletivas da rede. Em materiais atomicamente finos, as vibrações quantizadas da rede, fônons, governam não apenas a estabilidade estrutural mas também propriedades como transporte térmico, espectros Raman e interações elétron-fônon [40, 41].

A verificação de estabilidade dinâmica consiste no cálculo da dispersão fonônica  $\omega_\nu(\vec{q})$ , onde  $\nu$  indexa os ramos do espectro e  $\vec{q}$  é o vetor de onda na zona de Brillouin bidimensional. Para um cristal com  $N$  átomos na célula unitária, a matriz dinâmica harmônica é obtida por

$$D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_{\vec{R}} \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, \vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}, \quad (2.23)$$

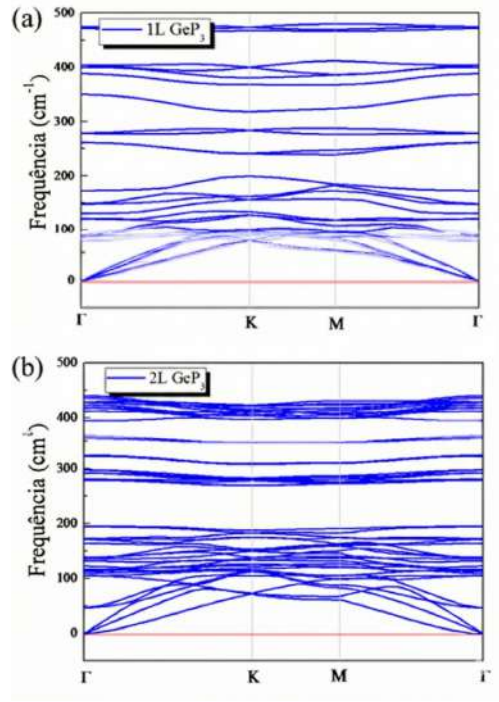
onde  $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, \vec{R})$  é a constante de força entre os átomos  $i$  e  $j$  separados por  $\vec{R}$ , e  $\alpha, \beta$  denotam direções cartesianas. As frequências são então extraídas pela diagonalização

$$\sum_{\beta, j} D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{q}) e_{\beta}^j(\vec{q}, \nu) = \omega_{\nu}^2(\vec{q}) e_{\alpha}^i(\vec{q}, \nu), \quad (2.24)$$

com  $e_{\alpha}^i(\vec{q}, \nu)$  os autovetores de polarização.

O critério de estabilidade dinâmica exige que as frequências fonônicas sejam reais e não-negativas em toda a zona de Brillouin. Em cálculos numéricos de materiais 2D, pequenas frequências imaginárias residuais próximas de  $\Gamma$  podem surgir por artefatos de discretização;

entretanto, ramos imaginários robustos ao longo de trajetórias extensas no espaço recíproco indicam instabilidade física. Frequências imaginárias ( $\omega^2 < 0$ ) sinalizam tendência a distorções espontâneas, podendo levar a reconstruções, ondas de densidade de carga ou transições de fase estruturais [41]. Esse teste é padrão em triagens de alto desempenho de estruturas bidimensionais obtidas por DFT, tanto para monocamadas no vácuo quanto para sistemas suportados em substratos [41, 42]. A Figura 2.5 mostra um exemplo dessa verificação para mono e bicamada de  $\text{GeP}_3$ .



**Figura 2.5:** Verificação da estabilidade dinâmica através da dispersão de fônons para o  $\text{GeP}_3$ . (a) Espectro de fônons da monocamada (1L) e (b) da bicamada (2L). A ausência de frequências imaginárias (modos com  $\omega < 0$ ) em toda a zona de Brillouin confirma que a estrutura é dinamicamente estável e corresponde a um mínimo local na superfície de energia potencial. Adaptado de [39].

### 2.2.5 Fônons em Materiais

Redes bidimensionais sustentam três ramos acústicos e  $3N-3$  ramos ópticos. Em sistemas monocamada, os modos relevantes são classificados segundo o caráter de polarização:

- **Modos acústicos no plano:** longitudinal (LA) e transversal (TA), com átomos oscilando paralelamente ao plano;
- **Modos flexurais fora do plano:** acústico flexural (ZA) e óptico flexural (ZO), com deslocamentos perpendiculares ao plano [40, 41].

O modo ZA apresenta peculiaridades críticas em materiais 2D. Em uma folha livre ideal,

sua dispersão é quadrática próxima ao ponto  $\Gamma$ :

$$\omega_{\text{ZA}}(\vec{q}) \approx \alpha |\vec{q}|^2, \quad (2.25)$$

refletindo o custo energético de curvatura em uma membrana elástica. Embora seja intrinsecamente “mole” (baixa frequência), o modo ZA deve permanecer real; frequências imaginárias nesse ramo indicam tendência à formação de rugas (rippling) ou flambagem no parâmetro de rede adotado ou ao interagir com o substrato [41, 43].

A dimensionalidade reduzida e o acoplamento fraco de van der Waals entre camadas impõem efeitos adicionais:

- **Confinamento fonônico:** Em grafeno e materiais relacionados, regras de seleção suprimem processos de três fônons envolvendo o modo ZA, resultando em tempos de vida longos e contribuições dominantes à condutividade térmica [41];
- **Modos intercamadas:** Estruturas de poucas camadas exibem modos de cisalhamento (shear) e respiração (breathing) cuja frequência e polarização refletem diretamente a ordem de empilhamento e o acoplamento de van der Waals [40].

Em dicalcogenetos de metais de transição como  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoSe}_2$ , a condutividade térmica é limitada pela dispersão anarmônica de fônons. Processos de três e quatro fônons definem o caminho livre médio espectral e determinam o transporte térmico em monocamadas [41, 43].

Experimentalmente, espectroscopia Raman fornece acesso direto aos modos fonônicos ativos, permitindo validação não destrutiva da qualidade estrutural, número de camadas e estado de deformação [40]. A combinação de dinâmica de rede em primeiros princípios e caracterização óptica constitui o conjunto de ferramentas padrão para certificar a estabilidade dinâmica de materiais bidimensionais em triagens computacionais de larga escala.

## 2.3 Eletrenos 2D

Eletrenos bidimensionais (2D *electrenes*) constituem uma classe de cristais iônicos em que elétrons confinados atuam como ânions em espaços intercamadas ou canais superficiais de uma estrutura catiônica [8, 44, 45]. Em sistemas lamelares como  $\text{Ca}_2\text{N}$ , a fórmula química é escrita  $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot \text{e}^-$ : um elétron excedente por unidade de fórmula reside no espaço interlamelar entre camadas catiônicas, formando um gás de elétrons bidimensional (2DEG) não localizado em átomos específicos [8, 44]. Confinamento 2D análogo é observado em  $\text{Y}_2\text{C}$ ,  $\text{Gd}_2\text{C}$ ,  $\text{Ba}_2\text{N}$ ,  $\text{Ca}_2\text{X}_2\text{Y}_2$  e outras famílias de eletrenos [44, 46–49].

### 2.3.1 Propriedades Eletrônicas

O confinamento eletrônico em materiais 2D modifica drasticamente a estrutura de bandas. Para compreender esse efeito, considera-se o modelo de partícula numa caixa unidimensional. A equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa  $m$  confinada num poço de potencial infinito de largura  $L$  é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = E\psi(z), \quad (2.26)$$

com condições de contorno  $\psi(0) = \psi(L) = 0$ . A solução geral tem a forma  $\psi(z) = A \sin(kz) + B \cos(kz)$ . Aplicando  $\psi(0) = 0$  obtém-se  $B = 0$ ; a condição  $\psi(L) = 0$  impõe  $kL = n\pi$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), resultando nos vetores de onda quantizados:

$$k_n = \frac{n\pi}{L}. \quad (2.27)$$

Substituindo na relação de dispersão livre  $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ , os níveis de energia discretos são:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2. \quad (2.28)$$

A separação entre níveis adjacentes escala como  $\Delta E \propto 1/L^2$ , evidenciando que a redução da espessura  $L$  provoca aumento quadrático no confinamento energético e consequente expansão do *gap* de energia.

Além do confinamento geométrico, materiais 2D exibem confinamento dielétrico (*dielectric confinement*), fenômeno ausente em cristais volumétricos. Em heteroestruturas de van der Waals, a blindagem (*screening*) da interação coulombiana elétron-buraco é drasticamente reduzida devido à baixa dimensionalidade e à discrepância entre as constantes dielétricas do material 2D ( $\varepsilon_{2D}$ ) e do meio circundante ( $\varepsilon_{\text{env}}$ ). Em primeira aproximação, pode-se escrever  $E_b \propto \mu/\bar{\varepsilon}^2$ , com  $\bar{\varepsilon}$  uma permissividade efetiva do ambiente e  $\mu$  a massa reduzida do éxciton. Para predições quantitativas, entretanto, utiliza-se o potencial de Keldysh e tratamentos de muitos corpos (e.g., GW-BSE), especialmente quando o objetivo é comparar valores absolutos de  $E_b$  entre diferentes interfaces. Em semicondutores 2D,  $E_b$  pode atingir centenas de meV, ordens de grandeza superior aos valores volumétricos ( $\sim 10$  meV), consequência direta do *screening* reduzido.

Nos eletrenos 2D, os elétrons intersticiais formam bandas parcialmente preenchidas que cruzam o nível de Fermi, conferindo comportamento metálico ou semi-metálico com densidades de portadores elevadas e boa condutividade [8, 10, 44, 49]. Em  $\text{Ca}_2\text{N}$  e  $\text{Sr}_2\text{N}$ , essas bandas aniônicas são fortemente confinadas entre as camadas  $[\text{X}_2\text{N}]^+$  e fracamente acopladas entre camadas, resultando em transporte altamente 2D e anisotrópico [44]. Em geometrias específicas, os elétrons intersticiais organizam-se em redes eletrônicas tipo colmeia ou *zigzag*,

gerando férmions tipo Dirac e superfícies de Fermi anisotrópicas [50]. Eletrenos magnéticos como  $[\text{Gd}_2\text{C}]\cdot 2\text{e}$  exibem participação dos elétrons intersticiais no magnetismo e hospedam estados de superfície topológicos, incluindo cones de Weyl e arcos de Fermi sob a camada eletrônica “flutuante” [48, 51].

### 2.3.2 Função Trabalho

A função trabalho  $\Phi$  define a energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi até o vácuo. Eletrenos 2D apresentam  $\Phi$  ultrabaixa, tipicamente  $\Phi \approx 2\text{--}3,5$  eV, comparável ou inferior a metais alcalinos e alcalino-terrosos [8, 10, 44, 49, 50, 52, 53]. Valores reportados incluem  $\text{Ca}_2\text{N}$  (*nanosheets*):  $\Phi \approx 2,4\text{--}3,5$  eV [8];  $\text{BaCu}$ :  $\Phi \approx 2,5$  eV [10]; monocamada  $\text{Ba}_2\text{N}$ :  $\Phi \approx 3,0$  eV [49];  $\text{Ca}_2\text{XY}_2$ :  $\Phi \approx 2,78\text{--}3,9$  eV [53].

Mecanicamente, a função trabalho reduzida decorre do posicionamento do nível de Fermi próximo ao nível de vácuo, determinado pela banda aniônica 2D espacialmente estendida em direção à superfície [8, 44, 54]. A densidade eletrônica extravasa para a região de vácuo (*spilling*), criando estados de superfície “flutuantes” localizados além da última camada atômica [48, 54]. Esses estados são fracamente ligados e já situados próximos ao nível de vácuo, minimizando o custo energético de emissão e, conseqüentemente, reduzindo  $\Phi$ . A depleção de elétrons excedentes (por dopagem tipo p) eleva sistematicamente a função trabalho, confirmando que  $\Phi$  é controlada pela presença e distribuição dos elétrons aniônicos [51]. A orientação de superfície e a geometria dos canais são determinantes: superfícies com canais de emissão mais largos exibem os menores valores de  $\Phi$ , tornando a função trabalho fortemente anisotrópica em função da faceta cristalográfica e topologia da densidade eletrônica [50, 51].

### 2.3.3 Definição e Estrutura Cristalina de $\text{Sc}_2\text{C}$ , $\text{Y}_2\text{C}$ e $\text{Ca}_2\text{N}$

Eletrenos bidimensionais são cristais iônicos nos quais elétrons intersticiais desempenham o papel de ânions, confinados em vazios planares entre camadas catiônicas carregadas positivamente [9, 55]. Nos compostos do tipo  $\text{A}_2\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$ ;  $\text{X} = \text{N}$  ou  $\text{C}$ ), a contagem formal de cargas produz camadas  $[\text{A}_2\text{X}]^+$  ou  $[\text{A}_2\text{X}]^{2+}$ , enquanto os elétrons em excesso ocupam regiões interlamelares, assegurando neutralidade de carga e definindo o caráter de eletreno [56–58]. A dimensionalidade desses elétrons confinados em folhas gera um gás de elétrons bidimensional (2DEG) ou bandas *quasi-2D* de eletreno [8, 12, 56].

#### $\text{Ca}_2\text{N}$

$\text{Ca}_2\text{N}$  é o eletreno 2D prototípico, com fórmula  $[\text{Ca}_2\text{N}]^+\cdot\text{e}^-$  [8, 56, 58]. A estrutura cristalina é do tipo anti- $\text{CdCl}_2$ , grupo espacial  $R\bar{3}m$ , na qual camadas  $\text{Ca}\text{--}\text{N}$  empilham-se ao longo da direção  $c$  e elétrons aniônicos ocupam os espaços intersticiais entre as camadas

$[\text{Ca}_2\text{N}]^+$  [56, 58]. Os elétrons de eletreno formam uma camada 2D densa e deslocalizada entre os planos de Ca, conferindo ao material mobilidade eletrônica elevada, função trabalho baixa e comportamento metálico [8, 56, 58].  $\text{Ca}_2\text{N}$  pode ser esfoliado em nanofolhas que mantêm o mesmo motivo cristalino e o gás de elétrons aniônicos bidimensional [8].

## $\text{Y}_2\text{C}$

$\text{Y}_2\text{C}$  é isoestrutural a  $\text{Ca}_2\text{N}$ , cristalizando no grupo espacial  $R\bar{3}m$  com empilhamento de camadas  $[\text{Y}_2\text{C}]$  ao longo de  $c$  [12, 56, 59]. A contagem formal de cargas fornece  $[\text{Y}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2e^-$  [12]. Medidas de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo revelam bandas semimetálicas *quasi-2D* derivadas de elétrons aniônicos interlamelares próximas ao nível de Fermi, formadas pela superposição de estados interlamelares e orbitais Y  $4d$  [12].  $\text{Y}_2\text{C}$  exibe um regime correlacionado próximo à instabilidade de Stoner, embora não apresente magnetismo estático até temperaturas da ordem de mK [12, 59].

## $\text{Sc}_2\text{C}$

$\text{Sc}_2\text{C}$  pertence à mesma família estrutural  $\text{A}_2\text{X}$  de  $\text{Ca}_2\text{N}$  e  $\text{Y}_2\text{C}$ , com espaços interlamelares entre camadas  $[\text{Sc}_2\text{C}]$  que hospedam elétrons em excesso [13, 58]. Este carbeto foi identificado como o primeiro eletreno 2D semicondutor [13, 58]. A natureza semicondutora surge da hibridização relativamente forte entre os elétrons aniônicos e os orbitais de Sc, devido à maior eletronegatividade do cátion Sc em comparação com Ca e Y [13]. Essa hibridização abre um *gap* de energia, contrastando com o comportamento metálico de  $\text{Ca}_2\text{N}$  e semimetálico de  $\text{Y}_2\text{C}$  [13, 58].

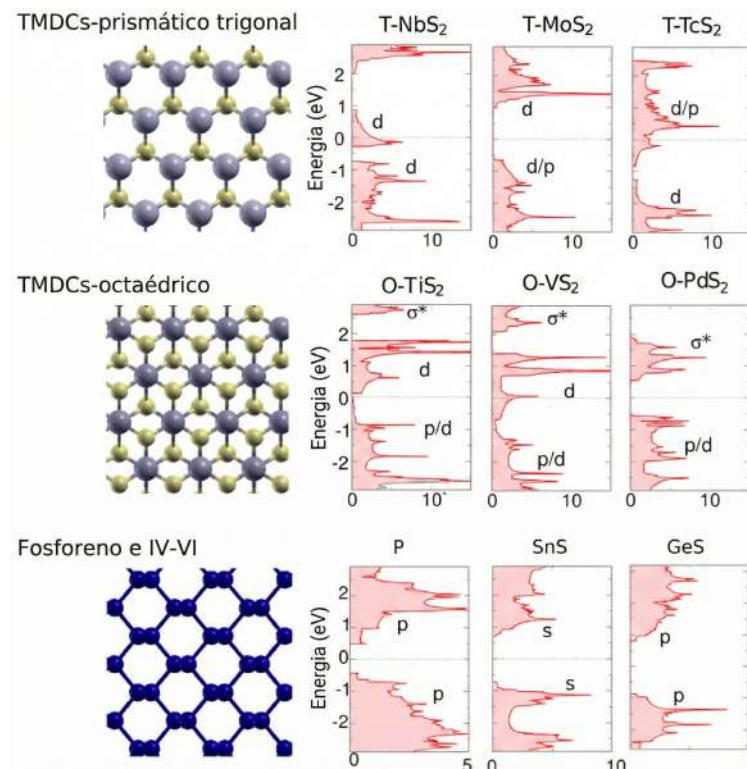
| Composto              | Grupo Espacial | Dimensionalidade ( $e^-$ ) | Comportamento                                 | Ref. |
|-----------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------------------------|------|
| $\text{Ca}_2\text{N}$ | $R\bar{3}m$    | 2D (Gás de Elétrons)       | Metálico                                      | [8]  |
| $\text{Y}_2\text{C}$  | $R\bar{3}m$    | <i>Quasi-2D</i>            | Semimetálico                                  | [12] |
| $\text{Sc}_2\text{C}$ | $R\bar{3}m$    | 2D                         | Semicondutor ( $E_g \approx 0,3 \text{ eV}$ ) | [13] |

Tabela 2.1: Classificação estrutural e comportamento eletrônico dos eletrenos lamelares discutidos neste trabalho.

## 2.4 Heteroestruturas de Van der Waals (vdW)

Heteroestruturas de van der Waals (vdW) consistem em empilhamentos artificiais de camadas atômicas finas, como grafeno, nitreto de boro hexagonal (h-BN), dicalcogenetos de metais de transição (DMTs), magnetos bidimensionais, mantidas por forças de van der Waals fracas, não por ligações químicas covalentes [1, 2, 60]. A natureza fraca e não-direcional dessas interações elimina a necessidade de casamento rigoroso de parâmetros de

rede e permite a combinação de materiais dissimilares sem as restrições de processamento da epitaxia convencional, possibilitando o *design* de materiais com propriedades eletrônicas, ópticas, de spin e de vale sob medida [1, 2, 61]. Cada monocamada atua simultaneamente como *bulk* e interface; consequentemente, as interfaces são atômicamente abruptas e livres de defeitos intrínsecos de reconstrução tridimensional [1, 2, 60]. Fenômenos característicos incluem transferência de carga intercamada, formação de éxcitons intercamada, acoplamento spin-órbita ou magnetismo induzidos por proximidade, e superredes de moiré quando as camadas apresentam pequena rotação relativa ou desajuste de rede [1, 2, 60, 62]. A diversidade dessas famílias de materiais e das combinações possíveis em empilhamentos vdW é resumida na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Propriedades eletrônicas e estruturais de diferentes classes de materiais 2D. Adaptado de [1].

### 2.4.1 Natureza das Interações de Van der Waals

Em materiais lamelares, ligações covalentes ou iônicas fortes no plano coexistem com forças intercamada fracas, não-covalentes, dominadas por interações dispersivas de van der Waals (London), eventualmente acompanhadas de contribuições eletrostáticas de cargas aprisionadas ou adsorvatos [63–65]. A origem quântica das forças de dispersão reside nas flutuações de densidade de carga instantâneas correlacionadas entre duas camadas separadas por uma distância  $d$ . A hamiltoniana de interação dipolo-dipolo induzido pode ser expandida em multipolos; para pares atômicos ou moleculares isolados, no limite de grandes separações

e para distribuições quase esféricas, a energia de interação de van der Waals decai como

$$E_{\text{vdW}}(d) \propto -\frac{C_6}{d^6}, \quad (2.29)$$

onde  $C_6$  é o coeficiente de dispersão de London, proporcional às polarizabilidades  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  e às frequências de ionização efetivas. Para folhas 2D estendidas, a integração espacial altera a lei assintótica (por exemplo, comportamento próximo de  $d^{-4}$  em camadas isolantes paralelas), com expoente dependente do caráter eletrônico e do *screening* [2, 64].

Três características distinguem as interações de van der Waals em sistemas 2D:

- **Curto alcance e não-especificidade:** As forças dispersivas não requerem hibridização orbital ou casamento de rede, permitindo o empilhamento de cristais quimicamente distintos [2, 61, 63, 66].
- **Screening e não-localidade:** Camadas ultrafinas exibem blindagem dielétrica reduzida e altamente não-local. A permissividade efetiva  $\varepsilon_{\text{eff}}$  depende fortemente do ambiente (vácuo, substrato e encapsulamento), de modo que adesão e acoplamento intercamada variam de forma pronunciada com o entorno dielétrico [2, 64].
- **Adesão nanoscópica:** Apesar de individualmente fracas ( $\sim 20\text{--}50\text{ meV}/\text{\AA}^2$ ), as forças de van der Waals geram energias de adesão macroscópicas elevadas devido à enorme razão superfície-volume, afetando criticamente processos de transferência, formação de bolhas, e transmissão de tensão em vdW [64].

