



TESE DE DOUTORADO

**Modelamento Teórico de Monocamadas e Nanofitas
de Dicloreto de Magnésio para Aplicações em
Spintrônica: Um Estudo de Dopagem, Passivação e
Transporte Quântico.**

Railson da Conceição Vasconcelos

Universidade de Brasília

Railson da Conceição Vasconcelos

**Modelamento Teórico de Monocamadas e Nanofitas de
Dicloreto de Magnésio para Aplicações em Spintrônica:
Um Estudo de Dopagem, Passivação e Transporte
Quântico.**

Tese de doutorado submetida ao Instituto de Física
como requisito para obtenção do grau de
Doutor em Física

Universidade de Brasília

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano
Coorientador: Prof. Dr. Edson N. C. Paura

Brasília, DF

2023

Agradecimentos

Ao meu orientador, o professor Ricardo Gargano, minha profunda e eterna gratidão. Foi uma verdadeira honra trabalhar sob a orientação de um cientista de sua estatura, cujo vasto conhecimento e compromisso com a pesquisa de excelência serviram como inspiração constante. Além disso, sua amabilidade e apoio incondicional tornaram esta jornada acadêmica não apenas enriquecedora, mas também profundamente gratificante.

Ao meu coorientador, professor Edson N. C. Paura, agradeço por todo o apoio, discussões e inúmeras contribuições para este trabalho.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado, meu profundo agradecimento. Aos meus pais, Francisco das Chagas e Antonilza, por seu apoio incondicional à minha educação e por acreditarem nos meus sonhos. Aos meus queridos irmãos, Ricardo, Renato e Rayza, por terem sempre acreditado em mim e me incentivado a perseguir meus objetivos.

À Helena Bragança, Fernando Carvalho e Diógenes Oliveira, expresso minha sincera gratidão pelas inestimáveis contribuições que tornaram possível a realização deste projeto. Suas colaborações foram cruciais para o sucesso deste trabalho e são altamente valorizadas.

À CAPES e ao CNPQ, agradeço pelo financiamento e pela bolsa de pesquisa que viabilizaram esta empreitada.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), minha gratidão pelo fornecimento dos recursos computacionais essenciais para esta pesquisa.

Resumo

Nossa recente capacidade de manipular a matéria em escala atômica tem possibilitado a criação e concepção de dispositivos eletrônicos completamente novos e mais eficientes. Com esse objetivo em mente, neste trabalho, utilizamos técnicas de primeiros princípios para investigar a manipulação das propriedades das monocamadas de dicloreto de magnésio (MgCl_2) para aplicações tecnológicas. Iniciamos examinando os efeitos da dopagem substitucional em monocamadas e avançamos para o estudo do transporte quântico em nanofitas desse mesmo material. Nossos resultados indicam que tanto as monocamadas quanto as nanofitas de MgCl_2 apresentam propriedades ideais para aplicações em spintrônica. A dopagem substitucional das monocamadas de MgCl_2 com diferentes grupos dopantes mostrou-se eficiente para induzir magnetismo no material. Todas as nanofitas puras de MgCl_2 , com diferentes bordas, demonstraram ser estáveis. Dependendo dos átomos na borda das nanofitas zigzag, foi possível induzir o estado meio-metálico e alcançar a filtragem perfeita de spin. A passivação das nanofitas de MgCl_2 foi eficiente não apenas para aumentar a estabilidade do sistema, mas também para modular suas propriedades eletrônicas e magnéticas, viabilizando a criação de filtros perfeitos de spin e diodos bipolares de spin com dupla retificação. Portanto, este trabalho destaca o notável potencial dos cristais de MgCl_2 para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica.

Palavras-chaves: nanoeletrônica, monocamada, nanofita, transporte quântico, teoria do funcional da densidade, spintrônica.

Abstract

Our recent advancements in atomic-scale manipulation has paved the way for the creation and design of entirely novel and highly efficient electronic devices. With this goal in mind, this study utilizes first-principles techniques to investigate the control of magnesium dichloride monolayers (MgCl_2) for technological applications. We begin by examining the effects of substitutional doping in monolayers and then advance to the study of quantum transport in nanoribbons of the same material. Our results indicate that both the monolayers and nanoribbons of MgCl_2 exhibit ideal properties for spintronic applications. Substitutional doping of the MgCl_2 monolayers with different dopant groups proves efficient in inducing magnetism in the material. All pristine MgCl_2 nanoribbons with different edge terminations are stable. Depending on the atoms at the zigzag edge of the nanoribbons, it is possible to induce the half-metallic state and achieve perfect spin filtering. The passivation of the MgCl_2 nanoribbons is not only effective in increasing the system's stability but also in modulating its electronic and magnetic properties, enabling the creation of perfect spin filters and spin bipolar diodes with dual rectification. Therefore, this work highlights the remarkable potential of MgCl_2 crystals for applications in nanoelectronics and spintronics.

Key-words: nanoelectronics, monolayer, nanoribbon, quantum transport, density functional theory, spintronics.

Lista de ilustrações

Figura 1	– (a) Visão frontal, (b) visão lateral da monocamada de MgCl_2 , e (c) visão lateral da célula unitária da fase <i>bulk</i> do MgCl_2 . As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente.	13
Figura 2	– Estruturas de bandas do MgCl_2 (a) <i>bulk</i> e (b) monocamada retiradas da Ref. [1]. A linha horizontal tracejada indica o nível de Fermi. As linhas azuis e vermelhas representam as bandas de condução e de valência, respectivamente, onde a seta verde conecta o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.	14
Figura 3	– Esquema do diodo bipolar de spin baseado em nanofitas de grafeno zig-zague proposto por Zeng et al. [2] Ambos os terminais das nanofitas de grafeno podem ser magnetizados por um campo magnético externo. (a) mostra que, sob a configuração magnética de $(M_L, M_R) = (1,0)$ e uma polarização positiva, apenas elétrons <i>spin down</i> são transportados pelo dispositivo, enquanto a (b) mostra que apenas elétrons <i>spin up</i> são permitidos no transporte dos terminais esquerdo para o direito sob uma polarização negativa e a mesma configuração magnética dos eletrodos.	16
Figura 4	– Representação esquemática do formalismo de Landauer. Aqui os eletrodos semi-infinitos se conectam à nanojunção formada pelos contatos com os eletrodos e a região central.	22
Figura 5	– Representação de uma molécula ligada entre dois eletrodos. g_E e g_D são as funções de Green do contatos, e Σ_E e Σ_D , as autoenergias dos eletrodos, respectivamente. Figura adaptada da Ref. [3]	27
Figura 6	– Estrutura de banda do MgCl_2 na forma (a) <i>bulk</i> e (b) monocamada. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.	37
Figura 7	– (a) Visão superior da estrutura cristalina da monocamada de MgCl_2 , (b) visão lateral da forma <i>bulk</i> com uma fratura para simular o procedimento de esfoliação. (c) Energia de clivagem (J/m^2) em função da separação entre as duas partes fraturadas. Os átomos de cloro são representados pelas esferas de cor verde e os átomos de Mg pelas de cor laranja.	38
Figura 8	– Estruturas de bandas da supercélula 3×3 da monocamada de MgCl_2 com uma vacância no sítio (a) Mg e (b) Cl	39
Figura 9	– (a) Visão frontal do esquema de dopagem substitucional no sítio da vacância do V_{Cl} , (b) disposição estrutural padrão dos átomos não metais e (c) metais de transição incorporados V_{Cl}	39

Figura 10 – Altura do dopante em relação a camada Mg (h), energia de ligação (Eb), momento magnético total (μ_T) e a carga em excesso no dopante (Δ_p) para átomos não metálicos (NM) (a) e metais de transição (MT) (b) em V_{Cl}	40
Figura 11 – Estrutura de bandas para os átomos não metálicos incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$, (a) H, (b) B, (c) C, (d) N, (e) O, (f) F. A cor vermelha (azul) corresponde aos canais <i>spin down</i> (<i>up</i>). A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.	42
Figura 12 – PDOS para os átomos não metálicos incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$. (a) H, (b) B, (c) C, (d) N, (e) O, (f) F. A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.	43
Figura 13 – Estrutura de bandas para os átomos MT incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$. (a) V, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Co, (f) Ni. A cor vermelha (azul) corresponde ao canal <i>spin down</i> (<i>up</i>). A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.	44
Figura 14 – PDOS para os átomos MT incorporados na V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$ (a) V, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Co, (f) Ni. A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.	45
Figura 15 – Representação gráfica das nanofitas de $MgCl_2$ otimizadas com largura $N = 6$. (a) Representa a forma da nanofita <i>armchair</i> , e de (b) a (g), as formas das nanofitas zigue-zagues com diferentes terminações de borda. As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente. Os retângulos tracejados são usados para indicar os átomos que compõem a célula unitária de menor largura ($N = 1$) para cada uma das configurações de borda.	48
Figura 16 – Energia de coesão por átomo (E_c) em função da largura das nanofitas de $MgCl_2$	50
Figura 17 – Gráficos de estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas não magnéticas de $ZMgCl_2$. (a) e (b) nanofita $AMgCl_2$, (c) e (d) $Cl_\beta Cl_\beta$, (e) e (f) $Cl_\beta Mg$, e (g) e (h) $MgMg$. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi. O inset em (h) mostra a LDOS em torno do nível de Fermi ($E_f - 0.1$ eV a $E_f + 0.1$ eV) para a nanofita $MgMg$ com um valor de isovolume igual a $0.001 e.\text{\AA}^{-3}$	52
Figura 18 – Gráficos de estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas magnéticas de $ZMgCl_2$. (a) e (b) nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$, (c) e (d) $Cl_\alpha Cl_\beta$, e (e) e (f) $Cl_\alpha Mg$. PDOS <i>spin up</i> e <i>down</i> são plotadas nos lados positivo e negativo do eixo x , respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi. O <i>inset</i> em (d) mostra a LDOS em torno do nível de Fermi ($E_f - 0.1$ eV a $E_f + 0.1$ eV) para a nanofita $Cl_\alpha Cl_\beta$ com valor de isovolume igual a $0.001 e.\text{\AA}^{-3}$	53

