



Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanomateriais 2D na Presença de Defeitos Estruturais

Ramiro Marcelo dos Santos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade de Brasília (UnB) no Curso de Doutorado em física, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em física.

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Coorientador: Renato Batista dos Santos

Brasília-DF

06/2021

Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanomateriais 2D na Presença de Defeitos
Estruturais

Ramiro Marcelo dos Santos

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Coorientador: Renato Batista dos Santos

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB) no Curso de Doutorado em Física, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por

Dr. Luiz Antonio Ribeiro Junior

Dr. Ricardo Gargano

Dr. Luciano Almeida Leal

Dr. Gueorgui Kostov Gueorguiev

Brasília-DF

06/2021

FICHA CATALOGRÁFICA

SANTOS, RAMIRO MARCELO DOS

Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanomateriais 2D na Presença de Defeitos Estruturais [Distrito Federal] 2021.

ix, 70p., 210x297mm (IF/UnB, Doutor, Física, 2020).

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília, Instituto de Física.

1. materiais 2D

2. DFT

3. estrutura eletrônica

I. IF/UnB

II. Título (Série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SANTOS, R. M. DOS (2021) *Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanomateriais 2D na Presença de Defeitos Estruturais*. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 125 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Ramiro Marcelo dos Santos

TÍTULO: Estudo das Propriedades Eletrônicas de Nanomateriais 2D na Presença de Defeitos Estruturais.

GRAU: Doutor em Física Teórica

ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. Os autores reservam outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito dos autores.

Ramiro Marcelo dos Santos

Instituto de Física (IF)

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

A humildade é mãe de gigantes. Você vê grandes coisas do vale, mas apenas coisas pequenas do pico.

G. K. Chesterton

Dedicatória

Dedico esta tese ao meu filho João Pedro, a quem eu amo de modo especial, a Minha Mãe Maria José, que esteve me apoiando em todos os momentos difíceis da minha vida, bem como à minha esposa Conceição de Maria e toda a minha família.

Ramiro Marcelo dos Santos

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à Deus; Agradeço de modo especial ao meu orientador, o Prof. Luiz Ribeiro pela paciência com a qual me orientou, estando sempre presente e disponível para ajudar, sua contribuição foi fundamental para alcançarmos tal resultado; Agradeço também ao meu co-orientador, Prof. Renato Batista, por estar sempre à disposição para ajudar a superar as dificuldades técnicas que muitas vezes são inevitáveis; Agradeço às entidades de fomento a pesquisa, como CAPES, CNPq e FAPDF, pelo apoio financeiro; Agradeço ao Instituto de Física e ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade de Brasília pela infraestrutura cedida para a realização deste trabalho; Agradeço aos centros de processamento de dados como CENAPAD/UNICAMP, LCCnano/UnB, e Cajuína/UFPI, pelo apoio computacional; Agradeço aos colegas como Alexandre Cavalheiro, Kleuton Antunes, Marcelo Pereira, Prof. David Azevedo, que me ajudaram com informações importantes sobre as atividades acadêmicas; Finalmente, agradeço aos pesquisadores que colaboraram com os trabalhos que fazem parte desta tese, em especial, Prof. Bernhard Enders, Prof. Douglas Galvão, Prof. Acrisio Lins, Prof. William Cunha e Prof. Jonatan da Rocha.

RESUMO

Após a descoberta do grafeno, materiais bidimensionais vem ganhando cada vez mais espaço no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, com o objetivo de produzir novas aplicações com boa relação custo-eficiência. Novos materiais com propriedades estruturais semelhantes ao grafeno, mas com *bandgap* não nulo, têm sido teoricamente e experimentalmente desenvolvidos a fim de se obter semicondutores que apresentam as extraordinárias propriedades mecânicas do grafeno. Neste trabalho, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de materiais 2D no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory). Investigamos aqueles que possuem geometria semelhante ao grafeno — tais como um de seus novos alótropos, o Penta-Grafeno, monocamadas de Nitreto de Boro/Alumínio/Gálio e de monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição, como o MoS₂ — buscando entender, principalmente, qual o impacto da presença de defeitos estruturais nas propriedades eletrônicas desses materiais. De forma geral, concluímos que esses materiais podem ter suas propriedades eletrônicas ajustadas mediante a presença de defeitos estruturais como dopagem substitucional e vacâncias. Heterojunções entre esses materiais, como ilhas de domínio, bicamadas e 59 monocamadas planares também foram estudadas. Os resultados obtidos sugerem que heterojunções compostas por esses materiais também podem ser utilizadas para controlar o *bandgap* do material composto.

Palavras-chave: materiais 2D, DFT, Estrutura eletrônica.

Brasília-DF

06/2021

ABSTRACT

Since the conception of graphene, two-dimensional materials have been gaining more space in the development of optoelectronic devices, aiming to produce applications with good cost-efficiency compromise. New materials with structural properties similar to graphene, but with non-zero bandgap, have been theoretically and experimentally developed in order to obtain semiconductors that exhibit the extraordinary mechanical properties of graphene. In this work, we studied the electronic and structural properties of 2D materials in the framework of Density Functional Theory (DFT). We investigated those with geometry similar to graphene — such as one of its new allotropes, the Penta-Graphene, monolayers of Boron/Aluminum/Gallium Nitride and monolayers of transition metal dichalcogenides, such as MoS₂ — trying to understand, mainly, the impact of the presence of structural defects in the electronic properties of these materials. In general, we conclude that these materials can have their electronic properties adjusted by the presence of structural defects such as substitutional doping and vacancies. Heterojunctions between these materials, such as domain islands, bilayers and planar monolayers have also been studied. The obtained results suggest that heterojunctions composed of these materials can also be used to control the bandgap of the composite material.

Keywords: 2D materials, DFT, electronic structure

Brasília-DF

06/2021

Lista de Figuras

1.1	A esquerda, uma imagem obtida por microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês <i>Scanning Tunneling Microscope</i>) [1] de uma folha de grafeno. A direita, o esquema experimental utilizado na esfoliação da grafite para obter a monocamada de grafeno [2]. Figura adaptada da referência [3]	2
1.2	(a) Representação esquemática de heterojunções do tipo h-BN/grafeno com grafeno segregado em ilha, (b) Representação esquemática de heteroestrutura h-BN/grafeno em nanofita.	4
1.3	(a) Representação esquemática de heterojunções do tipo h-BN/grafeno, (b) imagem de heteroestrutura h-BN/grafeno obtida por microscópio eletrônico e (c) representação da alta capacidade de controle na fabricação dos domínios de h-BN em monocamadas de grafeno em larga escala. Figura adaptada da referência [4]	4
1.4	Representação esquemática de uma monocamada de dicalcogeneto de metal de transição na fase 1H [5]. Visão superior (painéis superiores) e lateral (painéis inferiores). Figura adaptada da referência [6]	5
1.5	Representação esquemática da estrutura básica de uma célula solar de barreira de Schottky. Figura adaptada da referência [7]	6
1.6	Alguns alótropos de carbono muito conhecidos: (a) fulereno - C ₆₀ , (b) nanotubo de carbono e (c) grafeno. Outros exemplos de alótropos de carbono recentemente obtidos e que pertencem à família dos grafinos: (d) α -grafino, (e) β -grafino e (f) γ -grafino	7
1.7	Representação esquemática da estrutura do Penta-Grafeno. Na escala de cores, em cinza, mostramos os carbonos do tipo sp ² e, em amarelo, os carbonos do tipo sp ³ . Figura adaptada da referência [8]	8
1.8	Representação esquemática da estrutura de perovskita do tipo CH ₃ NH ₃ PbI ₃ . Figura adaptada da referência [9]	9
1.9	Representação esquemática da configuração das camadas ativas de uma PSC (lado esquerdo) e de seu diagrama de níveis de energia (lado direito) [10]	10

3.1	Folhas híbridas de grafeno/h-BN: a sistema sem defeito, b vacância de um único átomo de carbono e, c defeito do tipo SW. No painel inferior suas respectivas estruturas de bandas.	26
3.2	Estrutura de banda electrónica e PDOS para diferentes átomos B, C, e N para as heteroestruturas (a) V_B -G/hBN, (b) V_C -G/hBN, (c) e V_N -G/hBN . Os painéis (d), (e), e (f), mostram a densidade de carga local (LDOS) e carga líquida ($\rho^{up} - \rho^{down}$) calculado numa janela de energia muito grande, próxima do nível Fermi, para cada heteroestrutura. No esquema de cor adotado, as cores amarelas e azul no espectro de bandas denotam spin up e down, respectivamente. O nível de Fermi está definido no zero	27
3.3	No painel superior temos a representação esquemática das estruturas BCN-v3, BCN-v3-VB, BCN-v3-VC, e BCN-v3-VN. No painel inferior, suas respectivas estruturas de bandas	28
3.4	Representação esquemática da densidade total da carga, que foi obtida a partir da diferença de densidade de <i>spin</i> $\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$	29
3.5	Representação esquemática de monocamadas de AlN/GaN como heterojunções armchair. No painel inferior suas respectivas estruturas de bandas.	30
3.6	A esquerda, vista superior das monocamadas de MoS ₂ dopadas com (a) zero, (b) uma, (c) duas, (d) três, (e) quatro, (f) cinco e (g) seis linhas de carbono. A direita suas respectivas estruturas de bandas.	31
3.7	No painel superior, temos o empacotamento vertical entre AlN e Janus SeMoS com diferentes configurações de empilhamento. No painel inferior, as respectivas energias de interação medidas com diferentes níveis de metodologia.	32
3.8	Estrutura da banda e densidade de estados parcial (PDOS). (a) mostra estes resultados para o caso sem defeito (MoSSe/MoS ₂). Os painéis (b), (c), e (d) descrevem, respectivamente, a estrutura com defeito, bandas e densidade de estados para os casos com uma vaga de selénio (MoSSe-VSe/MoS ₂), um enxofre vacância (MoSSe-VS/MoS ₂), e uma vacância de molibdénio (MoSSe-VMo/MoS ₂).	33
3.9	Estrutura de banda para as bicamadas de PG dopados estudados aqui. (a) Estrutura sem defeito, (b) B-sp2-in, (c) B-sp3, (d) B-sp2-out, (e) O-sp2-in, (f) O-sp3, (g) O-sp2-out, (h) N-sp2-in, (i) N-sp3, and (j) N-sp2-out. O préfixo in designa o plano sp2 em contato com a segunda camada.	34

- 3.10 (Topo) Representação esquemática para as grelhas penta-grafeno com estratégia de dopagem de carbonos tipo sp^2 . A cor vermelha representa os átomos dopantes (N ou Si). Variações do comprimento da ligação para as malhas de penta-grafeno resultantes da dopagem com nitrogênio (Meio) e esquema similar de doping de Silício (Fundo). Na paleta de cores do lado direito, a distância de equilíbrio é de 1,575 Å. Os desvios máximos são de 0,5 Å para o nitrogênio e 1,5 Å para o doping do silício. No painel inferior as estruturas de bandas para o caso da dopagem com nitrogênio. 35
- 3.11 Representação esquemática da estrutura otimizada com DFT de cafeína/ $MAPbI_3$. O painel esquerdo ilustra a vista lateral enquanto que o painel direito mostra a vista de cima. O esquema de cores para os átomos é apresentado dentro da figura. A cafeína e o MA (metilamônio) têm a seguinte fórmula química $C_8H_{10}N_4O_2$ e CH_3NH_3 , respectivamente. δ_0 é a distância entre esta molécula e a superfície da perovskita após a otimização da geometria ($\delta_0 = 2.0$ Å). No painel inferior temos a estrutura da banda electrónica e a correspondente densidade projectada de estados (PDOS) para a perovskite isolado $MAPbI_3$. E orbitais moleculares LUMO, LUMO+1, e LUMO+2 para a cafeína isolada. 36

Sumário

1	Introdução	1
1.0.1	Grafeno	1
1.0.2	Nitreto de Boro/Alumínio/Gálio	3
1.0.3	Dicalcogenetos de Metais de Transição	5
1.0.4	Penta-Grafeno: Um novo alótropo de grafeno	6
1.0.5	Perovskitas	8
2	Teoria do Funcional da Densidade	11
2.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	11
2.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	13
2.3	A abordagem de kohn-Sham	15
2.4	Aproximação da Densidade Local	17
2.5	Aproximação do Gradiente Generalizado	20
2.6	Código SIESTA	20
2.6.1	Pseudopotencial	21
2.6.2	Conjunto de Base	22
2.6.3	Hamiltoniano Eletrônico	23
3	Resultados e Discursões	25
4	Conclusões	37
A	PAPER I	38
B	PAPER II	40
C	PAPER III	42
D	PAPER IV	44

E PAPER V	46
F PAPER VI	48
G PAPER VII	50
H PAPER VIII	52
I PAPER IX	54
J PAPER X	56
K PAPER XI	58
Bibliografia	60

CAPÍTULO 1

Introdução

1.0.1 Grafeno

O grafeno foi descoberto, experimentalmente, em 2004 [11] e as pesquisas originais renderam o prêmio Nobel em 2010 para os pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim [12]. O grafeno pode ser isolado a partir da grafite, que é formado pelo empilhamento das folhas de grafeno através da interação de *van der Waals* [11]. Geim e Novoselov conseguiram isolar uma única camada da grafite bidimensional da espessura de um átomo em que os átomos de carbono se organizam em uma estrutura hexagonal [13, 14], como mostrado no painel da esquerda da Figura 1.1. Esse arranjo atômico é conhecido como rede “favo de mel” pela semelhança com os hexágonos de uma colméia. A técnica experimental utilizada no isolamento da monocamada de grafite (chamada de grafeno) é apresentada no painel direito da Figura 1.1. Trata-se do método de esfoliação mecânica [15], em que se utiliza um material com um certo potencial ligante, como uma fita adesiva, que quando em contato com a grafite possibilita o isolamento das camadas que constituem este material. O método da esfoliação mecânica foi o primeiro método de síntese do grafeno. Outros métodos de síntese desse material podem ser empregados sem comprometer suas propriedades, como a esfoliação química [16] e a deposição a vapor [17, 18]. Nestes métodos, a grafite é inserida em um solvente que após ser submetida a ultrassom para separação das camadas de grafeno, é centrifugado a fim de se obter áreas extensas de grafeno.

As propriedades mecânicas do grafeno são únicas e tornam esse material muito desejável para aplicações que envolvam nanomateriais [19, 20, 21]. Trabalhos teóricos [22, 23] e experimentais [24] mediram as propriedades elásticas do grafeno. Em um deles, um substrato de silício com orifícios foi empregado para medir a resiliência à tensão desse material [24]. No experimento reportado na referência [24], foram depositados flocos de grafeno sobre o substrato e notou-se que o grafeno se aderiu verticalmente nas paredes do orifício devido às interações de *van der Waals* entre o substrato e os flocos [25]. Utilizando uma ponta de diamante

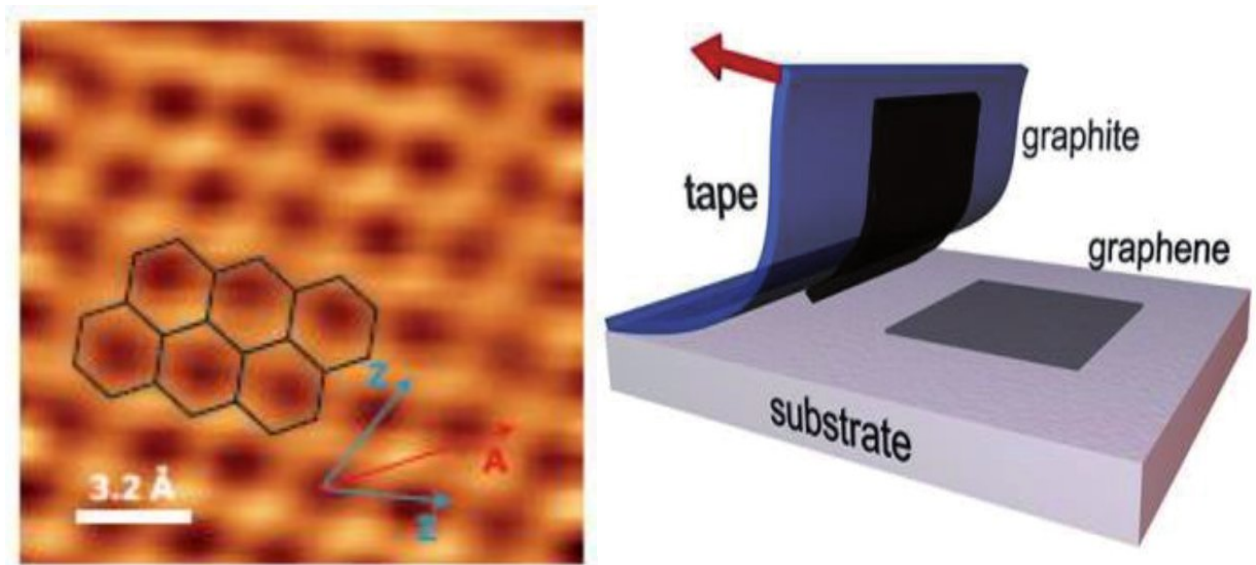


Figura 1.1: A esquerda, uma imagem obtida por microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) [1] de uma folha de grafeno. A direita, o esquema experimental utilizado na esfoliação da grafite para obter a monocamada de grafeno [2]. Figura adaptada da referência [3]

de um microscópio de força atômica, deformou-se as membranas de grafeno, empurrando-as para o fundo do orifício com a ponta até provocar a ruptura da estrutura, possibilitando assim medir a sua elasticidade. Esse experimento foi considerado fundamental para se perceber o alcance do grafeno para o desenvolvimento de diversas aplicações com foco na eletrônica planar e flexível. Os estudos teóricos sobre o grafeno possibilitaram entender, de maneira mais acurada, suas propriedades estruturais e eletrônicas, tais como padrões de fratura [26] e transporte eletrônico [27, 28], respectivamente. No grafeno, os átomos de carbono possuem um orbital restante não hibridizado (p_z) [29]. Este orbital é responsável pelas suas propriedades únicas de transporte eletrônico, além de outras características interessantes [30]. Diversos estudos na literatura foram dedicados ao desenvolvimento de métodos que possibilitem o controle fino de seu *bandgap* (i.e., intervalo de energia entre a banda de valência e banda de condução) [31, 32]. Dentre eles, a dopagem química [33] e a formação de vacâncias [34] foram muito utilizadas e mostraram resultados promissores. Outras abordagens, como modificações topológicas, sendo a mais conhecida a produção de nanofitas de grafeno [35, 36, 37], têm sido também utilizadas com sucesso como alternativas o controle de *bandgap* [37]. O sucesso alcançado pelo grafeno na optoeletrônica flexível tem motivado a busca por outros materiais que possuam algumas de suas propriedades. Dentre eles destacam-se os novos alótropos de grafeno como o Penta-Grafeno [38], Popgrafeno [39], Psi-Grafeno [40] e o Pha-Grafeno [41], monocamadas de Nitreto de Boro/Alumínio/Gálio [42, 43, 44] e monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição [45], (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalco-*

genides), como o MoS₂ [46]. Esses materiais 2D possuem geometria semelhante à geometria do grafeno e possuem *bandgaps* não nulos, representando assim alternativas ao grafeno no que tange aplicações baseadas em materiais semicondutores. A seguir, apresentamos uma breve introdução a esses materiais.

1.0.2 Nitreto de Boro/Alumínio/Gálio

O Nitreto de boro ainda não foi encontrado na natureza e precisa ser produzido em laboratório [47]. Este material foi produzido pela primeira vez em 1842 por Balmaine Prakt, usando o ácido bórico fundido sob cianeto de potássio [48, 49]. Existem outras rotas de síntese para esse material. Por exemplo, o nitreto de boro hexagonal (h-BN, do inglês *hexagonal Boron-Nitride*) pode ser obtido a partir de óxido de boro com amônia a uma temperatura de cerca de 900 °C [48, 49, 50]. O nitreto de boro material pode ser produzido em qualquer uma das quatro formas cristalinas principais: hexagonal, romboédrica, cúbica e wurtzita [51]. Foi demonstrado experimentalmente a possibilidade de converter o grafeno em camadas de h-BN a partir da substituição topológica, o que permite o controle das dimensões das interfaces grafeno/h- BN, como ilustrado na Figura 1.3 [4]. Além disso, foi demonstrada a possibilidade de controle de domínios de grafeno em monocamadas de h-BN através do método de deposição química por vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) utilizando amônia, pó de borano (NH₃-BH₃) e um substrato de cobre/níquel [52]. No mesmo estudo, foi mostrado também, através de espectroscopia Raman [53], que é possível cultivar domínios de grafeno sem poluir as regiões de h-BN com átomos de carbono e que não há mobilidade de carga perpendicular ao comprimento de fitas de carbono linearmente acopladas com monocamadas de nitreto de boro. Esses estudos abriram opções interessantes para o emprego do grafeno e do h-BN no desenvolvimento de novas aplicações em optoeletrônica. Por essa razão, estudamos aqui o sistema composto por grafeno e h-BN em dois tipos de arranjo: heterojunções planares de nanofitas grafeno/h-BN e ilhas de domínio, como mostra a Figura 1.2.

Além do nitreto de boro, o nitreto de alumínio e o nitreto de gálio também possuem estrutura semelhante à do grafeno [54, 55]. Esses materiais são amplamente empregados na nanotecnologia de dispositivos optoeletrônicos e de armazenamento de dados [44, 56, 57, 58]. A alta estabilidade que é uma característica desses materiais é responsável por seu sucesso nas aplicações na nanotecnologia. Quanto ao nitreto de alumínio, tal material não possui ponto de fusão, pois se dissocia em alumínio e nitrogênio a uma temperatura de 2230 °C [59, 60, 61]. É possível sintetizar esse material a partir da interação direta do pó de alumínio com nitrogênio, ou pelo método de deposição a vapor [62, 63]. Assim como o nitreto de alumínio, o nitreto de gálio compartilha do mesmo sucesso nas aplicações tecnológicas. E a combinação desses dois materiais já mostraram o grande potencial desses nitretos na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, incluindo LED/lasers UV e fotodetectores UV [64]. Outros materiais inorgânicos com estrutura semelhante a do grafeno vem protagonizando um excelente papel em sistemas fotovoltaicos, como é o caso dos dicalcogenetos de metais de transição dos quais falaremos no parágrafo a seguir.