A blindagem dielétrica reduzida em sistemas 2D modifica profundamente a física de muitos corpos. A energia de ligação de um éxciton (par elétron-buraco ligado por interação coulombiana) em um material tridimensional é dada pelo modelo hidrogenóide:

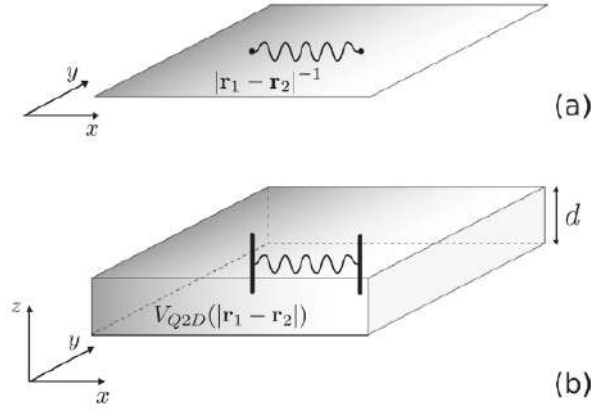
$$E_b^{3D} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2} = \frac{13,6\text{ eV}}{\varepsilon_r^2} \left( \frac{\mu}{m_0} \right), \quad (2.30)$$

onde  $\mu = m_e^*m_h^*/(m_e^* + m_h^*)$  é a massa reduzida do éxciton,  $\varepsilon_r$  a permissividade relativa, e  $m_0$  a massa do elétron livre. Em monocamadas 2D, o potencial coulombiano é não-local e a equação de Bethe-Salpeter exibe soluções com energia de ligação substancialmente maior. Para uma monocamada isolada no vácuo, o potencial efetivo assume a forma de Keldysh:

$$V(r) = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0r_0} \left[ H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right) \right], \quad (2.31)$$

onde  $H_0$  e  $Y_0$  são funções de Struve e Neumann, respectivamente, e  $r_0$  é o raio de *screening* característico, proporcional à polarizabilidade da camada. No limite  $r \ll r_0$ ,  $V(r) \sim -e^2/(4\pi\varepsilon_0r_0) \ln(r_0/r)$ , logarítmico, enquanto  $r \gg r_0$  recupera o comportamento coulombiano  $-e^2/(4\pi\varepsilon_0r)$ . O confinamento dielétrico, ausência de um meio de alta permissividade

circundante, resulta em energias de ligação excitônicas  $E_b^{2D} \sim 0,5\text{--}1,0\text{ eV}$  em DMTs, uma ordem de grandeza superiores a análogos 3D [2]. A diferença entre os cenários estritamente 2D e *quasi-2D* para a interação coulombiana é ilustrada na Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Representação esquemática da interação de Coulomb (a) estritamente 2D e (b) *quasi-2D*. No caso *quasi-2D*, as cargas pontuais são representadas como distribuições de carga estendendo-se pela espessura física  $d$  do material, ilustrando o efeito do confinamento dielétrico onde as linhas de campo se propagam majoritariamente fora da camada (ambiente de baixo *screening*). Adaptado de [2].

Quando uma monocamada é inserida em uma heteroestrutura vdW, o ambiente dielétrico muda. Camadas adjacentes de h-BN ou grafeno fornecem *screening* parcial, reduzindo  $E_b$  mas mantendo valores superiores aos de *bulk*. O efeito quantitativo depende da permissividade efetiva do empilhamento e é descrito, em primeira aproximação, por modelos eletrostáticos com potencial não-local (Keldysh), que capturam a dependência com encapsulamento e espessura de cada camada.

O papel do confinamento geométrico na abertura de subbandas já foi introduzido na Seção *Confinamento Quântico*, onde o espaçamento de níveis segue a dependência  $1/L^2$  [Eq. (2.19)]. Para vdW, a interpretação fisicamente mais robusta é que confinamento geométrico e confinamento dielétrico atuam de forma concomitante; em muitos semicondutores 2D, o *screening* reduzido é o principal responsável pelas altas energias de ligação excitônica, enquanto o confinamento geométrico contribui adicionalmente para a reorganização das bordas de banda [2].

### 2.4.2 Comensurabilidade de Rede e Desajuste Estrutural

A natureza não-direcional das interações de van der Waals relaxa as restrições epitaxiais, permitindo que vdW tolerem desajustes substanciais de constante de rede e simetria cristalina sem gerar densas redes de discordâncias de desajuste características da epitaxia tridimensional [2, 61, 63, 67]. O parâmetro de desajuste de rede é definido como

$$\delta = \frac{|a_1 - a_2|}{a_{\text{ref}}}, \quad (2.32)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são os parâmetros de rede das camadas componentes e  $a_{\text{ref}}$  é uma constante de referência (tipicamente a média ou o menor valor). Em epitaxia convencional,  $\delta > 2\%$  induz formação de discordâncias para relaxar a tensão elástica acumulada. Em vdW, a ausência de hibridização covalente intercamada permite  $\delta$  superior a 10% sem defeitos topológicos [67].

Dois regimes estruturais emergem:

- **Interfaces comensúradas (bloqueadas):** As redes compartilham periodicidade comum ou quase-comum,  $ma_1 \approx na_2$  para inteiros pequenos  $m, n$ . A interface pode reconstruir, induzindo aberturas de *gap* ou transições de fase ordenadas, exemplificadas pela transição comensúrada-incomensúrada em grafeno sobre h-BN, onde a modulação da superestrutura abre um *gap*  $\sim 10\text{--}30$  meV no ponto de Dirac [1].
- **Estruturas incomensúradas/moiré:** Quando os parâmetros de rede ou ângulos de torção diferem, forma-se uma superrede de moiré com período

$$\lambda_{\text{moiré}} = \frac{a}{2 \sin(\theta/2)} \approx \frac{a}{\theta} \quad (\text{para } \theta \ll 1), \quad (2.33)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede médio e  $\theta$  o ângulo de rotação relativa. Para desajuste de rede puro sem rotação,  $\lambda_{\text{moiré}} \approx a/\delta$ . A modulação periódica do empilhamento local (AB, AA, BA) reconstrói a estrutura de bandas, produzindo pontos de Dirac secundários, bandas planas com massa efetiva divergente, ou domínios reconstruídos [1, 2, 60]. Em bicamadas de grafeno torcidas próximas ao ângulo mágico  $\theta_m \approx 1,1^\circ$ , as bandas de moiré tornam-se muito estreitas (com forte redução de  $v_F$ ), resultando em estados correlacionados como supercondutividade e isolantes de Mott.

Na quasi-epitaxia de van der Waals entre materiais 2D e 3D, a comensurabilidade de rede coexiste com lacunas de van der Waals, viabilizando interfaces abruptas e de baixa densidade de defeitos mesmo para materiais de dimensionalidade distinta e desajuste moderado [67]. A energia de formação de defeitos interfaciais  $E_{\text{def}}$  em vdW escala como

$$E_{\text{def}} \sim \gamma_{\text{vdW}} A_{\text{def}} + \mu b^2, \quad (2.34)$$

onde  $\gamma_{\text{vdW}}$  é a energia de adesão de van der Waals por unidade de área,  $A_{\text{def}}$  a área do defeito,  $\mu$  o módulo de cisalhamento, e  $b$  o vetor de Burgers. Como  $\gamma_{\text{vdW}} \ll \gamma_{\text{cov}}$  (energia de ligação covalente), a formação de defeitos extensos é energeticamente desfavorável, e o sistema prefere acomodar o desajuste via corrugação elástica ou deslizamento intercamada [67].

### 2.4.3 Efeitos de Tensão (ou Deformação) na Estrutura Eletrônica

Engenharia de tensão constitui uma rota primária para sintonizar a estrutura de bandas em materiais 2D e suas heteroestruturas. Cristais bidimensionais são mecanicamente robustos, com resistência à fratura  $\sim 100\text{--}130$  GPa para grafeno, porém extremamente finos, permitindo deformações de poucos por cento sem ruptura, modulando fortemente propriedades eletrônicas e ópticas [68, 69]. O tensor de deformação  $\varepsilon_{ij}$  é definido por

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (2.35)$$

onde  $\vec{u}(\vec{r})$  é o campo de deslocamento. Em materiais com estrutura hexagonal (grafeno, h-BN, DMTs), a aplicação de tensão uniaxial ou biaxial quebra a simetria  $C_{3v}$  ou  $D_{3h}$ , modificando as integrais de *hopping*  $t_{ij}$  entre orbitais de Bloch adjacentes. A dependência dos elementos de matriz de *hopping* com a distância interatômica  $d$  pode ser parametrizada via regra de Harrison:

$$t(d) = t_0 \left( \frac{d_0}{d} \right)^\eta, \quad (2.36)$$

onde  $t_0$  é o *hopping* de equilíbrio,  $d_0$  a distância de ligação relaxada, e  $\eta \approx 2\text{--}3$ . Tensão tensile ( $\varepsilon > 0$ ) aumenta  $d$ , reduzindo  $|t|$ , enquanto tensão compressiva ( $\varepsilon < 0$ ) tem efeito oposto.

Os principais efeitos da tensão em sistemas 2D são:

- **Modulação de *gap* e transições de fase:** Tensão tensile ou compressiva desloca as bordas de banda, altera o caráter direto/indireto do *gap*, ou induz transições semicondutor-metal ou topológicas. Em DMTs (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>), tensão biaxial  $\varepsilon \sim 2\%$  pode converter o *gap* de direto (ponto K) para indireto (K  $\rightarrow$   $\Gamma$  ou K  $\rightarrow$  Q), reduzindo a eficiência de fotoluminescência [68, 69]. O *gap* efetivo varia aproximadamente como

$$E_g(\varepsilon) \approx E_g(0) + a\varepsilon + b\varepsilon^2, \quad (2.37)$$

onde os coeficientes  $a$  e  $b$  dependem do potencial de deformação e da curvatura da banda. Para MoS<sub>2</sub>,  $\partial E_g/\partial \varepsilon \sim -40$  a  $-60$  meV/%.

- **Cone de Dirac e campos pseudomagnéticos:** Em grafeno, deformação não-uniforme distorce os cones de Dirac, gerando campos de *gauge* efetivos. O deslocamento dos átomos de carbono modifica a fase de Peierls nas integrais de *hopping*, equivalente a um potencial vetor  $\vec{A}_{\text{pseudo}}$  acoplado à pseudospinorial de vale. O campo pseudomagnético resultante é

$$\vec{B}_{\text{pseudo}} = \nabla \times \vec{A}_{\text{pseudo}} = \frac{\hbar}{ev_F} \left( \frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial y} - \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial x} \right) \hat{z}, \quad (2.38)$$

onde  $v_F \approx 10^6$  m/s é a velocidade de Fermi. Campos  $B_{\text{pseudo}} \sim 10\text{--}300$  T foram observados em nanobolhas de grafeno, induzindo níveis de Landau quantizados sem campo magnético externo. Tensão periódica pode produzir espectros fractais ou quasicristalinos [69].

- **Resposta excitônica e óptica:** Tensão desloca energias excitônicas, modifica regras de seleção óptica e espectros Raman, e pode localizar éxcitons em armadilhas de tensão (*strain traps*), úteis para fontes de fóton único. O deslocamento da energia do éxciton  $A$  em DMTs sob tensão uniaxial é

$$\Delta E_{\text{exc}} = \Xi \varepsilon, \quad (2.39)$$

onde  $\Xi$  é o potencial de deformação excitônico, tipicamente  $\Xi \sim 40\text{--}60$  meV/% [68, 69].

- **Heteroestruturas vdW:** Tensão transferida através de interfaces de van der Waals altera o alinhamento de bandas (*type-I/type-II*), a energia de ligação de éxcitons intercamada, e o transporte de carga e calor. Corrugações induzidas por delaminação criam gradientes locais de tensão que modulam a estrutura eletrônica e geram poças de portadores (*carrier puddles*) [2, 60, 64]. O alinhamento de banda efetivo em uma

heteroestrutura sob tensão é modificado segundo

$$\Delta E_{\text{offset}}(\varepsilon) = \Delta E_{\text{offset}}(0) + (\Xi_1 - \Xi_2)\varepsilon, \quad (2.40)$$

onde  $\Xi_1$  e  $\Xi_2$  são os potenciais de deformação das camadas individuais, controlando a transição entre alinhamento tipo I (confinamento de portadores) e tipo II (separação de portadores).

A combinação controlada de torção, desajuste de rede e tensão fornece um espaço multidimensional de engenharia de estrutura de bandas em heteroestruturas de van der Waals, possibilitando a otimização de propriedades de transporte, ópticas e magnéticas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, spintrônicos e de computação quântica [2, 68, 69].

## 2.5 Propriedades de Interface Metal-Semicondutor

Em heteroestruturas de van der Waals compostas por eletrenos (metais bidimensionais) e semicondutores 2D, os portadores devem atravessar uma barreira de potencial interfacial—a barreira Schottky—cuja altura e largura controlam a resistência de contato, a injeção de corrente e a polaridade do dispositivo [4, 70]. Em sistemas 2D, esta barreira é fortemente influenciada pelo *gap* de van der Waals, pelo fraco *screening* dielétrico e, frequentemente, pela pinagem do nível de Fermi (*Fermi level pinning*, PNF) induzida por estados de interface ou estados de *gap* induzidos por metal (*metal-induced gap states*, EGIM) [3, 4, 70].

### 2.5.1 Alinhamento de Níveis de Energia

O alinhamento de níveis de energia em junções metal-semicondutor determina a natureza e magnitude da barreira de potencial experimentada por portadores de carga. Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato elétrico, ocorre redistribuição de carga até que o potencial eletroquímico dos elétrons (nível de Fermi,  $E_F$ ) se iguale em ambos os materiais [3, 4]. A configuração final das bandas na interface depende das propriedades eletrônicas intrínsecas de cada material—função trabalho ( $\Phi$ ), afinidade eletrônica ( $\chi$ ), energia de ionização ( $I$ ) e *gap* de energia ( $E_g$ )—bem como de efeitos de interface que podem desviar o sistema do comportamento ideal.

### 2.5.2 Nível de Fermi ( $E_F$ ) e Potencial Químico

O nível de Fermi  $E_F$  representa o potencial eletroquímico dos elétrons no equilíbrio termodinâmico. Em um metal isolado,  $E_F$  situa-se em bandas parcialmente ocupadas; em um semicondutor extrínseco tipo-n ( $p$ ),  $E_F$  localiza-se próximo à banda de condução (valência). Quando um metal e um semicondutor são postos em contato elétrico, elétrons fluem do

material de maior  $E_F$  para o de menor  $E_F$  até que o equilíbrio eletroquímico seja atingido e  $E_F$  seja uniforme ao longo de toda a junção [3, 4]. A posição final de  $E_F$  dentro do *gap* do semiconductor determina o tipo de barreira predominante: próxima à banda de condução resulta em barreira para elétrons (caráter tipo-n), enquanto próxima à banda de valência resulta em barreira para buracos (caráter tipo-p).

### 2.5.3 Função Trabalho ( $\Phi$ ) e Afinidade Eletrônica ( $\chi$ )

A função trabalho  $\Phi$  é definida como a energia mínima necessária para remover um elétron do nível de Fermi de um material até o nível de vácuo:

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_F. \quad (2.41)$$

No caso do metal,  $\Phi_M$  caracteriza completamente sua estrutura eletrônica relevante para o contato. Para o semiconductor, define-se adicionalmente a afinidade eletrônica  $\chi$  como a energia necessária para remover um elétron do mínimo da banda de condução (MBC) até o vácuo:

$$\chi = E_{\text{vac}} - E_{\text{MBC}}, \quad (2.42)$$

e a energia de ionização  $I$ , correspondente à remoção de um elétron do máximo da banda de valência (MBV):

$$I = E_{\text{vac}} - E_{\text{MBV}}. \quad (2.43)$$

Pela definição do *gap* de energia  $E_g = E_{\text{MBC}} - E_{\text{MBV}}$ , obtém-se a relação [3–5]:

$$I = E_g + \chi. \quad (2.44)$$

Estas três grandezas— $\Phi_M$ ,  $\chi$  e  $I$  (ou equivalentemente  $E_g$ )—constituem os parâmetros de entrada fundamentais para a estimativa ideal das alturas de barreira em junções metal-semiconductor.

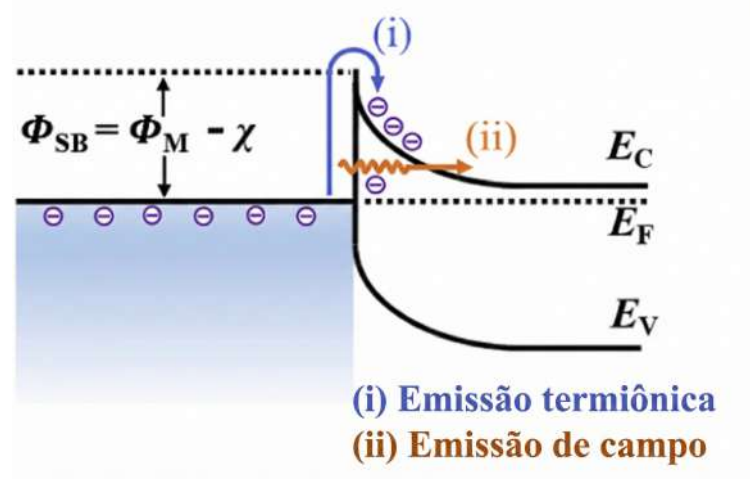
### 2.5.4 O Modelo de Schottky-Mott (Limite de Anderson)

O modelo de Schottky-Mott, também conhecido como limite de Anderson, constitui a descrição ideal do alinhamento de bandas em junções metal-semiconductor [3–5, 70]. Neste modelo, assume-se que:

- O contato é abrupto e ideal, sem reações químicas interfaciais;
- Não existem estados de interface (intrínsecos ou por defeitos) no *gap* do semiconductor;
- O alinhamento de vácuo é preservado (dipolo interfacial desprezível);

- O acoplamento eletrônico interfacial é fraco o suficiente para evitar pinagem significativa de  $E_F$ .

Esse cenário ideal de alinhamento de bandas está representado esquematicamente na Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Diagrama de bandas esquemático de um contato metal-semicondutor ideal. A altura da barreira Schottky ( $\Phi_{SB}$ ) é determinada pela diferença entre a função trabalho do metal ( $\Phi_M$ ) e a afinidade eletrônica do semicondutor ( $\chi$ ). As setas indicam os mecanismos de injeção de portadores: (i) emissão termiônica e (ii) emissão de campo (tunelamento). Adaptado de [5].

Sob estas condições, a altura da barreira Schottky para elétrons (portadores tipo-n) é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor:

$$\phi_{B,n} = \Phi_M - \chi. \quad (2.45)$$

Para portadores tipo-p (buracos), a barreira é determinada por:

$$\phi_{B,p} = I - \Phi_M = E_g - (\Phi_M - \chi) = E_g + \chi - \Phi_M. \quad (2.46)$$

Pela adição das duas expressões, verifica-se a relação de consistência termodinâmica:

$$\phi_{B,n} + \phi_{B,p} = E_g. \quad (2.47)$$

No limite de Schottky-Mott ideal, a altura da barreira varia linearmente com  $\Phi_M$ , com coeficiente angular unitário (ausência de pinagem), permitindo o ajuste racional do tipo de contato mediante seleção apropriada do metal [3–5, 70].

### 2.5.5 Regra de Alinhamento de Vácuo

A regra de alinhamento de vácuo postula que, na formação de um contato ideal metal-semicondutor, o nível de vácuo ( $E_{vac}$ ) permanece contínuo através da interface [3, 5]. Esta

condição implica que a diferença de potencial eletrostático entre o metal e o semiconductor é determinada unicamente pelas funções trabalho intrínsecas dos materiais isolados, sem contribuição de dipolos interfaciais. Matematicamente, o alinhamento de vácuo equivale a impor que a descontinuidade no potencial eletrostático na interface seja nula:

$$\Delta V_{\text{dipolo}} = 0. \quad (2.48)$$

Experimentos e cálculos de primeiros princípios em contatos de van der Waals cuidadosamente preparados—tais como WSe<sub>2</sub>/grafeno ou junções entre dicalcogenetos de metais de transição (DMT) e metais 2D—demonstram comportamento próximo ao limite de Schottky-Mott, com fator de pinagem  $S \approx 1$ , confirmando que este limite pode ser alcançado em sistemas 2D quando o acoplamento interfacial é fraco e a interface está livre de defeitos [3, 7, 11].

### 2.5.6 Cálculo da Altura de Barreira Schottky (ABS)

A altura da barreira Schottky (*Schottky barrier height*, ABS) na junção determina a magnitude da barreira de potencial que os portadores devem superar ou tunelar para atravessar a interface. Para contatos ideais em sistemas 2D, as expressões de  $\phi_{B,n}$  e  $\phi_{B,p}$  dadas pelas Eqs. (2.45) e (2.46) permitem o projeto de contatos Ohmicos tipo-n ou tipo-p mediante escolha de metais com função trabalho apropriadamente baixa ou alta, respectivamente [3, 11, 70]. Em sistemas como Bi<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> e certas interfaces MoS<sub>2</sub>/metal-2D, esta sintonização permite varrer desde contatos Ohmicos tipo-n até tipo-p quando as condições de Schottky-Mott são satisfeitas [3, 11].

Na prática, a ABS é medida diretamente na junção formada. Para elétrons:

$$\phi_{B,e} = E_{C,\text{junction}} - E_F, \quad (2.49)$$

onde  $E_{C,\text{junction}}$  é a energia da banda de condução na região interfacial do semiconductor. Para buracos:

$$\phi_{B,h} = E_F - E_{V,\text{junction}}, \quad (2.50)$$

com  $E_{V,\text{junction}}$  representando a energia da banda de valência na interface [3].

### 2.5.7 Classificação dos Contatos: Contato Ohmico vs. Contato Schottky

A classificação de um contato metal-semiconductor em Ohmico ou Schottky baseia-se na magnitude da barreira de potencial e no comportamento da curva corrente-tensão ( $I$ – $V$ ) [4, 5, 70, 71]:

**Contato Ohmico:** Caracterizado por ABS desprezível ou nula e/ou por uma barreira

suficientemente estreita que permita tunelamento eficiente de portadores. A curva  $I$ – $V$  é aproximadamente linear, e a resistência de contato é baixa, não limitando o desempenho do dispositivo [4, 5, 70, 71].

**Contato Schottky:** Apresenta ABS considerável isto é, maior ou aproximadamente igual a alguns  $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. O transporte de corrente é limitado por emissão termiônica ou emissão termiônica-campo (*thermionic-field emission*), resultando em comportamento fortemente retificador [4, 70, 71].