Figura 19 – Ilustração do esquema de simulação do transporte eletrônico com a nanofita $N = 4$ $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha$. As áreas cinzas indicam a região de contato dos eletrodos semi-infinitos esquerdo ($-z$) e direito ($+z$), separados pela região de espalhamento com o comprimento de quatro células unitárias.	54
Figura 20 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\beta$. (a) gráfico das correntes de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão em função da energia para V_B entre 0.0 e 0.5 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.3$ V e (e) para $V_B = 0.5$ V. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi.	56
Figura 21 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Mg$. (a) gráfico das correntes de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão da nanofita em função da energia para V_B entre 0.0 e 1.2 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.3$ V e (e) para $V_B = 0.6$ V. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi.	57
Figura 22 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-MgMg$. (a) gráfico das correntes de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão em função da energia para V_B entre 0.0 e 0.7 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de bandas dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.5$ V, e (e) para $V_B = 1.0$ V. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.	58
Figura 23 – Representação gráfica das células unitárias das nanofitas de $ZMgCl_2$ otimizadas com passivação nas bordas. Vista frontal e lateral de (a) nanofitas $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha-X$ e (b) nanofitas $ZMgCl_2-MgMg-X$. As esferas laranjas e verdes representam átomos de Mg e Cl, respectivamente, e a esfera azul representa um dos passivadores, aqui referido como X.	62
Figura 24 – Estruturas de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas (a) $Cl_\alpha Cl_\alpha-O$ e (b) $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$. O gráfico da PDOS dos estados <i>spin up</i> e <i>down</i> são plotados nos lados positivo e negativo do eixo x, respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza marca o nível de Fermi.	64
Figura 25 – Gráficos da estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas (a) $MgMg-H$, (b) $MgMg-B$, (c) $MgMg-O$ e (d) $MgMg-F$. O gráfico da PDOS dos estados <i>spin up</i> e <i>down</i> são plotados nos lados positivo e negativo do eixo x, respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza marca o nível de Fermi. O <i>inset</i> em (b) mostra a estrutura de bandas com um zoom próximo ao nível de Fermi.	65

Figura 26 – Ilustração do esquema de simulação de transporte com a nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha-X$. As áreas cinzas indicam a região de contato dos eletrodos semi-infinitos esquerdo ($-z$) e direito ($+z$), separados por uma região de espalhamento de igual comprimento.	66
Figura 27 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha-F$. (a) Transmitância (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0$ V. (b) Curvas de corrente-tensão por spin.	67
Figura 28 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-MgMg-B$ com (a) campo magnético paralelo e (b) campo magnético antiparalelo aplicado aos eletrodos. Os painéis superiores mostram os gráficos de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0$ V. Os painéis inferiores mostram as curvas de corrente-tensão por spin.	68
Figura 29 – Espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $ZMgCl_2-MgMg-B$ em configuração antiparalela com (a) $V_B = -1.2$ V e (b) $V_B = +1.2$ V. As linhas tracejadas representam os potenciais eletroquímicos dos eletrodos esquerdo e direito, e a região entre elas é a janela de polarização.	69
Figura 30 – Taxa de retificação (TR) da nanofita $MgMg-B$ na configuração antiparalela. TR <i>spin up</i> e <i>spin down</i> plotadas nos lados positivos e negativos do eixo x , respectivamente, para melhor visualização.	70
Figura 31 – Representação gráfica dos caminhos de transmissão para a nanofita $ZMgCl_2-MgMg-B$ com eletrodos em configuração magnética antiparalela para (a) $V_B = -1.2$ V e (b) $V_B = +1.2$ V.	70
Figura 32 – Densidade de estados para elétrons de <i>spin up</i> e <i>spin down</i> exibindo uma separação de spin espontânea sem a aplicação de um campo magnético externo. Figura retirada da Ref. [4].	91

Lista de tabelas

Tabela 1	– Valores calculados para a monocamada MgCl_2 com dopagem substitucional em V_{Cl} : altura do dopante em relação a camada Mg (h), energia de ligação (E_b), momento magnético total da supercélula (μ_T) e do dopante (μ), excesso de carga do dopante ($\Delta\rho$) e diferença de energia entre os estados magnéticos e não magnéticos (ΔE).	41
Tabela 2	– Parâmetros eletrônicos, magnéticos e estruturais das nanofitas ZMgCl_2 com diferentes terminações de borda e da nanofita AMgCl_2 , ambas com $N = 4$. E_c é a energia de coesão, μ_T é o momento magnético total na célula unitária, E_{gap} é o gap de energia entre as bandas de valência e condução, e d_{Mg-Cl} é o comprimento da ligação entre os átomos Mg e Cl mais externos na borda.	50
Tabela 3	– Análise de carga de Bader de todas as nanofitas ZMgCl_2 e AMgCl_2 estudadas com $N = 4$. As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente.	51
Tabela 4	– Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais das nanofitas ZMgCl_2 passivadas. E_b é a energia de ligação, μ_T é o momento magnético total na célula unitária, E_{gap} é a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, e dx_i é o comprimento de ligação entre o átomo de Mg ou Cl mais externo e o passivador.	63

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Nanoeletrônica e Cristais de Baixa Dimensionalidade	12
1.2	Os Cristais de Cloreto de Magnésio	13
1.3	Spintrônica e Magnetismo Induzido	14
1.4	Organização da Tese	17
2	METODOLOGIA	19
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	19
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2.1.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn	20
2.1.3	Aproximação de Kohn-Shan	21
2.1.4	Potenciais de Troca e Correlação	21
2.2	Transporte Eletrônico	22
2.2.1	Formalismo de Landauer	22
2.2.2	Funções de Green Fora do Equilíbrio	27
2.2.2.1	Auto energias	28
2.2.2.2	Função Espectral	29
2.2.2.3	Resposta a uma Onda Incidente	30
2.2.2.4	Matriz de Densidade de Carga	31
2.2.2.5	Corrente Elétrica	32
2.3	Ferramentas Computacionais	34
2.3.1	SIESTA	34
2.3.2	TranSIESTA	35
2.3.3	DMOL ³	35
3	DOPAGEM SUBSTITUCIONAL EM MONOCAMADAS DE MgCl₂	36
3.1	Detalhes Computacionais	36
3.2	Resultados	37
3.2.1	Monocamada Pura de MgCl ₂	37
3.2.2	Dopagem Substitucional	38
3.3	Conclusão	45
4	NANOFITAS PURAS DE MgCl₂	47
4.1	Detalhes Computacionais	47
4.2	Resultados	48
4.2.1	Estabilidade	48

4.2.2	Propriedade Elétricas e Magnéticas no Equilíbrio	51
4.2.3	Transporte Eletrônico	54
4.3	Conclusão	59
5	NANOFITAS PASSIVADAS DE $ZMgCl_2$	61
5.1	Detalhes Computacionais	61
5.2	Resultados	61
5.2.1	Passivação e Estabilidade	61
5.2.2	Propriedade Elétricas e Magnéticas no Equilíbrio	63
5.2.3	Transporte Eletrônico	66
5.3	Conclusão	71
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	72
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICES	90
	APÊNDICE A – MAGNETISMO ITINERANTE E CRITÉRIO DE STONER	91
	APÊNDICE B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	93

1 Introdução

1.1 Nanoeletrônica e Cristais de Baixa Dimensionalidade

A busca pelo aprimoramento de dispositivos eletrônicos, visando torná-los menores, mais eficientes e sustentáveis, é, sem dúvida, um dos principais impulsionadores de pesquisas científicas na atualidade. O incrível progresso nas técnicas de estudo e manipulação da matéria em escala atômica nas últimas décadas tem demonstrado que a nanoeletrônica possui o potencial de alcançar esses objetivos e revolucionar nossos métodos de processamento e armazenamento de informação, além de viabilizar o desenvolvimento da computação quântica [5, 6].