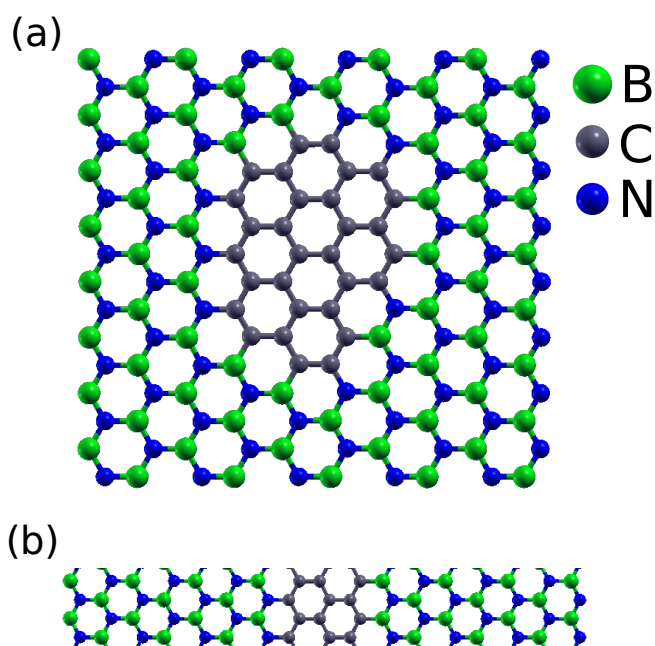


Figura 1.2: (a) Representação esquemática de heterojunções do tipo h-BN/grafeno com grafeno segregado em ilha, (b) Representação esquemática de heteroestrutura h-BN/grafeno em nanofita.

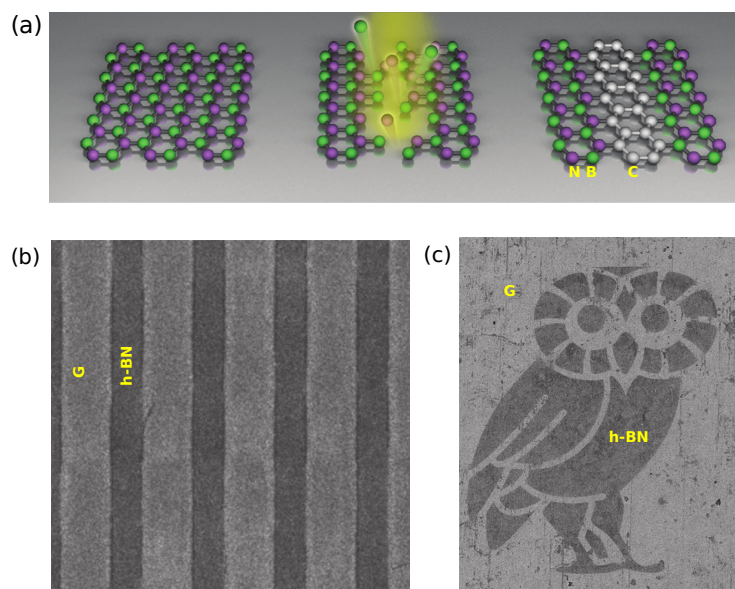


Figura 1.3: (a) Representação esquemática de heterojunções do tipo h-BN/grafeno, (b) imagem de heteroestrutura h-BN/grafeno obtida por microscópio eletrônico e (c) representação da alta capacidade de controle na fabricação dos domínios de h-BN em monocamadas de grafeno em larga escala. Figura adaptada da referência [4]

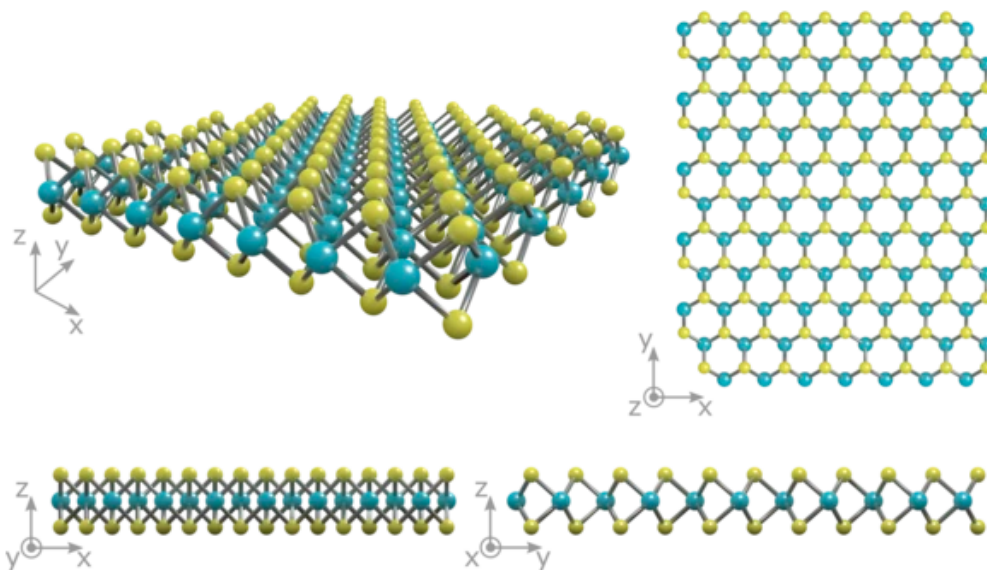


Figura 1.4: Representação esquemática de uma monocamada de dicalcogeneto de metal de transição na fase 1H [5]. Visão superior (painéis superiores) e lateral (painéis inferiores). Figura adaptada da referência [6]

1.0.3 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os avanços em novas tecnologias de energia renovável têm sido uma necessidade nas últimas décadas [65]. Para que tais avanços ganhem impulsos, novos materiais como dicalcogenetos de metais de transição tem-se mostrado uma ótima opção na produção de dispositivos fotovoltaicos [66, 67, 68]. Sua estrutura básica é MX_2 , onde M é um metal de transição dos grupos IV, V, ou VI da tabela periódica e X é um calcogeneto, que se encontra no grupo XVI. o mais conhecido dos dicalcogenetos de metais de transição é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), cuja fase 1H- MoS_2 em monocamada possui semelhança estrutural com o grafeno [5]. Nesse sistema, os átomos ocupam os sítios de um hexágono, assim como o grafeno, com a diferença que em um dos sítios há dois átomos de enxofre localizados, um acima do plano de Mo, e outro abaixo do mesmo plano, por uma distância de aproximadamente 1.50 \AA do plano, cada (Ver Figura 1.4) .

Uma grande vantagem do MoS_2 em monocamada, em relação ao grafeno, é o seu *bandgap* de 1.9 eV e 1.3 eV para monolayer e multilayer respectivamente, medido a partir de cálculos *ab initio* baseado em DFT, e confirmado experimentalmente por medidas de absorção de fotoluminescência [69]. Esse valor é favorável para absorção óptica quando exposto a radiação solar [70]. Nesse sentido, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando a aplicação desse material em dispositivos optoeletrônicos [71, 72, 73]. O MoS_2 em monocamada pode ser obtido a partir de esfoliação química ou mecânica. Outros métodos de produção desses filmes vêm sendo estudado recentemente, dentre eles o método de deposição a vapor mostrou a possibilidade de obter filmes com grandes áreas [74, 75].

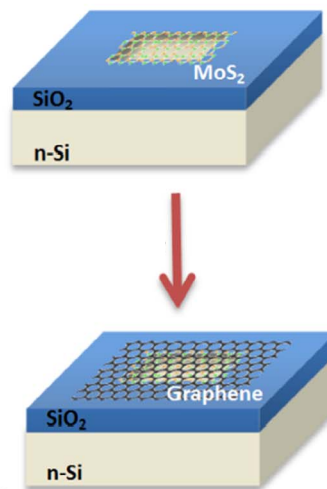


Figura 1.5: Representação esquemática da estrutura básica de uma célula solar de barreira de Schottky. Figura adaptada da referência [7]

A aplicação de metais de transição em células solares vêm ganhando espaço no meio tecnológico. Seu principal papel nesse tipo de tecnologia é protagonizado pela sua aplicação em células solares de barreira de Schottky [76, 77]. Barreiras de Schottky são largamente empregadas na produção de diodos, os diodos convencionais são construídos a partir da junção $p-n$ [78, 79]. Os diodos de Schottky são produzidos a partir de junção metal/semicondutor (M/S). Trabalhos recentes vêm mostrando que o MoS_2 desempenha um importante papel na produção de células solares à base de barreiras de Schottky [80, 81]. Jun Ma e colaboradores mostraram por métodos experimentais que esses dispositivos podem alcançar uma eficiência de até 15.8% [7]. Estas células foram produzidas a partir do empacotamento vertical de grafeno/ MoS_2 sobre um substrato de silício tipo (n-Si) modelado sobre uma camada de dióxido de silício (SiO_2) como podemos ver na Figura 1.4. A estrutura foi montada sobre um eletrodo de Ti/Ar.

O desempenho desse tipo de estrutura pode sofrer diversas alterações devido fatores ambientais, como umidade, temperatura e oxidação [82]. Por isso, podemos encontrar na literatura diversos trabalhos na tentativa de aumentar o tempo de vida útil desse tipo de dispositivo [83, 84]. Estudos teóricos de previsões de estabilidade térmica e mecânica, de empacotamento vertical e do impacto dos defeitos estruturais nas propriedades eletrônicas de TMDs podem trazer uma rota para sínteses de novos dispositivos mais eficientes.

1.0.4 Penta-Grafeno: Um novo alótropo de grafeno

Em seu propósito atual, a nanotecnologia busca desenvolver nanodispositivos eletromecânicos cada vez menores e com o menor consumo de energia para diversas aplicações cotidianas. Além disso, existe um

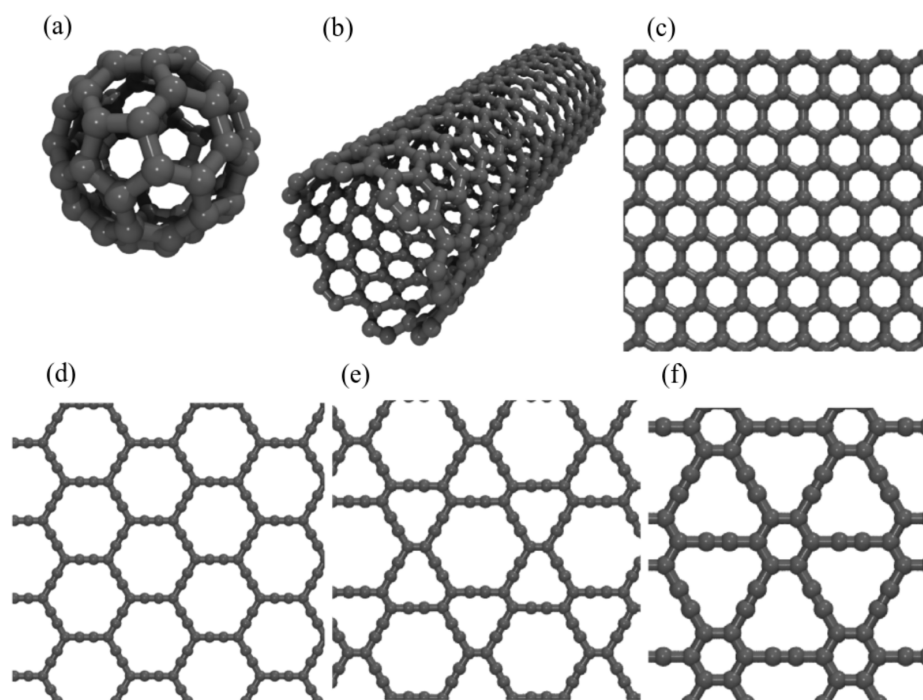


Figura 1.6: Alguns alótropos de carbono muito conhecidos: (a) fulereno - C₆₀, (b) nanotubo de carbono e (c) grafeno. Outros exemplos de alótropos de carbono recentemente obtidos e que pertencem à família dos grafinos: (d) α -grafino, (e) β -grafino e (f) γ -grafino

grande esforço conjunto entre academia e indústria no que diz respeito ao aumento da qualidade e eficiência na fabricação de dispositivos eletrônicos em voga, buscando menor custo de produção e impacto ambiental [85]. Dessa forma, é latente a necessidade pelo *design* de novos materiais que possam agregar valor a uma tecnologia sustentável para produção de energia renovável, com o intuito de suprir uma demanda global por energia que cresce a cada ano [86]. A nanotecnologia do carbono é um ramo importante da nanociência e tem por objetivo estudar, manipular e propor novas nanoestruturas à base de carbono para se obter alternativas ao quadro da optoeletrônica convencional (baseada em silício) [87]. Devido à sua alotropia, o carbono pode se ligar de maneiras diferentes gerando diversas formas estruturais distintas (formas alotrópicas). Baseada nessa característica, as nanoestruturas alotrópicas do carbono como o diamante [88], fulerenos [89], nanotubos de carbono [90], grafeno [91], nanoscrolls de carbono [92], penta-grafeno [8] (Ver Figura 1.7), dentre outros, têm recebido bastante atenção em pesquisas teóricas e experimentais nas duas últimas décadas [93, 94, 95, 96] (veja Figura 1.6). É importante ressaltar aqui que estes materiais foram classificados pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos do MCTIC como “Materiais Avançados” e de interesse prioritário, entre os anos de 2010-2022, para o desenvolvimento de aplicações importantes com foco, por exemplo, na defesa e matriz energética nacional [95].

Uma das estruturas que investigamos nesta tese foi o penta-grafeno (PG) [8], O PG possui uma estrutura semelhante ao mosaico pentagonal das calçadas Cairo no Egito, onde os átomos de carbono ocupam três

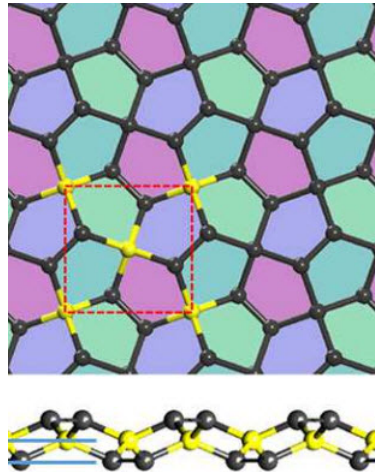


Figura 1.7: Representação esquemática da estrutura do Penta-Grafeno. Na escala de cores, em cinza, mostramos os carbonos do tipo sp^2 e, em amarelo, os carbonos do tipo sp^3 . Figura adaptada da referência [8]

tipos de planos, um plano de carbono sp^3 intercalado por dois planos de carbono sp^2 , como mostrado na Figura 1.7. Esse arranjo único permite que mais graus de liberdade para dopagem, em relação ao grafeno, possam ser explorados, permitindo diferentes maneiras de modular suas propriedades eletrônicas. Essa estrutura é metaestável e tem um *bandgap* da ordem de 2.4 eV. Aqui, estudamos os efeitos de dopagem em membranas de PG como uma forma de entender o impacto dos defeitos nos canais de hibridização de materiais 2D formados por ligações entre átomos de carbono.

1.0.5 Perovskitas

A tecnologia fotovoltaica comercial continua a ser, até o momento, baseada em sistemas inorgânicos vulgarmente denominados de "células solares de silício". Mesmo disponíveis comercialmente há mais de 50 anos, somente 0.06% do consumo global de energia vem da luz solar [97]. A energia solar global (23.000 TW) corresponde a 200 milhões de TWh por ano. O consumo de energia em todo o mundo, de 16 TW durante o ano de 2010, se traduz em 140 mil TWh, o que significa que apenas a fonte de energia solar é mais do que suficiente para suprir toda a demanda global de energia por ano [97]. Com isso, o enorme potencial dessa fonte de energia tem inspirado pesquisas em larga escala para o desenvolvimento da ciência e tecnologia dos fotovoltaicos tanto em âmbito acadêmico quanto industrial.

A busca por melhor eficiência de células solares da primeira geração foi de fundamental importância para os avanços na pesquisa de novos materiais de baixo custo para produção de filmes fotodetectores alcançados nos dias atuais [98, 99, 100]. A busca para uma melhor eficiência desses materiais continuaram ganhando grandes avanços de maneira que pesquisadores conseguiram incríveis avanços na produção de

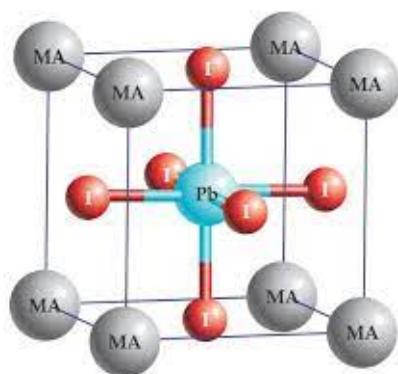


Figura 1.8: Representação esquemática da estrutura de perovskita do tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Figura adaptada da referência [9]

energia renovável a fim de suprir a crise energética mundial [97, 101, 102]. Hoje, uma nova geração de células de menor custo e de rápida produção em larga escala possibilitaram o uso desses recursos tecnológicos em residências [103, 104]. Essa terceira geração de células solares tem como principal protagonista a perovskitas de halogenetos orgânicos-inorgânicos [103, 105]. As perovskitas possuem a fórmula química ABX_3 , em que A é um cátion, B um metal e X um alogênio. Uma das mais comuns forma de perovskitas de halogenetos são as perovskitas cúbicas cuja a forma estrutural é MAPbI_3 , em que MA é CH_3NH_3 (metilamina) ocupando as aresta de um cubo. No centro de cubo temos o metal Pb e 6 átomos de iodo nas aresta de um poliedro centralizado dentro do cubo de MA (Ver Figura 1.8 [106]). O sucesso desse material na produção de células solares esta atribuídas às sua interessantes propriedades como; um *gap* adequado para aplicações optoeletrônicas; elevado coeficiente de absorção de fótons; longo tempo de vida dos portadores de cargas dentre outras que podem ser encontradas nas literaturas [107, 108].

O processo de síntese de perovskitas MAPbI_3 é feito a partir da combinação de do sal iodado de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) e solução de PbI_2 [109]. O sal ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI) pode ser obtido da reação entre metilamina (CH_3NH_3) e ácido iodídrico (IH). Para formação da estrutura dilui-se em solução de DMF (dimetilformamida) o haleto metilamônio e o haleto de chumbo PbI_2 , que são depositado pelo método de *spin coating* [110]. Após um tratamento térmico, obtém-se a perovskita. Embora as perovskitas apresentam excelentes propriedades fotovoltaicas, ainda há muitas limitações a serem contornadas quanto a sua aplicabilidade. A estabilidade deste material pode ser comprometida na presença de umidade e tempo de vida útil desse dispositivo pode ser comprometido devido a fatores ambientais [111, 112]. O aprimoramento da estabilidade térmica desse material pode ser obtido por meio de dopagem, adsorção de moléculas dentre outros métodos que podem ser encontrados na literatura [113, 114, 115]. Guangda Niu e colaboradores conseguiram uma melhor estabilidade térmica de células solares baseada em perovskitas. Eles observaram que a degradação das células estavam altamente relacionada com a quantidade de oxigênio no ar. A partir de dopagem com célsio eles conseguiram uma melhor estabilidade das células e aprimoraram a eficiência desse dispositivo

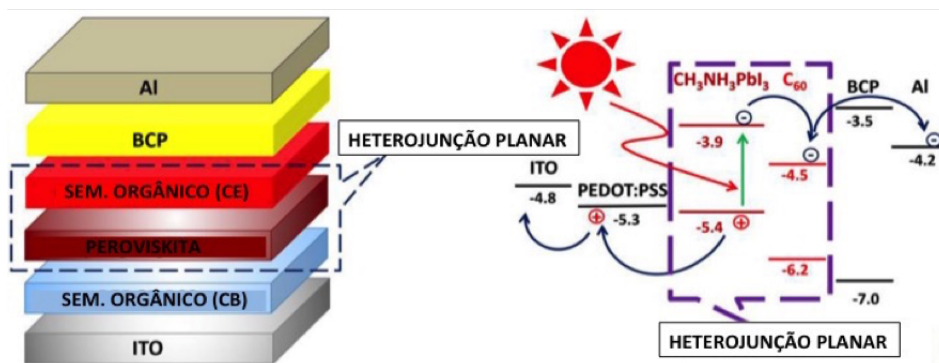


Figura 1.9: Representação esquemática da configuração das camadas ativas de uma PSC (lado esquerdo) e de seu diagrama de níveis de energia (lado direito) [10]

[116].

Embora as perovskitas diferem cristalograficamente dos semicondutores orgânicos, elas podem ser incorporadas muito facilmente a um fotovoltaico orgânico padrão. O diagrama esquemático apresentado na Figura 1.9 (adaptado da referência [117]) representa a estrutura física de uma célula solar de perovskitas híbrida (PSC, do inglês, *perovskites solar cells*). Tudo que é necessário para formar um dispositivo com base em perovskitas são duas interfaces compostas de material orgânico para o transporte de elétrons e buracos. A camada de perovskita, por sua vez, atua como coletora de luz e a criadora de portadores de carga livre. Na configuração da PSC apresentada na Figura 2, a perovskita é formada por AL e BCP (alumínio e batocuproína, respectivamente) constituem o eletrodo (cátodo) coletor de elétrons, a camada semicondutora orgânica responsável pelo transporte de elétrons (CE) é formado pelo cristal de fulereno C₆₀, o rótulo Sem. Orgânico (CB) representa a camada condutora de buracos que é formada pelo polímero PEDOT:PSS e, finalmente, o eletrodo coletor de buracos (ânodo) é constituído de óxido de índio e estanho (ITO) [10]. Podemos descrever o princípio de funcionamento de uma PSC da seguinte forma: (i) A luz é absorvida pela camada do tipo perovskita levando a formação de estados eletrônicos delocalizados, tais como éxcitons de baixa energia de ligação. Um éxciton é um par elétron buraco formado devido às interação elétron-rede; (ii) O éxciton, se não dissociado espontaneamente, pode ser transportado por difusão através da camada de perovskita, sendo então dissociado na heterojunção organometálica formando um elétron livre (portador de carga negativo) e um buraco livre (portador de carga positivo); (iii) Os elétrons e buracos são transportados através da camada de perovskita e então transferidos dessa camada para a camada orgânica aceitadora de buracos e a para a camada orgânica aceitadora de elétrons, respectivamente; (iv) Uma vez que o elétron e o buraco estejam localizados nas camadas orgânicas, eles são transportados através dessas camadas sendo recolhidos de forma eficiente nos eletrodos.

CAPÍTULO 2

Teoria do Funcional da Densidade

O grande desafio do estudo de muitos corpos interagentes, é a quantidade de variáveis que conduzem a números muito grande de equações diferenciais acopladas. Tal conjunto de equações, é computacionalmente inviável de ser tratado sem aproximações que otimizem os custos computacionais. Com o avanço da mecânica quântica e da física computacional, torna-se possível prever diversas propriedades de sistemas eletrônicos que envolvem muitos átomos interagentes. Este capítulo, apresenta uma breve abordagem da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do *inglês Density Functional Theory*) [118, 119], uma ferramenta que tem possibilitado o estudo das propriedades de moléculas, sólidos biomoléculas, no escopo da Mecânica Quântica. A seguir, traremos uma breve descrição da teoria. Iniciaremos este capítulo abordando uma das mais importantes aproximações, a aproximação de Born-Oppenheimer. Tal aproximação, torna possível a aplicabilidade da DFT no estudo de sistemas com muitos átomos.