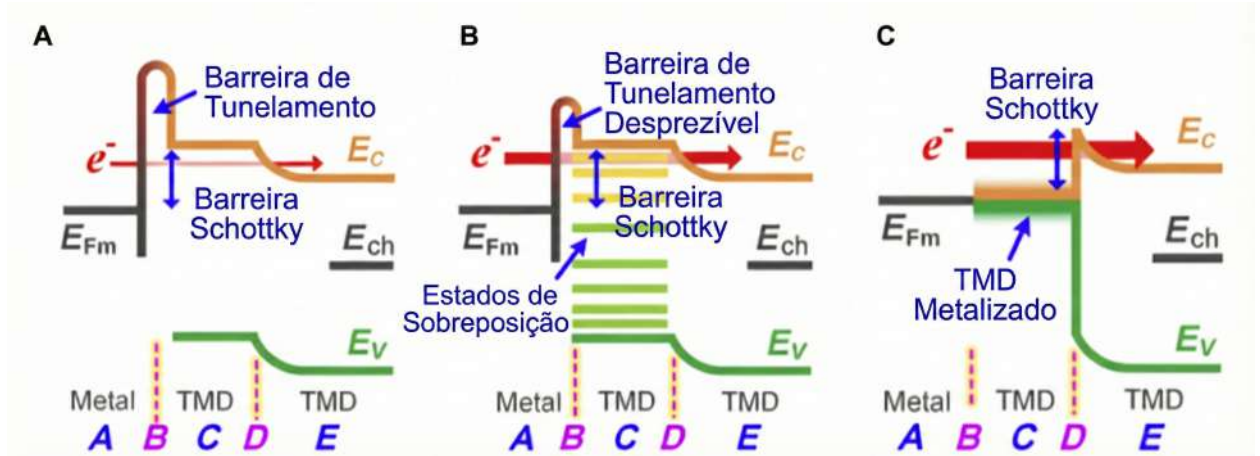
A escolha do metal determina qual tipo de portador experimenta menor barreira. Metais de baixa função trabalho favorecem menores barreiras para elétrons (contatos tipo-n Schottky ou Ohmico), mas impõem grandes barreiras para buracos. Inversamente, metais de alta função trabalho favorecem contatos tipo-p com baixas barreiras para buracos, mas grandes barreiras para elétrons [3, 5, 70, 71].

### 2.5.8 Barreiras para Portadores Tipo-n e Tipo-p

Para um dado par metal/semicondutor 2D, as barreiras para elétrons e buracos obedecem à relação de complementaridade expressa pela Eq. (2.47). No modelo ideal, a variação de  $\Phi_M$  permite ajustar continuamente a polaridade do contato. Contudo, em sistemas reais, DMTs como MoS<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub> frequentemente exibem uma polaridade dominante—tipo-n para MoS<sub>2</sub>, tipo-p para MoTe<sub>2</sub>—quase independentemente de  $\Phi_M$ , revelando desvios pronunciados do comportamento de Schottky-Mott [71–73].

### 2.5.9 Limitações do Modelo Ideal e Efeitos de Interface

Na maioria dos contatos envolvendo metais tridimensionais depositados sobre semicondutores 2D, a regra de Schottky-Mott falha: a ABS varia fracamente com  $\Phi_M$  e frequentemente permanece positiva mesmo quando a previsão ideal é nula ou negativa [3, 4, 70, 71]. As principais não-idealidades incluem, como resumido na Figura 2.9:



**Figura 2.9:** Classificação das interfaces metal/DMT com base na força da interação: (A) interação fraca com *gap* de van der Waals (barreira de tunelamento); (B) sobreposição orbital parcial gerando estados de *gap* induzidos por metal (EGIM) e dipolos; (C) hibridização forte resultando na metalização do semiconductor. Adaptado de [5].

### *Fermi-level pinning* (PNF)

A pinagem do nível de Fermi ocorre quando  $E_F$  na interface é “ancorado” próximo a um nível característico de neutralidade de carga (*charge neutrality level*, NNC) de estados de *gap* ou de interface, tornando  $\phi_B$  praticamente insensível à escolha do metal [3–5, 70]. A influência desse efeito sobre o fator de inclinação  $S$  pode ser visualizada na Figura 2.10.

### Estados de *gap* induzidos por metal (EGIM)

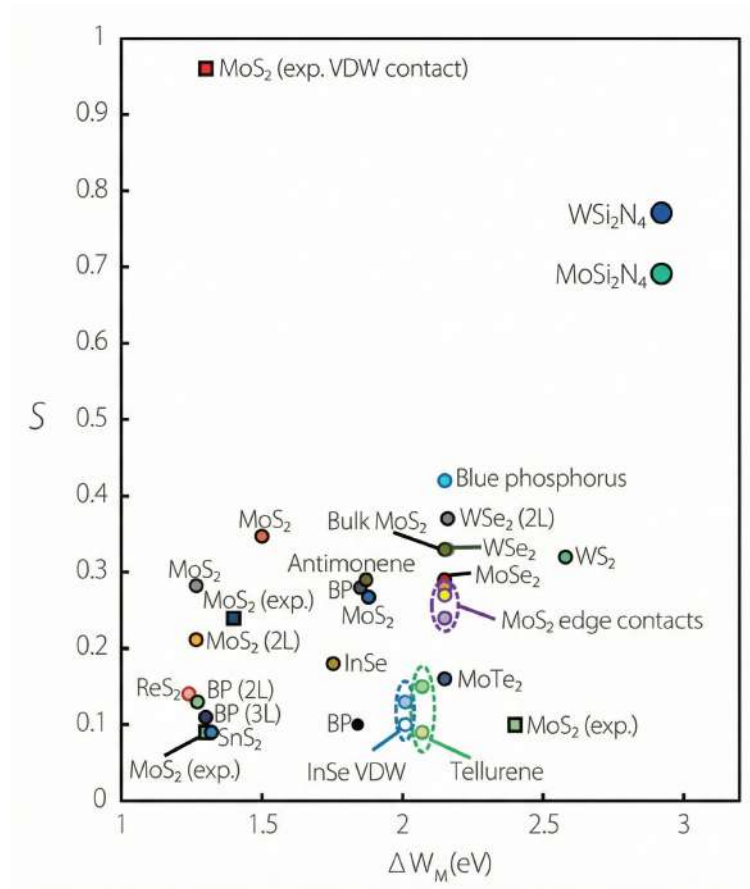
Quando o metal acopla fortemente ao semiconductor, suas funções de onda penetram no *gap*, criando um contínuo de estados de *gap* que fixa  $E_F$  próximo ao NNC e torna a ABS quase independente do metal [3–5, 74].

### Dipolos de interface

Mesmo em junções de van der Waals fracamente ligadas, a redistribuição de carga na interface forma uma camada dipolar que desloca as bandas do semiconductor relativamente ao metal, afastando o sistema do alinhamento de vácuo simples [3, 11, 71, 75].

### Defeitos, reações e hibridização

Deposição de metais 3D com alta energia sobre camadas atômicas finas introduz vacâncias, ligações químicas e compostos interfaciais que geram estados densos no *gap* e forte PNF [4, 72, 73].



**Figura 2.10:** Comparação do fator de inclinação (parâmetro de pinagem  $S$ ) para diversos semicondutores 2D em função da faixa de variação da função trabalho do metal. Valores baixos de  $S$  indicam forte pinagem do nível de Fermi (como observado para MoS<sub>2</sub> experimental), enquanto valores próximos a 1 indicam o limite de Schottky-Mott ideal. Adaptado de [6].

## Screening dielétrico e renormalização do *gap*

Para semicondutores 2D monocamada, dielétricos e substratos circundantes renormalizam o *gap* de energia e deslocam o MBC/MBV. Uma regra de Schottky-Mott estendida, incorporando a dependência dielétrica de  $E_g$ , prediz com sucesso as barreiras de injeção em MoS<sub>2</sub> monocamada sobre diferentes substratos, onde o modelo padrão falha [76].

### 2.5.10 Pinagem do Nível de Fermi (*Fermi Level Pinning*)

O grau de pinagem do nível de Fermi é quantificado pelo fator de pinagem  $S$ , definido como:

$$S = \frac{d\phi_B}{d\Phi_M} \quad (2.51)$$

No limite de Schottky-Mott ( $S = 1$ ), a barreira varia linearmente com  $\Phi_M$  (ausência de pinagem); no limite de pinagem completa ( $S \approx 0$ ), a ABS torna-se independente da função trabalho do metal [3–5, 70].

Valores típicos de  $S$  em sistemas 2D incluem:  $S \approx 0,1$  para junções metal-3D/MoS<sub>2</sub> depositadas por evaporação (PNF muito forte) [3, 4];  $S \approx 0,3$ – $0,4$  em contatos aprimorados ou do tipo van der Waals [11, 70, 71];  $S$  até  $\sim 0,7$  em sistemas como MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>/WSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, onde a camada ativa é internamente blindada [6]; e  $S \approx 1$  em contatos otimizados WSe<sub>2</sub>/grafeno ou metal-2D/Bi<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> [7, 11].

### 2.5.11 Estados de *Gap* Induzidos por Metal (EGIM)

Os estados de *gap* induzidos por metal (EGIM) originam-se da penetração das funções de onda metálicas no *gap* do semicondutor quando o acoplamento interfacial é significativo. Estes estados formam um contínuo que ancora  $E_F$  próximo ao NNC, tornando a ABS essencialmente independente de  $\Phi_M$  [3–5, 74]. Evidências diretas de EGIM foram obtidas por mapeamento STM/STS em interfaces MoS<sub>2</sub>/metal, revelando comprimentos de decaimento nanométricos que controlam a intensidade da PNF [70, 74].

A redução da sobreposição orbital—mediante uso de alumínio, metais 2D, semimetais ou intercamadas de van der Waals como h-BN—enfraquece os EGIM e, conseqüentemente, a PNF [3, 11, 70, 71, 74]. Esta estratégia tem se mostrado eficaz na recuperação de comportamento próximo ao limite de Schottky-Mott.

### 2.5.12 Formação de Dipolos de Interface

A formação de dipolos elétricos na interface resulta da redistribuição de carga mesmo em junções fracamente acopladas de van der Waals. Este dipolo interfacial  $\Delta V_{\text{dipolo}}$  desloca

rigidamente as bandas do semicondutor relativamente ao metal, desviando o sistema da regra de alinhamento de vácuo [3, 11, 71, 75]. Em materiais Janus ou sistemas 2D polares, dipolos intrínsecos às camadas podem somar-se ou opor-se aos dipolos de interface, modulando fortemente a ABS; formulações estendidas do modelo de Schottky-Mott incluem termos dipolares explícitos para tais interfaces polares [75, 77].

A altura da barreira corrigida para a presença de dipolo pode ser expressa como:

$$\phi_{B,n} = \Phi_M - \chi - e\Delta V_{\text{dipolo}}, \quad (2.52)$$

onde  $e$  é a carga elementar e  $\Delta V_{\text{dipolo}}$  é a queda de potencial através da camada dipolar. A magnitude e sinal de  $\Delta V_{\text{dipolo}}$  dependem da natureza química da interface e da estrutura eletrônica dos materiais em contato.

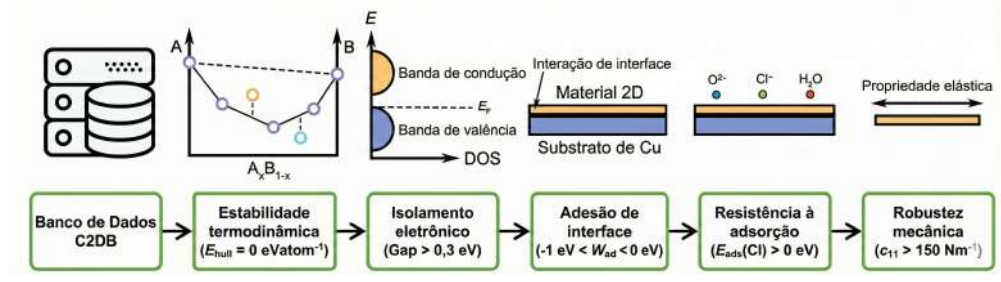
Em sistemas ideais de van der Waals ou com blindagem interna, a ABS aproxima-se das previsões de Schottky-Mott, permitindo seleção racional de metais e obtenção de contatos verdadeiramente Ohmicos [3, 6, 7, 11, 76]. Em contatos reais metal-3D/semicondutor-2D, EGIM, defeitos e dipolos dominam;  $E_F$  fica pinado ( $S$  pequeno), a ABS é fracamente sintonizável e contatos permanecem Schottky mesmo quando a teoria ideal prediz comportamento Ohmico [3, 4, 70, 72]. Estratégias de engenharia—incluindo eletrodos metálicos 2D, metais transferidos, camadas tampão (h-BN), intercamadas de semimetais, engenharia de dipolos em materiais Janus e eliminação de defeitos—visam suprimir EGIM, controlar dipolos de interface, aumentar  $S$  e recuperar a sintonizabilidade tipo Schottky-Mott e contatos Ohmicos de baixa resistência [4, 6, 7, 71, 78, 79].

## 2.6 Triagem de Alto Desempenho (*High-Throughput Screening*)

### 2.6.1 Fluxo conceitual da TAD

A triagem de alto desempenho (TAD) organiza a busca por materiais em etapas sequenciais, combinando bases de dados computacionais e filtros físicos para reduzir o número de candidatos que demandam cálculos de alto custo [15, 16, 80]. Em vez de estudos pontuais, o método estrutura um funil de seleção com complexidade crescente, equilibrando precisão e viabilidade computacional [81, 82].

Nesta dissertação, o funil é aplicado para identificar semicondutores 2D com maior probabilidade de formar contatos eletricamente eficientes com eletrenos. O princípio é simples: usar primeiro critérios físicos de baixo custo (estabilidade e compatibilidade estrutural) e reservar a etapa de DFT explícito para o subconjunto final mais promissor. Esse encadeamento de filtros é resumido no fluxograma da Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Fluxograma esquemático de uma triagem de alto desempenho (TAD) típica para materiais 2D. O processo ilustra a aplicação sequencial de filtros, partindo da base de dados C2DB, passando por critérios de estabilidade termodinâmica, propriedades eletrônicas e mecânicas, até a seleção dos candidatos finais. Adaptado de [82].

## 2.6.2 Critérios físicos essenciais

A C2DB é utilizada como fonte primária por fornecer propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas sob um fluxo metodológico consistente [14, 16]. O mesmo esquema de triagem pode ser transferido para outras bases (por exemplo, Materials Project), desde que os descritores mínimos estejam disponíveis com rastreabilidade.

Para manter interpretabilidade e evitar redundância, a triagem teórica é organizada em descritores essenciais:

- **Estabilidade termodinâmica:** energia de formação e energia acima do casco convexo (*energy above hull*) para excluir fases com alta propensão à decomposição [83, 84].
- **Estabilidade dinâmica:** ausência de modos fonônicos imaginários, quando disponível, para filtrar estruturas estruturalmente instáveis.
- **Compatibilidade estrutural:** simetria e parâmetros de rede para limitar o desajuste geométrico nas heteroestruturas.
- **Descritores eletrônicos:** *band gap*, MBV e MBC para pré-avaliar alinhamento de bandas e natureza provável do contato.

## 2.6.3 Implementação Reprodutível do *Pipeline*

Para permitir reprodução por outros pesquisadores, o *pipeline* deve separar claramente a camada de *aquisição de dados* da camada de *triagem física*. Com essa arquitetura, o núcleo metodológico permanece o mesmo ao migrar entre bases de dados; altera-se apenas o conector de ingestão e o mapeamento de campos.

No caso da C2DB, a ingestão pode ser feita via arquivo *.db* (ASE) e metadados em JSON; para bases como Materials Project, a aquisição ocorre por interface de programa-

ção de aplicações com paginação e seleção explícita de campos. Em ambos os cenários, a implementação reprodutível pode ser estruturada em cinco etapas:

1. **Aquisição:** consulta inicial com filtros de baixo custo (composição, dimensionalidade, estabilidade mínima), paginação e *cache* local.
2. **Normalização:** conversão para um esquema canônico com unidades consistentes (eV, Å, eV/átomo) e convenções únicas de referência energética.
3. **Validação:** remoção de duplicatas, tratamento de ausências e checagens físicas básicas (por exemplo,  $E_g \geq 0$ ), com rastreamento de proveniência por identificador único.
4. **Filtragem hierárquica:** aplicação sequencial de critérios termodinâmicos, dinâmicos, geométricos e eletrônicos, registrando os motivos de descarte em cada etapa.
5. **Auditoria e exportação:** geração de resultados com metadados de execução (parâmetros, versão do código, data/hora e critérios), garantindo reprodutibilidade e comparação entre campanhas.

Esse encadeamento concentra o essencial da implementação: reduzir o espaço de busca de forma fisicamente justificável e transferível para diferentes bases, mantendo transparência metodológica e baixo custo computacional.

### 3.1 Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é implementar uma metodologia de triagem computacional de alto desempenho (*high-throughput screening*) para identificar e caracterizar semicondutores bidimensionais capazes de formar contatos elétricos eficientes (preferencialmente Ohmicos) com uma classe específica de eletrenos 2D:  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Ca}_2\text{N}$ . A investigação visa integrar técnicas de informática de materiais, através da varredura automatizada do banco de dados *Computational 2D Materials Database* (C2DB), com cálculos avançados de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a modelagem explícita das interfaces de van der Waals.

## 3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um algoritmo em linguagem Python para interagir com o banco de dados C2DB, automatizando a busca por materiais semicondutores que satisfaçam os critérios de pré-seleção, incluindo: estabilidade dinâmica (ausência de frequências de fônons imaginárias), estabilidade termodinâmica (energia acima do *convex hull*) e existência de um *band gap* não nulo.
- Aplicar filtros geométricos e eletrônicos para selecionar candidatos compatíveis com os eletrenos  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Ca}_2\text{N}$ , restringindo a busca a materiais com simetrias de rede compatíveis e um desajuste de rede (*lattice mismatch*) inferior a 4%.
- Realizar cálculos de primeiros princípios baseados em DFT para determinar as propriedades eletrônicas das heteroestruturas formadas, analisando a estrutura de bandas projetada.
- Avaliar a natureza do contato elétrico (Ohmico ou Schottky) através do cálculo da altura da barreira de Schottky (ABS) e investigar os mecanismos físicos subjacentes à formação da barreira.

O processo metodológico deste trabalho é dividido em duas etapas fundamentais: o desenvolvimento e aplicação de um *software* interativo para a triagem de dados (*high-throughput screening*) e a subsequente modelagem por cálculos de primeiros princípios (DFT) das heteroestruturas selecionadas.

### 4.1 Base de Dados e Infraestrutura Computacional

O ponto de partida para a triagem é o *Computational 2D Materials Database* (C2DB), um repositório que contém milhares de monocamadas cristalinas caracterizadas uniformemente por cálculos de muitos corpos. Para esta pesquisa, utilizou-se a base de dados bruta (fornecida pelo grupo de desenvolvimento sob pedido prévio) no formato de banco de dados do *Atomic Simulation Environment* (ASE).

Para garantir a reprodutibilidade, interatividade e fácil acesso aos dados de triagem, foi desenvolvido um aplicativo web utilizando a linguagem *Python* (versão 3.13.2). A escolha do ecossistema Python justifica-se pela sua robustez em ciência de dados e engenharia de materiais. Para superar as barreiras de usabilidade típicas de scripts executados em terminal, a interface gráfica foi construída utilizando a biblioteca *Streamlit*, que permite a criação rápida de aplicações de dados voltadas para a web. A manipulação do grande volume de dados do C2DB foi otimizada por meio da biblioteca *Pandas*, garantindo processamento vetorial rápido. A Tabela 4.1 detalha as dependências da aplicação.

Tabela 4.1: Ambiente de programação e bibliotecas principais utilizadas no *software* de triagem.

| Biblioteca | Versão | Descrição                                                        |
|------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| Python     | 3.13.2 | Linguagem base para o desenvolvimento do <i>software</i> .       |
| Streamlit  | 1.x    | Construção da interface gráfica web e interatividade.            |
| ASE        | 3.24.0 | Leitura estrutural do banco de dados C2DB (.db).                 |
| Pandas     | 2.4.1  | Estruturação tabular, filtragem vetorial e cálculos de matrizes. |
| NumPy      | 2.2.0  | Operações matemáticas e manipulação de arrays lógicos.           |
| Matplotlib | 3.10.0 | Geração gráfica da distribuição estatística dos contatos.        |

## 4.2 Desenvolvimento do Analisador de Contatos 2D

Para automatizar a busca por materiais bidimensionais que formem contatos eficientes com os eletrenos estudados, desenvolveu-se o programa *2D Material-Metal Contact Analyzer*. O *software* foi projetado para atuar como um laboratório virtual, onde o usuário insere os parâmetros físicos do metal e obtém uma resposta preditiva baseada no modelo de Schottky-Mott. A lógica de execução do programa segue as etapas descritas a seguir:

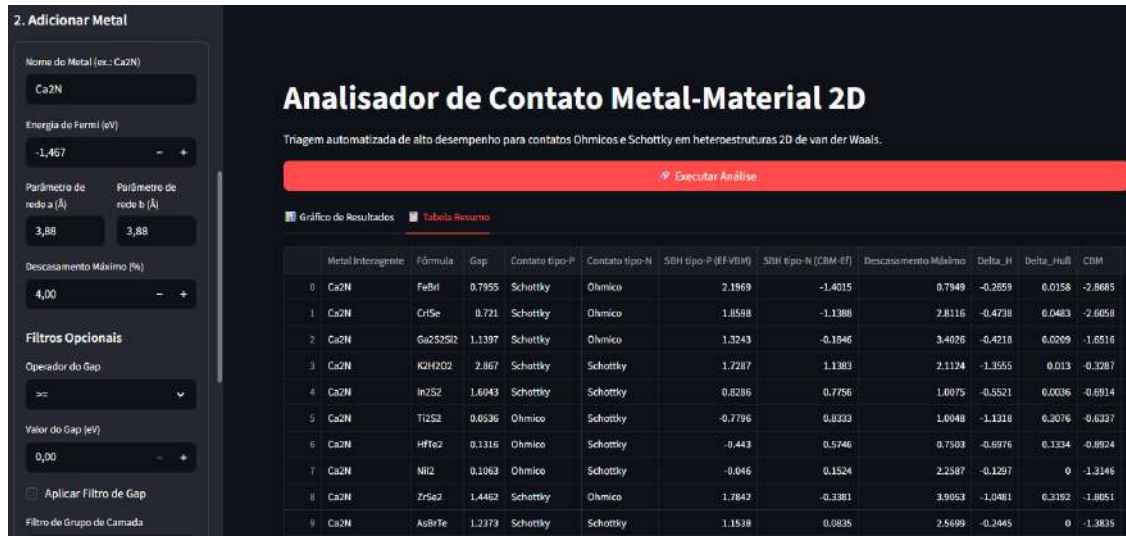


Figura 4.1: Interface do *software 2D Material-Metal Contact Analyzer* utilizada na triagem automatizada de contatos *metal-semiconductor* 2D.