Nanoeletrônica é a área dedicada ao estudo e desenvolvimento de materiais e dispositivos eletrônicos na escala nanométrica. Nessa escala, os processos quânticos determinam as propriedades físicas dos materiais, os quais passam a servir como plataforma para a exploração de propriedades únicas da matéria na escala atômica, podendo ser estrategicamente empregadas na concepção de dispositivos completamente novos.

No campo da nanoeletrônica, os materiais bidimensionais representam hoje uma plataforma muito promissora para a criação de novos dispositivos com aplicações que, até então, eram consideradas inviáveis [7, 8, 9]. Especificamente, a exfoliação mecânica do grafeno, com suas propriedades mecânicas e eletrônicas únicas, mostrou que essa nova classe de materiais pode ser uma excelente candidata para o estudo e aplicação de fenômenos físicos inteiramente novos [10].

Essa descoberta também foi essencial para impulsionar a busca por novos materiais bidimensionais, resultando rapidamente no isolamento de outra monocamada importante, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), pertencente à classe dos dichalcogeneto de metais de transição (DMT) [11]. Em seguida, muitos outros, como o nitreto de boro [11], o silicene [12] e o fosforeno [13], foram sintetizados com sucesso.

Monocamadas de DMT, como o MoS_2 e o WSe_2 , têm atraído considerável atenção nas últimas décadas, devido ao seu *gap* de banda direto na faixa da luz visível, efeitos excitônicos, forte interação spin-órbita e a possibilidade de controlar os graus de liberdade do *spin* e da carga dos elétrons [14, 15]. Essas características tornam essas monocamadas plataformas altamente promissoras para uma ampla gama de aplicações em valetrônica [16], optoeletrônica [17], spintrônica [18, 5], transistores [19], dispositivos biossensores [20], entre muitos outros.

Hoje em dia, sabemos que existem muitas monocamadas semelhantes aos DMTs, e cada uma delas tem características distintas que podem ser usadas para aplicações específicas. Por isso, o controle e a compreensão de suas propriedades elétricas e químicas são importantes para o aproveitamento de todo o seu potencial e para a superação de possíveis limitações. As aplicações práticas da spintrônica, por exemplo, requerem estruturas magnéticas com forte

polarização de *spin*. No entanto, poucos materiais 2D possuem magnetismo intrínseco na sua forma pura. Apesar disso, mesmo que escassa, a busca por monocamadas magnéticas tem sido frutífera, [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], principalmente em monocamadas de haletos de metal de transição (HMT) [28, 21, 29], e foi recentemente avivada com a observação experimental de magnetismo em monocamadas de $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [30], CrI_3 [31] e VSe_2 [32], esta última em temperatura ambiente.

1.2 Os Cristais de Cloreto de Magnésio

O cloreto de magnésio (MgCl_2), embora não seja magnético na sua forma pura, é um exemplo de HMT que recentemente tem chamado a atenção por suas propriedades estruturais, eletrônicas e abundância geológica. Cristais de MgCl_2 são normalmente extraídos de salmoura ou água do mar e possuem várias aplicações comerciais e industriais [33, 28, 34].

O MgCl_2 na fase *bulk* pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$ com simetria romboédrica e organização estrutural do tipo CdCl_2 formada pelo empilhamento de camadas fracamente ligadas por interações de van der Waals, como visto na Figura 1 (c). Nesse cristal, cada átomo Mg^{2+} é ligado a seis átomos Cl^{1-} , e cada átomo Cl^{1-} a três Mg^{2+} com comprimentos de ligações de aproximadamente 2.51 Å. As constantes da rede obtidas experimentalmente são $a = b = 3.635$ Å, e $c = 17.61$ Å [35, 28].

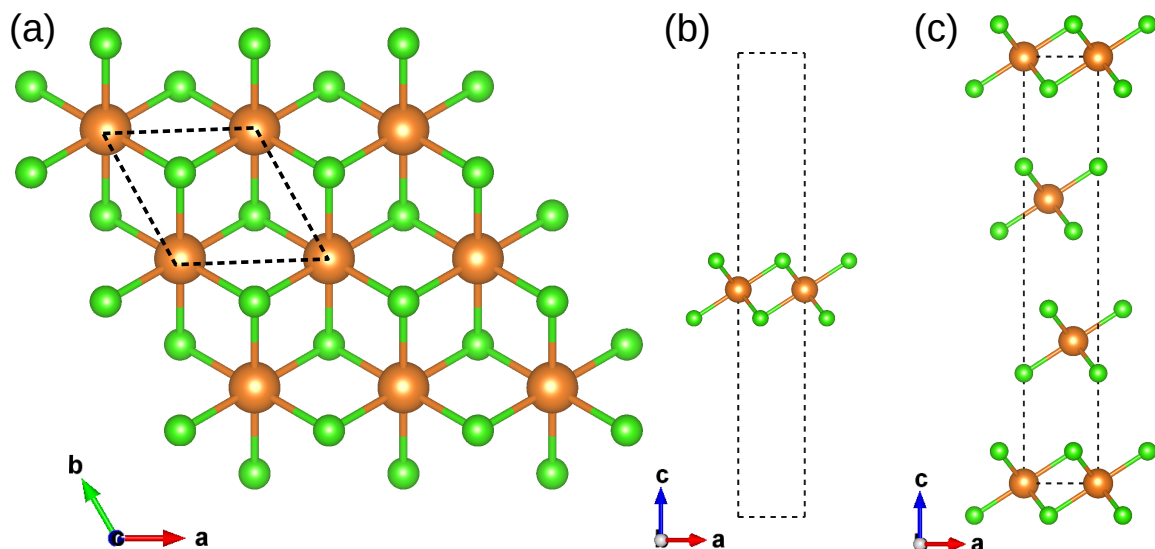


Figura 1 – (a) Visão frontal, (b) visão lateral da monocamada de MgCl_2 , e (c) visão lateral da célula unitária da fase *bulk* do MgCl_2 . As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente.

Monocamadas e multicamadas de MgCl_2 já foram sintetizadas em várias superfícies cristalinas de metais de transição por métodos de epitaxia por feixe molecular (MBE) e difração

de elétrons de baixa energia (LEED) [36, 37]. Além disso, a energia de clivagem estimada para o MgCl_2 é menor que a do grafeno, e por isso, ideal para extração por esfoliação mecânica.

Quando o MgCl_2 passa da forma *bulk* para a monocamada, sofre uma transição, e o *gap* de banda que era indireto e igual a 5.65 eV, passa a ser direto e igual 6.08 eV [38, 1], como visto na Figura 2. Os parâmetros de rede obtidos experimentalmente são quase os mesmos para a fase *bulk* com $a = b = 3.641 \text{ \AA}$ [39].

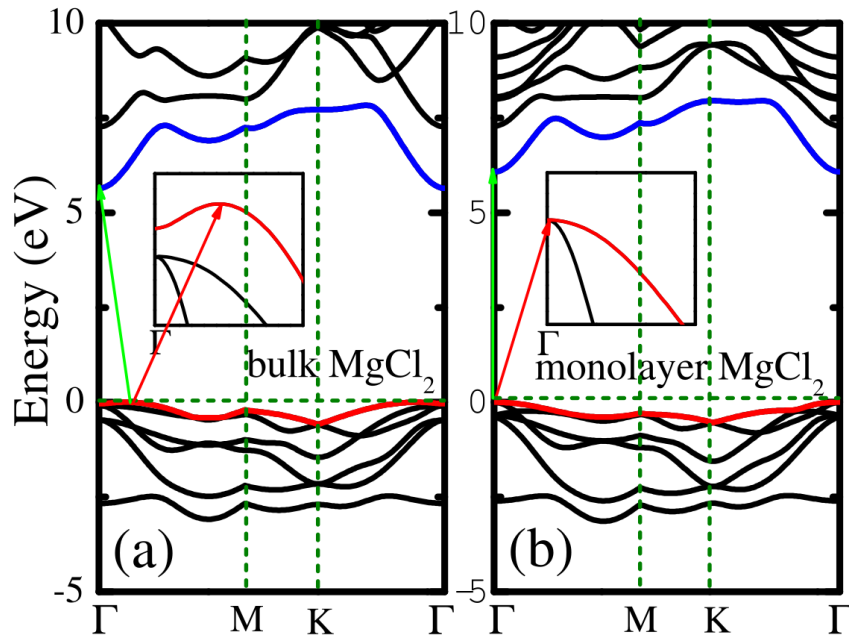


Figura 2 – Estruturas de bandas do MgCl_2 (a) *bulk* e (b) monocamada retiradas da Ref. [1]. A linha horizontal tracejada indica o nível de Fermi. As linhas azuis e vermelhas representam as bandas de condução e de valência, respectivamente, onde a seta verde conecta o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

Cada camada de MgCl_2 é formada por fortes ligações iônicas Mg-Cl em subcamadas compactas Cl-Mg-Cl pertencentes ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ (ver Figura 1 (a) e (b)). Monocamadas de MgCl_2 são altamente estáveis, com resultados experimentais mostrando que elas são capazes de manter sua forma bidimensional e simetria hexagonal, mesmo em pressões de 100 GPa [35].