2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano para um sistema em física da matéria condensada, tem uma parte eletrônica e uma parte nuclear.

$$H_{tot} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (2.1)$$

aqui os índices I, J rotulam os núcleos, e i, j rotulam os elétrons, \mathbf{R}_I e M_I são as posições e as massas dos núcleos, \mathbf{r}_i e m_e a dos elétrons, Z_I o número atômico dos núcleos I . O primeiro e o segundo termo, são energias cinéticas, dos núcleos e elétrons respectivamente, o terceiro termo é a energia potencial de interação de Coulomb, o quarto termo é a energia potencial da interação de Coulomb elétron-elétron e o último termo

é a energia potencial de interação de Coulomb núcleo-núcleo. A equação de Schrödinger independente do tempo para um dado sistema é escrita da seguinte forma [120]:

$$H_{tot}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.2)$$

onde $\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})$ é a função de onda total do sistema. Em tese qualquer propriedade do sistema pode ser medida se resolvermos a equação de Schrödinger, mas na prática isto é impossível de ser alcançado por um sistema de muitos corpos interagentes. Para contornar o problema procura-se soluções aproximadas, algumas aproximações podem ser feitas, como a conhecida Born-Oppenheimer (BO) [121]. A ideia básica é considerar que sendo os núcleos mais pesados que os elétrons, a resposta do movimento nuclear em relação ao movimento dos elétrons é bem mais lenta, com isso é possível considerar o núcleo quase estático em relação aos elétrons, assim pode se escrever a função de onda do sistema dependendo apenas das coordenadas eletrônicas e as coordenadas nucleares agora passa ser apenas um parâmetro fixo, portanto a função de onda assume a forma:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \Theta(\{\mathbf{R}_I\})\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.3)$$

onde $\Theta(\{\mathbf{R}_I\})$ descreve o movimento do núcleo e $\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$ os elétrons (dependendo parametricamente das posições nucleares). Com esta aproximação a equação 2.2 pode ser separada em duas equações de Schrödinger:

$$H_e\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) = V(\{\mathbf{R}_I\})\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.4)$$

onde

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I, J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, j, i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I, j} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

e

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + V(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \Theta(\{\mathbf{R}_I\}) = E' \Theta(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.6)$$

A equação 2.4 é para o problema eletrônico com as posições nucleares fixas. O autovalor para energia $V(\{\mathbf{R}_I\})$ depende parametricamente das posições nucleares. Após a solução de 2.4, obtém-se $V(\{\mathbf{R}_I\})$ e pela sua aplicação na equação 2.6 obtém-se o movimento nuclear, assim todo o problema, eletrônico e nuclear, é possível de ser resolvido.

Aqui ressaltamos a grande importância da aproximação BO para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), em que a ideia principal é considerar os elétrons movimentando-se sob a influência

de um potencial externo, independente do tempo, devido aos núcleos atômicos.

2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Aproximações para energia total de um sistema de muitos elétrons já havia sido proposta nos trabalhos de Thomas e Fermi nos anos de 1920, porém não havia uma demonstração de que a energia se tratava de um funcional da densidade eletrônica. A demonstração formal só foi possível devido aos trabalhos de Hohenberg e Kohn, em 1964, que tornaram a ideia do funcional da densidade uma teoria exata para descrever sistemas de muitos corpos interagentes [122]. Suas aplicações vão além dos problemas da matéria condensada como a de um sistemas onde os núcleos atômicos têm suas posições fixadas no tempo, mas também para qualquer sistema de partícula interagente sob a influência de um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. A teoria se solidifica sobre dois teoremas.

Primeiro Teorema de Hohenberg-kohn

A densidade do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ de um sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina de maneira unívoca o potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$, exceto para uma constante. Isso significa que a densidade do estado fundamental determina o Hamiltoniano completo, exceto para um deslocamento constante de energia.

• Prova

Por uma questão simplória, vamos considerar apenas os casos não degenerados. Não que o teorema não seja válido para o caso degenerado, mas apenas para tornar mais simples a compreensão do teorema. Tomamos por base o princípio da mínima energia. suponha que dois potências externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que diferem por uma constante e leva a mesma densidade do estado fundamental $n_o(\mathbf{r})$. Ambos podem levar a dois diferentes hamiltonianos, \hat{H} e \hat{H}' que tem a mesma densidade do estado fundamental $n_o(\mathbf{r})$ mas podendo ter diferentes funções de onda do estado fundamental, ψ e Ψ' , com $\hat{H}\psi = E_o\psi$ e $\hat{H}'\Psi' = E'_o\Psi'$. Não sendo Ψ' um estado fundamental de \hat{H} , segue que

$$\begin{aligned} E_o &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &< E'_o + \int n_o(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.7)$$

igualmente

$$E_o < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ & \langle E_o + \int n_o(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Somando as duas equações 2.7 e 2.8 teremos uma contradição

$$E_o + E'_o < E_o + E'_o \quad (2.9)$$

logo, dois potenciais externos diferentes $V_{ext}(\mathbf{r})$ não podem dar a mesma densidade do estado fundamental, isto é, a densidade do estado fundamental determina o potencial externo exceto para uma constante. Tudo isso, sugere que existe uma relação um-para-um entre a densidade do estado fundamental e o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, embora a fórmula exata não seja conhecida.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Existe um funcional da densidade universal $F[n(\mathbf{r})]$, independente do potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ tal que o valor do mínimo global do funcional energia $E[n(\mathbf{r})] \equiv \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ é o estado fundamental exato da energia do sistema e a densidade funcional exata $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental minimiza este funcional. Por tanto a energia e a densidade, do estado fundamental, são completamente determinadas por este funcional.

• Prova

Para provar este segundo teorema, escrevemos o funcional $F[n(\mathbf{r})]$ como

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv T[n(\mathbf{r})] + E_{int}[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

onde $T[n(\mathbf{r})]$ é a energia cinética e $E_{int}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de interação entre as partículas. De acordo com o princípio variacional, para qualquer função de onda Ψ' , o funcional energia $E[\Psi']$

$$E[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.11)$$

assume seu mínimo global somente quando Ψ' é a função de onda do estado fundamental Ψ_0 com o vínculo de que o número total de partículas é conservado. De acordo com o primeiro teorema, Ψ' deve corresponder ao estado fundamental com a densidade de partículas $n'(\mathbf{r})$ e potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, portanto $E[\Psi]$ é um funcional de $n'(\mathbf{r})$. De acordo com o princípio do variacional:

$$\begin{aligned} E[\Psi'] & \equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle = E[n'(\mathbf{r})] \\ & = \int n'(\mathbf{r})V'_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})] > E[\Psi'] \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$= \int n_0(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n_0(\mathbf{r})] = E[n_0(\mathbf{r})]$$

Portanto o funcional energia $E[n(\mathbf{r})] \equiv \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ é de fato o valor menor desse funcional do que para qualquer outra densidade $n(\mathbf{r})$. Portanto, pela minimização do funcional energia total do sistema com respeito às variações na densidade $n(\mathbf{r})$, podemos encontrar a densidade e energia, exatas, do estado fundamental.

2.3 A abordagem de kohn-Sham

A abordagem de Kohn-Sham permitiu que os teoremas de Hohenberg-Kohn sejam utilizados para o uso prático da Teoria do Funcional da Densidade implementada em pacotes computacionais. Isso, possibilitou descrever diversos fenômenos da matéria que eram, na prática, de difícil observação experimental. Hoje a teoria continua sendo a grande aliada da física da matéria condensada, possibilitando fazer diversas previsões teóricas a respeito de novos materiais e que se confirmam experimentalmente.

De acordo com a abordagem de Kohn-Sham, é possível substituir um sistema de muitos corpos interagentes, por um sistema de partículas independentes, e que esses dois sistemas possuem a mesma densidade do estado fundamental. Mapeando o sistema original, que tem o potencial real de interação, com um sistema fictício, não interagente, onde os elétrons se movem em um potencial de uma única partícula $V_{KS}(r)$. Para este sistema auxiliar de partículas independentes, o Hamiltoniano é

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

em unidades atômica $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$. para um sistema com N elétrons independentes, o estado fundamental é obtido pela solução da N equações de Schrödinger de um elétron,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

onde existe um elétron em cada um dos N orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$ com menor autovalor ϵ_i . A densidade para o sistema auxiliar é construído da seguinte forma:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

que está sujeita a condição de vínculo:

$$\int n(\mathbf{r}) = N \quad (2.16)$$

a energia cinética do sistema não interagente $T_S[n(\mathbf{r})]$ é dada por,

$$T_S[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

portanto, o funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$ será escrito da seguinte forma

$$F[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

onde $E_H[n(\mathbf{r})]$ é a energia de Hartree dos elétrons,

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.19)$$

e $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, que contém a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema não interagente e também a contribuição não clássica da interação elétron-elétron, do qual a energia de troca é uma parte. Uma vez que a energia do estado fundamental do sistema de muitos elétrons pode ser obtido pela minimização do funcional $E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, sujeito ao vínculo de que o número N de elétrons é conservado,

$$\delta \left\{ F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.20)$$

e a equação resultante é

$$\mu = \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_S[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

onde μ é o potencial químico,

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.22)$$

é o potencial de Kohn-Sham para uma partícula com o potencial de Hartree $V_H(\mathbf{r})$

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.23)$$

e o potencial de troca e correlação $V_{XC}(\mathbf{r})$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.24)$$

Equações 2.14, 2.15 e 2.22 juntas formam a equação de Kohn-Sham que é resolvida de maneira auto-consistente devido aos potenciais $V_{KS}(\mathbf{r})$ que dependem da densidade e do potencial de troca e correlação.

Embora seja uma teoria exata em princípio, a teoria de Kohn-Sham é na prática aproximada devido a

nossa ignorância a respeito do funcional energia de troca e correlação $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Uma definição implícita de $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ pode ser dada como

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_S[n(\mathbf{r})] + E_{int}[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

onde $T[n(\mathbf{r})]$ e $E_{int}[n(\mathbf{r})]$ são as energias cinética exata e a energia de interação elétron-elétron do sistema interagente respectivamente. Isto é fundamental para se ter uma energia de troca e correlação $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ ou potencial $V_{XC}(\mathbf{r})$ que dá uma descrição coerente de sistemas realísticos em problemas de física da matéria condensada. As aproximações mais utilizadas atualmente para estes funcionais são a aproximação da densidade local (LDA do inglês *Local Density approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA do inglês *Generalized-Gradient Approximation*) as quais descreveremos a seguir de maneira breve.

2.4 Aproximação da Densidade Local

O sucesso da abordagem de Kohn-Sham é mapear um sistemas de muitos corpos interagentes, por um sistema de partículas não interagentes, facilitando assim o problema. Porém, em termos prático, não conhecemos a forma exata do funcional energia de troca e correlação $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, que é fundamental para a solução das equações de Kohn-Sham. Embora não se conheça a forma exata do funcional $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, Algumas aproximações demonstram grande sucesso nas soluções de problemas de muitos elétrons e reduzem de maneira satisfatória o custo computacional, levando a um largo uso da DFT para cálculo de estrutura eletrônica. Dentre as aproximações para o funcional $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ a LDA é uma da mais amplamente utilizada nos dias atuais [123, 124]. Na abordagem da LDA, o funcional de troca e correlação para o elétron em um ponto \mathbf{r} é considerada sendo a mesma para um gás de elétrons homogêneo (HEG) que tem a mesma densidade eletrônica em um ponto \mathbf{r} . Logo, o funcional de troca e correlação $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ total pode ser escrito como,

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] &= \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_C^{hom}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \\ &= E_X^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_C^{LDA}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.26)$$

para um sistema com *spin* não polarizado e

$$E_{XC}^{LDA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

para sistemas com *spin* polarizado, onde a densidade de energia de troca e correlação $\varepsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ é um funcional apenas da densidade e é decomposto em densidade de energia de troca $\varepsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r}))$ e a densidade

de energia de correlação $\varepsilon_C^{hom}(n(\mathbf{r}))$ de tal modo que o funcional energia de troca e correlação é decomposto linearmente em um funcional energia de troca $E_X^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ e o funcional energia de correlação $E_C^{LDA}[n(\mathbf{r})]$. Note que $E_{XC}^{LDA}[n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})]$ não é escrito da forma

$$E_{XC}^{LDA}[n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int [n_\uparrow(\mathbf{r})\varepsilon_{XC,\uparrow}^{hom}(n(\mathbf{r})) + n_\downarrow(\mathbf{r})\varepsilon_{XC,\downarrow}^{hom}(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

como poderíamos pensar. O funcional energia de troca $E_X^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ carrega a expressão para um gás de elétrons homogêneo utilizando-o pontualmente, que é conhecido analiticamente como

$$\begin{aligned} E_X^{LDA}[n(\mathbf{r})] &= \int n(\mathbf{r})\varepsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \\ &= -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3}d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde

$$\varepsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.30)$$

é a densidade de energia de troca de um gás de elétrons homogêneo não polarizado que foi introduzido primeiramente por Dirac [125]. As expressões analíticas para a energia de correlação para o gás de elétrons homogêneo não são conhecidas, exceto para o mais baixo e mais alto limite correspondendo aos limites de correlação infinitamente alta e infinitamente fraca. A expressão para a densidade de energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo no limite mais alto da densidade tem a forma

$$\varepsilon_C = A\ln(r_s) + B + r_s(C\ln(r_s) + D) \quad (2.31)$$

e o limite mais baixo para a densidade tem a forma

$$\varepsilon_C = \frac{1}{2}\left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots\right) \quad (2.32)$$

onde o raio de Wigner-Seitz r_s é relacionado a densidade como

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (2.33)$$

A fim de obter valores acurados para a densidade de energia de correlação em uma densidade intermediária, cálculos acurados de simulações de Monte Carlos Quântico (QMC) para a energia de um gás de elétrons homogêneo são necessários e tem sido reformado em vários valores intermediários de densidade. A maioria das aproximações para a densidade local de energia de correlação interpola esses valores acurados para simulações com QMC enquanto reproduzindo o conhecimento exato do comportamento limitado.

Para sistemas com polarização de *spin*, o funcional energia de troca é conhecido exatamente dos resul-

tados para o funcional com *spin* não polarizado:

$$E_X[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}(E_X[2n_\uparrow(\mathbf{r})] + E_X[2n_\downarrow(\mathbf{r})]). \quad (2.34)$$

A dependência do *spin* para a densidade de energia de correlação é aproximada por uma relativa polarização de *spin*:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})}{n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

A densidade de energia de correlação de *spin* $\varepsilon_C(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}))$ é então construída para interpolar valores extremos $\zeta = 0, \pm 1$ correspondendo a *spin* não polarizado situações ferromagnéticas.

O potencial de troca e correlação na LDA é

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.36)$$

Dentro da LDA, a energia total do sistema é:

$$\begin{aligned} E_{tot}[n(\mathbf{r})] &= T_S[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^{occ} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^{occ} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad - \sum_i^{occ} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | V_H(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle - \sum_i^{occ} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | V_{XC}(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_i^{occ} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | V_{ext}(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})(\varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) - V_{XC}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int n(\mathbf{r})^2 \frac{\partial \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.37)$$

como mencionado antes, $E_{tot} \neq \sum_i^{occ} \varepsilon_i$.

A LDA se torna simples, pois correções para a energia de troca e correlação devido a inhomogeneidade na densidade eletrônica são ignoradas. Entretanto, isto é surpreendentemente bem sucedido e até funciona razoavelmente bem em sistemas onde a densidade eletrônica está variando rapidamente. Uma razão é que a LDA dá a regra de soma correta para troca e correlação de buracos. Isto é, há uma carga eletrônica de

um elétron excluído da vizinhança do elétron em \mathbf{r} . Entretanto, isto tende a subestimar o estado fundamental atômico e as energias de ionização, enquanto subestima as energias de ligações. Isto leva a grandes erros na previsão de *gap* de energia de alguns semicondutores. Seus sucessos e limitações levam as aproximações para o funcional de troca e correlação além da LDA, através da adição de correções de gradiente para incorporar efeitos de longo alcance no gradiente (GGA).

2.5 Aproximação do Gradiente Generalizado

Como vimos anteriormente, a LDA negligencia a não homogeneidade da densidade de carga real, que pode ser bem diferente do gás de elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação de um gás de elétrons não homogêneo pode divergir de forma significativa da forma para o caso homogêneo. Isto resulta no desenvolvimento de várias aproximações do gradiente generalizado (GGAs) que inclui a correção de gradiente das derivadas parciais de alto grau da densidade eletrônica levando a melhores resultados em muitos casos do que a LDA[126].

A definição do funcional de troca e correlação no método GGA é a partir da generalização da forma na equação 2.27 do método LDA para incluir a correção do gradiente da densidade $\nabla n(\mathbf{r})$ como

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] &= \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} \\ &= \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r})) F_{XC}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde F_{XC} é sem dimensão e $\varepsilon_X^{hom}(n(\mathbf{r}))$ é a densidade de energia de troca de um gás de elétrons homogêneo não polarizado como dado na equação 2.30. F_{XC} pode ser decomposto linearmente em contribuição da troca F_X e a na contribuição da correlação F_C como $F_{XC} = F_X + F_C$ para mais detalhes sobre o tratamento de F_X e F_C em diferentes esquemas de GGAs, veja na capítulo 8 do livro de Martins [118].

O funcional GGA generaliza melhor os trabalhos nas previsões de comprimento de ligação e energia de ligação de moléculas, constante de rede cristalina do que a LDA, e assim por diante, especificamente em sistema onde a densidade de carga varia rapidamente.

2.6 Código SIESTA

No presente trabalho os cálculos de estrutura eletrônica e otimização estrutural foram obtidos a partir de uma implementação computacional da DFT no código SIESTA (do inglês: *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [127]. Tal código soluciona de forma autoconsistente as equações 2.14, baseando-se em um flexível combinação linear de orbitais atômicos [128]. Para tal, a função de onda

é expandida em um conjunto de funções de base localizadas [129], que consiste em obter autofunções do hamiltoniano de KS para um elétron dentro de uma caixa esférica. Tais funções são construídas a partir de uma simples função radial multiplicada por um esférico harmônico, as quais são denominadas funções pseudoatômicas [130]. Este mesmo método é empregado para se obter os pseudopotenciais (PS) utilizados para o tratamento dos elétrons mais fortemente ligados aos núcleos (caroço), como veremos a na próxima seção. A partir daqui faremos uma descrição da metodologia empregada no SIESTA seguindo a mesma sequência do artigo de José M. Soler et al [131].

2.6.1 Pseudopotencial

O SIESTA ler os pseudopotenciais em uma forma semilocal (um potencial radial $V(r)$ diferente para cada momento angular). A ideia básica é transformaremos esta forma semilocal em uma forma completamente não local, seguindo o esquema proposto por Klenman e Bylander (KB) [132]:

$$\hat{V}^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (2.39)$$

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{n=-l}^l \sum_{l_n=-1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}| \quad (2.40)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \phi_{ln} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle \quad (2.41)$$

onde $r = |\mathbf{r}| = \mathbf{r}/r$ e $\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r)$. $\chi_{lmn}^{KB}(r) = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm}(r)$ (com $Y_{lm}(r)$ um esférico harmônico) são projeções das funções de KB

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \phi_{ln}(r). \quad (2.42)$$

As funções ϕ_{ln} podem ser obtidas das autofunções ψ_{ln} para o pseudopotencial semilocal (blindados pela densidade de carga da pseudovalência) a uma energia ϵ_{ln} usando um forma de ortogonalização proposto por Blöchl [133]

$$\psi_{ln}(r) = \phi_{ln}(r) + \sum_{n=1}^{n-1} \phi_{ln'} \frac{\langle \phi_{ln'} | \delta V_l(r) | \psi_{ln} \rangle}{\langle \phi_{ln'} | \delta V_l(r) | \phi_{ln'} \rangle} \quad (2.43)$$

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V^H(r) + V^{xc}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \epsilon_{ln} \psi_{ln}(r). \quad (2.44)$$

V^H e V^{xc} São os potenciais de Hartree e XC para a densidade de carga da pseudovalência, aqui utilizamos unidades atômicas ($e = \hbar = m_e = 1$).

A parte local do pseudopotencial é em princípio arbitrária, mas deve juntar-se ao potencial semilocal $V_l(r)$,

que, por construção, todos devem coincidir com potencial *all-electron* para valores fora do raio de corte do pseudopotencial. Portanto $\delta V_l(r) = 0$ para $r > r_{core}$. Aqui $V_l(r)$ é somente a parte do pseudopotencial que precisa ser representada em uma malha do espaço real, enquanto os elementos de matrizes da parte não local V^{KB} são recalculados por integrais de dois centros [134]. Portanto, adaptamos $V_{local}(r)$ para uma forma suave, fazendo este igual ao potencial criado por uma distribuição de carga positiva da forma

$$\rho^{local}(r) \propto \exp\left[-(\sinh(abr)/\sinh(b))^2\right], \quad (2.45)$$

onde a e b são escolhidos de modo a oferecer simultaneamente uma melhor localização no espaço real e uma boa convergência no espaço recíproco [135]. Valores obtidos após testes numéricos foram obtidos $b = 1$ e $a = 1.82/r_{core}$ [131].

2.6.2 Conjunto de Base

O método *order-N* leva fortemente em conta a esparsidade do Hamiltoniano e matrizes de *overlap* [136]. Para tal problema, requer ou a negligência de elementos de matrizes de valores desprezíveis ou o uso de orbitais de base estritamente confinados, isto é, elementos que são zeros absolutos para além de um determinado raio [137]. Este último é adotado na metodologia do SIESTA, pois mantém a energia estritamente variacional e por esta razão facilita o teste de convergência com respeito ao raio de confinamento. Dentro deste raio, as funções de base são produtos de uma função radial e um harmônico esférico. Para o átomo l localizado em R_l ,

$$\phi_{lmm}(r) = \phi_{ln}(r_l) Y_{lm}(\hat{r}_l) \quad (2.46)$$

onde $\vec{r}_l = \vec{r} - \vec{R}_l$. O momento angular (rotulado por l, m) pode assumir valores razoavelmente grandes e, de maneira mais realística, possivelmente se tem vários orbitais com a mesma dependência angular, mas diferente dependência radial, tecnicamente chamado de base múltipla- ζ . No caso de uma base mínima (*single- ζ* (SZ)), um método conveniente é o de Sankey e Niklewski [138, 139]. Seus orbitais de base são autofunções para um pseudo-átomo dentro de uma caixa esférica. Portanto, eles são autofunções numéricas $\phi_l(r)$ para o pseudopotencial atômico $V_l(r)$, a uma energia $\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l$ escolhida de tal maneira que o primeiro nó ocorre em um desejado raio r_l^c :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r)\right) \phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \phi_l(r) \quad (2.47)$$

com $\phi_l(r_l^c) = 0$ (por simplicidade omitimos os índices l e n). A fim de obter-se uma base bem balanceada, onde o efeito do confinamento é similar para todos os orbitais, é usualmente melhor corrigir o *shift* de energia $\delta\varepsilon$, do que um raio de corte comum para todos os átomos e momento angular. Assim os orbitais tem

dependencia da espécie atômica e do momento angular.