### 4.2.1 Ingestão e Extração de Dados

O programa permite carregar os materiais a partir do arquivo *.db* original do C2DB ou de arquivos *.csv* personalizados. Durante a ingestão do banco de dados (*parsing*), o algoritmo iterativo do ASE identifica estruturas viáveis e extrai parâmetros essenciais armazenados em dicionários aninhados (JSON). São coletados: Mínimo da Banda de Condução (MBC), Máximo da Banda de Valência (MBV), parâmetros de rede da célula unitária (*a* e *b*), grupo espacial e indicadores de estabilidade termodinâmica ( $\Delta H$  e  $E_{hull}$ ).

Crucialmente, o algoritmo avalia a flag *dynamic\_stability\_phonons* em *results-asr.phonons.json*; apenas materiais que não apresentam frequências fonônicas imaginárias (classificados como de estabilidade dinâmica “*high*”) são importados para o *DataFrame* do Pandas, garantindo a viabilidade física dos candidatos pré-selecionados. Para otimização de memória, esta etapa utiliza sistemas de *cache* do Streamlit (@st.cache\_data), evitando reprocessamentos em análises sucessivas.

### 4.2.2 Parâmetros de Interação e Filtros Geométricos

Através da interface, o pesquisador cadastra o eletreto alvo informando seu nome, Energia de Fermi ( $E_F$ ) em relação ao nível de vácuo, e seus parâmetros de rede no plano basal. O programa permite a aplicação paralela de filtros restritivos à simetria (Grupo de Camada e Grupo Espacial) e limites operacionais de *band gap*.

O cálculo de compatibilidade geométrica é processado vetorialmente. O desajuste de rede (*lattice mismatch*,  $\delta$ ) direcional entre o semicondutor (*sc*) e o metal (*met*) é calculado simultaneamente para ambas as dimensões primárias da rede plana:

$$\delta_a = \frac{|a_{sc} - a_{met}|}{a_{sc}} \times 100, \quad \delta_b = \frac{|b_{sc} - b_{met}|}{b_{sc}} \times 100 \quad (4.1)$$

A condição fundamental estabelecida no *software* preserva exclusivamente heteroestruturas que respeitam  $\max(\delta_a, \delta_b) \leq \text{limite\_inserido}$ . Para os eletretos  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Ca}_2\text{N}$ , o teto de tolerância elástica estipulado neste trabalho foi de 4%.

### 4.2.3 Predição de Alinhamento de Banda e Classificação do Contato

A etapa analítica central computa as barreiras de injeção de portadores baseadas no limite de Schottky-Mott ideal. O *software* estabelece as matrizes de Barreira de Schottky (ABS) projetadas para elétrons ( $\Phi_{B,n}$ ) e buracos ( $\Phi_{B,p}$ ) utilizando a relação fundamental de alinhamento com a energia de Fermi do metal:

$$\Phi_{B,n} = E_{\text{MBC}} - E_F, \quad \Phi_{B,p} = E_F - E_{\text{MBV}} \quad (4.2)$$

O algoritmo executa a classificação binária imediata das interfaces: sistemas com barreiras calculadas  $\leq 0$  eV são rotulados como contatos *Ôhmicos* (formação de canal livre de barreira de potencial), enquanto barreiras  $> 0$  eV designam um contato limitante do tipo *Schottky*.

#### 4.2.4 Exportação e Reprodutibilidade

Concluído o processamento, o aplicativo gera estatísticas visuais globais (gráficos de barras plotados com Matplotlib) apresentando a distribuição entre contatos Ôhmicos e Schottky (tipo-n e tipo-p) para os metais em análise. O conjunto de dados final contendo as propriedades estruturais, termodinâmicas e interfaciais filtradas é consolidado em uma tabela de visualização direta e disponibilizado para download em formato *.csv*.

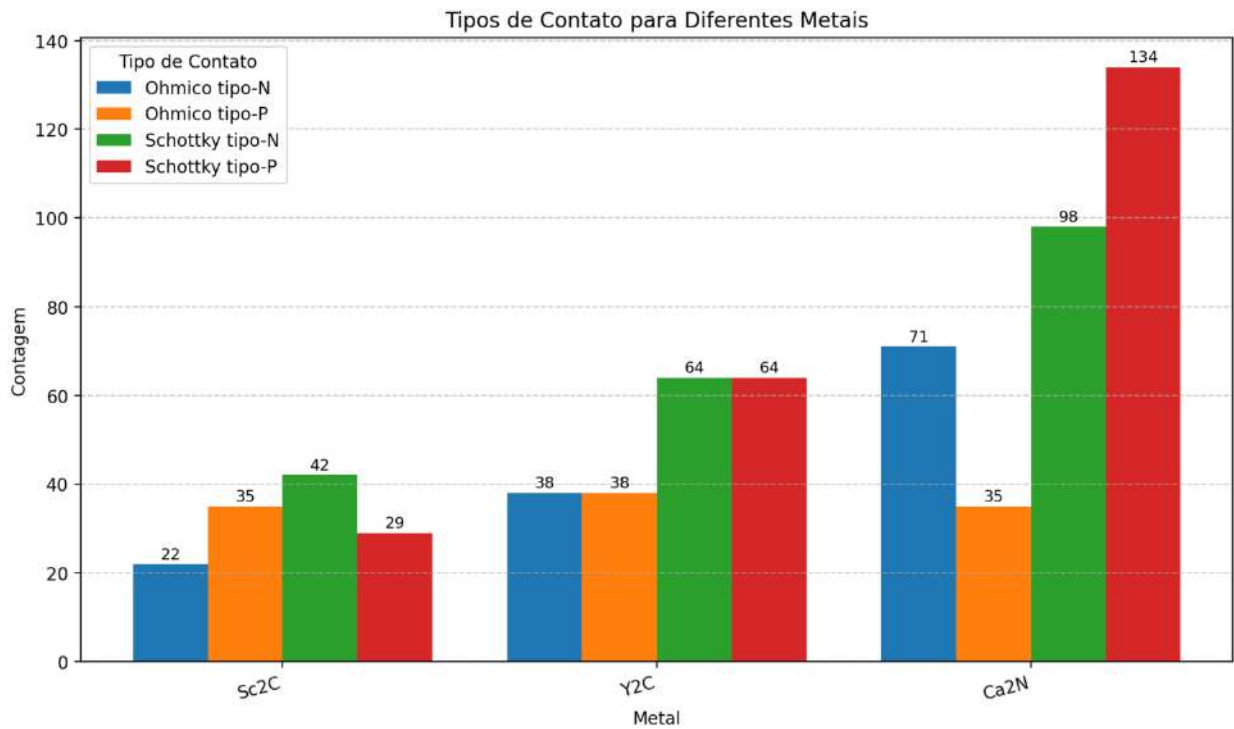
A lista restrita exportada baliza a construção das supercélulas submetidas à fase metodológica subsequente: o processamento intensivo por Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Todo o código-fonte desenvolvido, bem como instruções detalhadas de instalação e execução via navegador web, estão abertos e disponíveis no Apêndice A e no repositório público [https://github.com/DennysSR/2d\\_material\\_contact\\_analyzer](https://github.com/DennysSR/2d_material_contact_analyzer), atestando a total reprodutibilidade do protocolo de triagem adotado.

### 4.3 Simulações DFT

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o método *Projected Augmented Waves* (PAW), conforme implementado no pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [85–88]. A energia de troca e correlação foi descrita dentro da aproximação do gradiente generalizado (AGG), utilizando a parametrização de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [89]. Foram realizadas relaxações estruturais apenas dos átomos, mantendo os parâmetros de rede obtidos no banco de dados C2DB. Os critérios de convergência adotados foram forças residuais inferiores a  $-2 \times 10^{-2}$  eV/Å e variação de energia total menor que  $10^{-8}$  eV no ciclo autoconsistente. A expansão das funções de onda em base de ondas planas (PW) foi realizada com energia de corte de 400 eV. A integração na zona de Brillouin foi efetuada por meio de malhas de pontos  $k$  do tipo Monkhorst–Pack [90], utilizando uma grade  $8 \times 8 \times 1$  para relaxações estruturais e uma grade mais densa  $12 \times 12 \times 1$  para cálculos eletrônicos. Uma região de vácuo de 15 Å foi inserida na direção perpendicular ao plano dos materiais, a fim de evitar interações espúrias entre imagens periódicas. As propriedades vibracionais (fônons) foram obtidas utilizando o pacote PHONOPY [91], com base no método *Finite Displacement Method*, ou teoria de perturbação do funcional da densidade (TPFD), empregando supercélulas de tamanho  $3 \times 3 \times 1$ .

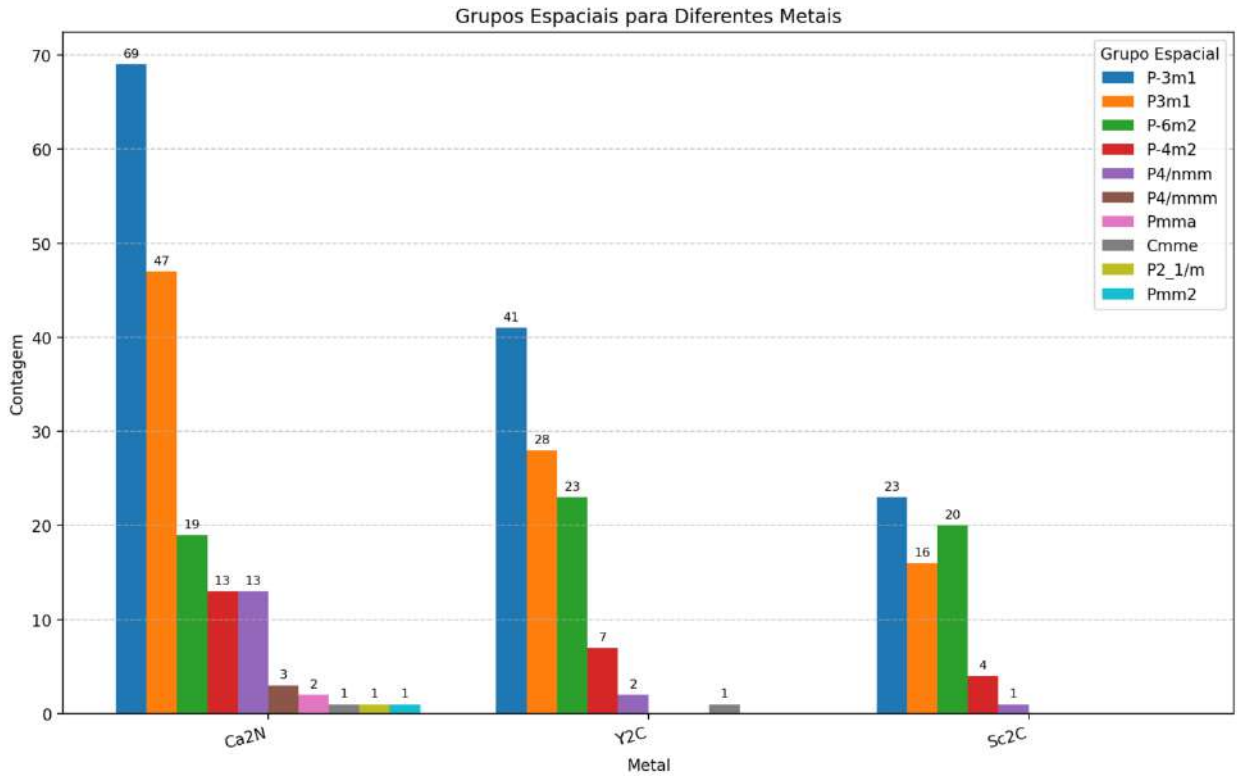
### 5.1 *Dataset*

Esta seção apresenta os resultados obtidos pelo *pipeline* de triagem de alto desempenho descrito na metodologia. Embora o processo de filtragem retorne mais de 5 candidatos por eletreno, para fins de comparação direta foram mantidos nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apenas os 5 materiais com menor desajuste de rede ( $\delta$ ) para cada metal de interesse. Em seguida, um subconjunto desses candidatos foi priorizado para os cálculos de DFT com base em três critérios combinados: baixo  $\delta$ , barreiras de Schottky reduzidas (ou contato ôhmico no canal de interesse) e estabilidade termodinâmica indicada por  $\Delta H$  e  $\Delta_{\text{hull}}$ .



**Figura 5.1:** Contagem de tipos de contato previstos pelo filtro automatizado para cada eletreno avaliado.

A Figura 5.1 sintetiza a classificação eletrônica dos contatos previstos na etapa de triagem para os eletrenos selecionados. Para Sc<sub>2</sub>C, foram identificados 22 contatos *n*-ôhmicos, 35 *p*-ôhmicos, 42 *n*-Schottky e 29 *p*-Schottky. Para Y<sub>2</sub>C, os valores correspondentes são 38, 38, 64 e 64; para Ca<sub>2</sub>N, 71, 35, 98 e 134. Em termos gerais, observa-se predominância de contatos Schottky nos três sistemas, com destaque para Ca<sub>2</sub>N, que apresenta o maior volume de candidatos após a filtragem.



**Figura 5.2:** Distribuição dos grupos espaciais dos semicondutores candidatos obtidos na triagem para cada eletreno ( $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}$  e  $\text{Sc}_2\text{C}$ ).

A Figura 5.2 complementa a análise ao mostrar que o programa também organiza os candidatos por grupo espacial para cada metal de referência. Em todos os casos, P-3m1 e P3m1 são as classes mais frequentes, enquanto o conjunto de candidatos de  $\text{Ca}_2\text{N}$  apresenta a maior diversidade estrutural entre os três eletrenos.

Com base nesse panorama, foram selecionados os 5 melhores candidatos de cada eletreno, priorizando materiais com menor desajuste de rede e alinhamento de bandas mais promissor para o transporte de carga. Além disso, restringimos a seleção aos materiais com a mesma simetria dos eletrenos de referência. Como o processo de triagem abrange diversos grupos espaciais (Figura 5.2), esse critério estrutural foi essencial para tornar as comparações mais consistentes. Essa etapa permite refinar a triagem inicial com descrições atomísticas mais rigorosas da estrutura, da estabilidade dinâmica e das propriedades eletrônicas de interface.

Tabela 5.1: Resultados da triagem para a interface de van der Waals com o eletreno  $\text{Ca}_2\text{N}$ .

| Fórmula | $E_g$ (eV) | $a$ (Å) | $\Delta H$ (eV/at.) | $\Delta_{\text{hull}}$ (eV/at.) | MBC (eV) | MBV (eV) | $E_F$ (eV) | $\Phi_{Bp}$ (eV) | $\Phi_{Bn}$ (eV) | $\delta$ (%) |
|---------|------------|---------|---------------------|---------------------------------|----------|----------|------------|------------------|------------------|--------------|
| BrSSb   | 1,426      | 3,881   | -0,287              | 0,183                           | -1,388   | -2,814   | -1,467     | 1,347            | 0,079            | 0,103        |
| MgBr2   | 4,588      | 3,884   | -1,532              | 0,000                           | 0,210    | -4,378   | -1,467     | 2,911            | 1,677            | 0,353        |
| MnBr2   | 1,477      | 3,890   | -0,783              | 0,000                           | -1,424   | -2,901   | -1,467     | 1,434            | 0,043            | 1,041        |
| AsBrTe  | 1,064      | 3,868   | -0,082              | 0,163                           | -1,027   | -2,092   | -1,467     | 0,625            | 0,440            | 1,224        |
| SnSe2   | 0,762      | 3,865   | -0,347              | 0,000                           | -1,605   | -2,367   | -1,467     | 0,900            | -0,138           | 1,516        |

Tabela 5.2: Resultados da triagem para a interface de van der Waals com o eletreno  $\text{Sc}_2\text{C}$ .

| Fórmula | $E_g$ (eV) | $a$ (Å) | $\Delta H$ (eV/at.) | $\Delta_{\text{hull}}$ (eV/at.) | MBC (eV) | MBV (eV) | $E_F$ (eV) | $\Phi_{Bp}$ (eV) | $\Phi_{Bn}$ (eV) | $\delta$ (%) |
|---------|------------|---------|---------------------|---------------------------------|----------|----------|------------|------------------|------------------|--------------|
| S2Si    | 1,383      | 3,305   | -0,560              | 0,111                           | -1,385   | -2,767   | -1,496     | 1,271            | 0,111            | 0,503        |
| WSe2    | 1,238      | 3,319   | -0,594              | 0,000                           | 1,075    | -0,163   | -1,496     | -1,333           | 2,571            | 0,901        |
| MoSe2   | 1,321      | 3,320   | -0,708              | 0,000                           | 0,673    | -0,649   | -1,496     | -0,847           | 2,169            | 0,975        |
| TiCl2   | 0,903      | 3,279   | -1,537              | 0,001                           | 0,405    | -0,497   | -1,496     | -0,999           | 1,901            | 3,097        |
| SnO     | 1,706      | 3,343   | -0,975              | 0,329                           | -1,617   | -3,323   | -1,496     | 1,827            | -0,121           | 3,262        |

Tabela 5.3: Resultados da triagem para a interface de van der Waals com o eletreno  $\text{Y}_2\text{C}$ .

| Fórmula | $E_g$ (eV) | $a$ (Å) | $\Delta H$ (eV/at.) | $\Delta_{\text{hull}}$ (eV/at.) | MBC (eV) | MBV (eV) | $E_F$ (eV) | $\Phi_{Bp}$ (eV) | $\Phi_{Bn}$ (eV) | $\delta$ (%) |
|---------|------------|---------|---------------------|---------------------------------|----------|----------|------------|------------------|------------------|--------------|
| WTe2    | 0,727      | 3,550   | -0,109              | 0,026                           | 1,142    | 0,414    | -1,383     | -1,797           | 2,525            | 0,008        |
| Zr2F2N2 | 2,342      | 3,550   | -2,566              | -0,014                          | -1,360   | -3,702   | -1,383     | 2,319            | 0,023            | 0,027        |
| MoTe2   | 0,932      | 3,547   | -0,301              | 0,000                           | 0,921    | -0,011   | -1,383     | -1,372           | 2,304            | 0,261        |
| PdS2    | 1,171      | 3,553   | -0,196              | 0,101                           | -1,632   | -2,803   | -1,383     | 1,420            | -0,249           | 0,339        |
| ZrBr2   | 0,828      | 3,562   | -1,339              | 0,000                           | 1,045    | 0,217    | -1,383     | -1,600           | 2,428            | 1,229        |

## 5.2 Simulações DFT

### 5.2.1 Estruturas

Partindo dos cinco candidatos inicialmente identificados para cada eletreno (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3), selecionamos cinco estruturas por grupo para as etapas de cálculos DFT. Essa redução foi necessária para manter o estudo computacionalmente viável, uma vez que os cálculos subsequentes (em especial os cálculos de dispersões de fônons) apresentam custo elevado. A seleção não foi aleatória: priorizamos materiais com baixo desajuste de rede com o eletreno de referência, estabilidade termodinâmica favorável ( $\Delta H$  e  $\Delta_{\text{hull}}$  reduzidos) e diversidade de propriedades eletrônicas (largura de *gap* e posições de MBC/MBV), de modo a cobrir diferentes cenários de formação de contato.

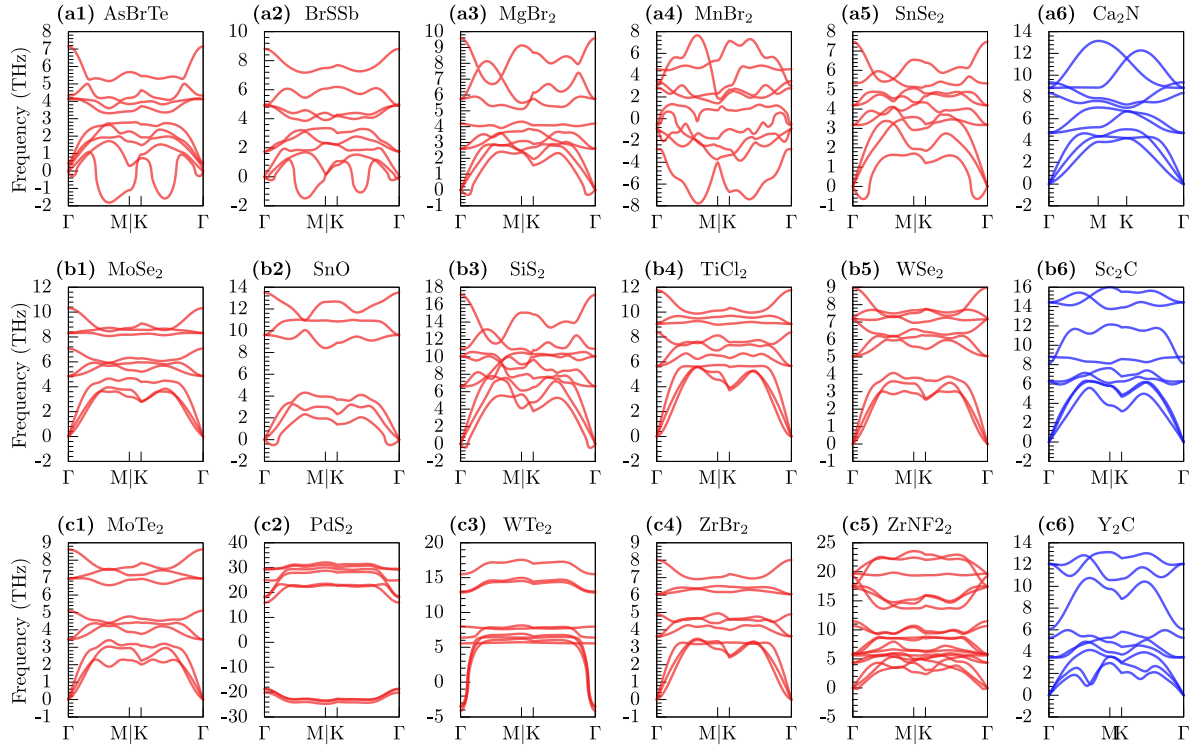
Com esse critério, os sistemas escolhidos foram: para  $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{AsBrTe}$ ,  $\text{BrSSb}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$  e  $\text{SnSe}_2$ ; para  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{TiCl}_2$  e  $\text{WSe}_2$ ; e para  $\text{Y}_2\text{C}$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{ZrBr}_2$  e  $\text{Zr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ . Os parâmetros de rede e as posições atômicas utilizados nas simulações das monocamadas foram obtidos no banco de dados C2DB. Na construção das heteroestruturas, os parâmetros de rede foram fixados de acordo com o semicondutor, enquanto apenas as posições atômicas foram relaxadas. Dessa forma, os estados de condução e valência dos semicondutores (que são sensíveis a variações provocadas por deformações da rede do que os estados metálicos) foram preservados no processo de formação dos contatos.