1.3 Spintrônica e Magnetismo Induzido

Recentemente, diversas técnicas têm sido bem-sucedidas na indução de magnetismo em materiais bidimensionais originalmente não magnéticos. O grafeno, por exemplo, que é uma monocamada não magnética em sua forma pura, tem sido amplamente utilizado no design de novos dispositivos em escala atômica, aproveitando o spin intrínseco dos elétrons como uma propriedade fundamental para o processamento e armazenamento de informações, uma área de estudo conhecida como spintrônica [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

Inúmeros outros materiais bidimensionais têm demonstrado um potencial significativo para aplicações em spintrônica. DMTs como o MoS_2 e o WS_2 , por exemplo, também possuem propriedades eletrônicas e de polarização de spin que podem ser estrategicamente exploradas na spintrônica [16, 5, 48]. Vale destacar que polarização "perfeita" de spin foi alcançada em monocamadas de WS_2 com átomos de metal de transição adsorvidos quimicamente [49], e foi previsto magnetismo em temperatura ambiente em monocamadas de MoSe_2 dopadas [50]. Curiosamente, até heteroestruturas como MoS_2 /grafeno têm sido utilizadas para manipular correntes de spin em temperatura ambiente [51, 5]. Em particular, a fase magnética conhecida como meio-metal (*half-metal*) possui propriedades ideais para aplicações em spintrônica, pois apenas elétrons com uma polarização de *spin* (*up* ou *down*) ocupam a banda de condução, e por isso, podem ser controlados independentemente.

Alguns estudos têm previsto a existência do estado meio-metálico em materiais bidimensionais puros [52, 53, 54, 27, 55], mas o estado meio-metálico tem sido mais comumente obtido por meio de dopagem substitucional [56, 57, 29, 58, 59], aplicação de campo elétrico externo [60, 61, 62, 63, 64], deformação [65, 66, 67, 68], bicamadas [69, 70, 71], e nanofitas [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Todos esses métodos têm sido amplamente utilizados com sucesso para controlar as propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais bidimensionais [78].

A técnica de dopagem substitucional é muito utilizada para induzir magnetismo em cristais bidimensionais, especialmente com dopantes de metais de transição [78, 59, 29, 56]. Esta dopagem pode ser realizada por diferentes métodos, dependendo do dopante e do cristal. Monocamadas são geralmente dopadas durante sua fabricação por meio da técnica de deposição química a vapor (CVD), seguida pelo processo de esfoliação [79, 80]. Além disso, técnicas a base de feixes de plasma já tiveram sucesso na dopagem de cristais WS_2 e MoS_2 [81, 82].

Ademais, outra forma eficiente de alterar as propriedades intrínsecas das monocamadas é por meio da criação de nanofitas. As primeiras nanofitas magnéticas também foram criadas com materiais à base de carbono, como o grafite zigue-zague [83] e o grafeno [84, 85, 86]. Logo em seguida, dispositivos de dois terminais, operando como diodos bipolares de spin, foram projetados com nanofitas de grafeno zigue-zague, permitindo o controle das correntes de spin por meio da tensão de polarização (ver Figura 3) [2].

Estudos recentes têm demonstrado com sucesso a criação de nanofitas magnéticas a partir de muitas outras monocamadas não magnéticas, especialmente com a utilização de dopagem [87, 88, 89, 90, 46, 91]. A dopagem substitucional já foi utilizada para induzir a filtragem perfeita de spin em nanofitas de SnSe_2 dopadas com Ag [88], e em nanofitas armchair de fosforeno dopadas com diferentes átomos de metais de transição [92]. O estado meio-metálico também foi induzido em nanofitas de grafeno por meio da dopagem tipo p ou tipo n [74].

Magnetismo também foi previsto surgir das bordas não passivadas de nanofitas puras, como MoS_2 [93, 94], arseneno e antimoneno [95], e ZnO [96]. Feng et al. propuseram dispositivos baseados em nanofitas de FeCl_2 com excepcional filtragem de spin, resistência diferencial

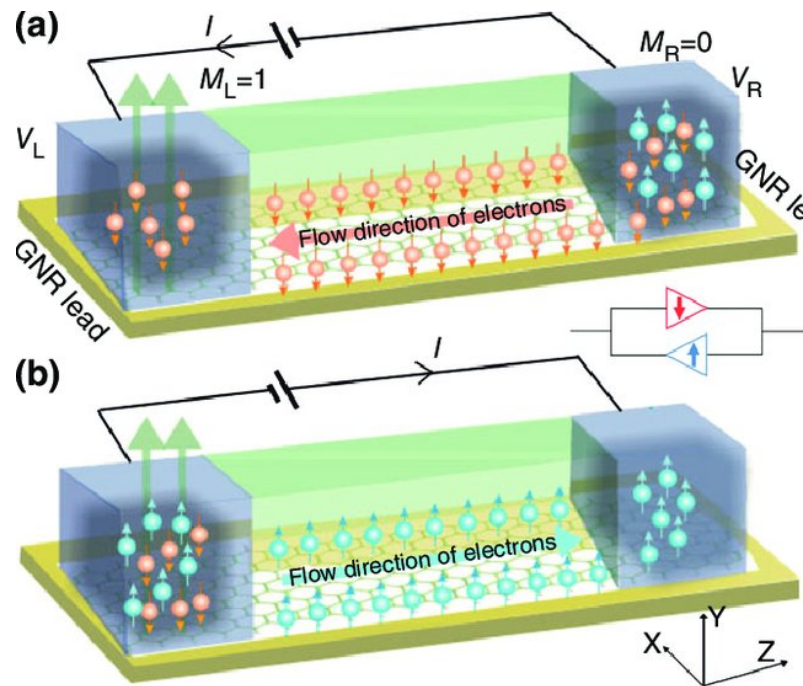


Figura 3 – Esquema do diodo bipolar de spin baseado em nanofitas de grafeno zig-zague proposto por Zeng et al. [2] Ambos os terminais das nanofitas de grafeno podem ser magnetizados por um campo magnético externo. (a) mostra que, sob a configuração magnética de $(M_L, M_R) = (1, 0)$ e uma polarização positiva, apenas elétrons *spin down* são transportados pelo dispositivo, enquanto a (b) mostra que apenas elétrons *spin up* são permitidos no transporte dos terminais esquerdo para o direito sob uma polarização negativa e a mesma configuração magnética dos eletrodos.

negativa (NDR) e efeitos de magnetorresistência gigante (*giant magnetoresistance*) [52]. O comportamento de diodo bipolar de spin também já foi predito em nanofitas puras YN_2 com notável efeito de filtragem dupla de spin e magnetorresistência gigante [97, 87]. Além disso, também foi predito comportamento meio-metálico e ferromagnetismo em nanofitas zig-zague puras de MoSe_2 com diferentes terminações de borda [73]. Esse tipo de magnetismo a partir dos estados de borda já foi considerado muito instável para qualquer aplicação real, até recentemente, quando foi observado experimentalmente nas bordas de nanofitas de grafeno zig-zague a temperatura ambiente [98].

Portanto, compreender as propriedades de transporte de nanofitas puras é de suma importância para avaliar suas características intrínsecas, contudo, a passivação é essencial para aumentar sua estabilidade [99, 100, 101]. Além disso, a passivação das bordas tem o potencial de alterar as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema [102, 77, 103, 104]. Por exemplo, previsões teóricas indicam que a passivação com flúor de nanofitas zig-zague de grafeno pode induzir o estado meio-metálico [105]. Adicionalmente, foi previsto que a passivação controlada das bordas com hidrogênio transforma as nanofitas de MoSe_2 [106] e MoS_2 [107] em meios-metals, além de melhorar as propriedades de retificação de spin em nanofitas zig-zague de carbono-silício [108]. A passivação das bordas com hidrogênio e átomos de halogênio também

foi efetiva em induzir dupla polarizabilidade de spin, efeitos de retificação e NDR em nanofitas zigue-zague de fosforeno dopadas com vanádio [109]. Portanto, é crucial compreender os efeitos de diferentes passivações em nanofitas para avaliar sua adequação para aplicações práticas.

O magnetismo foi induzido na monocamada de MgCl_2 pela primeira vez por Bhattacharyya et al. [28] Sua pesquisa revelou que, por meio da remoção de átomos de Mg e a criação de padrões de vacância, esse material exibe um comportamento meio-metálico, com uma temperatura de Curie prevista de 250 K. Trabalhos recentes também têm apresentado resultados empolgantes com a dopagem da monocamada de MgCl_2 . Lima et al. relataram a meio-metalicidade em monocamadas de MgCl_2 adsorvidas com átomos não metálicos [110]. Além disso, a dopagem substitucional com átomos de oxigênio já foi aplicada com sucesso para melhorar as propriedades eletromecânicas do MgCl_2 bidimensional para aplicação em baterias [111].