Para o caso da multipla- ζ o esquema implementado foi o da *divisão de valência*, que é padrão na química quântica [140]. Neste método o orbital da primeira- ζ são combinações lineares de Gaussianas contraídas determinadas, ou variacionamente ou fitando numericamente uma autofunção atômica. O segundo orbital- ζ que é então uma das Gaussianas que é "libertada" ou "dividida" da combinação contraída. Esquema semelhante é utilizado para gerar grandes- ζ . Aqui foi adaptado para os orbitais numéricos o esquema de divisão de valência. Seguindo o mesma ideia de que a segunda função- ζ $\phi_l^{2\zeta}(r)$ tem a mesma "calda" assim como a primeira $\phi_l^{1\zeta}(r)$ mas assume um comportamento polinomial dentro do raio de divisão r_l^s

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{se } r < r_l^s. \\ \phi_l^{1\zeta} & \text{se } r > r_l^s. \end{cases}$$

onde a_l e b_l são determinados pela imposição de continuidade dos valores em r_l^s . Esses orbitais combinam por tanto o decaimento das autofunções com o comportamento sem características suave dentro do r_l^s .

2.6.3 Hamiltoniano Eletrônico

o Hamiltoniano padrão de Kohn-Sham para um elétron, dentro da aproximação do pseudopotencial, pode ser escrita como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \hat{V}^H(r) + \hat{V}^{xc}(r) \quad (2.48)$$

Aqui, $\hat{T} = \frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética, os átomos são rotulados pelo índice I , $\hat{V}^H(r)$ e $\hat{V}^{xc}(r)$ são as energias de Hartree total e potencial XC $\hat{V}_I^{local}(r)$ e \hat{V}_I^{KB} são partes local e não local para o pseudopotencial do átomo de índice I .

A partir de uma densidade atômica ρ_I^{local} , obtemos um potencial V_I^{atom} , este é utilizado para blindar o potencial V_I^{local} a fim de eliminar termos de longo alcance. Aqui a densidade ρ_I^{local} é criada pela população das funções de base com a carga atômica da valência apropriada. Embora as bases dos orbitais atômicos sejam zero além do raio de corte $r_I^c = \max_l(r_{Il}^c)$, a blindagem do potencial do átomo neutral (NA) $V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$ também é zero além deste mesmo raio [138]. Se a diferença entre a densidade autoconsistente $\rho(r)$ e a soma da densidade atômica $\sum_I \rho_I^{atom}$ é $\delta\rho(r)$, então $\delta V^H(r)$ é o potencial eletrostático gerado por $\delta\rho(r)$. Este tende a zero e é em geral muito menor do que $\rho(r)$. Portanto o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I \hat{V}_I^{NA}(r) + \delta\hat{V}^H(r) + \hat{V}^{xc}(r). \quad (2.49)$$

Temos somente integrais de dois centros [141] para os elementos de matrizes dos dois primeiro termo do Hamiltoniano, essas integrais são calculadas no espaço recíproco plotadas como funções das distâncias

interatômica. Os demais elementos são associados à termos de potenciais que são calculados sobre um grid no espaço real tridimensional.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discursões

Esse capítulo será dividido da seguinte maneira: Primeiro, falaremos sobre a respeito dos resultados obtidos com nitreto de boro, em seguida os resultados com nitreto de gálio e alumínio. Logo após a classe dos nitretos, discutiremos sobre os resultados dos dicalcogenetos de metais de transição, e na sequência sobre os trabalhos com penta-grafeno. Por fim, discutiremos sobre perovskitas.

No primeiro trabalho (Ver PAPER I), utilizamos a DFT para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de ilhas de grafeno inseridas em uma camada de nitreto de boro, nas quais os domínios do grafeno podem apresentar defeitos estruturais como podemos verificar na Figura 3.1. Tais estruturas foram obtidas pelo método de resfriamento simulado via Monte-Carlos [142]. Aqui fizemos uma comparação entre defeitos de mono vacância e Stone-Wales dentro da ilha de grafeno inserida na folha de nitreto de boro. Observou-se, para o caso sem defeito uma significativa redução do *bandgap*, no caso de mono vacância, verificou-se a presença de estados localizados dentro do *bandgap*, esses estados são devido a presença do defeito. Tais estados intragap caracterizam um concentração de carga sobre os defeitos. Um momento magnético foi observado para o caso em que se tem a mono vacância e uma redução do *bandgap* para o caso do defeito Stone-Wales. Uma vez que as vagas podem introduzir estados magnéticos no grafeno, alguns dispositivos semicondutores baseados em estruturas de grafeno/h-BN dotadas de vagas podem ser interessantes para a concepção de dispositivos centrados no transporte de informação sob a forma de ondas de *spin* (*magnus spin waves*). Semelhante ao que foi feito no PAPER I, estudamos de maneira mais abrangente o caso dos defeitos de mono vacância em estruturas semelhantes, na qual uma ilha de BN foi inserida no grafeno (Ver PAPER III). Diferentemente do que foi feito no PAPER I, aqui os defeitos foram empregados tanto dentro do domínio da ilha como fora do domínio da ilha em ambos os casos, ilha de grafeno inserida no nitreto de boro e ilha de BN inserida no grafeno. Nos dois casos, não observou-se reconstrução nitrogênio-nitrogênio, mediante defeito de Boro. No entanto, as vacâncias de carbono induzem a reconstrução pentagonal carbono-carbono. Surpreendentemente, um defeito de nitrogênio leva a reconstrução boro-boro na folha de BN com ilha de gra-

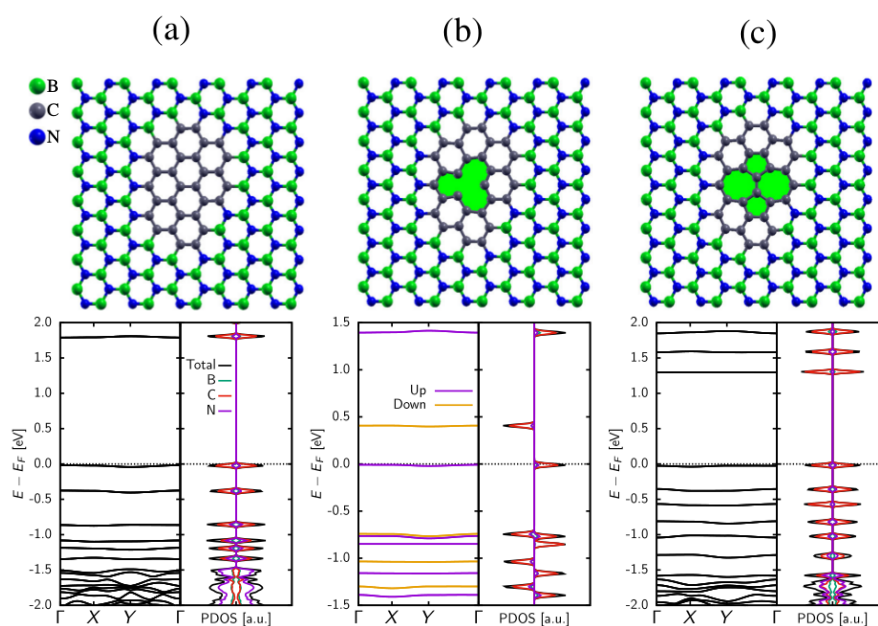


Figura 3.1: Folhas híbridas de grafeno/h-BN: **a** sistema sem defeito, **b** vacância de um único átomo de carbono e, **c** defeito do tipo SW. No painel inferior suas respectivas estruturas de bandas.

fenô. Apenas no caso da ilha de BN inserida no grafeno não foi observado reconstrução boro-boro mediante vaga de nitrogênio, assim verificou-se que a ilha de grafeno inserida no BN contribuem de maneira positiva para a estabilidade das ligações boro-boro. As características eletrônicas adquiridas para as estruturas aqui estudadas poderiam torná-las alvos de futuras investigações experimentais ou teóricas no que diz respeito à produção de dispositivos lógicos baseados em “correntes dependentes de *spin*”. Assim como observado no caso anterior, aqui verificamos uma concentração de cargas sobre os defeitos, como mostrado na Figura 3.2 sugerindo interessantes aplicações em catálise.

O sucesso do nitreto de boro é sua alta estabilidade, e combinado com o grafeno esse material traz resultados surpreendentes. Uma nova estrutura de nitreto de boro e carbono recentemente sintetizada abre ainda mais a possibilidade de novas aplicações deste material na nanotecnologia. No PAPER IX, nós investigamos o impacto na estrutura eletrônica de vacâncias nesse novo material. Foram inseridas três tipos de mono vacâncias, uma vaga de boro, de carbono e uma vaga de nitrogênio (Ver Figura 3.3). Os cálculos de estrutura eletrônica mostraram interessantes propriedades eletrônicas que concordam de maneira significativa com os resultados experimentais. No que tange as propriedades eletrônicas, o *bandgap* obtido estão dentro dos valores esperados experimentalmente. As lacunas encontradas para os casos BCN-v3, BCN-v3-VB, BCN-v3-VC, e BCN-v3-VN foram 1,14 eV, 1,17 eV, 1,17 eV, e 1,22 eV, respectivamente. Os valores experimentais estão dentro da faixa de 1,0 eV a 2,0 eV. A vaga de um átomo de boro modifica os padrões de ligação de dois átomos de nitrogênio, o que gera um momento de dipolo local da ordem de $0,87 \mu_B$, o que não foi observado

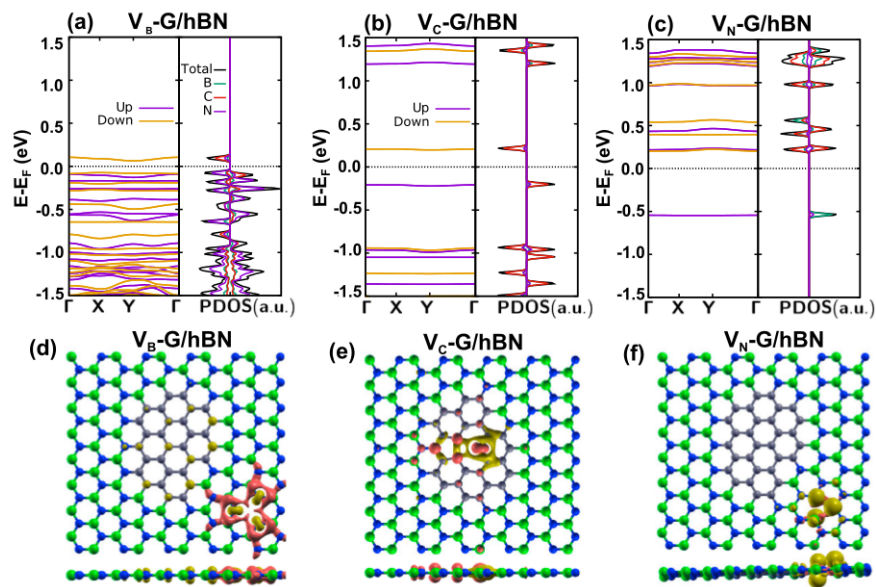


Figura 3.2: Estrutura de banda electrónica e PDOS para diferentes átomos B, C, e N para as heteroestruturas (a) V_B -G/hBN, (b) V_C -G/hBN, (c) e V_N -G/hBN . Os ainéis (d), (e), e (f), mostram a densidade de carga local (LDOS) e carga líquida ($\rho^{up} - \rho^{down}$) calculado numa janela de energia muito grande, próxima do nível Fermi, para cada heteroestrutura. No esquema de cor adotado, as cores amarelas e azul no espectro de bandas denotam spin up e down, respectivamente. O nível de Fermi está definido no zero

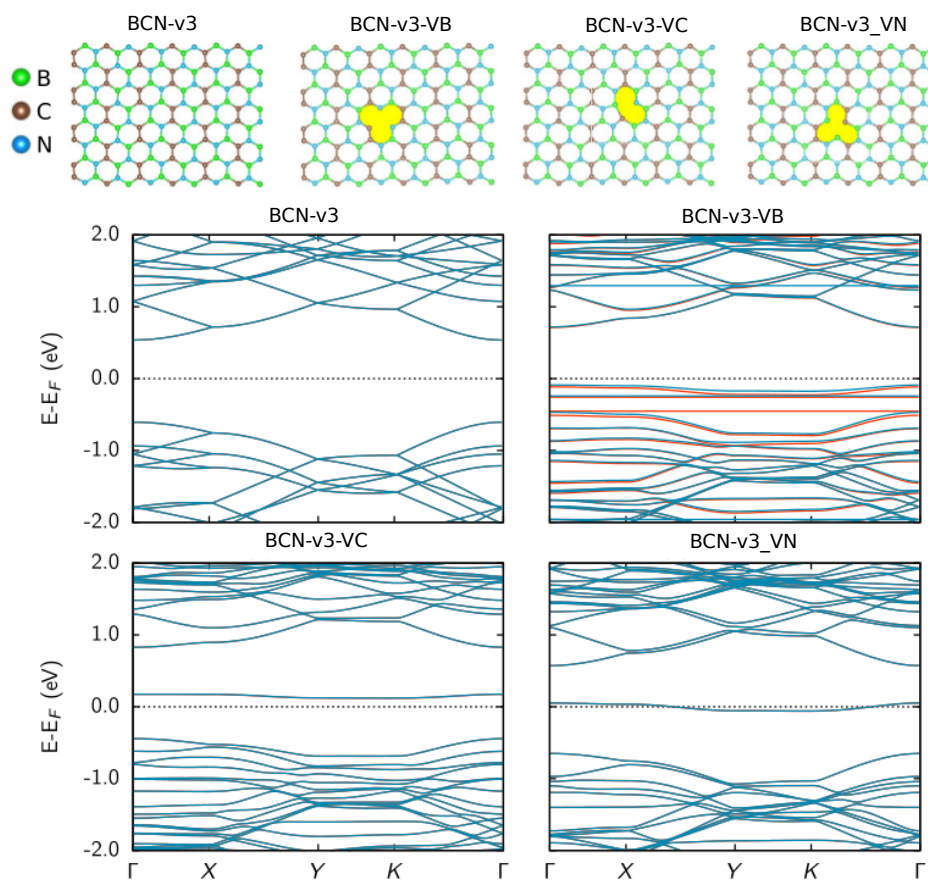


Figura 3.3: No painel superior temos a representação esquemática das estruturas BCN-v3, BCN-v3-VB, BCN-v3-VC, e BCN-v3-VN. No painel inferior, suas respectivas estruturas de bandas

para os demais casos aqui estudados. Quanto aos aspectos estruturais, nossos resultados mostraram que o caso BCN-v3-VB tem menor tendência de reconstruções de ligações. Por outro lado, o caso da BCN-v3-VC é o que tem uma maior tendência de reconstruções de ligações. Neste caso, formou-se uma nova ligação C-B de 1,81 Å, produzindo um novo anel pentagonal. O caso da BCN-v3-VN mostrou uma considerável tendência para a reconstrução das ligações, como verificamos pelas distâncias entre os átomos na vaga, mas nenhuma nova ligação foi formada. A estabilidade energética destas estruturas foi verificada através de cálculos de energia de coesão. Obtivemos valores muito próximos para as energias de coesão entre todas as estruturas estudadas aqui, sugerindo que as nossas redes de h-BCN com presença de vacâncias são energeticamente estáveis. No parágrafo seguinte nos restringiremos a estrutura unidimensional em que a periodicidade se dar apenas em uma das direções do plano, assim simulamos uma nanofita de nitreto de boro (Ver PAPER VIII). Nanofitas de grafeno apresenta um interessante comportamento eletrônico. Tais fitas podem ter suas propriedades eletrônicas ajustadas de acordo com a largura da fita. Quando este material é combinado com o

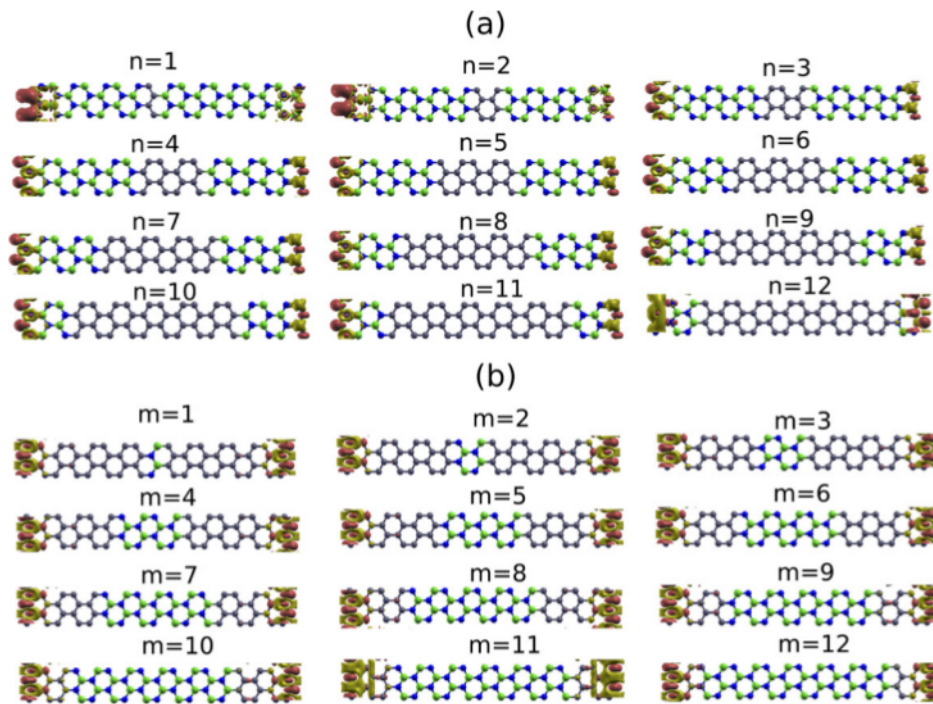


Figura 3.4: Representação esquemática da densidade total da carga, que foi obtida a partir da diferença de densidade de *spin* $\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$.

nitreto de boro, interessantes fenômenos magnéticos podem se apresentar dependendo da forma da borda. No PAPER VIII, nós investigamos a possibilidade de ajustar as propriedades eletrônicas e magnéticas de nanofitas de nitreto de boro inserida em fita de grafeno e nanofitas de grafeno inserida no nitreto de boro (Ver Figura 3.4). Para uma melhor observação das propriedades magnéticas, escolheu-se fitas de borda zigzag. Neste sistema os domínios internos de grafeno no BN, bem como os domínios de BN na fita de grafeno, tiveram sua largura aumentada de maneira sistemática, a fim de ajustar suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Nesse sistema, observou-se a presença de concentração de carga, para apenas um canal de *spin*, na borda da fita. Tal excesso de carga é responsável por estados que cruzam o nível de Fermi. Levando a um significativo momento magnético do sistema. A fita de nitreto de boro com núcleo de grafeno, apresenta comportamento metálico para qualquer largura do domínio de grafeno, enquanto que a fita de grafeno com núcleo de BN apresenta comportamento semicondutor para qualquer largura do domínio de BN. Os valores do *bandgap* aqui obtido, estão de acordo com os resultados experimentais (Ver PAPER VIII). Para finalizar a discussão sobre a classe dos nitretos nesta tese, no seguinte capítulo discutiremos as conclusões a respeito das interfaces de nitreto de gálio e nitreto de alumínio (Ver PAPER V).

Os nitretos de gálio e de alumínio, além de uma excelente estabilidade estrutural, seu sucesso também está presente nas aplicações em óptica. Em nosso trabalho, investigamos a interfaces entre esses dois nitretos mediante defeitos do tipo mono vacância. Os defeitos foram impostos na interface de contato entre as

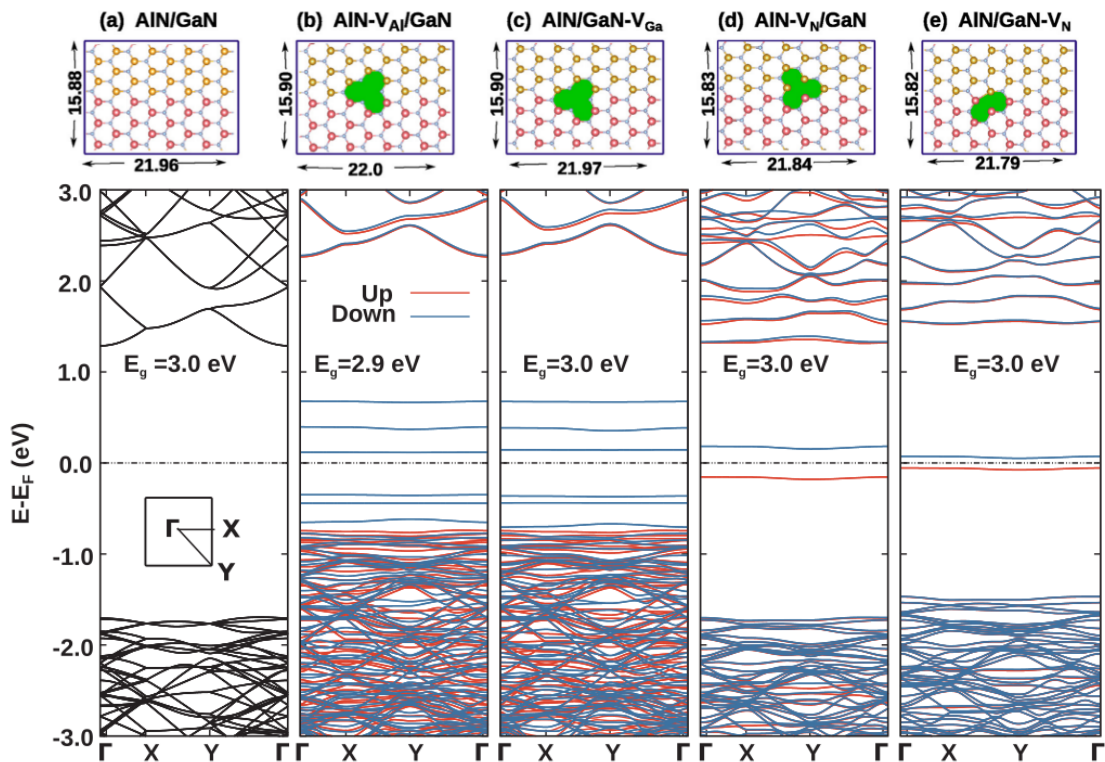


Figura 3.5: Representação esquemática de monocamadas de AlN/GaN como heterojunções armchair. No painel inferior suas respectivas estruturas de bandas.

duas redes de modo a obtermos seis amostras defeituosas divididas em dois grupos, um grupo de interface armchair e outro grupo de interface zigzag (Ver PAPER V). As vagas foram feitas de modo que obtivemos três sistemas em cada grupo, um com uma vaga de Alumínio, uma de Gálio e outra com uma vaga de nitrogênio (Ver Figura 3.5). Nossos resultados mostraram que os defeitos não impactaram de maneira significativa as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. No entanto, observou-se uma magnetização das folhas devido a quebra de simetria do *spin* dos elétrons nos átomos da borda da vaga, e um excesso de carga sobre os defeitos. Os mesmos padrões de interfaces foram adaptadas para nanotubos de nitreto de gálio e alumínio. Assim como o sistema bidimensional, não observamos grandes modificações nas propriedades eletrônicas dos nanotubos, apenas uma magnetização e a concentração de carga no defeito. Saindo da classe dos nitretos, falaremos, nos três parágrafos seguintes, sobre os dicalcogenetos de metais de transição.