### 5.2.2 Estabilidade (fônons)

Nesta seção, analisamos a estabilidade dinâmica dos materiais selecionados na triagem por meio do cálculo da dispersão de fônons. Embora o banco de dados C2DB forneça informações de estabilidade, as curvas disponíveis estão restritas aos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin. Essa limitação pode ser insuficiente para comprovar a estabilidade dinâmica, pois a dispersão é contínua no espaço recíproco.

Assim, para cada estrutura selecionada, calculou-se a dispersão de fônons ao longo de um caminho  $\Gamma - M - K - \Gamma$ . O critério adotado para estabilidade foi a ausência de frequências imaginárias relevantes em todo o espectro. Amostras com modos imaginários persistentes (além de pequenas flutuações numéricas próximas de  $\Gamma$ ) foram classificadas como dinamicamente instáveis, indicando que a configuração relaxada não corresponde a um mínimo local de energia e pode evoluir para outro arranjo atômico ou para uma nova fase. Dessa forma, apenas os sistemas dinamicamente estáveis foram mantidos para as etapas seguintes de análise eletrônica e de discussão da formação de contato em heteroestruturas de van der Waals com eletrenos.

A Figura 5.3 apresenta as dispersões de fônons dos materiais selecionados. No grupo  $\text{Ca}_2\text{N}$  [Figura 5.3(a1-a6)], apenas  $\text{MgBr}_2$  [Figura 5.3(a3)] e  $\text{SnSe}_2$  [Figura 5.3(a5)] não exi-



**Figura 5.3:** Dispersões de fônons calculadas via DFT para os três grupos de eletrenos: (a1-a6)  $\text{Ca}_2\text{N}$ , (b1-b6)  $\text{Sc}_2\text{C}$  e (c1-c6)  $\text{Y}_2\text{C}$ . As curvas em azul (vermelho) correspondem aos eletrenos (semicondutores).

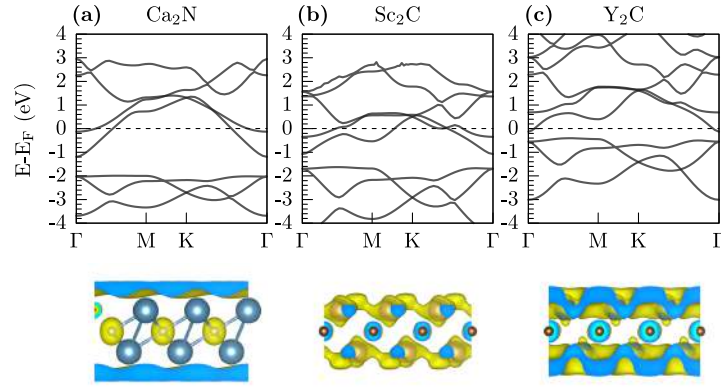
bem frequências negativas relevantes (pequenas oscilações próximas a  $\Gamma$  foram atribuídas a erros numéricos do procedimento de relaxação adotado pelo banco de dados). No grupo  $\text{Sc}_2\text{C}$  [Figura 5.3(b1-b6)], todos os candidatos podem ser considerados dinamicamente estáveis. Já para o grupo  $\text{Y}_2\text{C}$  [Figura 5.3(c1-c6)], observam-se dois sistemas instáveis:  $\text{PdS}_2$  [Figura 5.3(c2)], com modos acústicos imaginários persistentes, e  $\text{WTe}_2$  [Figura 5.3(c3)], com frequências negativas de até aproximadamente  $-5$  THz ao redor de  $\Gamma$ .

### 5.2.3 Propriedades eletrônicas

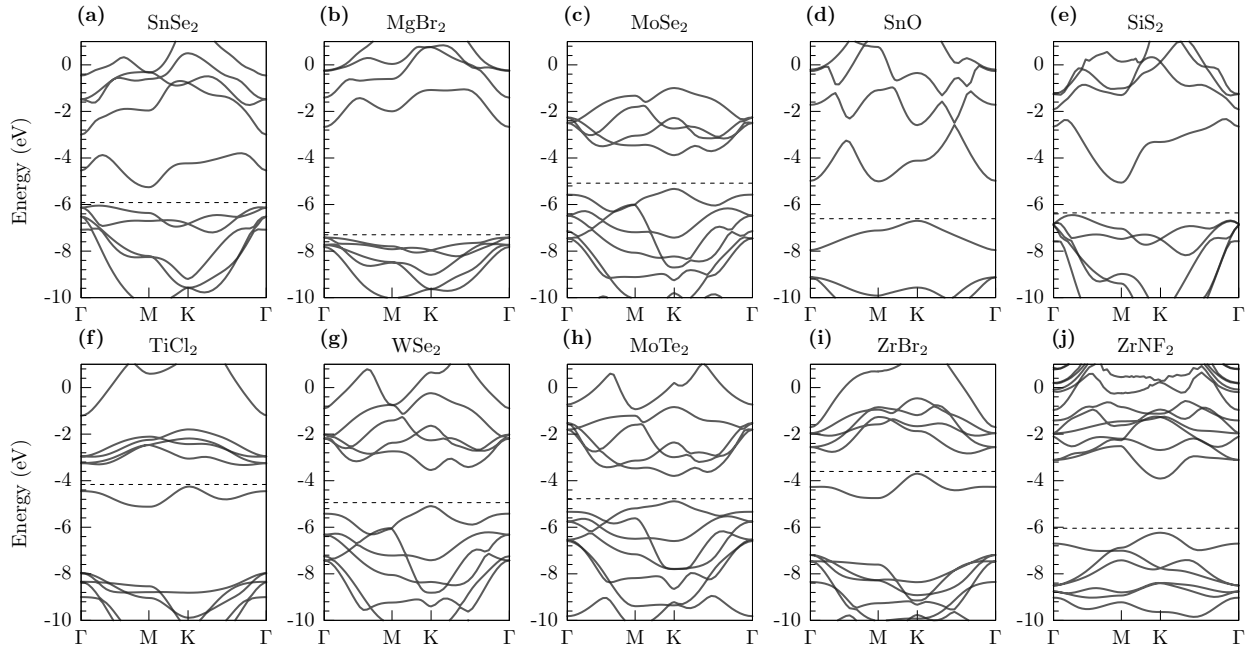
#### Monocamandas

Nesta etapa, analisamos as propriedades eletrônicas dos sistemas selecionados. Os eletrenos apresentam delocalização eletrônica em relação ao arranjo atômico, associada ao acúmulo de carga nos estados próximos ao nível de Fermi. Como mostrado na Figura 5.4, a integração das bandas no intervalo de  $-1$  eV a  $0$  eV (referido a  $E_F$ ) evidencia uma nuvem de elétrons livres na superfície dos materiais, corroborando a natureza desses compostos.

Seguindo o critério de estabilidade dinâmica, os semicondutores remanescentes são apresentados na Figura 5.5. Para o grupo  $\text{Ca}_2\text{N}$ , são mostrados as bandas (a) e (b); para  $\text{Sc}_2\text{C}$ ,



**Figura 5.4:** Estrutura de bandas e densidade de carga parcial dos eletrenos (a)  $\text{Ca}_2\text{N}$ , (b)  $\text{Sc}_2\text{C}$  e (c)  $\text{Y}_2\text{C}$ . O intervalo de energia adotado na representação da densidade de carga foi de  $E_F - 1$  eV até  $E_F$ . Todas as bandas foram alinhadas ao nível de Fermi.



**Figura 5.5:** Estrutura de banda dos semicondutores estáveis. Todas as estruturas foram alinhadas em relação ao nível de vácuo ( $E_{\text{vac}}$ ).

a bandas (c)-(g); e para  $\text{Y}_2\text{C}$ , as bandas (h)-(j). De modo geral, os semicondutores selecionados abrangem diferentes faixas de *gap* de energia, além de contemplarem materiais de *gap* direto e indireto. Observa-se, contudo, a ausência de semicondutores com caráter predominantemente do tipo *p*, indicando um conjunto de candidatos majoritariamente favorável a contatos do tipo *n*.

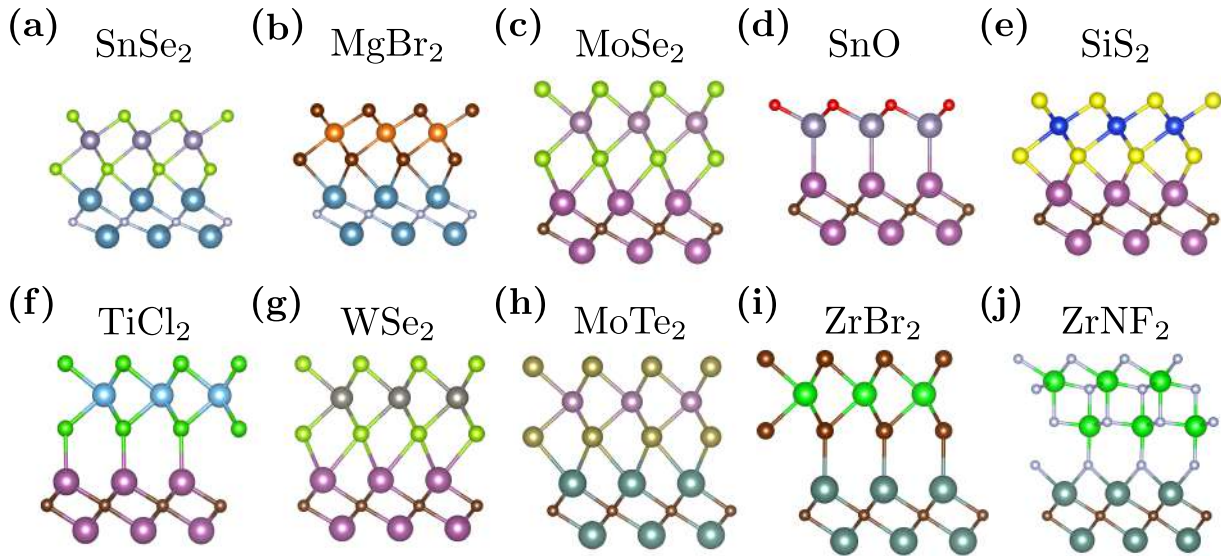
A Tabela 5.4 apresenta, para os semicondutores dinamicamente estáveis de cada grupo de eletreno ( $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}$  e  $\text{Y}_2\text{C}$ ), a comparação entre os valores de *bandgap* obtidos neste trabalho por DFT e aqueles reportados no banco C2DB, evidenciando diferenças sistemáticas entre os dois conjuntos de dados. Apesar da metodologia ser a mesma (ambos são

Tabela 5.4: Comparação entre os valores de *bandgap* calculados por DFT neste trabalho e os reportados no banco C2DB para os semicondutores dinamicamente estáveis selecionados nos grupos  $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}$  e  $\text{Y}_2\text{C}$ . Todos os valores estão em eV.

| Material                | Calculado | Database | Material                | Calculado | Database | Material                | Calculado | Database |
|-------------------------|-----------|----------|-------------------------|-----------|----------|-------------------------|-----------|----------|
| $\text{Ca}_2\text{N}$   |           |          | $\text{Sc}_2\text{C}$   |           |          | $\text{Y}_2\text{C}$    |           |          |
| <b>SnSe<sub>2</sub></b> | 0,7884    | 0,7621   | <b>MoSe<sub>2</sub></b> | 1,4474    | 1,3214   | <b>MoTe<sub>2</sub></b> | 1,0882    | 0,9318   |
| <b>MgBr<sub>2</sub></b> | 4,7511    | 4,5881   | <b>SnO</b>              | 1,6920    | 1,7055   | <b>ZrBr<sub>2</sub></b> | 0,8687    | 0,8282   |
|                         |           |          | <b>SiS<sub>2</sub></b>  | 1,3897    | 1,3827   | <b>ZrNF<sub>2</sub></b> | 2,3268    | 2,3424   |
|                         |           |          | <b>TiCl<sub>2</sub></b> | 0,9234    | 0,9025   |                         |           |          |
|                         |           |          | <b>WSe<sub>2</sub></b>  | 1,5481    | 1,2378   |                         |           |          |

resultados *ab initio* obtidos via DFT), os parâmetros computacionais são distintos, i. e., programas de DFT não devem ser os mesmo, energia de corte, parâmetros de convergência, entre outros. Além disso, observa-se uma ampla variação dos *gaps* calculados, que vão de 0,79 eV (SnSe<sub>2</sub>) a 4,75 eV (MgBr<sub>2</sub>), com faixas intermediárias nos grupos  $\text{Sc}_2\text{C}$  e  $\text{Y}_2\text{C}$ , o que reforça a diversidade eletrônica dos candidatos selecionados e sustenta a análise subsequente de alinhamento de bandas e formação de contato nas heteroestruturas de van der Waals.

## Heteroestruturas



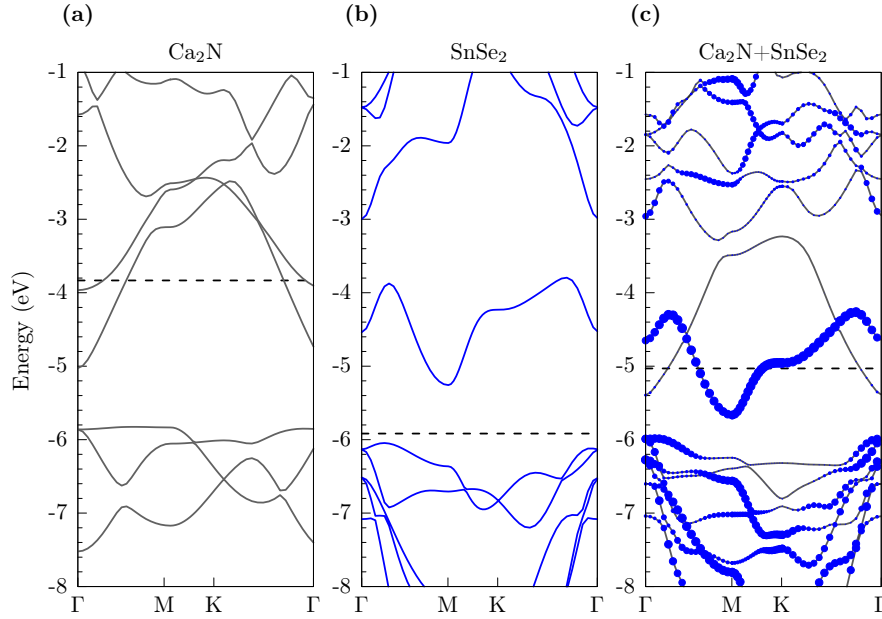
**Figura 5.6:** Heteroestruturas formadas a partir do critério de estabilidade. Os grupos de eletrenos são: (a)-(b)  $\text{Ca}_2\text{N}$ , (c)-(g)  $\text{Sc}_2\text{C}$  e (h)-(j)  $\text{Y}_2\text{C}$ .

As heteroestruturas foram construídas com base nos critérios de estabilidade previamente estabelecidos a partir da análise das bandas de dispersão de fônons. Apenas as configurações estruturalmente estáveis, isto é, aquelas que não apresentam frequências imaginárias ao longo de toda a zona de Brillouin, foram consideradas para a formação das interfaces.

As geometrias resultantes podem ser observadas na Figura 5.6, onde são apresentadas

as configurações relaxadas das heteroestruturas investigadas. De maneira geral, a formação dessas estruturas ocorre via interações do tipo van der Waals (vdW), preservando, em grande medida, as características estruturais individuais dos materiais constituintes. Entretanto, foi verificada em alguns sistemas a formação de ligações químicas entre as camadas, o que será abordado mais à frente. Como critério adicional, adotou-se o parâmetro de rede do semicondutor como referência, permitindo apenas a relaxação das posições atômicas. Essa escolha se justifica pela maior sensibilidade dos estados de valência e condução do semicondutor a variações na rede cristalina, como aquelas induzidas por deformações (*strain*).

Além disso, observa-se que o processo de empilhamento leva a pequenas variações nos parâmetros estruturais, como alterações nas distâncias interplanares e possíveis reorganizações locais na interface. Essas modificações, embora sutis, desempenham um papel importante nas propriedades eletrônicas e na redistribuição de carga entre as camadas, como será discutido nas seções seguintes.



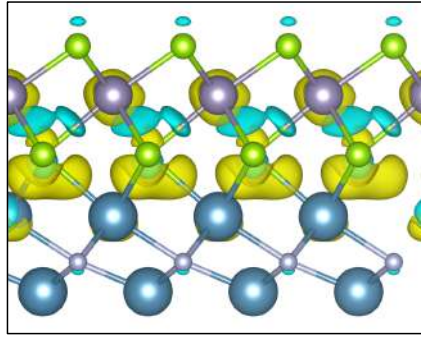
**Figura 5.7:** Estrutura de banda das monocamadas de  $\text{Ca}_2\text{N}$  (a) e  $\text{SnSe}_2$  (b); estrutura de banda da heteroestrutura  $\text{Ca}_2\text{N}/\text{SnSe}_2$ . Todas as bandas foram alinhadas em relação à energia de vácuo. A linha horizontal representa o nível de Fermi.

Partindo para a formação de heteroestruturas de van der Waals (vdW) entre eletrenos e semicondutores, iniciamos com dois exemplos do grupo  $\text{Ca}_2\text{N}$ . No caso  $\text{Ca}_2\text{N}/\text{SnSe}_2$  (Figura 5.7), a banda de condução do  $\text{SnSe}_2$ , projetada em azul, aparece parcialmente preenchida por elétrons delocalizados do eletreno, indicando transferência de carga entre as camadas e a formação de um contato do tipo ôhmico-*n*. A comparação com a monocamada isolada de  $\text{SnSe}_2$  [Figura 5.7-(b)] mostra a preservação dos estados de MBV e MBC, em acordo com a estratégia de fixação dos parâmetros de rede durante a construção da heteroestrutura. Por outro lado, o deslocamento acentuado do nível de Fermi do eletreno [Figura 5.7-(a)] indica

interação interfacial mais forte do que a esperada para um acoplamento puramente vdW. Nesse caso, o deslocamento do nível de Fermi do metal pode ser explicado por transferência de carga significativa, com o eletreno atuando como reservatório de elétrons. Essa interpretação é corroborada pela proximidade entre camadas ( $\sim 1,97$  Å entre os planos e  $2,98$  Å para as ligações Ca–Se) e pela diferença de carga da heteroestrutura (Figura 5.8), que revela transferência quase completa da carga superficial do eletreno para o semiconductor. Por fim, a energia de ligação, calculada por

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{heteroestrutura}} - (E_{\text{eletreno}} + E_{\text{semicondutor}}) \quad (5.1)$$

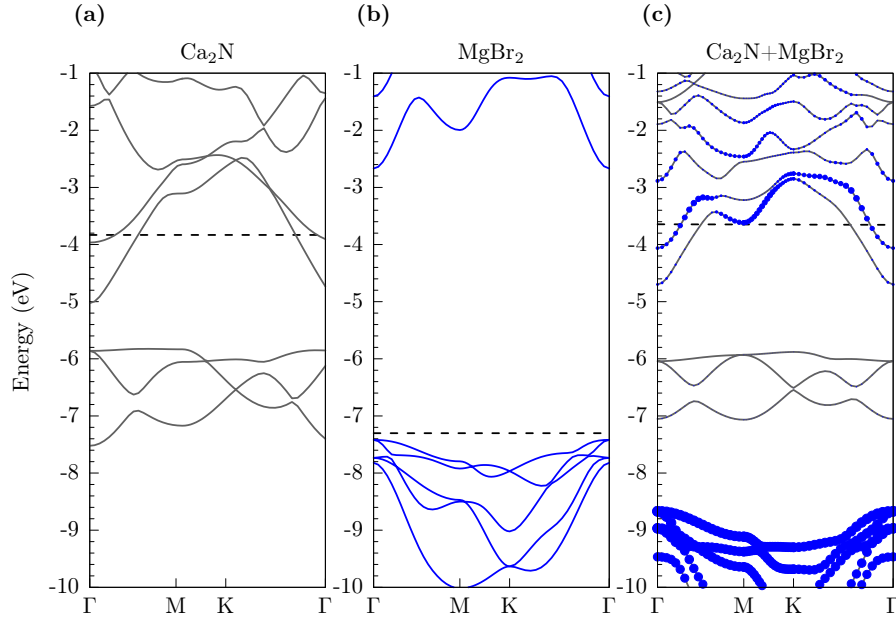
foi da ordem de  $-140,6$  meV/Å<sup>2</sup>, valor muito superior ao encontrado para o sistema MgBr<sub>2</sub>/Ca<sub>2</sub>N (aproximadamente  $-7,95$  meV/Å<sup>2</sup>) e ao tipicamente observado em materiais puramente vdW (de acordo com a literatura, a energia de ligação para estruturas vdW é da ordem de  $20$  meV/Å<sup>2</sup> [92]), o que sugere caráter parcialmente químico na ligação entre as camadas.