No entanto, apesar do potencial das monocamadas de MgCl_2 e da variedade de técnicas de dopagem disponíveis, até o presente trabalho, nada se sabia sobre o impacto da dopagem substitucional de átomos não metálicos e metais de transição nesse material, assim como as propriedades eletrônicas, estruturais e de transporte de suas nanofitas. Portanto, neste trabalho, utilizando métodos *ab-initio*, estudamos a modulação e o controle das características eletrônicas e magnéticas intrínsecas das monocamadas e nanofitas de MgCl_2 para aplicações em spintrônica. Nossos resultados mostram o imenso potencial dos cristais bidimensionais e unidimensionais de MgCl_2 para a construção da nova geração de dispositivos quânticos.

1.4 Organização da Tese

Este trabalho está organizado da seguinte maneira:

No Capítulo 2, faremos um breve resumo dos principais métodos utilizados no estudo das propriedades eletrônicas, estruturais e de transporte para os sistemas propostos, com foco nos métodos da teoria do funcional da densidade (TFD) e o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio (NEGF).

No Capítulo 3, discutimos os resultados do estudo da dopagem substitucional na monocamada de MgCl_2 com átomos não metálicos (H, B, C, N, O, F) e metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

No Capítulo 4, exploramos as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de MgCl_2 puras com bordas armchair e zigue-zague, por meio de simulações *ab initio* e técnicas de função de Green fora do equilíbrio. Investigamos a estabilidade estrutural das nanofitas de MgCl_2 com todas as possíveis terminações de borda e diferentes larguras. Além disso, avaliamos a operação das nanofitas sob a aplicação de tensão polarizante.

No Capítulo 5, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de

transporte de nanofitas zigue-zague de MgCl_2 passivadas com alguns passivadores comuns (H, B, O e F).

No Capítulo 6, apresentamos as principais conclusões obtidas para este trabalho bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

2 Metodologia

Neste capítulo, discutiremos brevemente os principais métodos utilizados para o estudo teórico computacional de monocamadas e nanofitas de MgCl_2 .

Iniciaremos com a discussão das principais aproximações e teoremas que levaram ao desenvolvimento do método da teoria do funcional da densidade (TFD), utilizado para o estudo das características de estado fundamental de sistemas periódicos. Em seguida, introduziremos o método de Landauer para o estudo de transporte quântico e mostraremos como esse método pode ser utilizado, juntamente com o formalismo das funções de Green fora do equilíbrio, para simular as propriedades de dispositivos nanoeletrônicos.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Dentre os métodos conhecidos para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos, o método TFD é um dos mais utilizados devido ao seu custo computacional relativamente baixo e à capacidade de reproduzir resultados experimentais com acurácia. Esse método é resultado das contribuições de vários cientistas ao longo de vários anos, o que tornou possível o estudo com grande precisão de sistemas atômicos e moleculares, essenciais para grande parte dos avanços tecnológicos contemporâneos.

O objetivo do método é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e sem correções relativísticas dada por:

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

onde \hat{H} é o Hamiltoniano de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, a autofunção, e E , a energia total do sistema. Para um sistema composto por N_e elétrons e N_N núcleos, o Hamiltoniano pode ser expresso da seguinte forma (em unidades atômicas):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ \hat{H} &= \sum_i^{N_N} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} \right) + \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} \right) - \sum_{i,j} \left(\frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_{i \neq j} \left(\frac{Z_i Z_j}{2|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_N é o operador energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e o operador energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{eN} , o operador que descreve a interação entre elétrons e núcleos, \hat{V}_{ee} , a interação entre os elétrons, e \hat{V}_{NN} , a interação entre os núcleos. \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j são as posições dos elétrons, \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j são as posições dos núcleos, M_i é a massa dos núcleos e $Z_{i,j}$ é o número atômico.

Com exceção do caso com apenas um núcleo e um elétron (como no átomo de hidrogênio), a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano acima não pode ser resolvida de forma analítica, por isso aproximações devem ser feitas.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) permite separar os movimentos nuclear e eletrônico de um sistema molecular. Esta aproximação nasce devido ao fato dos elétrons serem bem menos massivos que os núcleos e, conseqüentemente, dos núcleos se moverem mais lentamente que os elétrons. Baseado neste fato, pode-se supor que os núcleos permanecem “momentaneamente” em repouso enquanto os elétrons se movem. Esta suposição física poder ser implementada matematicamente através do teorema adiabático que diz que se uma perturbação em um sistema for lenta o suficiente, ele pode se adaptar à nova conformação e seu autoestado é conservado. Assim, podemos expressar a autofunção da equação 2.1 em termos de uma expansão adiabática dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

onde a autofunção $\chi(\mathbf{R})$ representa a autofunção nuclear e descreve o movimento dos núcleos, enquanto que a autofunção eletrônica $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} . Substituindo a expansão 2.3 e a equação 2.2 na equação 2.1 e fazendo $\nabla_{\mathbf{R}}^2 [\chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \approx \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_{\mathbf{R}}^2 [\chi(\mathbf{R})]$, conseguimos desacoplar a equação de Schrödinger original (equação 2.1) em duas outras: uma eletrônica e outra nuclear [112]. A solução da equação da parte eletrônica permite conhecer as propriedades eletrônicas do sistema, enquanto que a solução da equação nuclear descreve a dinâmica (energias de vibração, rotação e translação). Como este Projeto visa obter as propriedades eletrônicas associadas às monocamadas e nanofitas de MgCl_2 , então ele se dedicará somente em resolver a equação de Schrödinger eletrônica,

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

onde:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.5)$$

2.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Resolver a equação de Schrödinger da parte eletrônica (equação 2.4) não é uma tarefa fácil, principalmente para sistemas compostos por muito elétrons. Por isso, vários métodos foram desenvolvidos nas últimas décadas para resolver tal equação. Neste trabalho, iremos descrever somente o método que foi empregado para estudar as monocamadas e nanofitas de MgCl_2 , ou seja, a metodologia TFD.

Para contornar a dificuldade de tratar uma autofunção multidimensional, Hohenberg e Kohn propuseram que a densidade eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ pode ser definida por

meio de um único potencial externo $V(\mathbf{r})$ [113]:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

onde $F[n(\mathbf{r})]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn, também conhecido como potencial universal, já que não diz respeito a um sistema ou potencial específico e depende apenas da densidade.

Para obter a densidade eletrônica do sistema, Hohenberg e Kohn propuseram um segundo teorema. Ele se baseia no princípio variacional e diz que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ que minimiza a energia total é a mesma densidade do estado fundamental. Isso permite obter a densidade do estado fundamental por meio da minimização da energia quando o funcional $F[n(\mathbf{r})]$ é conhecido.

2.1.3 Aproximação de Kohn-Shan

Apesar de muito importante, os teoremas de Hohenberg e Kohn não nos dão a forma de $F[n(\mathbf{r})]$, e por isso precisamos da aproximação de Kohn-Sham [114]. Nela, é mostrado que o sistema de equações interagentes pode ser solucionado por meio da solução de um sistema de elétrons não interagentes entre si, que se movem em um potencial efetivo externo e possuem a mesma densidade de carga no estado fundamental que o sistema interagente. Isso é obtido como:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{KS}[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (2.7)$$

onde $T_{KS}[n]$ é a energia cinética do sistema não interagente, $U_H[n]$ é a energia de Hartree, correspondente à interação Coulombiana entre elétrons, e $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação que contém a correção da energia cinética não interagente e a repulsão quântica (energia de troca) devido ao princípio de exclusão de Pauli, e a energia de correlação. O desconhecimento da forma de $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ é o que impede de obtermos uma solução exata para o Hamiltoniano eletrônico.

2.1.4 Potenciais de Troca e Correlação

Existem alguns métodos de aproximação do funcional de correlação e troca. Entre eles está o método de aproximação da densidade local (do inglês LDA) proposto pela primeira vez por Kohn e Sham [115]:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

onde ε_{XC} representa a energia de troca-correlação por partícula, e $n(\mathbf{r})$ a densidade do estado fundamental. A aproximação LDA é muito boa para sistemas cuja densidade eletrônica é uniforme; caso contrário, outras aproximações são mais recomendadas.

Outro método de aproximação útil é o do gradiente generalizado (GGA), que toma E_{XC} dependente do gradiente da densidade $n(\mathbf{r})$ e é dado por:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla_{n(\mathbf{r})})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Existem várias formas diferentes de descrever $\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla_{n(\mathbf{r})})$, e assim várias formas diferentes de GGA. O método GGA-PBE, por exemplo, desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, é amplamente utilizado devido ao seu sucesso na descrição de vários sistemas [116].

2.2 Transporte Eletrônico

O método TFD descrito na seção anterior é uma ferramenta poderosa para o estudo de sistemas moleculares ou cristalinos em equilíbrio. No entanto, esse método sozinho não é capaz de simular a operação de dispositivos moleculares submetidos a tensão polarizante. Especificamente, os dispositivos idealizados neste trabalho consistem em nanofitas finitas que interagem com dois eletrodos semi-infinitos com potenciais químicos diferentes. Para simular sua operação, precisamos de um método capaz de tratar sistemas infinitos, não periódicos e fora do equilíbrio. Sistemas como esses são conhecidos como de contorno aberto devido à troca de partículas com os eletrodos. Com o uso das funções de Green, podemos superar a dependência com a periodicidade imposta pelo teorema de Bloch e resolver o sistema com as condições de contorno aberto.