Os dicalcogenetos possuem propriedades optoeletrônicas bastante interessantes para aplicações em sistemas fotovoltaicos. Em nossos trabalhos investigamos a influência da dopagem do MoS₂ com carbono, a presença de defeitos em interfaces de TMDs e o empacotamento vertical de Janus MoSSe com nitreto de alumínio. Primeiramente falaremos sobre a dopagem com carbono, trabalho que pode ser verificado no PAPER II. Neste, empregamos duas metodologias diferentes, GGA/PBE e LDA/CA, ambas convergiram para resul-

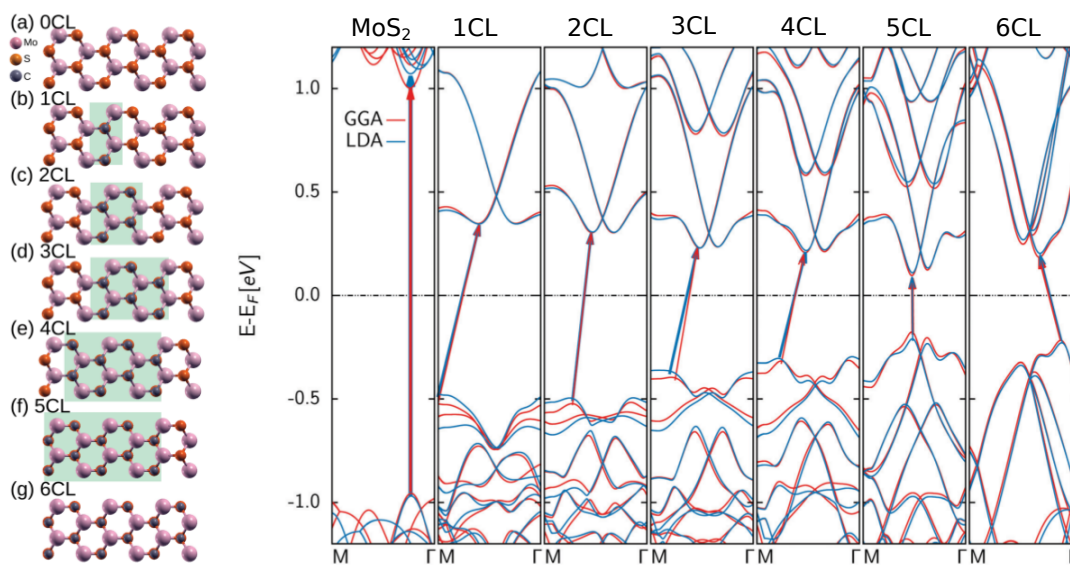


Figura 3.6: A esquerda, vista superior das monocamadas de MoS₂ dopadas com (a) zero, (b) uma, (c) duas, (d) três, (e) quatro, (f) cinco e (g) seis linhas de carbono. A direita suas respectivas estruturas de bandas.

tados semelhantes. No referido trabalho, fez-se a dopagem substitucional de átomos de enxofre por átomos de carbono em uma folha de MoS₂. O domínio de carbono foi aumentado de maneira sistemática, obtendo assim diferentes números de linhas de carbono na amostra como podemos ver na Figura 3.6. Assim pode-se investigar a dependência das propriedades eletrônicas com a largura do domínio de carbono. Observou-se que as linhas modificam o caráter direto do *bandgap* do MoS₂, e que o *bandgap* é inversamente proporcional a largura do domínio de carbono. Na sequência, discutiremos o empacotamento vertical de Janus MoSSe, com nitreto de alumínio. O empacotamento vertical de calcogeneto de metais de transição com alguns nitretos podem trazer excelentes resultados no que tange a aplicações optoeletrônicas como já é bastante conhecido da literatura. Nosso trabalho foi no sentido de investigar a instabilidade do empacotamento vertical de uma folha de Janus MoSSe e nitreto de alumínio (Ver PAPER X) Nossos resultados mostram que quando o empacotamento leva a uma perfeita alinhamento dos anéis hexagonais entre a folha de AlN e MoSSe, a energia de interação é menor (ver Figura 3.7). Verificou-se também que quando a interface com enxofre tende a ter contato com o nitreto, a energia de interação é bem menor do que para o caso em que o contato do nitreto é com átomos de selênio. Quanto ao *bandgap* da junção, este apresenta valores entre 1,61 eV a 1,87 eV e tem caráter direto. Isto torna essas interfaces um material com potencial para aplicações em sistemas fotovoltaicos. A seguir discutiremos o impacto de defeitos do tipo mono vacâncias em interface planar de TDMs.

No PAPER XI, investigamos o impacto de vacância na estrutura eletrônica de junção planar de dois tipos de dicalcogeneto; MoSSe/MoS₂ e MoSSe/MoSe₂, a partir destas obtivemos seis sistemas defeituosos, onde uma única vaga de selênio, enxofre e molibdênio, foi introduzida na interface (ver Figura 3.9). Os resulta-

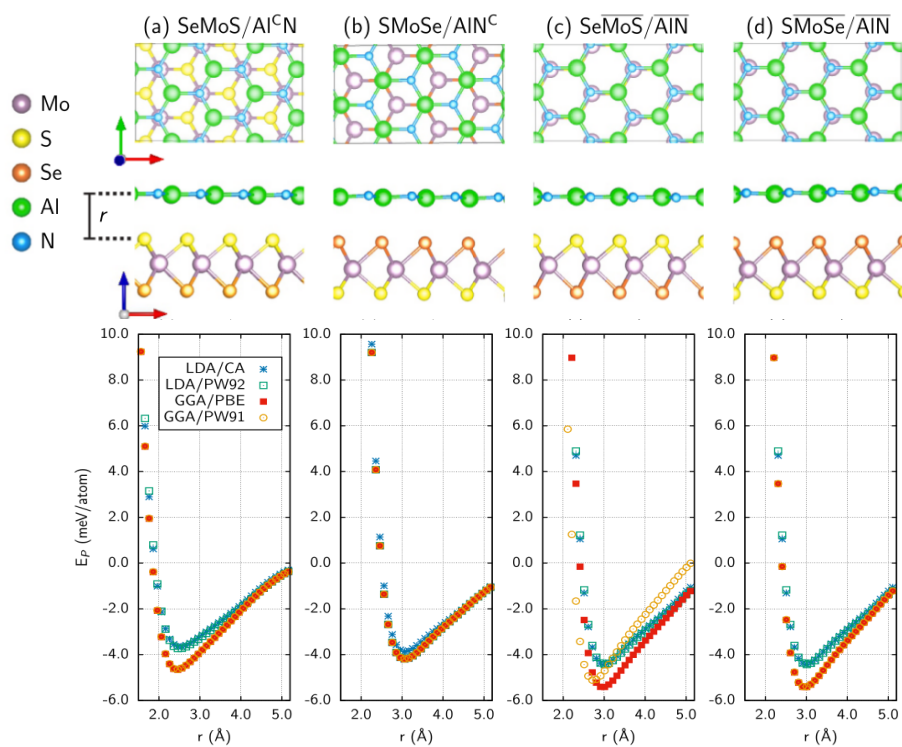


Figura 3.7: No painel superior, temos o empacotamento vertical entre AlN e Janus SeMoS com diferentes configurações de empilhamento. No painel inferior, as respectivas energias de interação medidas com diferentes níveis de metodologia.

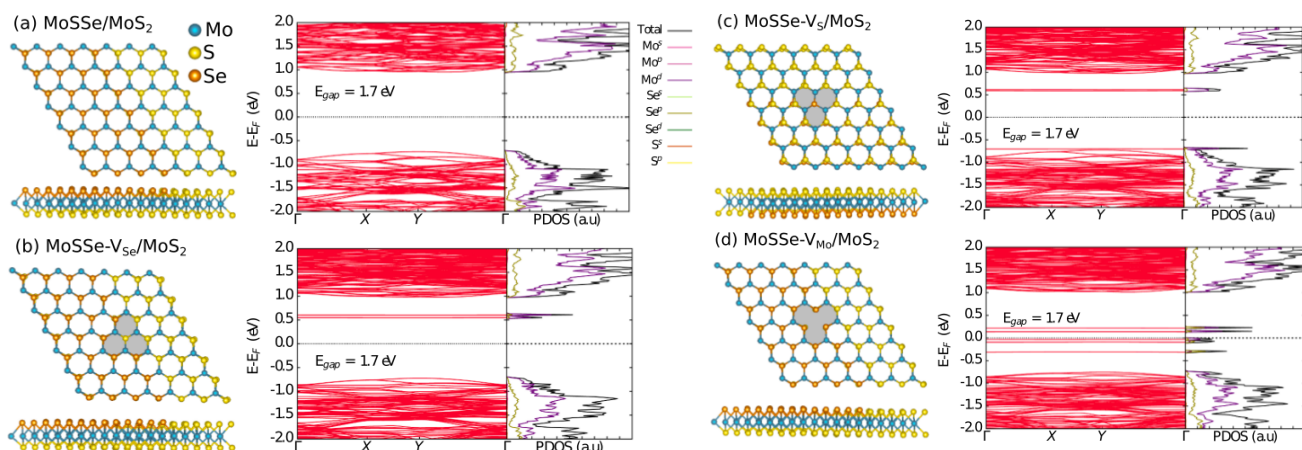


Figura 3.8: Estrutura da banda e densidade de estados parcial (PDOS). (a) mostra estes resultados para o caso sem defeito ($\text{MoSSe}/\text{MoS}_2$). Os painéis (b), (c), e (d) descrevem, respectivamente, a estrutura com defeito, bandas e densidade de estados para os casos com uma vaga de selênio ($\text{MoSSe-VSe}/\text{MoS}_2$), um enxofre vacância ($\text{MoSSe-VS}/\text{MoS}_2$), e uma vacância de molibdênio ($\text{MoSSe-VMo}/\text{MoS}_2$).

dos obtidos com os cálculos de DFT mostram que tais defeitos trazem pouca implicância nas propriedades eletrônicas. A largura da lacuna de banda proibida de caráter indireto das camadas sem defeitos foram preservadas, os valores obtidos foram 1,6 eV e 1,7 eV. Observamos apenas o surgimento de momento de dipolo elétrico intrínseco para as estruturas defeituosas. Verificou-se também que a vacância não modifica de maneira significativa as propriedades estruturais das interfaces. A partir daqui analisaremos outros materiais que não possuem geometria semelhante a do grafeno, mas que possuem curiosas propriedades eletrônicas que favorecem suas aplicações tecnológicas. Nos dois parágrafos seguintes falaremos sobre o penta grafeno. Por fim, falaremos sobre as perovskitas.

O Penta Grafeno é um material bidimensional, que diferentemente do grafeno, os átomos de carbono nesta estrutura ocupam os sítios de um pentágono, de modo que podem ser classificados em carbono sp^2 e carbono sp^3 . No PAPER IV, estudamos, via DFT, o comportamento da bicamada de penta grafeno mediante a presença de dopagem substitucional de átomos de carbono do tipo sp^2 e sp^3 . A bicamada foi utilizada porque permite introduzir mais graus de liberdade para dopagem. Os nossos resultados mostraram interessantes propriedades magnéticas para a dopagem com boro, oxigênio e nitrogênio. Foi possível concluir que a dopagem com B e N, o sistema apresenta o comportamento semiconductor do tipo n, enquanto que a dopagem com boro induz ao sistema um comportamento semiconductor do tipo p (ver Figura 3.11). Diferentemente do que foi feito para bicamada, investigamos o comportamento da estrutura eletrônica da monocamada de pentagrafeno com presença de dopantes substitucionais.

No PAPER VI, a dopagem no penta grafeno foi feita de maneira sistemática, de modo a ter linhas de dopantes em um dos planos do tipo sp^2 e sp^3 , os dopantes utilizados nas amostra foram o nitrogênio e o silicone.

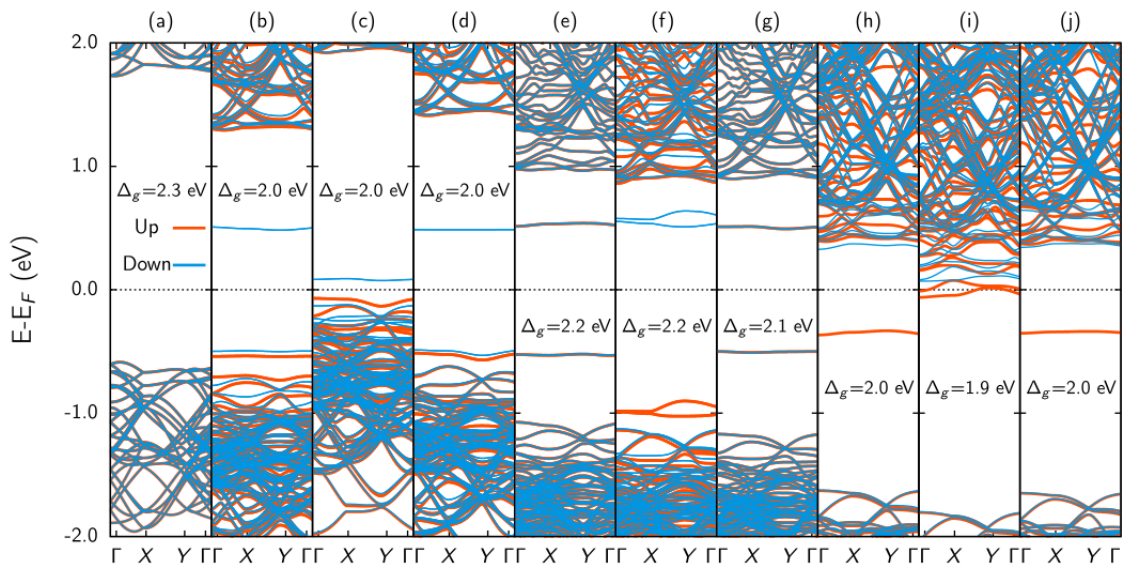


Figura 3.9: Estrutura de banda para as bicamadas de PG dopados estudados aqui. (a) Estrutura sem defeito, (b) B-sp2-in, (c) B-sp3, (d) B-sp2-out, (e) O-sp2-in, (f) O-sp3, (g) O-sp2-out, (h) N-sp2-in, (i) N-sp3, and (j) N-sp2-out. O préfixo in designa o plano sp2 em contato com a segunda camada.

Foi possível concluir que para ambos os casos de dopagem, a estabilidade energética era proporcional ao tamanho do domínio do dopante, que foi crescida até os limites da condição periódica da supercélula. No ponto de vista da estrutura eletrônica, os dois tipos de dopantes levaram a diferentes resultados. Para a dopagem com silicone no planos sp^3 , observou-se que o caráter semicondutor do penta grafeno foi preservado, este reduziu-se a medida que o número de linhas do dopante se aproximou-se de quatro linhas, em que mediu-se o menor valor do *bandgap* de 0,8 eV para 4 linhas. A partir desse número o *bandgap* aumentou. Por outro lado, no caso da dopagem com silicone no plano sp^2 , verificou-se uma rápida transição para o comportamento metálico à medida que se crescia o domínio de Si. Para o caso da dopagem com nitrogênio no plano sp^3 , observamos uma progressiva mudança de comportamento semicondutor para metálico à medida que aumentamos o número de linhas do dopante. Quanto à dopagem com nitrogênio no plano sp^2 , verificamos que é possível modular a natureza entre semicondutora e semi metálico. Surpreendentemente observamos que, para números de linhas de carbono ímpares, o band gap diminui à medida que aumentamos o número de linhas do dopante. Em contraste, quando o número de linhas do dopante são pares, observou-se um comportamento semi metálico. A partir daqui falaremos sobre os resultados para uma estrutura totalmente diferente de todas as demais analisadas até agora (Ver PAPER VII).

As perovskitas do tipo $MAPbI_3$, são uma classe de perovskita cúbica que mostraram interessantes aplicações em células solares. Sua alta estabilidade e propriedades optoeletrônicas, fazem desse material alvo de bastante investigação no sentido de buscar alternativas para aumentar a sua eficiência como dispositivo

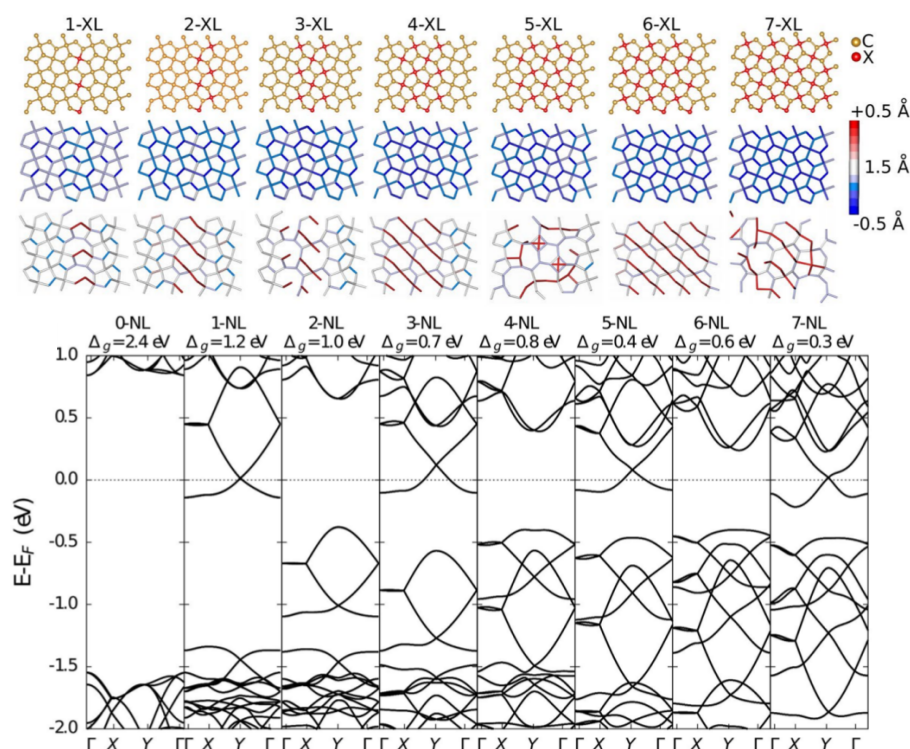


Figura 3.10: (Topo) Representação esquemática para as grelhas penta-grafeno com estratégia de dopagem de carbonos tipo sp^2 . A cor vermelha representa os átomos dopantes (N ou Si). Variações do comprimento da ligação para as malhas de penta-grafeno resultantes da dopagem com nitrogênio (Meio) e esquema similar de doping de Silício (Fundo). Na paleta de cores do lado direito, a distância de equilíbrio é de 1,575 Å. Os desvios máximos são de 0,5 Å para o nitrogênio e 1,5 Å para o doping do silício. No painel inferior as estruturas de bandas para o caso da dopagem com nitrogênio.

de fotoconversão. Com baixo custo e fácil produção, esse material vem abrindo diversas possibilidades nesta terceira geração de células solares. No PAPER VII, nós investigamos via DFT, em que utilizamos funcionais híbrido, BLYP+vDW, a adsorção da molécula de cafeína na superfície de uma camada de perovskita do tipo MAPbI3 como podemos verificar na Figura 3.10. Obtivemos que a menor distância e a maior energia de interação da molécula de cafeína sobre a camada de perovskita são 2,0 Å e -0,3 eV, respectivamente. Em concordância com o resultado experimental, verificou-se uma forte interação da molécula de cafeína com os íons Pb^+ .

Não observamos mudanças significativas no *bandgap* da perovskita devido a presença da cafeína, mas foi verificada uma transferência de carga de $-0,1e$ da perovskita para cafeína que foi suficiente para afetar apenas a dispersão das bandas de condução da perovskita. Trabalhos experimentais já mostraram que, por meio de cálculo de intensidade de fotoluminescência em função do comprimento de onda, o pico de

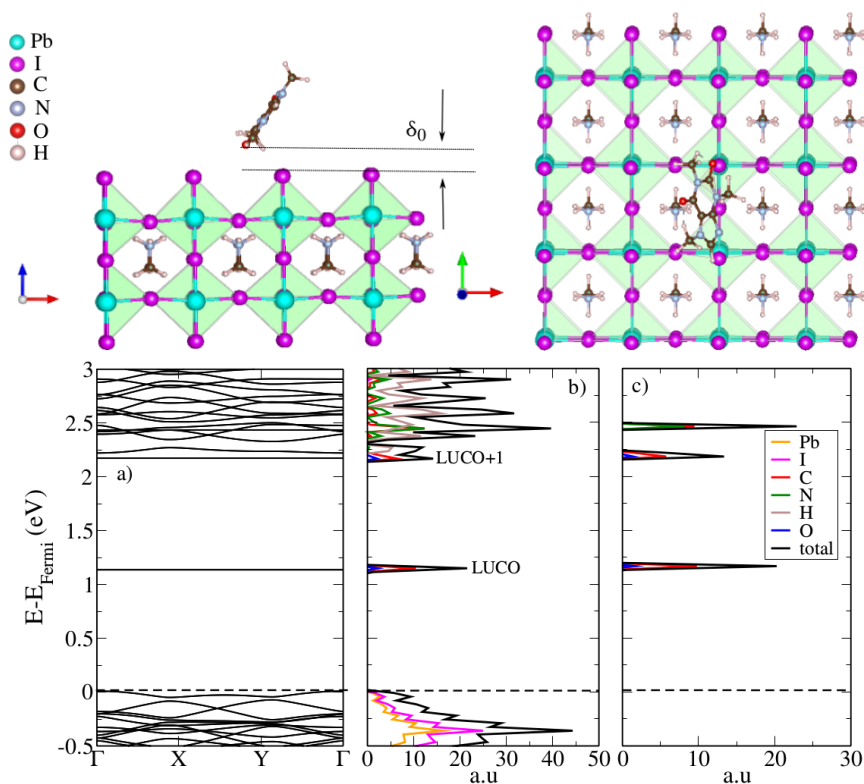


Figura 3.11: Representação esquemática da estrutura otimizada com DFT de cafeína/MAPbI₃. O painel esquerdo ilustra a vista lateral enquanto que o painel direito mostra a vista de cima. O esquema de cores para os átomos é apresentado dentro da figura. A cafeína e o MA (metilamônio) têm a seguinte fórmula química C₈H₁₀N₄O₂ e CH₃NH₃, respectivamente. δ_0 é a distância entre esta molécula e a superfície da perovskita após a otimização da geometria ($\delta_0 = 2.0 \text{ \AA}$). No painel inferior temos a estrutura da banda eletrônica e a correspondente densidade projectada de estados (PDOS) para a perovskite isolado MAPbI₃. E orbitais moleculares LUMO, LUMO+1, e LUMO+2 para a cafeína isolada.

intensidade entre a camada de perovskita isolada e uma camada de perovskita na presença da cafeína, estão muito próximos em relação ao comprimento de onda absorvido. Portanto, nossos resultados estão em boa concordância com medidas experimentais. Assim é possível constatar que a molécula de cafeína não impacta de maneira significativa a estrutura eletrônica da perovskitas, mas apenas induz estados de confinamento (*intragap*). Esses estados são favoráveis para dispersão de excitons, pois o confinamento sugere uma baixa energia de ligação de excitons, possibilitando assim uma boa eficiência desses materiais. Como podemos verificar da densidade de estados projetada na Figura 3.10b do painel inferior, a contribuição desses estados *intragap* são dos átomos de carbono e oxigênio da molécula de cafeína.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Em nosso trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de materiais 2D de baixa dimensionalidade com estrutura similar a do grafeno. Dentre os materiais estudados, foram investigados o nitreto de boro combinado com grafeno; nitreto de alumínio e de gálio em heterojunção planar; penta-grafeno dopado com diferentes espécies químicas; interfaces entre dicalcogenetos de metais de transição, junção planar e vertical. Esses materiais mostraram comportamento bastante peculiar, que os tornam interessantes para aplicações tecnológicas. Uma vez que o surgimento de defeitos como vacâncias e dopantes podem surgir no processo de síntese em larga escala de sistemas estendidos, os resultados obtidos na presente tese, trazem um panorama mais realista a respeito de materiais bidimensionais sob a perspectiva da estrutura eletrônica. A maior parte das estruturas aqui estudadas são bastante estáveis do ponto de vista experimental. Assim, é possível apresentar uma proposta de futuras pesquisas experimentais a respeito dos materiais estudados nesta tese, a fim de possibilitar futuras aplicações tecnológicas em sistemas fotovoltaicos, dispositivos *spintrônicos*, semicondutores e metálicos.