**Figura 5.8:** Diferença de carga entre as camadas da heteroestrutura de SnSe<sub>2</sub>/Ca<sub>2</sub>N.

Na heteroestrutura MgBr<sub>2</sub>/Ca<sub>2</sub>N (Figura 5.9), observa-se a formação de uma interface do tipo van der Waals (vdW). Esse caráter é evidenciado pela maior separação entre as camadas ( $\sim 2,44$  Å entre os planos e  $\sim 3,32$  Å para a distância Ca–Br), indicando a ausência de ligações covalentes fortes entre os constituintes, além de uma  $E_{\text{bind}}$  pequena ( $\approx -7,95$  meV/Å<sup>2</sup>), como dito anteriormente. A estrutura de bandas apresentada na Figura 5.9-(c) revela uma leve hibridização dos estados de valência do semiconductor com os estados metálicos do eletreno, além de um forte deslocamento das bandas de valência e condução do semiconductor. No entanto, os contornos da banda do eletreno apresentam pouca ou quase nenhuma modificação em relação à banda da monocamada, especialmente no nível de Fermi, indício de uma interação do tipo vdW [93]. No caso do sistema MgBr<sub>2</sub>/Ca<sub>2</sub>N, o nível de Fermi está localizado logo abaixo da banda de condução do semiconductor, indicando a formação de um contato Schottky tipo *n*.

Com base na Tabela 5.5, observa-se que as heteroestruturas do grupo Sc<sub>2</sub>C exibem a maior dispersão de energias de ligação, com valores entre  $-217,74$  meV/Å<sup>2</sup> e  $-14,88$  meV/Å<sup>2</sup>. Esse intervalo amplo indica a coexistência de interfaces com acoplamento forte (por exemplo,



**Figura 5.9:** Estrutura de banda das monocamadas de  $\text{Ca}_2\text{N}$  (a) e  $\text{MgBr}_2$  (b); estrutura de banda da heteroestrutura  $\text{Ca}_2\text{N}/\text{MgBr}_2$ . Todas as bandas foram alinhadas em relação à energia de vácuo. A linha horizontal representa o nível de Fermi.

Tabela 5.5: Energia de ligação (*binding energy*,  $E_b$ ) calculada para as heteroestruturas formadas com os grupos de eletrenos  $\text{Ca}_2\text{N}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}$  e  $\text{Y}_2\text{C}$ .

| Sistema               | $E_b$ (meV/Å <sup>2</sup> ) | Sistema               | $E_b$ (meV/Å <sup>2</sup> ) | Sistema              | $E_b$ (meV/Å <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| $\text{Ca}_2\text{N}$ |                             | $\text{Sc}_2\text{C}$ |                             | $\text{Y}_2\text{C}$ |                             |
| $\text{SnSe}_2$       | -140,58                     | $\text{MoSe}_2$       | -217,74                     | $\text{MoTe}_2$      | -71,54                      |
| $\text{MgBr}_2$       | -7,95                       | $\text{SnO}$          | -53,69                      | $\text{ZrBr}_2$      | -7,09                       |
|                       |                             | $\text{SiS}_2$        | -129,08                     | $\text{ZrNF}_2$      | -59,51                      |
|                       |                             | $\text{WSe}_2$        | -39,94                      |                      |                             |
|                       |                             | $\text{TiCl}_2$       | -14,88                      |                      |                             |

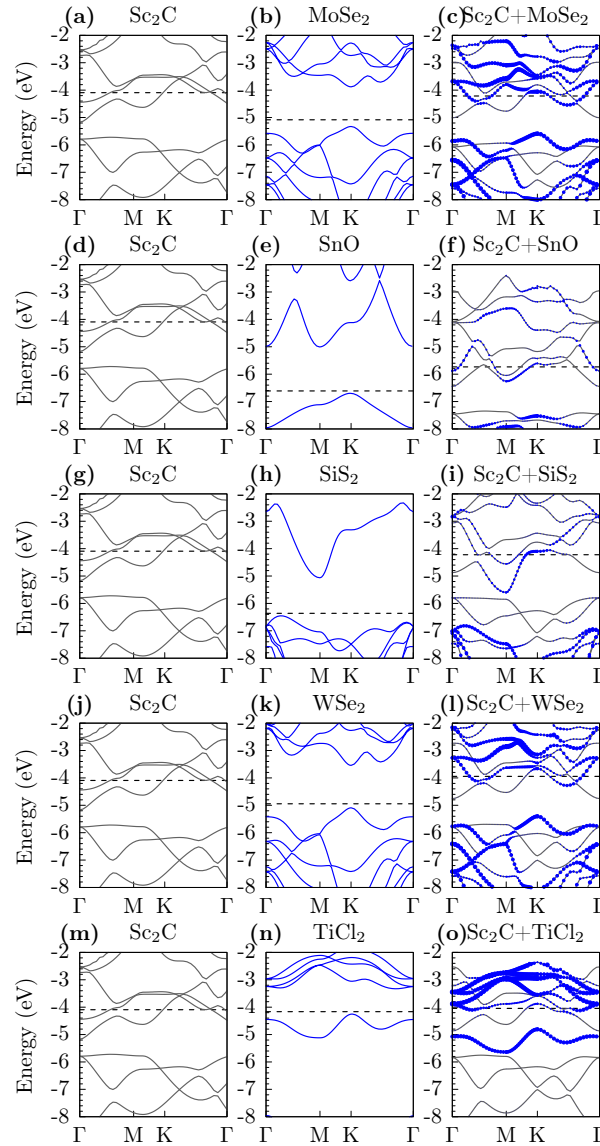
$\text{Sc}_2\text{C}/\text{MoSe}_2$ ) e junções predominantemente vdW (como  $\text{Sc}_2\text{C}/\text{TiCl}_2$ ), refletindo a versatilidade química desse eletreno para formar contatos mais reativos e, ao mesmo tempo, interfaces eletronicamente mais desacopladas.

Em relação ao tipo de contato metal/semicondutor, a Figura 5.10 mostra predominância de contatos do tipo Schottky. Para o eletreno  $\text{Sc}_2\text{C}$ , foram identificados contatos Schottky-*n* para os sistemas com  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{SnO}$  e  $\text{WSe}_2$ ; Schottky-*p* para  $\text{TiCl}_2$ ; e contato ôhmico-*n* para  $\text{SiS}_2$ . Outro ponto relevante é que os sistemas  $\text{Sc}_2\text{C}/\text{MoSe}_2$  e  $\text{Sc}_2\text{C}/\text{SiS}_2$  apresentam os maiores módulos de  $E_b$ , sugerindo maior transferência de carga entre eletreno e semicondutor. Esse comportamento se reflete em maior hibridização na estrutura de bandas. Em contraste, no sistema  $\text{Sc}_2\text{C}/\text{TiCl}_2$ , as bandas do semicondutor permanecem quase inalteradas na heteroestrutura, indicando interação vdW mais fraca.

Para o grupo  $\text{Y}_2\text{C}$ , os valores de energia de ligação concentram-se em um intervalo mais

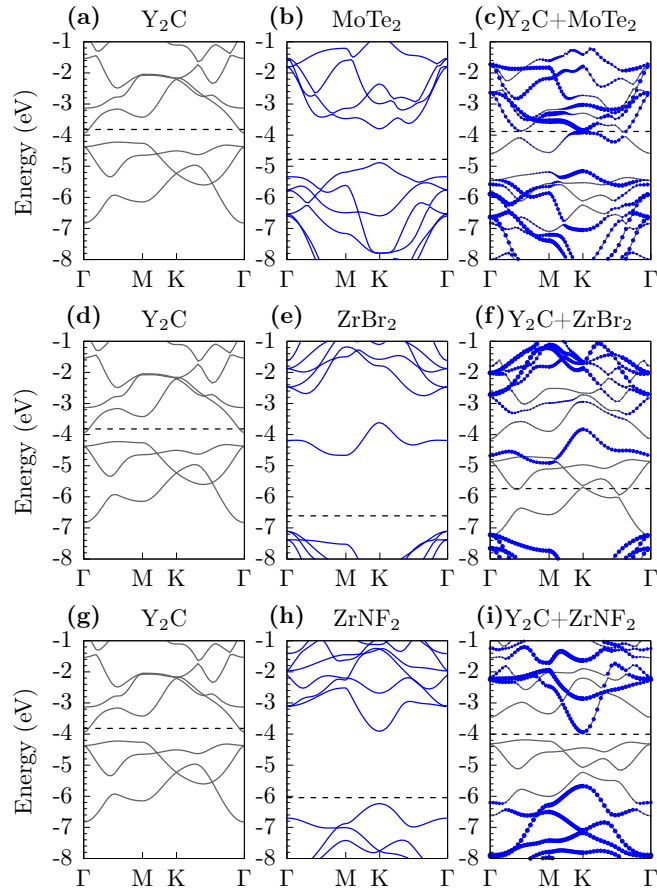
estreito, de  $-71,54$  a  $-7,09$  meV/Å<sup>2</sup>, o que pode ser explicado pelo número mais reduzido de estruturas estáveis nesta etapa. Entre os sistemas avaliados, Y<sub>2</sub>C/MoTe<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>C/ZrNF<sub>2</sub> apresentam maior estabilização interfacial, enquanto Y<sub>2</sub>C/ZrBr<sub>2</sub> representa o limite de interação mais fraca, com caráter tipicamente vdW. Os contatos metal/semicondutor obtidos para esse grupo são todos do tipo Schottky-*n*; ainda assim, esse resultado deve ser interpretado com cautela devido ao tamanho da amostra.

De modo geral, a comparação direta entre os três grupos revela um comportamento complementar, tanto no nível de ligação entre camadas quanto no tipo de contato. Ainda assim, destaca-se a frequência significativa de contatos Schottky-*n*, em acordo com a tendência observada durante a construção do *database*, especialmente para o eletreto Sc<sub>2</sub>C.



**Figura 5.10:** Estruturas de banda das heteroestruturas baseadas em Sc<sub>2</sub>C (na ordem de E<sub>b</sub>: MoSe<sub>2</sub>, SiS<sub>2</sub>, SnO, WSe<sub>2</sub> e TiCl<sub>2</sub>). Todas as bandas foram alinhadas em relação à energia de vácuo. A linha horizontal representa o nível de Fermi.

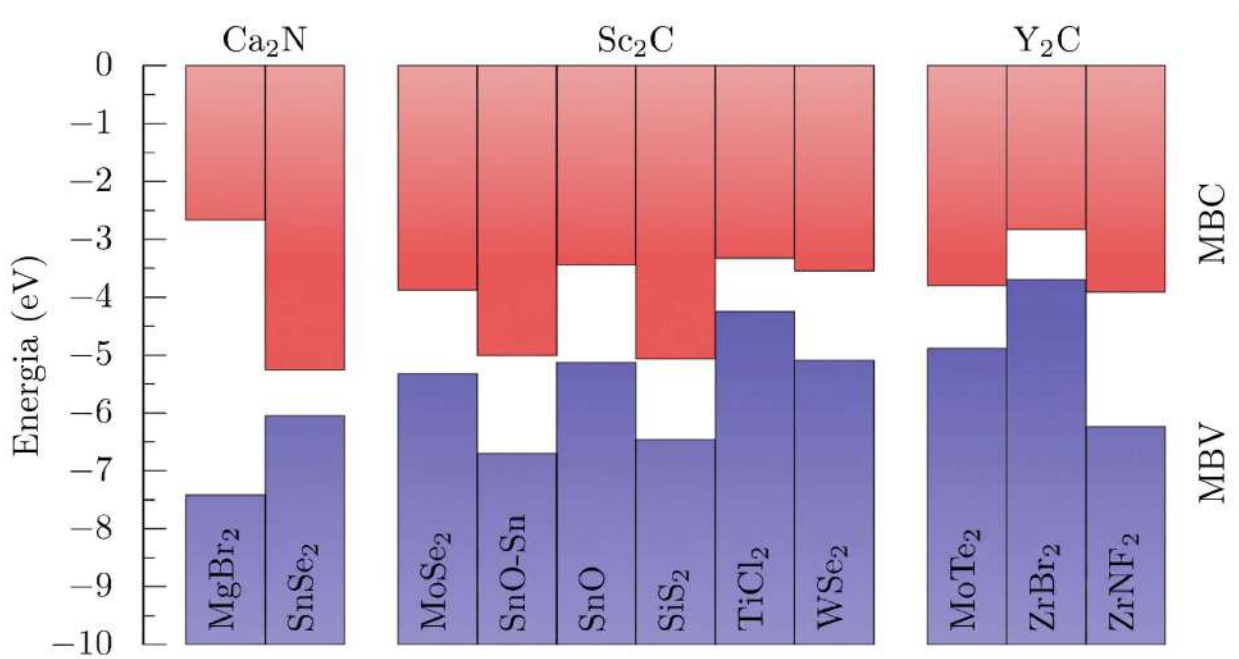
Em comparação com a classificação preliminar obtida no *dataset*, os cálculos explícitos das heteroestruturas confirmam a tendência geral de tipo de contato para a maior parte dos sis-



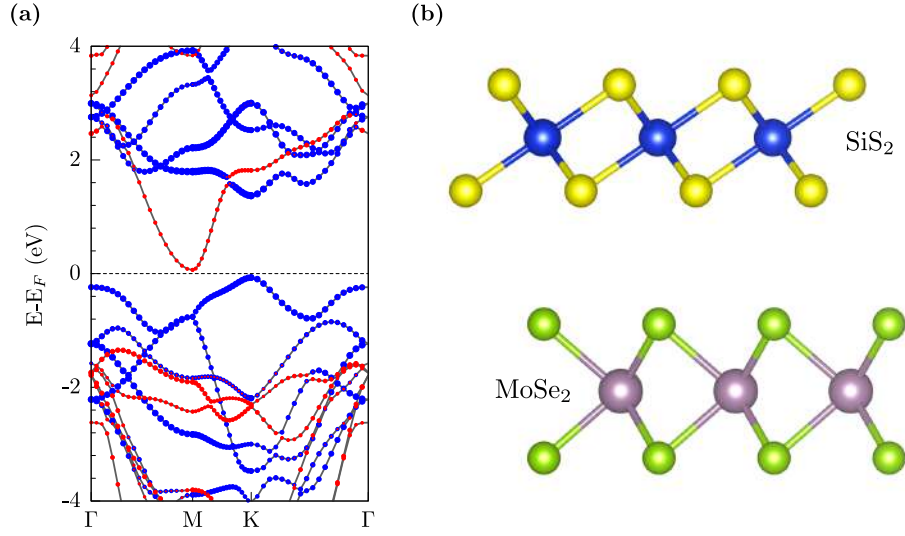
**Figura 5.11:** Estruturas de banda das heteroestruturas baseadas em  $\text{Y}_2\text{C}$  (na ordem de  $E_b$ :  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{ZrNF}_2$  e  $\text{ZrBr}_2$ ). Todas as bandas foram alinhadas em relação à energia de vácuo. A linha horizontal representa o nível de Fermi.

temas, mas também evidenciam desvios quantitativos relevantes nas posições de MBV/MBC e no alinhamento do nível de Fermi após relaxação estrutural e redistribuição de carga. Esses desvios reforçam a necessidade da etapa *post-screening* via DFT para validação final do tipo de contato (ôhmico ou Schottky) e da natureza da interface (vdW ou parcialmente química).

Além da formação de contatos eletreno/semicondutor, a diversidade dos alinhamentos eletrônicos observados indica um amplo conjunto de possibilidades para a construção de heteroestruturas de van der Waals entre semicondutores. A Figura 5.12 resume essas combinações potenciais e mostra que, a depender da posição relativa de mínimo de banda de valência (MBV) e máximo de banda de condução (MBC), podem ser obtidas heterojunções dos tipos I, II e III. Essas configurações diferem pelo desalinhamento das bandas: o tipo I favorece o confinamento de portadores; o tipo II permite a separação espacial de elétrons e buracos; e o tipo III possibilita o tunelamento intercamadas. Embora o foco deste trabalho seja a injeção eficiente de carga via contatos Ôhmicos, mapear tais alinhamentos expande as possibilidades de aplicação dos materiais triados. Como exemplo do conjunto analisado, os pares  $\text{MoSe}_2/\text{SnO-Sn}$  (grupo  $\text{Sc}_2\text{C}$ ) exibem alinhamento do tipo II. Outro exemplo seria o contato  $\text{ZrBr}_2/\text{ZrNF}_2$ , em que o topo da banda de valência do primeiro ( $\text{ZrBr}_2$ ) cruza a banda de condução do segundo ( $\text{ZrNF}_2$ ), formando um contato com alinhamento tipo III.



**Figura 5.12:** Alinhamento de banda dos semicondutores estáveis de cada grupo de eletreno. O fundo da banda de condução (MBC) e o topo da banda de valência (MBV) estão representados nas cores azul e vermelho, respectivamente.



**Figura 5.13:** (a) estrutura de banda para o contato  $\text{MoSe}_2/\text{SnO}$ ; (b) vista lateral da heteroestrutura vdW formada pelos semicondutores  $\text{MoSe}_2$  e  $\text{SiS}_2$ .

Estes resultados foram verificados usando como exemplo o primeiro caso citado. Como podemos observar na estrutura de banda calculada para a heteroestrutura  $\text{MoSe}_2/\text{SnO-Sn}$  (Figura 5.13), o topo da banda de valência (projetada em azul) e o fundo da banda de condução (projetada em vermelho) são de camadas distintas ( $\text{MoSe}_2$  e  $\text{SnO}$ , respectivamente), indicando a formação de um contato tipo II.

---

Considerações Finais

---

Este estudo implementou uma metodologia de triagem de alto desempenho (TAD) para identificar semicondutores bidimensionais capazes de formar contatos eficientes com os eletrenos  $Sc_2C$ ,  $Y_2C$  e  $Ca_2N$ . O trabalho abordou a alta resistência interfacial e as barreiras de Schottky, gargalos críticos que limitam o desempenho de dispositivos baseados em materiais 2D. A estratégia integrou o banco de dados computacional C2DB com simulações de primeiros princípios via DFT para explorar sistematicamente o vasto espaço combinatório de heteroestruturas de van der Waals (vdW).

A triagem automatizada identificou centenas de materiais, indicando predominância de contatos tipo Schottky e viabilidade para injeção de portadores tipo-n nos três eletrenos. Cálculos de DFT validaram a estabilidade dinâmica das interfaces e revelaram regimes de acoplamento distintos: desde interações puramente de van der Waals ( $MgBr_2/Ca_2N$ ) até interfaces com intensa transferência de carga e caráter químico parcial ( $SnSe_2/Ca_2N$ ). O trabalho fornece uma rota de seleção escalável e orientada a dados, essencial para fundamentar o *design* racional de eletrodos bidimensionais otimizados.

Embora eficaz, o fluxo de automação é limitado pelas idealizações do modelo de Schottky-Mott e pelo custo computacional, que restringiu a amostragem para análises fonônicas e eletrônicas avançadas. Perspectivas futuras incluem a integração de modelos de pinagem do nível de Fermi (PNF) diretamente no algoritmo de triagem e a investigação do transporte eletrônico em heterojunções de tipo II e III mapeadas nesta pesquisa. Tais avanços permitirão refinar a predição de propriedades interfaciais em dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos de próxima geração.

## Código-fonte completo do programa de triagem

O código completo do *2D Material-Metal Contact Analyzer*, empregado na etapa de triagem de alto desempenho, é apresentado a seguir. A versão pública também está disponível em [https://github.com/DennysSR/2d\\_material\\_contact\\_analyzer](https://github.com/DennysSR/2d_material_contact_analyzer).