2.2.1 Formalismo de Landauer

O modelo que o formalismo propõe descrever é composto de dois eletrodos idênticos conectados através de uma nanojunção. Os eletrodos da esquerda (E) e da direita (D) são tratados como reservatórios de cargas semi-infinitos na direção $-x$ e $+x$, respectivamente, e não interagem entre si. Os processos de espalhamento ocorrem na região composta da nanojunção (região entre as linhas tracejadas na Figura 4) que iremos nos referir aqui pela letra S (do inglês *scattering region*).

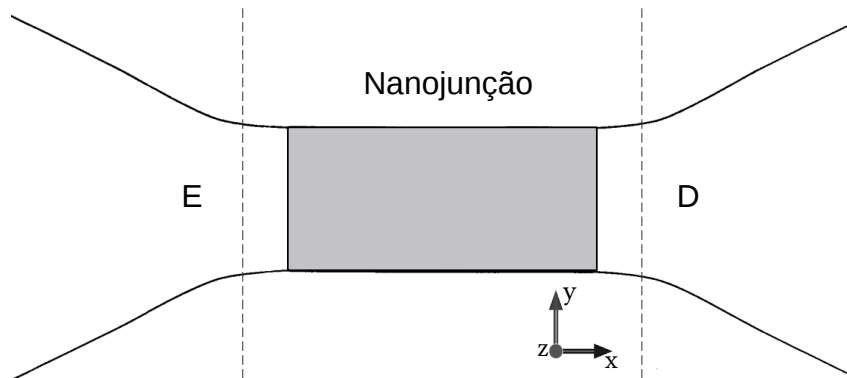


Figura 4 – Representação esquemática do formalismo de Landauer. Aqui os eletrodos semi-infinitos se conectam à nanojunção formada pelos contatos com os eletrodos e a região central.

Os principais pontos do formalismo desenvolvido por Landauer para o cálculo da corrente

e transmitância em dispositivos nanodimensionais serão descritos seguindo a notação apresentado em [117].

Assumindo os eletrodos da esquerda e da direita como iguais, escrevemos explicitamente a equação do eletrodo da esquerda como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_E(\mathbf{r}_\perp) \right] \psi_{\alpha,k}(\mathbf{r}) = E_\alpha(k) \psi_{\alpha,k}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

que pode ser separada em uma equação “longitudinal” em x

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{ikx} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx}, \quad (2.11)$$

e uma “transversal” no plano $y - z$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_\perp^2 + V_E(\mathbf{r}_\perp) \right] u_\alpha(\mathbf{r}_\perp) = \epsilon_\alpha u_\alpha(\mathbf{r}_\perp). \quad (2.12)$$

Assim, a a solução da equação 2.10 possui os autovetores na forma,

$$\psi_{\alpha k}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{L_x}} u_\alpha(\mathbf{r}_\perp) e^{ikx}, \quad -\infty < k < +\infty, \quad (2.13)$$

com os níveis de energia,

$$E_\alpha(k) = \epsilon_\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \equiv \epsilon_\alpha + \frac{1}{2} m v_\alpha^2(k), \quad (2.14)$$

onde L_x é o comprimento de normalização, e a velocidade em x é $v_\alpha(k) = \hbar k/m$.

Como estamos considerando o sistema na condição de transporte coerente, para cada energia E haverá um número fixo de modos transversais (ou canais). Esse número pode ser obtido com $N_c(E) = \sum_\alpha \Theta(E - \epsilon_\alpha)$, onde Θ é a função Heaviside [118]. No entanto, os estados que realmente irão contribuir para a corrente são aqueles em torno do nível de Fermi, que podem ser estimados como: $N_c(E_f) \approx k_f^{d-1} S$, onde S é a seção transversal dos eletrodos e d e sua dimensão.

Com a solução de fronteira para os dois eletrodos, passamos agora o sistema completo da nanojunção. Para uma dada energia E , a equação a ser resolvida será:

$$\hat{H}_S \Psi_{\alpha,k}(\mathbf{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\alpha,k}(\mathbf{r}) = E \Psi_{\alpha,k}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

onde $\Psi_{\alpha,k}(\mathbf{r})$ tem que assintoticamente convergir para os autoestados dos Hamiltonianos da esquerda e da direita. Ou seja:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow -\infty} H_S &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_E(\mathbf{r}_\perp) \equiv H_E \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} H_S &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_D(\mathbf{r}_\perp) \equiv H_D \end{aligned} \quad (2.16)$$

As soluções para $\Psi_{\alpha,k}(\mathbf{r})$ assintoticamente se igualam aos autoestados dos Hamiltonianos \hat{H}_E e \hat{H}_D . E considerando um conjunto de estados viajando da esquerda para a direita, teremos que um elétron com energia E_i , que em $x \rightarrow -\infty$ estava no autoestado inicial $\psi_{ik_i}(\mathbf{r})$ do Hamiltoniano assintótico H_E (equação 2.16), terá um momento positivo $\hbar k_i$ de modo que:

$$E_i(k_i) = \epsilon_i + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \quad (2.17)$$

Próximo à junção, a solução dos estados pode ser bastante complexa, dependendo do potencial $V(\mathbf{r})$. Contudo, quanto mais dentro do eletrodo da direita (longe da junção), esse estado será apenas uma simples combinação linear dos autoestados do Hamiltoniano assintótico H_D , ou a combinação linear das ondas transmitidas dentro do eletrodo da direita. Explicitamente:

$$\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r}) \rightarrow \sum_{f=1}^{N_c^D} \mathcal{T}_{if} \psi_{fk_f}(\mathbf{r}), \quad x \rightarrow +\infty \quad (2.18)$$

onde \mathcal{T}_{if} são números complexos e o símbolo $+$ é para destacar que $\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})$ se origina de uma função de onda $\psi_{ik_i}(\mathbf{r})$ do "passado."

Para o eletrodo esquerdo, não esperamos que $\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})$ seja apenas ondas chegando, pois elétrons também são espalhados na junção e retornam para dentro do eletrodo esquerdo. Assim, obtemos uma função do tipo:

$$\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{ik_i}(\mathbf{r}) + \sum_{f=1}^{N_c^E} \mathcal{B}_{if} \psi_{fk_f}(\mathbf{r}), \quad x \rightarrow -\infty, \quad (2.19)$$

que é uma combinação linear da onda incidente e todas as ondas refletidas com momento $\hbar k_f$ e orientadas em $-x$ que possuem a mesma energia E_i da onda incidente.

Iremos agora calcular a corrente através de uma certa superfície S - perpendicular a direção x do fluxo global de corrente - carregada pela onda $\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})$. Usando o operador paramagnético densidade corrente $\hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \sum_i \{ \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}_i), \hat{\mathbf{p}}_i \}$ e fazendo $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}$, avaliamos o valor esperado do operador densidade de corrente sobre o estado $\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_{ik_i}^+ | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi_{ik_i}^+ \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2im} \left[[\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})]^* \frac{\partial \Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})}{\partial x} - \Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r}) \frac{\partial [\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})]^*}{\partial x} \right] \\ &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left\{ [\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})]^* \frac{\partial \Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})}{\partial x} \right\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dada uma superfície S , o operador de corrente tem a forma

$$\hat{I} = e \int_S d\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t), \quad (2.21)$$

e obtemos a corrente $I(E_i)$ carregada pelo estado de E_i fazendo

$$\begin{aligned} I(E_i) &= e \langle \Psi_{ik_i}^+ | \hat{I} | \Psi_{ik_i}^+ \rangle \\ &= \frac{e\hbar}{2im} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[[\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})]^* \frac{\partial \Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})}{\partial x} - \Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r}) \frac{\partial [\Psi_{ik_i}^+(\mathbf{r})]^*}{\partial x} \right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Como estamos interessados em avaliar o sistema após atingir o estado estacionário, a corrente não pode depender da posição na superfície. Podemos então calcular a corrente dentro do eletrodo da esquerda (ou da direita), distante da junção, onde serão idênticos. Substituindo a equação 2.19 na eq. 2.22, teremos:

$$\begin{aligned} I_E(E_i) &= I_i(E_i) + \sum_{f=1}^{N_c^E} |\mathcal{R}_{if}|^2 I_f(E_i) = I_i(E_i) - \sum_{f=1}^{N_c^E} |\mathcal{R}_{if}|^2 |I_f(E_i)| \\ &\equiv I_i(E_i) \left(1 - \sum_{f=1}^{N_c^E} R_{if}(E_i) \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

e baseado na eq. 2.13, definimos

$$\begin{aligned} I_i(E_i) &= \frac{e\hbar}{2im} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[\psi_{ik_i}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{ik_i}(\mathbf{r})}{\partial x} - \psi_{ik_i}(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{ik_i}^*(\mathbf{r})}{\partial x} \right] \\ &= \frac{\hbar k_i}{mL_x} = \frac{v_i(k_i)}{L_x}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