APÊNDICE A

PAPER I

Defective graphene domains in boron nitride sheets

Ramiro Marcelo dos Santos
Renato Batista Santos
Bernahrd Georg Enders Neto
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antonio Ribeiro Junior



Defective graphene domains in boron nitride sheets

Ramiro Marcelo dos Santos¹ · Renato Batista Santos² · Bernahrd Georg Enders Neto³ ·
Geraldo Magela e Silva¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior¹

Received: 28 January 2019 / Accepted: 11 June 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Novel two-dimensional materials have emerged as hybrid structures that combine graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) domains. During their growth process, structural defects such as vacancies and change of atoms connectivity are unavoidable. In the present study, we use first-principle calculations to investigate the electronic structure of graphene domains endowed with a single carbon atom vacancy or Stone–Wales defects in h-BN sheets. The results show that both kinds of defects yield localized states within the bandgap. Alongside this change in the bandgap configuration, it occurs a splitting of the spin channels in such a way that electrons with up and down spins populate different energy levels above and below the Fermi level, respectively. Such a spin arrangement is associated to lattice magnetization. Stone–Wales defects solely point to the appearance of new intragap levels. These results demonstrated that vacancies could significantly affect the electronic properties of hybrid graphene/h-BN sheets.

Keywords Graphene · Boron nitride · Domains · Defects · Heterostructures

Introduction

Hybrid graphene-hexagonal boron nitride (h-BN) materials are layered structures with an atomic thickness that have presented exciting achievements for the next-generation electronics [1, 2]. Regarding their lattice configuration, graphene and h-BN are honeycomb-like structures with a lattice constant differing by about 2%. Electronically, they considerably differ by the band gap opening. Graphene is a zero-gap semiconductor [3] whereas h-BN is a dielectric with a wide band gap of about 5.9 eV [4]. Albeit their single-layer electronic structure has been widely investigated, the

fundamental physics behind the broad compositional modes of in-plane graphene/h-BN heterostructures are still an open issue. Another crucial aspect that can govern the changes in the optoelectronic properties of these hybrid layers is the role played by structural defects on the charge localization. In this perspective, we should understand in detail the interplay between lattice defects and electronic structure in these heterostructures to provide routes for improving the efficiency of new potential applications based on hybrid two-dimensional materials.

Recently, theoretical [5–22] and experimental [23–27] studies have investigated atomic layers of hybridized h-BN and graphene domains to enable the development of new bandgap-engineered applications in optoelectronics. In a convergent fashion, these studies indicate that graphene/h-BN nanostructures are semiconducting materials with a small bandgap. Ci and coworkers have synthesized a 2D atomic films of hybridized graphene and h-BN domains [25]. In these structures, h-BN domains act as long-range impurities within the graphene lattice opening channels for fundamental physics investigations, such as charge localization and metal-insulator transitions. Gao [28], Liu [26] and coworkers experimentally studied the in-plane heterostructures of graphene and h-BN by controlling domain sizes and the edge (armchair or zigzag) structure,

This paper belongs to Topical Collection VII Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VII SeedMol

✉ Luiz Antonio Ribeiro Junior
ribeirojr@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil

² Federal Institute for Education, Science, and Technology Baiano, Senhor do Bonfim, Bahia, 48.970-000, Brazil

³ University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

APÊNDICE B

PAPER II

Tuning the electronic structure properties of MoS₂ monolayers with carbon doping

Wiliam Ferreira da Cunha
Ramiro Marcelo dos Santos
Rafael Timóteo de Sousa Júnior
Renato Batista Santos
Geraldo Magela e Silva
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 11168



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 11168

Tuning the electronic structure properties of MoS₂ monolayers with carbon doping

William Ferreira da Cunha,^a Ramiro Marcelo dos Santos,^a
Rafael Timóteo de Sousa Júnior,^{id} ^b Renato Batista Santos,^c
Geraldo Magela e Silva^a and Luiz Antônio Ribeiro Júnior^{id} ^{*a}

The structural and electronic properties of MoS₂ sheets doped with carbon line domains are theoretically investigated through density functional theory calculations. It is primarily studied how the system's electronic properties change when different domain levels are considered. These changes are also reflected in the geometry of the system, which acquires new properties when compared to the pristine structure. We predict, both qualitatively and quantitatively, how the energy gap changes as a function of domain types. Strikingly, the band structure for the doped system shows semiconducting behavior with an indirect-bandgap, which is narrower than the one for bulk MoS₂. This is an important feature as far as gap tuning engineering is concerned. It has a profound impact on the applicability of these systems in electronic devices, where an indirect bandgap favors the quantum yield efficiency.

Received 18th February 2019,
Accepted 8th May 2019

DOI: 10.1039/c9cp00980a

rsc.li/pccp

1 Introduction

Molecular electronics is one of the most promising alternatives for the sustainable development of next generation devices and energy supply. Molecular photovoltaics, solar cells, and field effect transistors, among other devices, have already been conceived, although in some cases their performance still needs substantial enhancement.^{1,2} Such an increase in their functionalities can potentially be accomplished by means of a deeper understanding of the underlying mechanisms responsible for the operation of such devices as well as their structures and properties. Several different classes of molecules have proven to be of high potential impact in the development of new electronic devices.^{3–6} Among those, organic compounds and transition metal dichalcogenides⁶ stand out, for their properties have yielded the most effective alternative devices to date. As a representative of the former group, graphene is definitely a material that has attracted attention from the scientific community. The systematic study of its properties opened up a great variety of possibilities in the proposal of structures at the nanoscale. Research has repeatedly shown the advantages of application of this material in various areas such as nanoelectronics, spintronics, optics, engineering and

even medicine.^{7,8} This great span of applications is due to the versatility of its optical and mechanical properties. On the other hand, as a drawback, graphene sheets are known to present a quasi-metallic bandgap, thus restricting its versatility as far as the electronic properties are concerned. Therefore, it would be highly desirable to study a material that, while still possessing the general structural trends of graphene, presents a non-vanishing bandgap that could be tuned by means of some controllable scheme.

In this sense, transition-metal dichalcogenides are interesting candidates that are known to fulfill such requirements. These materials have been known since long ago, although they have been restricted to simple uses, such as lubricants due to the low coefficient of friction of some compounds.⁹ It was only relatively recently that the outstanding electronic properties of such materials were explored.¹⁰ Just like graphene, these are also monolayered materials that can possess a honeycomb structure linking their atoms. The structural difference is that such a monolayer is composed of a plane that contains a transition metal between two slightly shifted planes of chalcogens (thus the general formula MX₂, where M represents the transition metal and X chalcogens). As the out of plane distance is orders of magnitude smaller than the other dimensions of the sheet, the effective result is that, structurally, graphene and transition metal dichalcogenides are truly similar.¹¹ The advantage here is the possibility of modulating the bandgap through substitutional doping and exfoliation in transition metal dichalcogenides.

Among the transition metal dichalcogenides that have been the subject of investigation for electronic purposes, molybdenum disulfide (MoS₂) has been particularly studied due to favorable

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brazil.
E-mail: ribeirojr@unb.br

^b Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, 70919-970, Brazil

^c Federal Institute for Education, Science, and Technology Baiano, Senhor do Bonfim, Bahia, 48.970-000, Brazil

APÊNDICE C

PAPER III

Electronic and structural properties of vacancy endowed BCN heterostructures

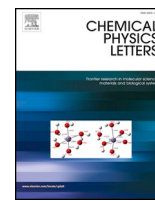
Ramiro Marcelo dos Santos

Acrisio L. de Aguiar

Luiz Antonio Ribeiro Junior

Jonathan da Rocha Martins

Chemical Physics Letters, 724 (2019) 103–109



Research paper

Electronic and structural properties of vacancy endowed BCN heterostructures



Ramiro M. dos Santos^{a,b}, Acrisio L. de Aguiar^{b,*}, Luiz Antonio Ribeiro Junior^{a,c}, Jonathan da Rocha Martins^b

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970 Brasília, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí 64049-550, Brazil

^c University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010 Brasília, DF, Brazil

HIGHLIGHTS

- Pentagon reconstruction of carbon-carbon bonds is observed for G/hBN and hBN/G sheets.
- Nitrogen monovacancy defect on G/hBN sheets induces a boron-boron reconstruction.
- Boron-boron reconstruction effect is not observed in hBN/G sheets.
- G/hBN heterostructures with nitrogen monovacancy have non-zero magnetic moment.
- hBN/G heterostructures with nitrogen monovacancy are metallic.

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphene
Boron-Nitride Sheets
Monovacancy
DFT
Electronic properties

ABSTRACT

The role played by single-atom vacancies on the electronic properties of in-plane heterostructures composed of graphene islands and hexagonal boron-nitride sheets is studied in the framework DFT calculations. Our findings show that boron monovacancy does not induce any nitrogen-nitrogen reconstruction whereas the carbon one induces a pentagonal reorganization for the carbon-carbon bonds. The removal of a nitrogen atom can yield a boron-boron reconstruction. However, such a bond arrangement does not take place in some cases suggesting that the relative mixing of carbon islands in hBN sheets improves the stability of boron-boron bonds.

1. Introduction

Since the isolation of graphene in the early 2000s [1], 2D layered materials have emerged as potential candidates in developing a wide range of applications, among which electronic nanodevices stand out [2–7]. Graphene is a zero bandgap semiconductor that can have its electronic properties tuned through modifications such as doping, edge reconstruction, structural disorder, and vacancies [8–12]. Albeit structurally similar to graphene, hexagonal boron-nitride (hBN) layers present distinct electronic properties. Importantly, hBN sheets may also have their magnetic properties changed in the presence of vacancies [13]. Some recent studies suggest their possible application in spintronics by revealing that single-atom vacancy is a crucial aspect that impacts the electronic structure of the system [14–18].

The presence of defects, often in the form of vacancies, during the synthesis process of graphene monolayers and also other similar 2D

materials are inevitable [19,20]. This particular change in the lattice arrangement is fundamental in tuning the electronic and magnetic properties of graphene, hBN, and other related layered materials such as carbon, boron, and nitrogen (BCN) heterostructures [21]. BCN heterostructures have similar properties from those of the large-gap insulating hBN as well as from those of the semimetallic or small bandgap carbon nanostructures, depending on their relative chemical composition [10]. In this sense, they become of interest in developing new optoelectronic devices as far as the gap tuning engineering is concerned.

A recent experimental study has shown that in BCN nanostructures the shape and size of BN domains embedded in the graphene sheet substantially impact the electronic structure of the system [22]. Moreover, the results of this research indicate that BCN structures with BN or C domains of different shapes and sizes are energetically less costly and thermodynamically favorable. These characteristics observed for a BCN lattice open new channels

* Corresponding author.

E-mail address: acrisiolins@ufpi.edu.br (A.L.d. Aguiar).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.043>

Received 8 January 2019; Received in revised form 18 March 2019; Accepted 20 March 2019

Available online 22 March 2019

0009-2614/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE D

PAPER IV

Tuning magnetic properties of penta-graphene bilayers through doping with boron, nitrogen, and oxygen

Ramiro Marcelo dos Santos
Wiliam Ferreira da Cunha
Rafael Timóteo de Sousa Junior
William Ferreira Giozza
Luiz Antonio Ribeiro Junior

Scientific Reports,(2020) 10:16748



OPEN

Tuning magnetic properties of penta-graphene bilayers through doping with boron, nitrogen, and oxygen

Ramiro Marcelo dos Santos¹, William Ferreira da Cunha¹, Rafael Timóteo de Sousa Junior², William Ferreira Giozza² & Luiz Antonio Ribeiro Junior^{1✉}

Penta-graphene (PG) is a carbon allotrope that has recently attracted the attention of the materials science community due to its interesting properties for renewable energy applications. Although unstable in its pure form, it has been shown that functionalization may stabilize its structure. A question that arises is whether its outstanding electronic properties could also be further improved using such a procedure. As PG bilayers present both sp^2 and sp^3 carbon planes, it consists of a flexible candidate for functionalization tuning of electromagnetic properties. In this work, we perform density functional theory calculations to investigate how the electronic and structural properties of PG bilayers can be tuned as a result of substitutional doping. Specifically, we observed the emergence of different magnetic properties when boron and nitrogen were used as dopant species. On the other hand, in the case of doping with oxygen, the rupture of bonds in the sp^2 planes has not induced a magnetic moment in the material.

The interest in two-dimensional extended nanostructures was further highlighted after the graphene arising^{1,2}. The properties of graphene are truly unique³, and a wide range of applications have been predicted for this carbon allotrope⁴. Although the overall success of graphene, there are still some limitations to be overcome regarding its optoelectronic applications, the main being its null bandgap⁵. For that reason, other two-dimensional materials have been extensively tested. Among them, transition metal dichalcogenides (TMDs)^{6–8} and novel graphene-based allotropes^{9–11} stand out. However, graphene allotropes still hold an important advantage over TMDs, for instance, of being formed only by carbon atoms, which makes it easier to synthesize on a large scale. Therefore, it would be ideal to conceive a material that, while presenting semiconducting properties would still be based on graphene.

Having such a goal in mind, several theoretical and experimental studies have been conducted to achieve alternative solutions to monolayer graphene^{9–17}. For instance, studies concerning graphene bilayer concluded that its structural properties are altered from a suitable layer stacking engineering^{18–20}. In one of these studies, it was obtained that the rotation of one graphene layer over another one leads to the displacement of the Dirac cones, but no gap opening was observed¹⁸. The conclusion is that layer stacking still need to be associated with other procedure if a graphene-based system with semiconducting properties is to arise. So far, the main option relied on substitutional doping^{21–24} on graphene structure. Density functional theory (DFT) calculations were performed to study the doping of boron (B) and nitrogen (N) in graphene bilayers²⁵. The results revealed that for doping with B (N), a gap opening from 0.11 to 0.32 eV (0.09 and 0.30 eV) was obtained, being these values depend on the type of bilayers packing²⁵.

Another approach is to study other possible arrangements: different, and yet based on graphene. Among them are carbon nanotubes²⁶, nanoribbons²⁷, nanoscrolls²⁸, and novel graphene-based allotropes, such as popgraphene¹¹, phagraphene¹⁰, and penta-graphene⁹ (PG). In its pure form, the PG structure is meta-stable but presents an almost direct bandgap ~ 2.4 eV, which is interesting for optoelectronic applications. Its structure is similar to the pentagonal tiles of Cairo, where the carbon atoms occupy three types of planes: a plane of sp^3 carbons sandwiched by two planes of sp^2 carbons⁹. Such a structure allows more degrees of freedom for doping

¹Institute of Physics, University of Brasília, 70919-970 Brasília, Brazil. ²Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil. ✉email: ribeirojr@unb.br

APÊNDICE E

PAPER V

Structural and electronic properties of defective AlN/GaN hybrid nanostructures

Ramiro Marcelo dos Santos

Acrisio Lins de Aguiar

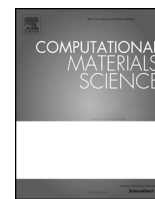
Jonathan da Rocha Martins

Renato Batista dos Santos

Douglas Soares Galvão

Luiz Antonio Ribeiro Junior

Computational Materials Science, 183 (2020) 109860



Structural and electronic properties of defective AlN/GaN hybrid nanostructures



Ramiro Marcelo dos Santos^a, Acrisio Lins de Aguiar^b, Jonathan da Rocha Martins^b, Renato Batista dos Santos^{c,*}, Douglas Soares Galvão^d, Luiz Antonio Ribeiro Junior^a

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970 Brasília, Brazil

^b Physics Department, Federal University of Piauí, Teresina, Piauí 64049-550, Brazil

^c Federal Institute for Education, Science, and Technology Baiano, Senhor do Bonfim, Bahia 48.970-000, Brazil

^d Applied Physics Department and Center for Computing in Engineering and Sciences, State University of Campinas, Campinas, SP 13083-959, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Aluminum nitride
Gallium nitride
Hybrid nanostructure
AlN/GaN heterojunctions

ABSTRACT

Due to the wide range of possible applications, atomically thin two-dimensional heterostructures have attracted much attention. In this work, using first-principles calculations, we investigated the structural and electronic properties of planar AlN/GaN hybrid heterojunctions with the presence of vacancies at their interfaces. Our results reveal that a single vacancy site, produced by the removal of Aluminum or Gallium atom, yields similar electronic band structures with localized states within the bandgap. We have also observed a robust magnetic behavior. A nitrogen-vacancy, on the other hand, induces the formation of midgap states with reduced overall magnetization. We have also studied nanotubes formed by rolling up these heterojunctions. The results showed that nanotube curvature does not substantially affect the electronic and magnetic properties of their corresponding planar AlN/GaN heterojunctions. For armchair-like nanotubes, a transition from direct to indirect bandgap was observed as a consequence of changing the system geometry from 2D to a quasi-one-dimensional one.

1. Introduction

Since the first synthesis of graphene [1,2], several atomically thin materials with similar structural geometries have been proposed [3–5]. Graphene is a two-dimensional carbon allotrope with a honeycomb structure and null bandgap. This feature precludes its use in some electronic applications [6]. To overcome this barrier, other graphene-like monolayers such as hexagonal boron nitride (h-BN), hexagonal aluminum nitride (h-AlN), hexagonal gallium nitride (h-GaN), and molybdenum disulfide (MoS₂) have recently emerged as promising alternatives [7–11]. These materials present different electronic features due to a non-zero bandgap when contrasted to graphene.

The electronic structure of graphene-like monolayers has been widely investigated [12–22]. Two-dimensional heterostructures of group-III nitride compounds are still being theoretically and experimentally studied [23–28]. Among them, AlN and GaN monolayers have already been synthesized showing matched lattices and tunable bandgaps [29–32]. In large-scale synthesis process of monolayers, uncontrollable defects such as amorphous solids, vacancy, and contaminants can eventually occur [33,34]. The single-atom vacancy is one

of the most known types of lattice defects that can significantly affect the electronic properties of 2D materials [35–39]. In structures with partially filled bands, this kind of lattice defects can produce robust magnetic behavior [40,41].

It is also possible to obtain heterostructures with electronic properties different from those exhibited by graphene. Recently, in-plane composite structures of BN/graphene [42,43], GaN/AlN [28,24,23], GaN/SiC [44], and MoS₂/WS₂ [45,46] were theoretically predicted. Particularly, the fabrication of 2D lateral BN/graphene heterostructures has represented a crucial step towards the development of other atomically thin heterostructures that are currently being used in the fabrication of integrated circuits [47]. AlN/GaN quantum wells [48,25] and nanodisks in nanowires [26,49,50] have also been experimentally investigated as alternative structures to improve photon extraction efficiency in nanodevices. Studies based on first-principles calculations have concluded that in-plane AlN/GaN heterojunctions can be realized to fabricate stable composite heterostructures as thin layers for 2D flexible optoelectronic applications [24,51,52,28]. Many efforts have also been devoted to the improvement in obtaining AlGaIn/GaN structures due to their promising capabilities for developing such

* Corresponding author.

E-mail addresses: renato.santos@ifbaiano.edu.br (R.B. dos Santos), ribeirojr@unb.br (L.A.R. Junior).

<https://doi.org/10.1016/j.commsatsci.2020.109860>

Received 6 April 2020; Received in revised form 31 May 2020; Accepted 4 June 2020

0927-0256/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE F

PAPER VI

Tuning Penta-Graphene Electronic Properties Through Engineered Line Defects nanostructures

Ramiro Marcelo dos Santos
Leonardo Evaristo de Sousa
Douglas Soares Galvão
Luiz Antonio Ribeiro Junior

Scientific Reports,(2020) 10:8014



OPEN

Tuning Penta-Graphene Electronic Properties Through Engineered Line Defects

Ramiro Marcelo dos Santos¹✉, Leonardo Evaristo de Sousa², Douglas Soares Galvão³ & Luiz Antonio Ribeiro Junior¹

Penta-graphene is a quasi-two-dimensional carbon allotrope consisting of a pentagonal lattice in which both sp^2 and sp^3 -like carbons are present. Unlike graphene, penta-graphene exhibits a non-zero bandgap, which opens the possibility of its use in optoelectronic applications. However, as the observed bandgap is large, gap tuning strategies such as doping are required. In this work, density functional theory calculations are used to determine the effects of the different number of line defects of substitutional nitrogen or silicon atoms on the penta-graphene electronic behavior. Our results show that this doping can induce semiconductor, semimetallic, or metallic behavior depending on the doping atom and targeted hybridization (sp^2 or sp^3 -like carbons). In particular, we observed that nitrogen doping of sp^2 -like carbons atoms can produce a bandgap modulation between semimetallic and semiconductor behavior. These results show that engineering line defects can be an effective way to tune penta-graphene electronic behavior.

Research on 2D materials has gained much attention since the discovery of graphene^{1,2}. This carbon allotrope that is composed of a hexagonal lattice was demonstrated to possess several exciting features, such as high electrical and thermal conductivity and large mechanical resistance that are aimed at developing the next generation of organic optoelectronic devices^{3,4}. However, when it comes to optoelectronic applications, graphene has a zero bandgap, which precludes its use, for instance, as active material in solar cells. To overcome this issue, gap opening strategies have been developed^{5–7} including the cutting of graphene sheets into graphene nanoribbons⁸, the adsorption of H-adatoms⁹ and the use of dopants^{10–12}. Recently, the effects of such techniques have also been studied in similar 2D materials such as arsenene^{13,14}, by means of first principle calculations.