Listing A.1: Código-fonte completo do programa de triagem em Python.

```

1 import streamlit as st
2 import pandas as pd
3 import numpy as np
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 import os
6 from ase.db import connect
7
8 # --- Configuração Inicial da Página ---
9 st.set_page_config(page_title="Analisador de Contato para Materiais 2D",
10                    layout="wide")
11
12 # --- Funes Auxiliares e Extração de Dados ---
13 def extract_dynamic_stability_phonons(json_data):
14     if 'kwargs' in json_data and 'data' in json_data['kwargs']:
15         stability = json_data['kwargs']['data'].get('dynamic_stability_phonons', None)
16         return stability == 'high'
17     return False
18
19 @st.cache_data(show_spinner="Extraindo dados do banco... Isso pode levar um tempo.")
20 def fetch_data_from_db(db_path):

```

```

20 db = connect(db_path)
21 rows = db.select('gap')
22 dados = []
23
24 for row in rows:
25     formula = row.formula
26     gap = row.gap
27     delta_H_hull = row.ehull
28     delta_H = row.hform
29     labels = row.layergroup
30     parametro_a, parametro_b, spacegroup_symbol = None, None, None
31
32     try:
33         atoms = row.toatoms()
34         cell_parameters = atoms.cell.cellpar()
35         if cell_parameters is not None and len(cell_parameters) > 1:
36             parametro_a = cell_parameters[0]
37             parametro_b = cell_parameters[1]
38     except Exception:
39         pass
40
41     if hasattr(row, 'key_value_pairs'):
42         spacegroup_symbol = row.key_value_pairs.get('spacegroup', None)
43
44     if 'results-asr.gs.json' in row.data:
45         json_data_gs = row.data['results-asr.gs.json']
46         cbm = json_data_gs['kwargs']['data'].get('cbm', None)
47         vbm = json_data_gs['kwargs']['data'].get('vbm', None)
48
49         if cbm is not None and vbm is not None:
50             dynamic_stability_phonons = False
51             if 'results-asr.phonons.json' in row.data:
52                 dynamic_stability_phonons =
extract_dynamic_stability_phonons(row.data['results-asr.phonons.json'])
53
54             if dynamic_stability_phonons:
55                 dados.append({
56                     'Formula': formula, 'Gap': gap, 'Delta_H': delta_H, '
Delta_Hull': delta_H_hull,
57                     'CBM': cbm, 'VBM': vbm, 'Label': labels, '
LatticeParam_a': parametro_a,
58                     'LatticeParam_b': parametro_b, 'Spacegroup_Symbol':
spacegroup_symbol
59                     })
60
61     return pd.DataFrame(dados)

```

```

62
63 @st.cache_data
64 def load_csv_data(file_bytes):
65     return pd.read_csv(file_bytes)
66
67 def pick_local_file_via_dialog(filetypes):
68     try:
69         import tkinter as tk
70         from tkinter import filedialog
71
72         root = tk.Tk()
73         root.withdraw()
74         root.attributes("-topmost", True)
75         file_path = filedialog.askopenfilename(filetypes=filetypes)
76         root.destroy()
77
78         return file_path, None
79     except Exception as exc:
80         return None, str(exc)
81
82 def normalize_spacegroup_symbol(symbol):
83     if pd.isna(symbol):
84         return 'Desconhecido'
85
86     text = str(symbol).strip()
87     if not text:
88         return 'Desconhecido'
89
90     return text.replace(' ', '')
91
92 def map_spacegroup_to_crystal_system(spacegroup_symbol):
93     symbol = normalize_spacegroup_symbol(spacegroup_symbol)
94     if symbol == 'Desconhecido':
95         return 'Desconhecido'
96
97     lowered = symbol.lower()
98
99     # Quando vier um numero de grupo espacial (1-230), usa mapeamento canonico
100     .
101     if symbol.isdigit():
102         number = int(symbol)
103         if 1 <= number <= 2:
104             return 'Triclinica'
105         if 3 <= number <= 15:
106             return 'Monoclinica'
107         if 16 <= number <= 74:

```

```

107         return 'Ortorrombica'
108     if 75 <= number <= 142:
109         return 'Quadrada/Tetragonal'
110     if 143 <= number <= 167:
111         return 'Trigonal'
112     if 168 <= number <= 194:
113         return 'Hexagonal'
114     if 195 <= number <= 230:
115         return 'Cubica'
116
117     # Heurísticas para símbolos Hermann-Mauguin.
118     if 'm-3' in lowered or '23' in lowered or '-43' in lowered or '432' in
lowered:
119         return 'Cubica'
120     if lowered.startswith('p6') or lowered.startswith('p63') or lowered.
startswith('h') or '6' in lowered[:4]:
121         return 'Hexagonal'
122     if lowered.startswith('r') or lowered.startswith('p3') or '-3' in lowered
or '3' in lowered[:4]:
123         return 'Trigonal'
124     if lowered.startswith('p4') or lowered.startswith('i4') or lowered.
startswith('f4') or '4' in lowered[:4]:
125         return 'Quadrada/Tetragonal'
126     if lowered in {'p1', 'p-1'}:
127         return 'Triclinica'
128     if '2/' in lowered or lowered.startswith(('c2', 'p2', 'i2', 'b2', 'a2')):
129         return 'Monoclinica'
130
131     return 'Nao mapeado'
132
133 def collapse_top_categories(counts_by_metal, top_n=10):
134     totals = {}
135     for counts in counts_by_metal.values():
136         for category, value in counts.items():
137             totals[category] = totals.get(category, 0) + value
138
139     if not totals:
140         return counts_by_metal, []
141
142     top_categories = [
143         category for category, _ in sorted(totals.items(), key=lambda item:
item[1], reverse=True)[:top_n]
144     ]
145
146     collapsed = {}
147     for metal_name, counts in counts_by_metal.items():

```

```

148         collapsed_counts = {category: counts.get(category, 0) for category in
top_categories}
149         others = sum(value for category, value in counts.items() if category
not in top_categories)
150         if others > 0:
151             collapsed_counts['Outros'] = others
152             collapsed[metal_name] = collapsed_counts
153
154         labels = top_categories + (['Outros'] if any('Outros' in c for c in
collapsed.values()) else [])
155         return collapsed, labels
156
157 def plot_grouped_bars(ax, counts_by_metal, labels, title, legend_title):
158     if not counts_by_metal or not labels:
159         return False
160
161     metal_names = list(counts_by_metal.keys())
162     data_np = np.array([[counts_by_metal[m].get(label, 0) for label in labels]
for m in metal_names])
163     x = np.arange(len(metal_names))
164     width = min(0.8 / max(len(labels), 1), 0.25)
165
166     for i, label in enumerate(labels):
167         bars = ax.bar(x + i * width, data_np[:, i], width, label=label)
168         for bar in bars:
169             yval = bar.get_height()
170             if yval > 0:
171                 ax.text(
172                     bar.get_x() + bar.get_width() / 2.0,
173                     yval + 0.5,
174                     f'{yval:.0f}',
175                     ha='center',
176                     va='bottom',
177                     fontsize=8
178                 )
179
180     ax.set_xlabel('Metal')
181     ax.set_ylabel('Contagem')
182     ax.set_title(title)
183     ax.set_xticks(x + width * (len(labels) - 1) / 2)
184     ax.set_xticklabels(metal_names, rotation=15, ha='right')
185     ax.legend(title=legend_title)
186     ax.grid(axis='y', linestyle='--', alpha=0.7)
187     return True
188
189 # --- Gerenciamento de Estado (Session State) ---

```

```

190 if 'added_metals' not in st.session_state:
191     st.session_state.added_metals = []
192 if 'all_materials_df' not in st.session_state:
193     st.session_state.all_materials_df = pd.DataFrame()
194
195 # --- Interface Principal ---
196 st.title("Analisador de Contato Metal-Material 2D")
197 st.markdown("Triagem automatizada de alto desempenho para contatos Ohmicos e
198     Schottky em heteroestruturas 2D de van der Waals.")
199
200 # --- Barra Lateral (Inputs e Controles) ---
201 with st.sidebar:
202     st.header("1. Fonte de Dados")
203     data_source_type = st.radio("Escolha o formato de entrada:", [".db (
204         Formato C2DB)", ".csv (Dados Personalizados)"])
205     if data_source_type == ".db (Formato C2DB)":
206         st.info("Para arquivos .db grandes (ex.: 2GB), use caminho local em
207             vez de upload.")
208
209         if 'db_local_path' not in st.session_state:
210             st.session_state.db_local_path = ""
211
212         if st.button("Selecionar .db no computador"):
213             selected_file, error_msg = pick_local_file_via_dialog([
214                 ("Banco de dados ASE", "*.db"),
215                 ("Todos os arquivos", "*.*")
216             ])
217             if selected_file:
218                 st.session_state.db_local_path = selected_file
219                 st.success(f"Arquivo selecionado: {selected_file}")
220             elif error_msg:
221                 st.warning("Não foi possível abrir o seletor nativo. Informe o
222                     caminho manualmente.")
223                 st.caption(f"Detalhe técnico: {error_msg}")
224
225             db_path = st.text_input(
226                 "Caminho local do arquivo .db",
227                 key="db_local_path",
228                 placeholder="/caminho/para/seu_arquivo.db"
229             )
230
231         if st.button("Carregar Banco .db"):
232             if not db_path:
233                 st.error("Informe o caminho local do arquivo .db.")
234             elif not os.path.isfile(db_path):
235                 st.error("Arquivo .db não encontrado no caminho informado.")

```

```

232         else:
233             try:
234                 st.session_state.all_materials_df = fetch_data_from_db(
db_path)
235                 tamanho_gb = os.path.getsize(db_path) / (1024 ** 3)
236                 st.success(
237                     f"Banco carregado com sucesso! Tamanho do arquivo: {
tamanho_gb:.2f} GB. "
238                     f"Total de materiais: {len(st.session_state.
all_materials_df)}"
239                 )
240             except Exception as exc:
241                 st.error(f"Falha ao carregar o arquivo .db: {exc}")
242         else:
243             csv_source_mode = st.radio("Fonte do CSV:", ["Upload", "Caminho local"
])
244
245             if csv_source_mode == "Upload":
246                 uploaded_csv = st.file_uploader("Envie seu arquivo .csv", type=["
csv"])
247                 if uploaded_csv is not None and st.button("Carregar CSV (Upload)")
:
248                     try:
249                         st.session_state.all_materials_df = load_csv_data(
uploaded_csv)
250                         st.success(f"CSV carregado com sucesso! Total de materiais
: {len(st.session_state.all_materials_df)}")
251                     except Exception as exc:
252                         st.error(f"Falha ao carregar CSV por upload: {exc}")
253                 else:
254                     if 'csv_local_path' not in st.session_state:
255                         st.session_state.csv_local_path = ""
256
257                     if st.button("Selecionar .csv no computador"):
258                         selected_file, error_msg = pick_local_file_via_dialog([
259                             ("Arquivo CSV", "*.csv"),
260                             ("Todos os arquivos", "*.*")
261                         ])
262                     if selected_file:
263                         st.session_state.csv_local_path = selected_file
264                         st.success(f"Arquivo selecionado: {selected_file}")
265                     elif error_msg:
266                         st.warning("Não foi possível abrir o seletor nativo.
Informe o caminho manualmente.")
267                         st.caption(f"Detalhe técnico: {error_msg}")
268

```

```

269         csv_path = st.text_input(
270             "Caminho local do arquivo .csv",
271             key="csv_local_path",
272             placeholder="/caminho/para/seu_arquivo.csv"
273         )
274         if st.button("Carregar CSV (Caminho local)"):
275             if not csv_path:
276                 st.error("Informe o caminho local do arquivo .csv.")
277             elif not os.path.isfile(csv_path):
278                 st.error("Arquivo .csv não encontrado no caminho informado
279             .")
280             else:
281                 try:
282                     st.session_state.all_materials_df = load_csv_data(
283                         csv_path)
284                     st.success(f"CSV carregado com sucesso! Total de
285                     materiais: {len(st.session_state.all_materials_df)}")
286                 except Exception as exc:
287                     st.error(f"Falha ao carregar CSV por caminho local: {
288                     exc}")
289
290         st.divider()
291
292         st.header("2. Adicionar Metal")
293         with st.form("add_metal_form"):
294             metal_name = st.text_input("Nome do Metal (ex.: Ca2N)")
295             ef = st.number_input("Energia de Fermi (eV)", value=-1.467, format="
296             %.3f")
297             col1, col2 = st.columns(2)
298             with col1:
299                 metal_a = st.number_input("Parâmetro de rede a (Å)", value=3.88,
300                 min_value=0.1)
301             with col2:
302                 metal_b = st.number_input("Parâmetro de rede b (Å)", value=3.88,
303                 min_value=0.1)
304             max_mismatch = st.number_input("Desajuste de Rede Máximo (%)", value
305             =4.0, min_value=0.0)
306
307         st.markdown("### Filtros Opcionais")
308         gap_op = st.selectbox("Operador do Gap", [ ">=", "<=", "==" ])
309         gap_val = st.number_input("Valor do Gap (eV)", value=0.0, min_value
310         =0.0)
311         use_gap_filter = st.checkbox("Aplicar Filtro de Gap")
312         layer_group = st.text_input("Filtro de Grupo de Camada")
313         space_group = st.text_input("Filtro de Grupo Espacial (ex.: C2/m)")

```

```

306         submit_metal = st.form_submit_button("Adicionar Metal")
307
308         if submit_metal:
309             if not metal_name:
310                 st.error("O nome do metal é obrigatório.")
311             elif any(m['name'] == metal_name for m in st.session_state.
added_metals):
312                 st.error(f"O metal '{metal_name}' já foi adicionado.")
313             else:
314                 st.session_state.added_metals.append({
315                     'name': metal_name, 'ef': ef, 'metal_a': metal_a, 'metal_b
': metal_b,
316                     'max_mismatch': max_mismatch,
317                     'gap_filter': {'operator': gap_op, 'value': gap_val} if
use_gap_filter else None,
318                     'layer_group_filter': layer_group if layer_group else None
,
319                     'spacegroup_filter': space_group if space_group else None
320                 })
321                 st.success(f"{metal_name} adicionado!")
322
323         st.divider()
324         st.header("3. Metais Adicionados")
325         if st.session_state.added_metals:
326             for i, m in enumerate(st.session_state.added_metals):
327                 st.write(f"- **{m['name']}** ($E_F$: {m['ef']}eV, Desajuste de
Rede Máximo: {m['max_mismatch']}%)")
328             if st.button("Limpar Lista de Metais"):
329                 st.session_state.added_metals = []
330                 st.rerun()
331         else:
332             st.info("Nenhum metal adicionado ainda.")
333
334     # --- rea Principal de Análise ---
335     if st.session_state.all_materials_df.empty:
336         st.warning("Carregue um banco de dados ou arquivo CSV na barra lateral
para comear.")
337     elif not st.session_state.added_metals:
338         st.info("Dados carregados. Adicione pelo menos um metal na barra lateral
para executar a análise.")
339     else:
340         if st.button(" Executar Análise", type="primary", use_container_width=True
):
341             plot_counts_data = {}
342             symmetry_spacegroup_counts = {}
343             symmetry_system_counts = {}

```

```

344     summary_table_rows = []
345
346     for metal in st.session_state.added_metals:
347         df = st.session_state.all_materials_df.copy()
348
349         # Filtro de Mismatch
350         df = df.dropna(subset=['LatticeParam_a', 'LatticeParam_b'])
351         mismatch_a = abs(df['LatticeParam_a'] - metal['metal_a']) / df['
LatticeParam_a'] * 100
352         mismatch_b = abs(df['LatticeParam_b'] - metal['metal_b']) / df['
LatticeParam_b'] * 100
353         df['Mismatch_a'] = mismatch_a
354         df['Mismatch_b'] = mismatch_b
355         df['Max_Mismatch'] = np.maximum(mismatch_a, mismatch_b)
356         df = df[(mismatch_a <= metal['max_mismatch']) & (mismatch_b <=
metal['max_mismatch'])]
357
358         # Filtro de Gap
359         if metal['gap_filter']:
360             df = df[df['Gap'].notna()]
361             val = metal['gap_filter']['value']
362             if metal['gap_filter']['operator'] == '>=': df = df[df['Gap']
>= val]
363             elif metal['gap_filter']['operator'] == '<=': df = df[df['Gap']
] <= val]
364             elif metal['gap_filter']['operator'] == '==': df = df[np.
isclose(df['Gap'], val)]
365
366         # Filtros de Simetria
367         if metal['layer_group_filter']:
368             df = df[df['Label'].notna() & df['Label'].str.contains(metal['
layer_group_filter'], case=False, na=False)]
369         if metal['spacegroup_filter'] and 'Spacegroup_Symbol' in df.
columns:
370             df = df[df['Spacegroup_Symbol'].notna() & (df['
Spacegroup_Symbol'].str.lower() == metal['spacegroup_filter'].lower())]
371
372         if 'Spacegroup_Symbol' in df.columns:
373             normalized_spacegroups = df['Spacegroup_Symbol'].apply(
normalize_spacegroup_symbol)
374             spacegroup_counts = normalized_spacegroups.value_counts().
to_dict()
375             crystal_system_counts = normalized_spacegroups.apply(
map_spacegroup_to_crystal_system).value_counts().to_dict()
376         else:
377             spacegroup_counts = {'Desconhecido': len(df)} if not df.empty

```

```

else {}
378         crystal_system_counts = {'Desconhecido': len(df)} if not df.
empty else {}
379
380         symmetry_spacegroup_counts[metal['name']] = spacegroup_counts
381         symmetry_system_counts[metal['name']] = crystal_system_counts
382
383         if df.empty:
384             plot_counts_data[metal['name']] = {
385                 'Ohmico tipo-N': 0,
386                 'Ohmico tipo-P': 0,
387                 'Schottky tipo-N': 0,
388                 'Schottky tipo-P': 0
389             }
390             continue
391
392         # Cálculos de Barreira (SBH)
393         df['SBH_P_type (Ef-VBM)'] = metal['ef'] - df['VBM']
394         df['SBH_N_type (CBM-Ef)'] = df['CBM'] - metal['ef']
395
396         plot_counts_data[metal['name']] = {
397             'Ohmico tipo-N': (df['SBH_N_type (CBM-Ef)'] <= 0).sum(),
398             'Ohmico tipo-P': (df['SBH_P_type (Ef-VBM)'] <= 0).sum(),
399             'Schottky tipo-N': (df['SBH_N_type (CBM-Ef)'] > 0).sum(),
400             'Schottky tipo-P': (df['SBH_P_type (Ef-VBM)'] > 0).sum(),
401         }
402
403         for _, row in df.iterrows():
404             row_dict = row.to_dict()
405             row_dict.update({
406                 'InteractingMetal': metal['name'],
407                 'MetalFermiEnergy': metal['ef'],
408                 'P_contact': 'Ohmico' if row['SBH_P_type (Ef-VBM)'] <= 0
else 'Schottky',
409                 'N_contact': 'Ohmico' if row['SBH_N_type (CBM-Ef)'] <= 0
else 'Schottky'
410             })
411             summary_table_rows.append(row_dict)
412
413         summary_df = pd.DataFrame(summary_table_rows)
414
415         # --- Visualização de Resultados ---
416         tab1, tab2 = st.tabs([" Gráfico de Resultados", " Tabela Resumo"])
417
418         with tab1:
419             if not plot_counts_data:

```

```

420         st.write("Não há dados para plotar.")
421     else:
422         fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 6))
423         metal_names = list(plot_counts_data.keys())
424         labels = ['Ohmico tipo-N', 'Ohmico tipo-P', 'Schottky tipo-N',
425                  'Schottky tipo-P']
426         data_np = np.array([[plot_counts_data[m][l] for l in labels]
427                             for m in metal_names])
428
429         x = np.arange(len(metal_names))
430         width = 0.2
431
432         for i, label in enumerate(labels):
433             bars = ax.bar(x + i * width, data_np[:, i], width, label=
434                           label)
435
436             for bar in bars:
437                 yval = bar.get_height()
438                 if yval > 0:
439                     ax.text(bar.get_x() + bar.get_width()/2.0, yval +
440                             0.5, f'{yval:.0f}', ha='center', va='bottom', fontsize=9)
441
442         ax.set_xlabel('Metal')
443         ax.set_ylabel('Contagem')
444         ax.set_title('Tipos de Contato para Diferentes Metais')
445         ax.set_xticks(x + width * (len(labels) - 1) / 2)
446         ax.set_xticklabels(metal_names, rotation=15, ha="right")
447         ax.legend(title="Tipo de Contato")
448         ax.grid(axis='y', linestyle='--', alpha=0.7)
449         fig.tight_layout()
450
451         st.pyplot(fig)
452
453         crystal_system_order = [
454             'Triclinica',
455             'Monoclinica',
456             'Ortorrombica',
457             'Quadrada/Tetragonal',
458             'Trigonal',
459             'Hexagonal',
460             'Cubica',
461             'Nao mapeado',
462             'Desconhecido'
463         ]
464
465         existing_system_labels = [
466             label for label in crystal_system_order
467             if any(symmetry_system_counts[metal].get(label, 0) > 0 for

```

```

metal in symmetry_system_counts)
    ]

    st.markdown('### Grupos de Simetria por Sistema Cristalino')
    if not existing_system_labels:
        st.info('Nao ha grupos de simetria para exibir no nivel
agregado.')
    else:
        fig_system, ax_system = plt.subplots(figsize=(max(10, len(
plot_counts_data) * 1.8), 6))
        plotted = plot_grouped_bars(
            ax_system,
            symmetry_system_counts,
            existing_system_labels,
            'Sistemas Cristalinos para Diferentes Metais',
            'Sistema Cristalino'
        )
        if plotted:
            fig_system.tight_layout()
            st.pyplot(fig_system)

    st.markdown('### Grupos de Simetria Detalhados (Grupo Espacial
)')

    filtered_spacegroup_counts = {
        metal_name: {k: v for k, v in counts.items() if v > 0}
        for metal_name, counts in symmetry_spacegroup_counts.items
    }

    collapsed_spacegroup_counts, detailed_labels =
collapse_top_categories(filtered_spacegroup_counts, top_n=12)

    if not detailed_labels:
        st.info('Nao ha grupos espaciais para exibir no nivel
detalhado.')
    else:
        if 'Outros' in detailed_labels:
            st.caption('Exibindo os 12 grupos espaciais mais
frequentes; os demais foram agrupados em "Outros".')
        fig_detail, ax_detail = plt.subplots(figsize=(max(11, len(
plot_counts_data) * 2.0), 7))
        plotted = plot_grouped_bars(
            ax_detail,
            collapsed_spacegroup_counts,
            detailed_labels,
            'Grupos Espaciais para Diferentes Metais',
            'Grupo Espacial'

```

```

499         )
500         if plotted:
501             fig_detail.tight_layout()
502             st.pyplot(fig_detail)
503
504     with tab2:
505         if summary_df.empty:
506             st.write("Nenhum material atendeu aos critérios.")
507         else:
508             # Reordenando colunas de forma legível
509             cols_order = ['InteractingMetal', 'Formula', 'Gap', 'P_contact',
510                           ', 'N_contact', 'SBH_P_type (Ef-VBM)', 'SBH_N_type (CBM-Ef)', '
511                           Max_Mismatch']
512             existing_cols = [c for c in cols_order if c in summary_df.
513                             columns] + [c for c in summary_df.columns if c not in cols_order]
514             summary_df = summary_df[existing_cols]
515
516             colunas_pt = {
517                 'InteractingMetal': 'Metal Interagente',
518                 'Formula': 'Fórmula',
519                 'Gap': 'Gap',
520                 'P_contact': 'Contato tipo-P',
521                 'N_contact': 'Contato tipo-N',
522                 'SBH_P_type (Ef-VBM)': 'SBH tipo-P (Ef-VBM)',
523                 'SBH_N_type (CBM-Ef)': 'SBH tipo-N (CBM-Ef)',
524                 'Max_Mismatch': 'Desajuste de Rede Máximo',
525                 'Delta_H': 'Delta_H',
526                 'Delta_Hull': 'Delta_Hull',
527                 'CBM': 'CBM',
528                 'VBM': 'VBM',
529                 'Label': 'Grupo de Camada',
530                 'LatticeParam_a': 'Parâmetro de Rede a',
531                 'LatticeParam_b': 'Parâmetro de Rede b',
532                 'Spacegroup_Symbol': 'Grupo Espacial',
533                 'Mismatch_a': 'Desajuste de Rede a',
534                 'Mismatch_b': 'Desajuste de Rede b',
535                 'MetalFermiEnergy': 'Energia de Fermi do Metal'
536             }
537             summary_df = summary_df.rename(columns=colunas_pt)
538
539             st.dataframe(summary_df, use_container_width=True)
540
541             csv = summary_df.to_csv(index=False).encode('utf-8')
542             st.download_button("Baixar Resumo em CSV", data=csv,
543                               file_name="resumo_analise_contato.csv", mime="text/csv")

```

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures,” *Science*, vol. 353, p. aac9439, July 2016.
- [2] K. S. Thygesen, “Calculating excitons, plasmons, and quasiparticles in 2D materials and van der Waals heterostructures,” *2D Materials*, vol. 4, p. 022004, June 2017.
- [3] Y. Liu, P. Stradins, and S.-H. Wei, “Van der Waals metal-semiconductor junction: Weak Fermi level pinning enables effective tuning of Schottky barrier,” *Science Advances*, vol. 2, p. e1600069, Apr. 2016.
- [4] J. Miao, X. Zhang, Y. Tian, and Y. Zhao, “Recent Progress in Contact Engineering of Field-Effect Transistor Based on Two-Dimensional Materials,” *Nanomaterials*, vol. 12, p. 3845, Jan. 2022.
- [5] Y. Zheng, J. Gao, C. Han, and W. Chen, “Ohmic Contact Engineering for Two-Dimensional Materials,” *Cell Reports Physical Science*, vol. 2, p. 100298, Jan. 2021.
- [6] Q. Wang, L. Cao, S.-J. Liang, W. Wu, G. Wang, C. H. Lee, W. L. Ong, H. Y. Yang, L. K. Ang, S. A. Yang, and Y. S. Ang, “Efficient Ohmic contacts and built-in atomic sublayer protection in MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> and WSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> monolayers,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 5, p. 71, Aug. 2021.
- [7] F. Richheimer, T. Vincent, A. Catanzaro, N. J. Huáng, M. A. Baker, R. A. Dorey, C. E. Giusca, F. A. Castro, O. Kazakova, and S. Wood, “Probing Nanoscale Schottky Barrier Characteristics at WSe<sub>2</sub>/Graphene Heterostructures via Electrostatic Doping,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 8, no. 9, p. 2200196, 2022.
- [8] D. L. Druffel, K. L. Kuntz, A. H. Woomer, F. M. Alcorn, J. Hu, C. L. Donley, and S. C. Warren, “Experimental Demonstration of an Electride as a 2D Material,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 16089–16094, Dec. 2016.
- [9] H. Hosono and M. Kitano, “Advances in Materials and Applications of Inorganic Electrides,” *Chemical Reviews*, vol. 121, pp. 3121–3185, Mar. 2021.
- [10] B. Wan, Y. Yuan, L. Zheng, Y. Xu, S. Zhao, K. Liu, D. Huang, L. Wu, Z. Zhang, G. Wang, J. Li, S. Zhang, and H. Gou, “BaCu, a Two-Dimensional Electride with Cu Anions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 146, pp. 17508–17516, June 2024.