De modo semelhante, as correntes refletidas para dentro do eletrodo esquerdo, são

$$I_f(E_i) = \frac{\hbar k_f}{mL_x} = \frac{v_f(k_f)}{L_x}. \quad (2.25)$$

Com isso, podemos definir a probabilidade de reflexão de uma onda com momento $\hbar k_i$ sofrer espalhamento e voltar para o eletrodo da esquerda com momento $\hbar k_f$ e conservação da energia

$$R_{if}(E_i) \equiv |\mathcal{R}_{if}|^2 \frac{|I_f(E_i)|}{|I_i(E_i)|}. \quad (2.26)$$

De modo semelhante, podemos obter a probabilidade de uma onda com momento $\hbar k_i$ ser transmitida através da junção para dentro do eletrodo da direita com momento $\hbar k_f$ e mesma energia. Para isso, substituímos a equação 2.18 na equação 2.22, e encontramos:

$$\begin{aligned} I_D(E_i) &= \sum_{j=1}^{N_c^D} |\mathcal{T}_{ij}|^2 |I_f(E_i)| \\ &\equiv I_i(E_i) \sum_{f=1}^{N_c^D} T_{if}(E_i) \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde

$$T_{if}(E_i) \equiv |\mathcal{T}_{if}|^2 \frac{|I_f(E_i)|}{|I_i(E_i)|}. \quad (2.28)$$

Com as probabilidades de transmissão e reflexão dos dois eletrodos, podemos agora passar para o cálculo da corrente total através da nanojunção. A corrente total é estimada contando com as contribuições independentes de cada canal (estados) dentro da região de espalhamento para todas as energias. Assim, precisamos integrar em função das energias e multiplicar pela densidade de estados para cada direção de momento e somar todos os canais.

Como cada canal representa um problema unidimensional, a densidade de estados por spin para um momento $\hbar k_i$ (de uma direção específica) é simplesmente

$$D_i(E_i)dE_i = \frac{L_x}{2\pi} dk_i \Leftrightarrow D_i(E_i) = \frac{L_x}{2\pi} \frac{dk_i}{dE_i} = \frac{L_x}{2\pi \hbar v_\alpha(k_i)}. \quad (2.29)$$

Já que estamos tratando o sistema no estado estacionário, a posição não é importante, e escolhemos um ponto dentro do eletrodo da direita. Então, das equações 2.23 e equação 2.27, integrando de $-\infty$ a $+\infty$, e multiplicando por 2 para contar com a degenerescência de *spin*, obtemos a corrente total,

$$\begin{aligned} I &= 2e \int dE \left\{ \sum_{i=1}^{N_c^E} \sum_{f=1}^{N_c^D} D_i(E_i) I_i(E_i) T_{if}(E_i) - \sum_{i=1}^{N_c^D} D_i(E_i) I_i(E_i) \left[1 - \sum_{f=1}^{N_c^D} R_{if}(E_i) \right] \right\} \\ &= 2e \int dE \left\{ \sum_{i=1}^{N_c^E} \sum_{f=1}^{N_c^D} D_i(E_i) I_i(E_i) T_{if}(E_i) - \sum_{i=1}^{N_c^D} \sum_{f=1}^{N_c^E} D_i(E_i) I_i(E_i) T_{if}(E_i) \right\} \\ &= \frac{e}{\pi \hbar} \int dE \{ \mathcal{T}_{ED}(E) - \mathcal{T}_{DE}(E) \}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde $\mathcal{T}_{ED}(E)$ e $\mathcal{T}_{DE}(E)$ são os coeficientes de transmissão entre os eletrodos $E \rightarrow D$, e $D \rightarrow E$, respectivamente, para um dado valor de energia. Eles são descritos como:

$$\mathcal{T}_{DE}(E) = \sum_{i=1}^{N_c^D} \sum_{f=1}^{N_c^E} T_{if}(E) \quad (2.31)$$

e

$$\mathcal{T}_{ED}(E) = \sum_{i=1}^{N_c^E} \sum_{f=1}^{N_c^D} T_{if}(E). \quad (2.32)$$

Como o fluxo de partículas deve ser conservado, temos que os coeficientes de transmissão, \mathcal{T}_{ED} e \mathcal{T}_{DE} , serão iguais, e a corrente na equação 2.30 será zero. Isso ocorre pois estávamos consideramos que os dois eletrodos são igualmente populados, e se qualquer corrente flui da esquerda para a direita, outra corrente irá compensar fluindo da direita para esquerda. Considerando que os potenciais químicos dos eletrodos da esquerda (μ_E) e da direita (μ_D) são modificados devido à aplicação de tensão polarizante $V \neq 0$, os potenciais químicos serão deslocados de acordo com $eV = \mu_E - \mu_D$ e a corrente será diferente de zero:

$$I = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f_E(E) - f_D(E)] \mathcal{T}(E), \quad (2.33)$$

onde $\mathcal{T}(E) \equiv \mathcal{T}_{DE}(E) \equiv \mathcal{T}_{ED}(E)$, e $f_E(E)$ e $f_D(E)$ são as distribuições de Fermi-Dirac dos eletrodos da esquerda e da direita, respectivamente.

Na prática, a integração de $-\infty$ até $+\infty$ é desnecessária já que apenas estados em torno do nível de Fermi e entre μ_E e μ_D (janela de polarização), contribuem para a corrente através da nanojunção. Então a corrente pode ser redefinida como:

$$I = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{\mu_E}^{\mu_D} dE [f_E(E) - f_D(E)] \mathcal{T}(E), \quad (2.34)$$

2.2.2 Funções de Green Fora do Equilíbrio

O método NEGF foi desenvolvido na década de 1960 por meio dos trabalhos de Martin, Schwinger [119], Kadanoff, Baym [120] e Keldysh [121]. Após o surgimento da física mesoscópica por volta da década de 1980, esse método foi combinado com a abordagem de Landauer (consulte as Refs. [122, 123]), e tem sido amplamente utilizado no campo da nanoeletrônica para modelagem e desenvolvimento de novos dispositivos [124].

Iniciaremos agora a descrição do método das funções Green fora do equilíbrio, utilizado para calcular as características de transporte balístico em sistemas atômicos. Nossa abordagem será introdutória, com o objetivo de esclarecer como esse método pode ser aplicado para resolver problemas reais. Para isso, iremos nos fundamentar no trabalho extremamente didático apresentado na Ref. [125].

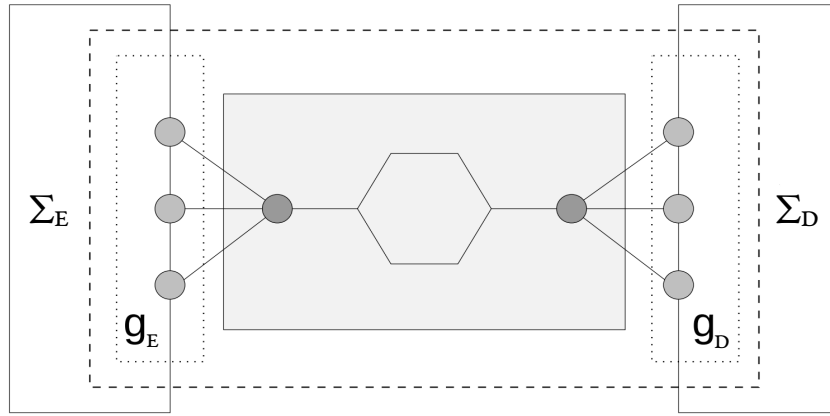


Figura 5 – Representação de uma molécula ligada entre dois eletrodos. g_E e g_D são as funções de Green do contatos, e Σ_E e Σ_D , as autoenergias dos eletrodos, respectivamente. Figura adaptada da Ref. [3]

Partindo da equação de Schrödinger discreta para o sistema com a forma:

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (2.35)$$

onde dividimos o Hamiltoniano e a função de onda no subespaço do contato ($\hat{H}_{E,D} |\psi_{E,D}\rangle$) e nanojunção ($\hat{H}_S |\psi_S\rangle$). Expandindo a equação, obtemos:

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_E & \tau_E & 0 \\ \tau_E^\dagger & \hat{H}_S & \tau_D^\dagger \\ 0 & \tau_D & \hat{H}_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_E\rangle \\ |\psi_S\rangle \\ |\psi_D\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_E\rangle \\ |\psi_S\rangle \\ |\psi_D\rangle \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

onde $\tau_{E,D}$ descreve a interação entre a nanojunção e os contatos. Em geral nós temos N contatos ($H_{E,D,\dots,N}$) conectando ($\tau_{E,D,\dots,N}$) a nanojunção H_S aos reservatórios. Aqui assumimos que os contatos não interagem entre si e por isso não temos termos cruzados (τ) entre contatos diferentes.