When it comes to doping strategies, these are often divided into wet and dry doping methods¹⁵. The former makes use of the spin coating of dopant containing solutions so that charge transfer between graphene and dopant may take place. Dry doping strategies, on the other hand, include the electrostatic field doping method, which consists on the application of an electric field perpendicular to the graphene sample. This method, however, cannot be applied to single layers of graphene. A more appropriate strategy in the context of this work is the atom substitution method, which can be performed by means of thermal treatment or plasma doping, for instance.

There are a few nature-occurring carbon allotropes, including graphite, fullerenes¹⁶, and carbon nanotubes¹⁷. Recently, another allotrope was proposed named penta-graphene¹⁸ (see Fig. 1), which has a lattice composed of pentagons that resemble the Cairo pentagonal tiling. It is supposed to present ultrahigh ideal strength even above that of graphene and to be able to withstand temperatures of up to 1000 K¹⁹. Penta-graphene was not synthesized yet, and it is believed that it can be at least a metastable material^{19–22}. Furthermore, recent studies have suggested that chemical functionalization employing hydrogenation or fluorination could even increase its structural stability^{23,24}. Electronic structure calculations indicate that penta-graphene is a semiconductor presenting bandgap values about 2.24–4.3 eV^{19,21,23}. Such large bandgap suggests the need for gap tuning strategies to be developed in order to tailor this material for optoelectronic applications. In this sense, the particular topology of penta-graphene, which presents both sp^2 and sp^3 -like carbon hybridizations in its lattice, raises the question of how its structural and electronic properties will behave by targeting a particular hybridization in the doping processes.

¹Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil. ²Theoretical and Structural Chemistry Group, State University of Goiás, 75133-050, Anápolis, Brazil. ³Applied Physics Department, State University of Campinas, Campinas, SP, 13083-959, Brazil. ✉e-mail: ribeirojr@unb.br

On the Adsorption Mechanism of Caffeine on MAPbI₃ Perovskite Surfaces: A Combined UMC–DFT Study

Luiz A. Ribeiro Junior
Raphael M. Tromer
Ramiro M. dos Santos
Douglas S. Galvão

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

On the Adsorption Mechanism of Caffeine on MAPbI₃ Perovskite Surfaces: A Combined UMC–DFT Study

Luiz A. Ribeiro Junior^{a,b}, Raphael M. Tromer^c, Ramiro M. dos Santos^a, and Douglas S. Galvão^{c,d}Received Date
Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

Recently, it was experimentally shown that the performance and thermal stability of the perovskite MAPbI₃ were improved upon the adsorption of a molecular layer of caffeine. In this work, we used a hybrid methodology that combines Uncoupled Monte Carlo (UMC) and Density Functional Theory (DFT) simulations to carry out a detailed and comprehensive study of the adsorption mechanism of a caffeine molecule on the surface of MAPbI₃. Our results showed that the adsorption distance and energy of a caffeine molecule on the MAPbI₃ surface are 2.0 Å and -0.3 eV, respectively. The caffeine/MAPbI₃ complex presents a direct bandgap of 2.38 eV with two flat intragap bands distanced 1.15 and 2.18 eV from the top of valence bands. Although the energy band levels are not significantly shifted by the presence of caffeine, the interaction MAPbI₃/perovskite is enough to affect the bands' dispersion, particularly the conduction bands.

1 Introduction

The achievements obtained in producing a more efficient third-generation of solar cells were fundamental for the recent advances in photovoltaics^{1–5}. Nowadays, this new generation of photovoltaic technology, with low cost and potential fast production on a large scale, has as one of the protagonists the organic-inorganic halide perovskites^{6–11}. Among these perovskites, the most studied material is MAPbI₃ (where MA refers to methylammonium)^{12–23}. The success of this material in manufacturing solar cells is attributed to some of its outstanding properties such as suitable bandgap for optoelectronics applications, high photon absorption coefficient, fast exciton to polaron conversion (due to very low binding energy for excitons), and the long lifetime presented by free charge carriers^{6,10}. Although MAPbI₃ possesses interesting properties for photovoltaic applications, the problem of low photo and thermal stability are still drawbacks for its large-scale use^{10,12,21}.

Recently, experimental investigations proposed improvements in the thermal stability of perovskite-based solar cells (PSCs) upon the doping or adsorption of small molecules (molecular dyes) on their surfaces^{4,23–31}. One of the aims of these studies

was to address the fast degradation of these perovskite species when exposed to environmental factors. Wang and colleagues showed that the adsorption of caffeine molecules improved the performance and thermal stability of PSCs based on MAPbI₃ layers^{23,32}. Their findings revealed that the strong interaction between caffeine and Pb²⁺ ions serves as a “molecular lock” that increases the activation energy during film crystallization, yielding a perovskite film with a preferred orientation, improved electronic properties, greatly enhanced thermal stability, and a stabilized power conversion efficiency (PCE) of 19.8%²³. Albeit some dye-sensitized PSCs have been proposed recently with improved PCE^{26,29,30}, the adsorption mechanisms between molecular dyes on perovskite layers remain not fully understood.

In the present work — inspired by the recent progress in obtaining MAPbI₃-based PSCs with improved performance upon caffeine doping^{23,32} — we carried out uncoupled Monte Carlo (UMC) and density functional theory (DFT) simulations to study the structural and electronic properties of the caffeine/MAPbI₃ complex. Caffeine and MA (methylammonium) have the following chemical formulas C₈H₁₀N₄O₂ and CH₃NH₃, respectively. This hybrid methodology showed a good compromise between computational cost and accuracy³³. From the UMC realizations, the caffeine/MAPbI₃ conformation of the lowest interaction energy is obtained. DFT calculations were used to obtain the electronic properties of this structure. In this way, by combining UMC and DFT methodologies we proposed a more detailed and comprehensive description of the adsorption mechanism of caffeine molecules on MAPbI₃ layers³², contributing to further understand the interaction between these species.

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil.^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010, Brasília, Brazil.^c Applied Physics Department, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.^d Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil.

Corresponding Authors: ribeirojr@umb.br(LARJ); galvao@ifi.unicamp.br (DSG)

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: DFT results for the MA/PbI₃ system with MA or Pb ions covering.

A DFT study on the electronic structure of in-plane
heterojunctions of graphene and hexagonal boron nitride
nanoribbons

Ramiro M. dos Santos

William F Giozza

Rafael T de Sousa Junior

Demétrio A da Silva Filho

Luiz A. Ribeiro Junior



Electron. Struct., 2021

Electronic Structure



PAPER

A DFT study on the electronic structure of in-plane heterojunctions of graphene and hexagonal boron nitride nanoribbons

Ramiro M dos Santos¹, William F Giozza², Rafael T de Sousa Junior², Demétrio A da Silva Filho¹ , Renato B Santos³ and Luiz A Ribeiro Júnior^{1,*} 

¹ Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brazil

² Department of Electrical Engineering, University of Brasília, 70919-970, Brazil

³ Federal Institute for Education, Science, and Technology Baiano, Senhor do Bonfim, Bahia, 48.970-000, Brazil

* Author to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: ribeirojr@unb.br

Keywords: graphene heterojunctions, boron nitride nanoribbons, DFT based electronic structure

Abstract

The structural similarity between hexagonal boron nitride (h-BN) and graphene nanoribbons allows forming heterojunctions with small chain stress. The insulation nature of the former and the quasi-metallic property of the latter make them attractive for flat optoelectronics. Recently, shapes of graphene and h-BN domains were precisely controlled, creating sharp graphene/h-BN interfaces. Here, we investigated the electronic and structural properties of graphene (h-BN) nanoribbon domains of different sizes sandwiched between h-BN (graphene) nanoribbons forming in-plane heterojunctions. Different domain sizes for the non-passivated zigzag edge termination were studied. Results showed that the charge density is localized in the edge of the heterojunctions, regardless of the domain size. The systems with graphene domains are metallic, presenting null band gaps. The ones with the h-BN island are small-bandgap semiconductors with the highest bandgap value around 0.2 eV. The calculated bandgap has the same magnitude of the certain threshold for density functional theory. As a general trend, these materials exhibit a ferromagnetic behavior, which can be useful for magnetic applications at the nanoscale.

1. Introduction

Two-dimensional nanostructured materials are promising cost-efficiency solutions for developing novel flat optoelectronic applications [1–4]. Their controllable size allows for electronic wave function confinement, which is desirable for design semiconducting devices [3]. Among the materials that share this property, hexagonal boron nitride (h-BN) [5–8] and graphene [9–11] sheets stand out. Nanoribbons are obtained by extracting a strip of the corresponding material, and they present a quasi-one-dimensional nature [12–14]. Even after producing the graphene or h-BN nanoribbon, the lattice parameter of the derived system differs only by 0.03 Å concerning the original one [15]. Despite the structural similarities between h-BN and graphene, it is well known that their electronic nature is substantially different [16].

Recently, several experimental [17–24] and theoretical [8, 25–31] studies were carried out to propose routes for the precise control of the graphene and h-BN bandgaps. Among them, the substitutional doping and the reshaping of their lattice structures have been widely used [32–40]. It was experimentally demonstrated the creation of 2D in-plane graphene/h-BN heterojunctions with controlled domain sizes by using lithography patterning and sequential CVD growth steps [18]. Through this technique, shapes of graphene and h-BN domains were controlled precisely, creating sharp graphene/h-BN interfaces. Other materials such as MoS₂, AlN, and GaN have some structural properties similar to graphene [41, 42]. However, monolayer graphene and h-BN have a lattice mismatch of only about 1.5% [43]. Moreover, in the h-BN monolayer, the difference in grid energy between nitrogen atoms and boron atoms leads to a broad bandgap of about 5.9 eV, which can help the opening of the graphene bandgap by producing a heterojunction between them [43]. Herein,

On the electronic structure of a recently synthesized
graphene-like BCN monolayer from bis-BN cyclohexane with
single-atom vacancies: a DFT study

Ramiro M. dos Santos

William F Giozza

Rafael T de Sousa Junior

Demétrio A da Silva Filho



Luiz A. Ribeiro Junior

Electronic Structure



PAPER

On the electronic structure of a recently synthesized graphene-like BCN monolayer from bis-BN cyclohexane with single-atom vacancies: a DFT study

Ramiro M dos Santos¹, William F Giazza², Rafael T de Sousa Júnior², Demétrio A da Silva Filho¹  and Luiz A Ribeiro Júnior^{1,*} 

¹ Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, 70910-900, Brazil

² Department of Electrical Engineering, University of Brasília, 70919-970, Brazil

* Author to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: dasf@unb.br and ribeirojr@unb.br

Keywords: graphene-like BCN monolayer, electronic structure, energetic stability

Supplementary material for this article is available [online](#)

RECEIVED
2 December 2020

REVISED
4 March 2021

ACCEPTED FOR PUBLICATION
16 March 2021

PUBLISHED
XX XX XXXX

Q1

Q2

Q3

Q4

Q5

Q6

Abstract

Since the rising of graphene, boron nitride monolayers have been deeply studied due to their structural similarity with the former. A hexagonal graphene-like boron–carbon–nitrogen (h-BCN) monolayer was synthesized recently using bis-BN cyclohexane ($B_2N_2C_2H_{12}$) as a precursor molecule. Herein, we investigated the electronic and structural properties of this novel BCN material, in the presence of single-atom (boron, carbon, or nitrogen) vacancies, by employing density functional theory calculations. The stability of these vacancy-endowed structures is verified from cohesion energy calculations. Results showed that a carbon atom vacancy strongly distorts the lattice leading to breaking on its planarity and bond reconstructions. The single-atom vacancies induce the appearance of flat midgap states. A significant degree of charge localization takes place in the vicinity of these defects. It was observed a spontaneous magnetization only for the boron-vacancy case, with a magnetic dipole moment about $0.87 \mu_B$. Our calculations predicted a direct electronic bandgap value of about 1.14 eV. Importantly, this bandgap value is intermediate between gapless graphene and insulating hexagonal boron nitride.

1. Introduction

Layered 2D materials have been promoted significant advances in the field of flat optoelectronics aiming at designing devices with good cost-efficiency compromise [1–3]. These materials have gained much attention since the first synthesis of graphene [4–6]. Graphene and its allotropes [7, 8] are still the focus of investigation mostly due to their performance in the operation of organic-based energy conversion and storage applications [9, 10]. The combination of their unique mechanical and electronic properties allowed the production of large-area films, which are desirable for several technological applications [11, 12]. Materials with a similar structure to the graphene, such as hexagonal boron nitride (h-BN) [13] and MoS_2 [14], have also become protagonists in designing novel optoelectronic applications. These materials are attractive alternatives to graphene since they have non-null bandgaps [13, 14].

Although graphene and h-BN are similar in terms of their lattice arrangement, they present distinct electronic properties [15]. However, as in graphene the graphene case, h-BN monolayers may also have their magnetic properties changed by single-atom vacancies [16]. Based on that, some studies proposed their application in spintronics [17–21]. The arising of lattice vacancies during the synthesis process of 2D layered materials are inevitable [22, 23]. This kind of defect is crucial in tuning the electronic and magnetic properties of layered materials, including two-dimensional boron–nitrogen–carbon monolayers (h-BCN) [24–27]. These materials have similar properties from those of the large-gap insulating h-BN and semimetallic carbon nanos-

Predicting the energetic stabilization of Janus-MoSSe/AlN heterostructures: A DFT study

Ramiro M. dos Santos
Marcelo L. Pereira Júnior
Luiz F. Roncaratti
Luiz A. Ribeiro Junior

Chemical Physics Letters., 771 (2021) 138465



Research paper

Predicting the energetic stabilization of Janus-MoSSe/AlN heterostructures: A DFT study

Ramiro M. dos Santos^a, Marcelo L. Pereira Júnior^a, Luiz F. Roncaratti^a, Luiz A. Ribeiro Júnior^{a,b,*}

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010 Brasília, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Janus-MoSSe

Aluminum-nitride

Interaction energy

Van der Waals Heterojunctions

ABSTRACT

The interaction mechanisms between Janus-MoSSe (MoSSe) and Aluminum-Nitride (AlN) sheets were systematically investigated by using Density Function Theory (DFT) calculations. Our computational protocol was based on performing single-point DFT calculations on AlN/MoSSe Van der Waals heterojunctions as a function of the distance between these two materials. Results show that the interaction energies vary from -35.5 up to -17.5 meV depending on the distance between the materials and the chemical species involved in the interface. The MoSSe/AlN heterojunctions, when the MoS face is interacting with the AlN sheet, presented the lowest interaction energies due to the sulfur's higher degree of reactivity.

1. Introduction

Due to the enormous growth in the global demand for energy consumption in the last decades, novel advances in renewable energy technologies have emerged recently [1–5]. In the establishment of these technologies, transition metal dichalcogenides (TMDs) have been playing an important role [6,7]. The most known TMD is the molybdenum disulfide (MoS₂), whose hexagonal monolayer (1H) phase is structurally similar to graphene [8,9]. One of the greatest advantages of MoS₂ in relation to graphene is its bandgap of 1.9 eV (1.3 eV) for monolayer (multilayer) phase [10,11]. These values are favorable for optical absorption when exposed to solar radiation [12–15]. In this sense, several works have been developed aiming at designing optoelectronic devices based on MoS₂ [16–20].

TMD-based heterostructures have been both theoretical and experimentally studied [21–26]. Recently, Janus-MoSSe-based heterostructures emerged as promising solutions for visible-infrared photocatalysis for water splitting [27–29] and metallic electrodes [30]. Importantly, it was experimentally reported that a Janus-MoSSe monolayer can be obtained through breaking the out-of-plane structural symmetry of the single-layer MoS₂ [31]. In the yielded structure, the sulfur atoms on one side of the monolayer are fully replaced by the selenium ones [31]. Yin and coworkers theoretically studied the role of the intrinsic dipole on photocatalytic water splitting for Janus-MoSSe/

Nitrides heterostructures by employing Density Functional Theory (DFT) calculations [32]. Their results showed that MoSSe/XN (X = Al, Ga) configurations with a perfect match between the hexagonal rings are always more stable than other types of stacking regardless of possible atomic positions [32]. Zhao and Schwingenschlögl investigated the van der Waals heterostructures constructed from Janus-MosSe/Germanene through first-principles calculations [30]. The germanene layer was chosen as electrode since it is a Dirac metal with a perfect lattice match to MoSSe [30]. Their findings revealed that an n-type Schottky contact was formed for SeMoS/Ge and a p-type Schottky contact for SMOSe/Ge [30]. A transition from Schottky to Ohmic behavior occurs under tensile strain ($\sim 4\%$ for SeMoS/Ge, $\sim 8\%$ for SMOSe/Ge), which was explained by modifications of the interface dipole [30]. Albeit relevant studies have been performed to propose feasible applications for Janus-MoSSe-based heterostructures, to the best of our knowledge, the fundamental properties of Janus-MoSSe/Nitrides, such as their energetic stabilization, remains not fully understood and the present study fills this gap.

In the present work, we employed DFT calculations to systematically study the energetic stabilization of Janus-MoSSe and Aluminum-Nitride (MoSSe/AlN) Van der Waals heterostructures. The computational protocol adopted here was based on performing single-point DFT calculations as a function of the distance between these two materials to obtain the equilibrium distance. After that, we calculated the band structure only for the heterojunctions in their equilibrium distance (lowest

* Corresponding author at: Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138465>

Received 28 August 2020; Received in revised form 18 January 2021; Accepted 16 February 2021

Available online 10 March 2021

0009-2614/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE K

PAPER XI

Electronic and Structural Properties of Janus MoSSe/MoX₂ , (X = S,Se) in-plane heterojunctions: A DFT study

Ramiro M. dos Santos
Wiliam F. da Cunha
William F. Giazza
Rafael T. de Sousa Júnior
Luiz F. Roncaratti
Luiz A. Ribeiro Junior

Chemical Physics Letters., 771 (2021) 138495



Research paper

Electronic and structural properties of Janus MoSSe/MoX₂ (X = S,Se) in-plane heterojunctions: A DFT study

Ramiro M. dos Santos^a, William F. da Cunha^a, William F. Giazza^b, Rafael T. de Sousa Júnior^b, Luiz F. Roncaratti^a, Luiz A. Ribeiro Júnior^{a,*}

^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70910-900, Brazil

^b Department of Electrical Engineering, University of Brasília, 70919-970, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Janus TMDs

Heterojunctions

MoS₂MoSe₂

DFT

ABSTRACT

The electronic and structural properties of Janus MoSSe/MoX₂ (X = S,Se) in-plane heterojunctions, endowed with single-atom vacancies, were studied using density functional theory calculations. The stability of these structures was verified from cohesion energy calculations. Results showed that single-atom vacancies induce the appearance of flat midgap states, and a substantial amount of charge is localized in the vicinity of these defects. As a consequence, these heterojunctions presented an intrinsic dipole moment. No bond reconstructions were noted by removing an atom from the lattice, regardless of its chemical species. Our calculations predicted indirect electronic bandgap values between 1.6 and 1.7 eV.

1. Introduction

Two-dimensional nanomaterials are the novel promising candidates in developing more efficient optoelectronic applications [1–5]. The advent of graphene was responsible for the rise of interest in these materials [6–8]. Its unique mechanical and electronic properties have impacted the field of nanoelectronics [9]. However, the null bandgap of graphene bandgap is a drawback in this field. Since a semiconducting bandgap is crucial to the design of more efficient optoelectronic devices, the searching for systems with similar properties to graphene but that might present a bandgap is fundamental.

Recently, MX₂ transition metal dichalcogenides (TMDs, where X is a chalcogen and M a transition metal atom) [10,11], hexagonal boron [12], and aluminum nitride [13], among other possibilities of 2D systems [14–16], have been investigated. The use of these materials in renewable energy engineering has resulted in advances in photovoltaic and energy storage applications [17,18]. Interfaces built with these materials are alternatives that can be used in manufacturing these devices [19,20]. The large-scale synthesis of these materials may lead to the appearance of local defects, such as substitutional doping and vacancies [21]. These defects impact the electronic properties of the materials and may result in desirable consequences for their application in nanoelectronics, as the bandgap tuning [22], for instance.

Janus MoSSe monolayer (from now on MoSSe) is structurally similar

to MoX₂ (X = S,Se), but the former contains two distinct planes of chalcogen atoms, one composed of sulfur and another one of selenium atoms [23,24] (see Fig. 1). The lattice parameters between MoSSe and MoX₂ differ by 0.02 Å [25], which allows their vertical packing [26] or in-plane assembly [27]. Several experimental and theoretical works investigated the electronic and structural properties of Van der Waals heterostructures of MoSSe/MoS₂ monolayers [26,28–32]. Nevertheless, studies about the MoSSe/MoS₂ in-plane heterojunction are very few in the literature [27], and its electronic structure in the presence of lattice defects was not studied so far.

Structural symmetry-breaking plays a crucial role in determining the electronic band structures of 2D materials. TMD monolayers possess intrinsic in-plane asymmetry and out-of-plane structural symmetry, leading to direct electronic band gaps and distinctive optical properties when contrasted with other 2D materials [10,11,22]. Their out-of-plane structural symmetry can be broken by changing atomic species. Recently, it was experimentally reported a synthetic strategy to grow Janus monolayers of TMDs breaking the out-of-plane structural symmetry [23]. In particular, based on a MoS₂ monolayer, the top-layer S was fully replaced with Se atoms, thus forming MoSSe monolayers. The existence of stable MoSSe structures was proved using scanning transmission electron microscopy and energy-dependent X-ray photoelectron spectroscopy [23]. Since the growth process of the MoSSe monolayers is based on a MoS₂ monolayer, in-plane interfaces of MoSSe and MoS₂ can

* Corresponding author.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138495>

Received 16 December 2020; Received in revised form 19 February 2021; Accepted 24 February 2021

Available online 11 March 2021

0009-2614/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Bibliografia

- [1] Cory Knick. *Modeling the Exfoliation Rate of Graphene Nanoplatelet Production and Application for Hydrogen Storage*. PhD thesis, Wright State University, 2012.
- [2] Min Yi and Zhigang Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22):11700–11715, 2015.
- [3] Ramesh Rudrapati. Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries. In *Graphene Production and Application*. IntechOpen, 2020.
- [4] Zheng Liu, Lulu Ma, Gang Shi, Wu Zhou, Yongji Gong, Sidong Lei, Xuebei Yang, Jiangnan Zhang, Jingjiang Yu, Ken P Hackenberg, et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature nanotechnology*, 8(2):119–124, 2013.
- [5] Hai He, Pengfei Lu, Liyuan Wu, Chunfang Zhang, Yuxin Song, Pengfei Guan, and Shumin Wang. Structural properties and phase transition of na adsorption on monolayer mos 2. *Nanoscale research letters*, 11(1):1–8, 2016.
- [6] Arun Bhattacharyya. *Electromagnetic Fields in Multilayered Structures: Theory and Applications*. Artech House Publishers, 1994.
- [7] Jun Ma, He Bai, Wei Zhao, Yujie Yuan, and Kailiang Zhang. High efficiency graphene/mos2/si schottky barrier solar cells using layer-controlled mos2 films. *Solar Energy*, 160:76–84, 2018.
- [8] Shunhong Zhang, Jian Zhou, Qian Wang, Xiaoshuang Chen, Yoshiyuki Kawazoe, and Puru Jena. Pentagraphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [9] Bernabé MariSoucase, Inmaculada Guaita Pradas, and Krishna R Adhikari. Numerical simulations on perovskite photovoltaic devices. *Perovskite materials: synthesis, characterisation, properties, and applications*, page 445, 2016.
- [10] Mingzhen Liu, Michael B Johnston, and Henry J Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395–398, 2013.