- [11] Z. Zhang, Y. Guo, and J. Robertson, “Reduced Fermi Level Pinning at Physisorptive Sites of Moire-MoS<sub>2</sub>/Metal Schottky Barriers,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, pp. 11903–11909, Mar. 2022.
- [12] K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J.-i. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami, and H. Kumigashira, “Semi-metallic bands derived from interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride Y<sub>2</sub>C,” *Physical Review B*, vol. 96, p. 045101, July 2017.
- [13] L. M. McRae, R. C. Radomsky, J. T. Pawlik, D. L. Druffel, J. D. Sundberg, M. G. Lanetti, C. L. Donley, K. L. White, and S. C. Warren, “Sc<sub>2</sub>C, a 2D Semiconducting Electride,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 144, pp. 10862–10869, June 2022.
- [14] M. N. Gjerding, A. Taghizadeh, A. Rasmussen, S. Ali, F. Bertoldo, T. Deilmann, N. R. Knøsgaard, M. Kruse, A. H. Larsen, S. Manti, T. G. Pedersen, U. Petralanda, T. Skovhus, M. K. Svendsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, and K. S. Thygesen, “Recent progress of the Computational 2D Materials Database (C2DB),” *2D Materials*, vol. 8, p. 044002, July 2021.
- [15] L. Shen, J. Zhou, T. Yang, M. Yang, and Y. P. Feng, “High-Throughput Computational Discovery and Intelligent Design of Two-Dimensional Functional Materials for Various Applications,” *Accounts of Materials Research*, vol. 3, pp. 572–583, June 2022.
- [16] F. Is, R. Ahammed, and A. D. Sarkar, “High throughput screening of Ohmic contacts in 2D metal–semiconductor van der Waals heterojunctions,” *Nanoscale*, vol. 17, pp. 10142–10154, Apr. 2025.
- [17] J. G. Aldea, D. L. Esteras, S. Roche, and J. H. Garcia, “Challenges and strategies for first-principles simulations of two-dimensional magnetic phenomena,” *Nanoscale*, vol. 17, pp. 24955–24989, Nov. 2025.
- [18] M. A. Iqbal, N. Ashraf, W. Shahid, D. Afzal, F. Idrees, R. Ahmad, M. A. Iqbal, N. Ashraf, W. Shahid, D. Afzal, F. Idrees, and R. Ahmad, “Fundamentals of Density Functional Theory: Recent Developments, Challenges and Future Horizons,” in *Density Functional Theory - Recent Advances, New Perspectives and Applications*, IntechOpen, Sept. 2021.
- [19] M. te Vrugt, H. Löwen, and R. Wittkowski, “Classical dynamical density functional theory: From fundamentals to applications,” *Advances in Physics*, vol. 69, pp. 121–247, Apr. 2020.
- [20] W. Mi, K. Luo, S. B. Trickey, and M. Pavanello, “Orbital-Free Density Functional Theory: An Attractive Electronic Structure Method for Large-Scale First-Principles Simulations,” *Chemical Reviews*, vol. 123, pp. 12039–12104, Nov. 2023.
- [21] J. Zhao, L. Tang, J. Liu, J. Wu, and X. Song, “Building Accurate Exchange-Correlation Functional for Density Functional Theory Through Data Analytics and Optimization,” *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, vol. 22, pp. 17552–17567, 2025.
- [22] P. del Mazo-Sevillano and J. Hermann, “Variational principle to regularize machine-learned density functionals: The non-interacting kinetic-energy functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 159, p. 194107, Nov. 2023.
- [23] H. Guan, H. Sun, and X. Zhao, “Application of Density Functional Theory to Molecular Engineering of Pharmaceutical Formulations,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 26, p. 3262, Jan. 2025.
- [24] M. Penz and R. van Leeuwen, “Density-functional theory on graphs,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 155, p. 244111, Dec. 2021.

- [25] Z. Zhang, L. Liu, D. M. Glenna, A. Jana, C. M. Perez, and J. Qian, “Real-space Kohn–Sham density functional theory for complex energy applications,” *Chemical Communications*, vol. 61, pp. 10273–10286, July 2025.
- [26] N. E. Rahat and E. Kraisler, “Plateaus in the Potentials of Density-Functional Theory: Analytical Derivation and Useful Approximations,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 21, pp. 3476–3492, Apr. 2025.
- [27] E. Kraisler, “How the Piecewise-Linearity Requirement for the Density Affects Quantities in the Kohn–Sham System,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 21, pp. 155–169, Jan. 2025.
- [28] Y. Zhuang, Y. Gu, B. Zhang, J. Wu, and G. Chen, “Machine Learning Accurate Exchange–Correlation Potentials for Reducing Delocalization Error in Density Functional Theory,” *JACS Au*, vol. 5, pp. 4002–4010, Aug. 2025.
- [29] S. Vuckovic, A. Gerolin, K. J. Daas, H. Bahmann, G. Friescke, and P. Gori-Giorgi, “Density functionals based on the mathematical structure of the strong-interaction limit of DFT,” *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 13, no. 2, p. e1634, 2023.
- [30] D. Gibney and J.-N. Boyn, “Benchmarking and Contrasting Exchange–Correlation Functional Differences in Response to Static Correlation in Unrestricted Kohn–Sham and a Hybrid 1-Electron Reduced Density Matrix Functional Theory,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 21, pp. 5132–5142, May 2025.
- [31] Y. Selmani, H. Labrim, M. Mouatassime, and L. Bahmad, “Structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Cs-based fluoroperovskites CsMF<sub>3</sub> (M= Ge, Sn or Pb),” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 152, p. 107053, Dec. 2022.
- [32] S. Yasin, A. Ali, M. Muddassir, N. Iqbal, N. Bano, and M. Shakil, “First-principles calculations to investigate electronic, optical, mechanical and thermoelectric properties of lead-free halide double perovskites Na<sub>2</sub>InBiX<sub>6</sub> (X = cl, Br and I) for optoelectronic and thermoelectric applications,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1245, p. 115107, Mar. 2025.
- [33] M. Arif, Y. Li, Q. Zhang, Y. Tang, and H. Wang, “Computational Design of 2D Materials for Zinc-Ion Batteries Using Density Functional Theory Calculations,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 8, no. 11, p. e01346, 2025.
- [34] Z. Hennighausen and S. Kar, “Twistronics: A turning point in 2D quantum materials,” *Electronic Structure*, vol. 3, p. 014004, Mar. 2021.
- [35] T. Takeda, K. Takase, V. N. Strocov, M. Tanaka, and M. Kobayashi, “Identification of electronic dimensionality reduction in semiconductor quantum well structures,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 270, p. 147406, Jan. 2024.
- [36] M. H. Naik and M. Jain, “Origin of layer dependence in band structures of two-dimensional materials,” *Physical Review B*, vol. 95, p. 165125, Apr. 2017.
- [37] D. A. Bandurin, A. V. Tyurnina, G. L. Yu, A. Mishchenko, V. Zólyomi, S. V. Morozov, R. K. Kumar, R. V. Gorbachev, Z. R. Kudrynskyi, S. Pezzini, Z. D. Kovalyuk, U. Zeitler, K. S. Novoselov, A. Patané, L. Eaves, I. V. Grigorieva, V. I. Fal’ko, A. K. Geim, and Y. Cao, “High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 223–227, Mar. 2017.
- [38] L. A. Cipriano, G. D. Liberto, S. Tosoni, and G. Pacchioni, “Quantum confinement in group III–V semiconductor 2D nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 12, pp. 17494–17501, Aug. 2020.

- [39] Y. Jing, Y. Ma, Y. Li, and T. Heine, “GeP3: A Small Indirect Band Gap 2D Crystal with High Carrier Mobility and Strong Interlayer Quantum Confinement,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 1833–1838, Mar. 2017.
- [40] X. Lu, X. Luo, J. Zhang, S. Y. Quek, and Q. Xiong, “Lattice vibrations and Raman scattering in two-dimensional layered materials beyond graphene,” *Nano Research*, vol. 9, pp. 3559–3597, Dec. 2016.
- [41] T. Feng and X. Ruan, “Prediction of Spectral Phonon Mean Free Path and Thermal Conductivity with Applications to Thermoelectrics and Thermal Management: A Review,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, no. 1, p. 206370, 2014.
- [42] S. Bhowmik and A. G. Rajan, “Chemical vapor deposition of 2D materials: A review of modeling, simulation, and machine learning studies,” *iScience*, vol. 25, Mar. 2022.
- [43] T. Kocabas, M. Keceli, T. Gurel, M. Milosevic, and C. Sevik, “Thermal Conductivity Limits of MoS2 and MoSe2: Revisiting High-Order Anharmonic Lattice Dynamics with Machine Learning Potentials,” Sept. 2025.
- [44] S. Guan, S. A. Yang, L. Zhu, J. Hu, and Y. Yao, “Electronic, Dielectric and Plasmonic Properties of Two-Dimensional Electride Materials X2N (X=Ca, Sr): A First-Principles Study,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 12285, July 2015.
- [45] D. L. Druffel, A. H. Woomer, K. L. Kuntz, J. T. Pawlik, and S. C. Warren, “Electrons on the surface of 2D materials: From layered electrides to 2D electrenes,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 11196–11213, Nov. 2017.
- [46] Y. Oh, J. Lee, J. Park, H. Kwon, I. Jeon, S. W. Kim, G. Kim, S. Park, and S. W. Hwang, “Electric field effect on the electronic structure of 2D Y2C electride,” *2D Materials*, vol. 5, p. 035005, Apr. 2018.
- [47] J. Chae, J. Lee, Y. Oh, and G. Kim, “First-principles study of two-dimensional electron gas on a layered Gd2C electride surface,” *Physical Review B*, vol. 104, p. 125403, Sept. 2021.
- [48] C.-y. Lim, M.-S. Kim, D. C. Lim, S. Kim, Y. Lee, J. Cha, G. Lee, S. Y. Song, D. Thapa, J. D. Denlinger, S.-G. Kim, S. W. Kim, J. Seo, and Y. Kim, “Topological Fermi-arc surface state covered by floating electrons on a two-dimensional electride,” *Nature Communications*, vol. 15, p. 5615, July 2024.
- [49] X.-L. Qiu, J.-F. Zhang, H.-C. Yang, Z.-Y. Lu, and K. Liu, “Superconductivity in monolayer Ba2N electride: First-principles study,” *Physical Review B*, vol. 105, p. 165101, Apr. 2022.
- [50] W. Meng, H. Wu, Y. Jiao, F. Ma, S. Wang, Y. Liu, G. Liu, and X. Zhang, “Honeycomb Electron Lattice Induced Dirac Fermion with Trigonal Warping in Bilayer Electrides,” *Small*, vol. 20, no. 20, p. 2309962, 2024.
- [51] X. Zhang, W. Meng, Y. Liu, X. Dai, G. Liu, and L. Kou, “Magnetic Electrides: High-Throughput Material Screening, Intriguing Properties, and Applications,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 145, pp. 5523–5535, Mar. 2023.
- [52] S. Kim, S. Song, J. Park, H. S. Yu, S. Cho, D. Kim, J. Baik, D.-H. Choe, K. J. Chang, Y. H. Lee, S. W. Kim, and H. Yang, “Long-Range Lattice Engineering of MoTe2 by a 2D Electride,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 3363–3368, June 2017.

- [53] C. Pan, A. Shi, X. Zhang, Y.-N. Wu, Y. Li, and X. Niu, “Two-dimensional electron gas on the surface of alkali-earth metal based electrides: Assistance to overcome tunneling barriers in ohmic contacts,” *Physical Review B*, vol. 110, p. 085406, Aug. 2024.
- [54] T. Inoshita, M. Tsukada, S. Saito, and H. Hosono, “Probing a divergent van Hove singularity of graphene with a Ca<sub>2</sub>N support: A layered electride as a solid-state dopant,” *Physical Review B*, vol. 96, p. 245303, Dec. 2017.
- [55] S. Zhao, E. Kan, and Z. Li, “Electride: From computational characterization to theoretical design,” *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 6, no. 4, pp. 430–440, 2016.
- [56] H. Tang, B. Wan, B. Gao, Y. Muraba, Q. Qin, B. Yan, P. Chen, Q. Hu, D. Zhang, L. Wu, M. Wang, H. Xiao, H. Gou, F. Gao, H.-k. Mao, and H. Hosono, “Metal-to-Semiconductor Transition and Electronic Dimensionality Reduction of Ca<sub>2</sub>N Electride under Pressure,” *Advanced Science*, vol. 5, no. 11, p. 1800666, 2018.
- [57] S. Y. Lee, J.-Y. Hwang, J. Park, C. N. Nandadasa, Y. Kim, J. Bang, K. Lee, K. H. Lee, Y. Zhang, Y. Ma, H. Hosono, Y. H. Lee, S.-G. Kim, and S. W. Kim, “Ferromagnetic quasi-atomic electrons in two-dimensional electride,” *Nature Communications*, vol. 11, p. 1526, Mar. 2020.
- [58] D. Y. Novoselov, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov, and A. R. Oganov, “Interacting Electrons in Two-Dimensional Electride Ca<sub>2</sub>N,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 15724–15729, July 2021.
- [59] M. Hiraishi, K. M. Kojima, I. Yamauchi, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, R. Kadono, X. Zhang, S. Matsuishi, H. Hosono, K. Hirata, S. Otani, and N. Ohashi, “Electronic correlation in the quasi-two-dimensional electride Y<sub>2</sub>C,” *Physical Review B*, vol. 98, p. 041104, July 2018.
- [60] C. Jin, E. Y. Ma, O. Karni, E. C. Regan, F. Wang, and T. F. Heinz, “Ultrafast dynamics in van der Waals heterostructures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 13, pp. 994–1003, Nov. 2018.
- [61] Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, “Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials,” *Nature*, vol. 567, pp. 323–333, Mar. 2019.
- [62] J. F. Sierra, J. Fabian, R. K. Kawakami, S. Roche, and S. O. Valenzuela, “Van der Waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 16, pp. 856–868, Aug. 2021.
- [63] D. L. Duong, S. J. Yun, and Y. H. Lee, “Van der Waals Layered Materials: Opportunities and Challenges,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 11803–11830, Dec. 2017.
- [64] H. Rokni and W. Lu, “Direct measurements of interfacial adhesion in 2D materials and van der Waals heterostructures in ambient air,” *Nature Communications*, vol. 11, p. 5607, Nov. 2020.
- [65] C. Yu, W. Zeng, Z. Kou, W. Wang, L. Wang, Q. Li, X. Liu, and Z. Dai, “Transparency of Graphene to Solid-Solid van der Waals Interactions,” *Physical Review Letters*, vol. 135, p. 156202, Oct. 2025.
- [66] A. Di Bartolomeo, “Emerging 2D Materials and Their Van Der Waals Heterostructures,” *Nanomaterials*, vol. 10, p. 579, Mar. 2020.
- [67] D. Rhodes, S. H. Chae, R. Ribeiro-Palau, and J. Hone, “Disorder in van der Waals heterostructures of 2D materials,” *Nature Materials*, vol. 18, pp. 541–549, June 2019.

- [68] S. Yang, Y. Chen, and C. Jiang, “Strain engineering of two-dimensional materials: Methods, properties, and applications,” *InfoMat*, vol. 3, no. 4, pp. 397–420, 2021.
- [69] G. G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, and H. Terrones, “Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: A review,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 80, p. 096501, Aug. 2017.
- [70] X. Liu, M. S. Choi, E. Hwang, W. J. Yoo, and J. Sun, “Fermi Level Pinning Dependent 2D Semiconductor Devices: Challenges and Prospects,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 15, p. 2108425, 2022.
- [71] T.-J. Dai, X. Xiao, Z.-Y. Fan, Z.-Y. Zhang, Y. Zhou, Y.-C. Xu, J. Sun, and X.-F. Liu, “Barrier-Free Carrier Injection in 2D WSe<sub>2</sub>-MoSe<sub>2</sub> Heterostructures via Fermi-Level Depinning,” *Nanomaterials*, vol. 15, p. 1035, Jan. 2025.
- [72] L. Pirker, J. Honolka, M. Velický, and O. Frank, “When 2D materials meet metals,” *2D Materials*, vol. 11, p. 022003, Feb. 2024.
- [73] M. J. Mleczko, A. C. Yu, C. M. Smyth, V. Chen, Y. C. Shin, S. Chatterjee, Y.-C. Tsai, Y. Nishi, R. M. Wallace, and E. Pop, “Contact Engineering High-Performance n-Type MoTe<sub>2</sub> Transistors,” *Nano Letters*, vol. 19, pp. 6352–6362, Sept. 2019.
- [74] Y.-F. Chen, H.-C. Hsu, H.-Y. Chen, L.-Y. Chen, Y.-R. Lin, M.-Y. Li, I. P. Radu, and Y.-P. Chiu, “Direct Visualization of Metal-Induced Gap State Distribution and Valley Band Evolution at Metal Versus Semimetal MoS<sub>2</sub> Interfaces,” *ACS Nano*, vol. 19, pp. 19408–19416, May 2025.
- [75] Y. Shu, T. Li, N. Miao, J. Gou, X. Huang, Z. Cui, R. Xiong, C. Wen, J. Zhou, B. Sa, and Z. Sun, “Contact engineering for 2D Janus MoSSe/metal junctions,” *Nanoscale Horizons*, vol. 9, pp. 264–277, Jan. 2024.
- [76] S. Park, T. Schultz, D. Shin, N. Mutz, A. Aljarb, H. S. Kang, C.-H. Lee, L.-J. Li, X. Xu, V. Tung, E. J. W. List-Kratochvil, S. Blumstengel, P. Amsalem, and N. Koch, “The Schottky–Mott Rule Expanded for Two-Dimensional Semiconductors: Influence of Substrate Dielectric Screening,” *ACS Nano*, vol. 15, pp. 14794–14803, Sept. 2021.
- [77] W.-Y. Chen, L. Li, T. Huang, Z.-X. Yang, T. Zhang, G.-F. Huang, W. Hu, and W.-Q. Huang, “Extending Schottky–Mott rule to van der Waals heterostructures of 2D Janus materials: Influence of intrinsic dipoles,” *Applied Physics Letters*, vol. 123, p. 171601, Oct. 2023.
- [78] X. Zhang, B. Liu, L. Gao, H. Yu, X. Liu, J. Du, J. Xiao, Y. Liu, L. Gu, Q. Liao, Z. Kang, Z. Zhang, and Y. Zhang, “Near-ideal van der Waals rectifiers based on all-two-dimensional Schottky junctions,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 1522, Mar. 2021.
- [79] S. Lang, W. Zhang, S. Song, S. Guo, H. Zhang, J. Lyu, and J. Gong, “High-Performance Monolayer 1T-GeO<sub>2</sub> Transistors with Low-Resistance Metal Contacts,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 11, no. 19, p. e00407, 2025.
- [80] M. Yao, J. Ji, X. Li, Z. Zhu, J.-Y. Ge, D. J. Singh, J. Xi, J. Yang, and W. Zhang, “MatHub-2d: A database for transport in 2D materials and a demonstration of high-throughput computational screening for high-mobility 2D semiconducting materials,” *Science China Materials*, vol. 66, pp. 2768–2776, July 2023.
- [81] V.-A. Ha and F. Giustino, “High-throughput screening of 2D materials identifies p-type monolayer WS<sub>2</sub> as potential ultra-high mobility semiconductor,” *npj Computational Materials*, vol. 10, p. 229, Sept. 2024.

- [82] Z. Fu, Z. Gu, D. Legut, X. Chen, D. Zhang, and R. Zhang, “High-Throughput Design of 2D Coating Materials for the Corrosion Protection of Copper,” *Advanced Functional Materials*, vol. 35, no. 25, p. 2423901, 2025.
- [83] P. Lyngby and K. S. Thygesen, “Data-driven discovery of 2D materials by deep generative models,” *npj Computational Materials*, vol. 8, p. 232, Nov. 2022.
- [84] P. Lyngby and K. S. Thygesen, “Ab initio property characterisation of thousands of previously unexplored 2D materials,” *2D Materials*, vol. 11, p. 035030, June 2024.
- [85] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, 1993.
- [86] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [87] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [88] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [89] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [90] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [91] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.
- [92] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krashennnikov, and R. M. Nieminen, “van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations,” *Physical Review Letters*, vol. 108, June 2012.
- [93] J. Jiang, Y. Xu, and X. Zhang, “Tunable schottky and ohmic contacts in the ti2nf2/-te van der waals heterostructure,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 35, p. 21388–21395, 2022.