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [12] K Novoselov. Mind the gap. *Nature Mater*, 6:720–721, 2007.
- [13] C Riedl, U Starke, J Bernhardt, M Franke, and K Heinz. Structural properties of the graphene-sic (0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Physical Review B*, 76(24):245406, 2007.
- [14] Cecilia Mattevi, Goki Eda, Stefano Agnoli, Steve Miller, K Andre Mkhoyan, Ozgur Celik, Daniel Mastrogiovanni, Gaetano Granozzi, Eric Garfunkel, and Manish Chhowalla. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16):2577–2583, 2009.
- [15] Min Yi and Zhigang Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22):11700–11715, 2015.
- [16] Hareema Saleem, Mobeen Haneef, and Hina Y Abbasi. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204:1–7, 2018.
- [17] Xuesong Li, Carl W Magnuson, Archana Venugopal, Jinho An, Ji Won Suk, Boyang Han, Mark Borysiak, Weiwei Cai, Aruna Velamakanni, Yanwu Zhu, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano letters*, 10(11):4328–4334, 2010.
- [18] Congqin Miao, Churan Zheng, Owen Liang, and Ya-Hong Xie. Chemical vapor deposition of graphene. *Physics and applications of graphene-experiments*, page 2011, 2011.
- [19] Frank Schwierz. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7):487, 2010.
- [20] Amedea B Seabra, Amauri J Paula, Renata de Lima, Oswaldo L Alves, and Nelson Durán. Nanotoxicity of graphene and graphene oxide. *Chemical research in toxicology*, 27(2):159–168, 2014.
- [21] Catherine M Santos, Joey Mangadlao, Farid Ahmed, Alex Leon, Rigoberto C Advincula, and Debora F Rodrigues. Graphene nanocomposite for biomedical applications: fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations. *Nanotechnology*, 23(39):395101, 2012.
- [22] Gregory Van Lier, Christian Van Alsenoy, Vic Van Doren, and Paul Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326(1-2):181–185, 2000.
- [23] Qing Peng, Wei Ji, and Suvranu De. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, 56:11–17, 2012.

- [24] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [25] Stefan Grimme, Christian Mück-Lichtenfeld, and Jens Antony. Noncovalent interactions between graphene sheets and in multishell (hyper) fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(30):11199–11207, 2007.
- [26] Rafael A Bizard, Tiago Botari, Eric Perim, Nicola M Pugno, and Douglas S Galvao. Mechanical properties and fracture patterns of graphene (graphitic) nanowiggles. *Carbon*, 119:431–437, 2017.
- [27] Oleg V Yazyev and Steven G Louie. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nature materials*, 9(10):806–809, 2010.
- [28] T Stauber, NMR Peres, and F Guinea. Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states. *Physical Review B*, 76(20):205423, 2007.
- [29] NMR Peres. Graphene, new physics in two dimensions. *Europhysics News*, 40(3):17–20, 2009.
- [30] Lei Shen, Minggang Zeng, Shuo-Wang Yang, Chun Zhang, Xuefeng Wang, and Yuanping Feng. Electron transport properties of atomic carbon nanowires between graphene electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(33):11481–11486, 2010.
- [31] Lili Liu, Miaoqing Qing, Yi-bo Wang, and Shimou Chen. Defects in graphene: generation, healing, and their effects on the properties of graphene: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(6):599–606, 2015.
- [32] Zhengtang Luo, Patrick M Vora, Eugene J Mele, AT Charlie Johnson, and James M Kikkawa. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. *Applied physics letters*, 94(11):111909, 2009.
- [33] Hongtao Liu, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. Chemical doping of graphene. *Journal of materials chemistry*, 21(10):3335–3345, 2011.
- [34] BRK Nanda, M Sherafati, Zoran S Popović, and S Satpathy. Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and green’s function studies. *New Journal of Physics*, 14(8):083004, 2012.
- [35] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [36] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, 2006.
- [37] Melinda Y Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20):206805, 2007.

- [38] Shunhong Zhang, Jian Zhou, Qian Wang, Xiaoshuang Chen, Yoshiyuki Kawazoe, and Puru Jena. Pentagraphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [39] Shuaiwei Wang, Baocheng Yang, Houyang Chen, and Eli Ruckenstein. Popgraphene: a new 2d planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(16):6815–6821, 2018.
- [40] Lu Xie, Tingwei Sun, Chenwei He, Haojie An, Qin Qin, and Qing Peng. Effect of angle, temperature and vacancy defects on mechanical properties of psi-graphene. *Crystals*, 9(5):238, 2019.
- [41] Zhenhai Wang, Xiang-Feng Zhou, Xiaoming Zhang, Qiang Zhu, Huafeng Dong, Mingwen Zhao, and Artem R Oganov. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, 15(9):6182–6186, 2015.
- [42] Dmitri Golberg, Yoshio Bando, Yang Huang, Takeshi Terao, Masanori Mitome, Chengchun Tang, and Chunyi Zhi. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS nano*, 4(6):2979–2993, 2010.
- [43] S Noor Mohammad, Arnel A Salvador, and Hadis Morkoc. Emerging gallium nitride based devices. *Proceedings of the IEEE*, 83(10):1306–1355, 1995.
- [44] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, and Toshiki Makimoto. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *nature*, 441(7091):325–328, 2006.
- [45] Manish Chhowalla, Zhongfan Liu, and Hua Zhang. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (tmd) nanosheets. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2584–2586, 2015.
- [46] Ashok Kumar and PK Ahluwalia. A first principle comparative study of electronic and optical properties of 1h–mos₂ and 2h–mos₂. *Materials Chemistry and Physics*, 135(2-3):755–761, 2012.
- [47] Kailiang Zhang, Yulin Feng, Fang Wang, Zhengchun Yang, and John Wang. Two dimensional hexagonal boron nitride (2d-hbn): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(46):11992–12022, 2017.
- [48] Raul Arenal, Xavier Blase, and Annick Loiseau. Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory. *Advances in Physics*, 59(2):101–179, 2010.
- [49] Mikhael Bechelany, Arnaud Brioude, Pierre Stadelmann, Samuel Bernard, David Cornu, and Philippe Miele. Preparation of bn microtubes/nanotubes with a unique chemical process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(47):18325–18330, 2008.
- [50] Samuel Bernard and Philippe Miele. Nanostructured and architected boron nitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors. *Materials Today*, 17(9):443–450, 2014.

- [51] Laurence Vel, Gerard Demazeau, and Jean Etourneau. Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 10(2):149–164, 1991.
- [52] Yongji Gong, Gang Shi, Zhuhua Zhang, Wu Zhou, Jeil Jung, Weilu Gao, Lulu Ma, Yang Yang, Shubin Yang, Ge You, et al. Direct chemical conversion of graphene to boron-and nitrogen-and carbon-containing atomic layers. *Nature communications*, 5(1):1–8, 2014.
- [53] Daniel R Neuville, Dominique de Ligny, and Grant S Henderson. Advances in raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1):509–541, 2014.
- [54] PR Chalker, TB Joyce, C Johnston, JAA Crossley, J Huddleston, MD Whitfield, and RB Jackman. Fabrication of aluminium nitride/diamond and gallium nitride/diamond saw devices. *Diamond and related materials*, 8(2-5):309–313, 1999.
- [55] Satoshi Kako, Charles Santori, Katsuyuki Hoshino, Stephan Götzinger, Yoshihisa Yamamoto, and Yasuhiko Arakawa. A gallium nitride single-photon source operating at 200 k. *Nature materials*, 5(11):887–892, 2006.
- [56] Qiang Wu, Zheng Hu, Xizhang Wang, Yinong Lu, Kaifu Huo, Shaozhi Deng, Ningsheng Xu, Bo Shen, Rong Zhang, and Yi Chen. Extended vapor–liquid–solid growth and field emission properties of aluminium nitride nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 13(8):2024–2027, 2003.
- [57] H Morkoc and S Noor Mohammad. High-luminosity blue and blue-green gallium nitride light-emitting diodes. *Science*, 267(5194):51–55, 1995.
- [58] Gerald T Thaler Jr. *Development of gallium nitride based dilute magnetic semiconductors for magneto-optical applications*. University of Florida, 2004.
- [59] Amir Azam Khan and Jean Claude Labbe. Aluminium nitride-molybdenum ceramic matrix composites. influence of molybdenum addition on electrical, mechanical and thermal properties. *Journal of the European ceramic Society*, 17(15-16):1885–1890, 1997.
- [60] Qinghua Hou, Raj Mutharasan, and Michael Koczak. Feasibility of aluminium nitride formation in aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 195:121–129, 1995.
- [61] G Selvaduray and L Sheet. Aluminium nitride: review of synthesis methods. *Materials Science and Technology*, 9(6):463–473, 1993.
- [62] C-C Chen and C-C Yeh. Large-scale catalytic synthesis of crystalline gallium nitride nanowires. *Advanced Materials*, 12(10):738–741, 2000.
- [63] John Kouvetakis and David B Beach. Chemical vapor deposition of gallium nitride from diethylgallium azide. *Chemistry of Materials*, 1(4):476–478, 1989.

- [64] Chen Huang, Haochen Zhang, and Haiding Sun. Ultraviolet optoelectronic devices based on algan-sic platform: Towards monolithic photonics integration system. *Nano Energy*, page 105149, 2020.
- [65] Stanley R Bull. Renewable energy today and tomorrow. *Proceedings of the IEEE*, 89(8):1216–1226, 2001.
- [66] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3):116–130, 2017.
- [67] Hua Wang, Hongbin Feng, and Jinghong Li. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. *Small*, 10(11):2165–2181, 2014.
- [68] Henan Li, Yumeng Shi, Ming-Hui Chiu, and Lain-Jong Li. Emerging energy applications of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides. *Nano Energy*, 18:293–305, 2015.
- [69] Zhiming M Wang. *MoS2*. Springer, 2013.
- [70] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [71] Lei Ye, Hao Li, Zefeng Chen, and Jianbin Xu. Near-infrared photodetector based on mos2/black phosphorus heterojunction. *Acs Photonics*, 3(4):692–699, 2016.
- [72] Britton WH Baugher, Hugh OH Churchill, Yafang Yang, and Pablo Jarillo-Herrero. Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature nanotechnology*, 9(4):262–267, 2014.
- [73] Huawei Liu, Dong Li, Chao Ma, Xuehong Zhang, Xingxia Sun, Chenguang Zhu, Biyuan Zheng, Zixing Zou, Ziyu Luo, Xiaoli Zhu, et al. Van der waals epitaxial growth of vertically stacked sb2te3/mos2 p–n heterojunctions for high performance optoelectronics. *Nano Energy*, 59:66–74, 2019.
- [74] Woanseon Park, Jaeyoon Baik, Tae-Young Kim, Kyungjune Cho, Woong-Ki Hong, Hyun-Joon Shin, and Takhee Lee. Photoelectron spectroscopic imaging and device applications of large-area patternable single-layer mos2 synthesized by chemical vapor deposition. *ACS nano*, 8(5):4961–4968, 2014.
- [75] Yiya Peng, Zhaoyu Meng, Chang Zhong, Jun Lu, Weichao Yu, YunBo Jia, and Yitai Qian. Hydrothermal synthesis and characterization of single-molecular-layer mos2 and mose2. *Chemistry Letters*, 30(8):772–773, 2001.
- [76] Chih-Jen Shih, Qing Hua Wang, Youngwoo Son, Zhong Jin, Daniel Blankschtein, and Michael S Strano. Tuning on–off current ratio and field-effect mobility in a mos2–graphene heterostructure via schottky barrier modulation. *ACS nano*, 8(6):5790–5798, 2014.

- [77] Jongwon Yoon, Woojin Park, Ga-Yeong Bae, Yonghun Kim, Hun Soo Jang, Yujun Hyun, Sung Kwan Lim, Yung Ho Kahng, Woong-Ki Hong, Byoung Hun Lee, et al. Highly flexible and transparent multilayer mos2 transistors with graphene electrodes. *Small*, 9(19):3295–3300, 2013.
- [78] Akira Itoh, Tsunenobu Kimoto, and Hiroyuki Matsunami. High performance of high-voltage 4h-sic schottky barrier diodes. *IEEE Electron Device Letters*, 16(6):280–282, 1995.
- [79] P Chattopadhyay and B Raychaudhuri. Frequency dependence of forward capacitance-voltage characteristics of schottky barrier diodes. *Solid-state electronics*, 36(4):605–610, 1993.
- [80] Antonio Di Bartolomeo, Alessandro Grillo, Francesca Urban, Laura Lemmo, Filippo Giubileo, Giuseppe Luongo, Giampiero Amato, Luca Croin, Linfeng Sun, Shi-Jun Liang, et al. Asymmetric schottky contacts in bilayer mos2 field effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 28(28):1800657, 2018.
- [81] Mariyappan Shanmugam, Chris A Durcan, and Bin Yu. Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based schottky-barrier solar cells. *Nanoscale*, 4(23):7399–7405, 2012.
- [82] Theocharis Tsoutsos, Niki Frantzeskaki, and Vassilis Gekas. Environmental impacts from the solar energy technologies. *Energy policy*, 33(3):289–296, 2005.
- [83] Jiang Tang, Xihua Wang, Lukasz Brzozowski, D Aaron R Barkhouse, Ratan Debnath, Larissa Levina, and Edward H Sargent. Schottky quantum dot solar cells stable in air under solar illumination. *Advanced materials*, 22(12):1398–1402, 2010.
- [84] Soumi Halder, Baishakhi Pal, Arka Dey, Sayantan Sil, Pubali Das, Animesh Biswas, and Partha Pratim Ray. Effect of graphene on improved photosensitivity of mos2-graphene composite based schottky diode. *Materials Research Bulletin*, 118:110507, 2019.
- [85] Sergey Edward Lyshevski. *Nano-and micro-electromechanical systems: fundamentals of nano-and microengineering*. CRC press, 2018.
- [86] Elena Serrano, Guillermo Rus, and Javier Garcia-Martinez. Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9):2373–2384, 2009.
- [87] Xiao Huang, Chaoliang Tan, Zongyou Yin, and Hua Zhang. 25th anniversary article: Hybrid nanostructures based on two-dimensional nanomaterials. *Advanced Materials*, 26(14):2185–2204, 2014.
- [88] Philippe Niedermann, W Hänni, D Morel, A Perret, N Skinner, P-F Indermühle, Nicolaas F de Rooij, and P-A Buffat. Cvd diamond probes for nanotechnology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66:S31–S34, 1998.
- [89] Jeong Won Kang and Ho Jung Hwang. Fullerene nano ball bearings: an atomistic study. *Nanotechnology*, 15(5):614, 2004.

- [90] Keith A Williams, Peter TM Veenhuizen, G Beatriz, Ramon Eritja, and Cees Dekker. Carbon nanotubes with dna recognition. *Nature*, 420(6917):761–761, 2002.
- [91] Andrea C Ferrari, Jannik C Meyer, Vittorio Scardaci, Cinzia Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, Stefano Piscanec, Dingde Jiang, Konstantin Sergeevich Novoselov, Siegmund Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18):187401, 2006.
- [92] Lisa M Viculis, Julia J Mack, and Richard B Kaner. A chemical route to carbon nanoscrolls.(brevia). *Science*, 299(5611):1361–1362, 2003.
- [93] Cheng Zhou and Jinping Liu. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors. *Nanotechnology*, 25(3):035402, 2013.
- [94] Laura Mazzola. Commercializing nanotechnology. *Nature biotechnology*, 21(10):1137–1143, 2003.
- [95] Felipe Silva Bellucci and Maria Carlota Souza Paula. Public policies in the field of advanced materials: International tendencies and subsidies to the national policy for advanced materials in brazil. *TECHNO REVIEW. International Technology, Science and Society Review*, 9(2):121–132, 2020.
- [96] Xu Xie, Long Ju, Xiaofeng Feng, Yinghui Sun, Ruifeng Zhou, Kai Liu, Shoushan Fan, Qunqing Li, and Kaili Jiang. Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene. *Nano letters*, 9(7):2565–2570, 2009.
- [97] Huaxing Zhou, Liqiang Yang, and Wei You. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. *Macromolecules*, 45(2):607–632, 2012.
- [98] Sining Yun, Yong Qin, Alexander R Uhl, Nick Vlachopoulos, Min Yin, Dongdong Li, Xiaogang Han, and Anders Hagfeldt. New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11(3):476–526, 2018.
- [99] Junyan Xiao, Jiangjian Shi, Dongmei Li, and Qingbo Meng. Perovskite thin-film solar cell: excitation in photovoltaic science. *Science China Chemistry*, 58(2):221–238, 2015.
- [100] Chien-Hung Chiang and Chun-Guey Wu. Film grain-size related long-term stability of inverted perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 9(18):2666–2672, 2016.
- [101] Chuantian Zuo, Henk J Bolink, Hongwei Han, Jinsong Huang, David Cahen, and Liming Ding. Advances in perovskite solar cells. *Advanced Science*, 3(7):1500324, 2016.
- [102] Jiawei Gong, K Sumathy, Qiquan Qiao, and Zhengping Zhou. Review on dye-sensitized solar cells (dsscs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68:234–246, 2017.
- [103] Martin A Green. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(2):123–135, 2001.

- [104] M Kaelin, D Rudmann, and AN Tiwari. Low cost processing of cigs thin film solar cells. *Solar Energy*, 77(6):749–756, 2004.
- [105] Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. *Chemical reviews*, 119(5):3036–3103, 2019.
- [106] Maria Luisa Medarde. Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (r= rare earth). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(8):1679, 1997.
- [107] Martin A Green, Anita Ho-Baillie, and Henry J Snaith. The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7):506–514, 2014.
- [108] Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress, and Anders Hagfeldt. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 358(6364):739–744, 2017.
- [109] C Momblona, O Malinkiewicz, C Roldán-Carmona, A Soriano, L Gil-Escrig, E Bandiello, M Scheepers, E Edri, and HJ Bolink. Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 nm. *Apl Materials*, 2(8):081504, 2014.
- [110] Md Shahiduzzaman, Kohei Yamamoto, Yoshikazu Furumoto, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi, and Tetsuya Taima. Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 5(95):77495–77500, 2015.
- [111] Konrad Domanski, Essa A Alharbi, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel, and Wolfgang Tress. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3(1):61–67, 2018.
- [112] T Jesper Jacobsson, Wolfgang Tress, Juan-Pablo Correa-Baena, Tomas Edvinsson, and Anders Hagfeldt. Room temperature as a goldilocks environment for $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_3\text{i}_3$ perovskite solar cells: the importance of temperature on device performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21):11382–11393, 2016.
- [113] Chaneui Park, Hyomin Ko, Dong Hun Sin, Kyu Chan Song, and Kilwon Cho. Organometal halide perovskite solar cells with improved thermal stability via grain boundary passivation using a molecular additive. *Advanced Functional Materials*, 27(42):1703546, 2017.
- [114] Minsu Jung, Young Chan Kim, Nam Joong Jeon, Woon Seok Yang, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, and Sang Il Seok. Thermal stability of cuscN hole conductor-based perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 9(18):2592–2596, 2016.

- [115] Yun Lin, Yang Bai, Yanjun Fang, Zhaolai Chen, Shuang Yang, Xiaopeng Zheng, Shi Tang, Ye Liu, Jingjing Zhao, and Jinsong Huang. Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2d/3d stacking structures. *The journal of physical chemistry letters*, 9(3):654–658, 2018.
- [116] Guangda Niu, Wenzhe Li, Jiangwei Li, Xingyao Liang, and Liduo Wang. Enhancement of thermal stability for perovskite solar cells through cesium doping. *RSC Adv.*, 7:17473–17479, 2017.
- [117] Christopher J Rhodes. Perovskites and their potential use in solar energy applications. *Science progress*, 97(3):279–287, 2014.
- [118] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [119] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*, volume 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [120] Ingvar Lindgren and John Morrison. *Atomic many-body theory*, volume 3. Springer Science & Business Media, 2012.
- [121] Jean-Michel Combes, Pierre Duclos, and Ruedi Seiler. The born-oppenheimer approximation. In *Rigorous atomic and molecular physics*, pages 185–213. Springer, 1981.
- [122] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [123] A Zunger, JP Perdew, and GL Oliver. A self-interaction corrected approach to many-electron systems: Beyond the local spin density approximation. *Solid State Communications*, 34(12):933–936, 1980.
- [124] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [125] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [126] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [127] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53:10441, 1996.
- [128] James R Chelikowsky and Steven G Louie. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: Application to diamond. *Physical review B*, 29(6):3470, 1984.

- [129] Sandra García-Gil, Alberto García, Nicolás Lorente, and Pablo Ordejón. Optimal strictly localized basis sets for noble metal surfaces. *Physical Review B*, 79(7):075441, 2009.
- [130] Robert W Jansen and Otto F Sankey. Ab initio linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors: Results for ten materials. *Physical Review B*, 36(12):6520, 1987.
- [131] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [132] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [133] Peter E Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Physical Review B*, 41(8):5414, 1990.
- [134] JL Fry, NE Brener, FC Case, and NL Desai. Two-center approximation in the quantum theory of solids. *Physical Review B*, 15(12):5811, 1977.
- [135] Ilya Grinberg, Nicholas J Ramer, and Andrew M Rappe. Transferable relativistic dirac-slater pseudopotentials. *Physical Review B*, 62(4):2311, 2000.
- [136] C Fonseca Guerra, JG Snijders, G t te Velde, and E Jan Baerends. Towards an order-n dft method. *Theoretical Chemistry Accounts*, 99(6):391–403, 1998.
- [137] Eun-Jin Im, Katherine Yelick, and Richard Vuduc. Sparsity: Optimization framework for sparse matrix kernels. *The International Journal of High Performance Computing Applications*, 18(1):135–158, 2004.
- [138] Otto F Sankey and David J Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Physical Review B*, 40(6):3979, 1989.
- [139] Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, and José M Soler. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(21):3859, 1996.
- [140] J Stephen Binkley, John A Pople, and Warren J Hehre. Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society*, 102(3):939–947, 1980.
- [141] CC J_ Roothaan. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. i. *The Journal of Chemical Physics*, 19(12):1445–1458, 1951.
- [142] Jonathan da Rocha Martins and Helio Chacham. Disorder and segregation in b- c- n graphene-type layers and nanotubes: tuning the band gap. *Acs Nano*, 5(1):385–393, 2011.