Definimos as funções de Green como:

$$(E - \hat{H})G(E) = I, \quad (2.37)$$

que nos fornece a resposta do sistema a uma perturbação constante $|\nu\rangle$ na equação de Schrödinger,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |\nu\rangle. \quad (2.38)$$

A resposta a essa perturbação terá a forma:

$$\begin{aligned} (E - \hat{H})|\psi\rangle &= -|\nu\rangle \\ |\psi\rangle &= -G(E)|\nu\rangle \end{aligned} \quad (2.39)$$

O uso das funções de Green torna a solução desse sistema muito mais simples que resolver o problema de autovalores. A função de onda do contato ($|\psi_D\rangle$), por exemplo, pode ser calculada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D|\psi_D\rangle + \tau_D|\psi_S\rangle &= E|\psi_D\rangle \\ (E - \hat{H}_D)|\psi_D\rangle &= \tau_D|\psi_S\rangle \\ |\psi_D\rangle &= g_D(E)\tau_D|\psi_S\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde g_D é a função de Green do contato da direita isolado ($(E - \hat{H}_D)g_D = I$) (ver Figura 5).

Como o sistema aqui é infinito, teremos dois tipos de solução para as funções de Green, a retardada e a avançada. Isso ocorre pois quando as energias coincidem com as bandas dos contatos, teremos duas soluções correspondentes à chegada e à saída. Essas duas soluções podem ser obtidas adicionando uma parte imaginária à energia e resolvendo o sistema quando ela tende a zero pela "direita" ($\lim x \rightarrow 0^+$) para obter a solução retardada e, quando $\lim x \rightarrow 0^-$ para as soluções avançadas.

Neste trabalho, iremos indicar a função de Green retardada com G e a avançada com G^\dagger . O G maiúsculo indica as funções de Green totais e suas submatrizes G_E, G_S, G_{ES} etc. O g minúsculo indica as funções de Green dos contatos isolados. Assim, usando as funções de Green retardadas para o contato D isolado (g_D), obtemos a solução correspondente a uma onda saindo do contato. Se usarmos (g_D^\dagger), obtemos a solução correspondente a uma onda chegando ao contato.

2.2.2.1 Auto energias

A utilização das funções Green também torna mais fácil a solução da equação de Schrödinger e permite resolver independentemente para a nanojunção (G_S) sem precisar calcular as funções de Green para todo o sistema (G).

Da definição das funções de Green obtemos:

$$\begin{pmatrix} E - \hat{H}_E & -\tau_E & 0 \\ -\tau_E^\dagger & E - \hat{H}_S & -\tau_D^\dagger \\ 0 & -\tau_D & E - \hat{H}_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_E & G_{ES} & G_{ED} \\ G_{SE} & G_S & G_{SD} \\ G_{DE} & G_{DS} & G_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Selecionando as três equações da segunda coluna,

$$(E - \hat{H}_E) G_{ES} - \tau_E G_S = 0 \quad (2.42)$$

$$-\tau_E^\dagger G_{ES} + (E - \hat{H}_S) G_S - \tau_D^\dagger G_{DS} = I \quad (2.43)$$

$$(E - \hat{H}_D) G_{DS} - \tau_D G_S = 0, \quad (2.44)$$

Podemos resolver as eq. 2.42 e eq. 2.44 para G_{ES} e G_{DS}

$$G_{ES} = g_E \tau_E G_S \quad (2.45)$$

$$G_{DS} = g_D \tau_D G_S, \quad (2.46)$$

e substituindo dentro da equação 2.43, obtemos,

$$-\tau_E^\dagger g_E \tau_E G_S + (E - \hat{H}_S) G_S - \tau_D^\dagger g_D \tau_D G_S = I, \quad (2.47)$$

de onde G_S é fácil de encontrar:

$$G_S = (E - \hat{H}_S - \Sigma_E - \Sigma_D)^{-1} \quad (2.48)$$

onde $\Sigma_E = \tau_E^\dagger g_E \tau_E$ e $\Sigma_D = \tau_D^\dagger g_D \tau_D$ são as autoenergias.

Com isso, podemos calcular separadamente as autoenergias dos contatos e adicioná-las ao Hamiltoniano da nanojunção. Em seguida, calculamos as funções de Green para o Hamiltoniano efetivo $\hat{H}_{\text{efet}} = \hat{H}_S + \Sigma_E + \Sigma_D$. Usualmente, as funções de Green g_E e g_D dos contatos são calculadas tirando proveito da periodicidade dos contatos e por meio de métodos autoconsistentes, como o TFD, descrito na seção 2.1.

2.2.2.2 Função Espectral

A função espectral é definida como:

$$A = i (G - G^\dagger) \quad (2.49)$$

Essa é uma das definições que usaremos, pois ela contém informação da densidade de estados (DOS) e as soluções da equação de schrödinger. De fato, podemos facilmente mostrar que A é uma solução da equação de schrödinger:

$$(E - \hat{H}) |\psi\rangle = -|\nu\rangle \quad (2.50)$$

onde $|\nu\rangle$ é uma perturbação qualquer. Como comentado antes, teremos duas solução para a equação, uma da função de Green retardada e outra da avançada:

$$\begin{cases} |\psi^R\rangle = -G|\nu\rangle \\ |\psi^A\rangle = -G^\dagger|\nu\rangle \end{cases} \quad (2.51)$$

A diferença entre essas suas soluções é uma solução para a equação de Schrödinger:

$$(E - \hat{H}) (|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle) = (E - \hat{H}) (G - G^\dagger) |\nu\rangle = (I - I) |\nu\rangle = 0 \quad (2.52)$$

então $|\psi\rangle = A |\nu\rangle$ também é uma solução para a equação de schrödinger para qualquer vetor $|\nu\rangle$. Para mostrar que a função espectral de fato fornece todas as soluções para a equação de schrödinger, expandimos a função de Green no conjunto de bases dos autovetores $|k\rangle$:

$$G = \frac{1}{E + i\eta - \hat{H}} = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E + i\eta - \epsilon_k} \quad (2.53)$$

onde $|k\rangle$ são todos os autovetores de \hat{H} com autoenergias ϵ_k , e η , é uma pequena parte imaginária infinitesimal adicionada à energia.

$$\begin{aligned} A &= i \left(\frac{1}{E + i\eta - \hat{H}} - \frac{1}{E - i\eta - \hat{H}} \right) \\ &= i \sum_k |k\rangle\langle k| \left(\frac{1}{E + i\eta - \epsilon_k} - \frac{1}{E - i\eta - \epsilon_k} \right) \\ &= \sum_k |k\rangle\langle k| \frac{2\eta}{(E - \epsilon_k)^2 + \eta^2} \end{aligned} \quad (2.54)$$

fazendo o limite de $\eta \rightarrow 0$, e integrando em E obtemos a função espectral:

$$A = 2\pi \sum_k \delta(E - \epsilon_k) |k\rangle\langle k| \quad (2.55)$$

que possui todas as soluções para a equação de Schrödinger, e fornece a densidade total de estados quando integrada em k .

2.2.2.3 Resposta a uma Onda Incidente

No caso fora do equilíbrio, reservatórios com diferentes potenciais químicos injetarão elétrons que ocuparão os estados correspondentes às ondas incidentes nos contatos. Portanto, queremos encontrar as soluções correspondentes a essas ondas incidentes.

Considere o contato E isolado dos outros contatos e do dispositivo. Em uma determinada energia, temos soluções correspondentes a uma onda incidente que é totalmente refletida na extremidade do contato. Denotaremos essas soluções como $|\psi_{E,n}\rangle$, onde E é o rótulo do contato e n é um número quântico. Podemos encontrar todas essas soluções a partir da função espectral a_E do contato isolado, como descrito na seção anterior.

Conectando os contatos ao dispositivo, podemos calcular a função de onda em todo o sistema causada pela onda incidente no contato E. Para fazer isso, observamos que a função de onda deve ser da forma $|\psi_{E,n}\rangle + |\psi^R\rangle$, onde $|\psi_{E,n}\rangle$ é a onda totalmente refletida e $|\psi^R\rangle$ é a resposta retardada de todo o sistema. Em particular, $|\psi^R\rangle$ também tem contribuições na região E, caso contrário, a solução nessa região permaneceria $|\psi_{E,n}\rangle$. Adotaremos a hipótese de considerar

o estado de espalhamento $|\psi_{E,n}\rangle + |\psi^R\rangle$ como uma solução do Hamiltoniano. Se substituirmos este estado na equação de Schrödinger, obtemos:

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_E & \tau_E & 0 \\ \tau_E^\dagger & \hat{H}_S & \tau_D^\dagger \\ 0 & \tau_D & \hat{H}_D \end{pmatrix} (|\psi_{E,n}\rangle + |\psi^R\rangle) = E (|\psi_{E,n}\rangle + |\psi^R\rangle)$$

$$\begin{pmatrix} E \\ \tau_E^\dagger \\ 0 \end{pmatrix} |\psi_{E,n}\rangle + \begin{pmatrix} \hat{H}_E & \tau_E & 0 \\ \tau_E^\dagger & \hat{H}_S & \tau_D^\dagger \\ 0 & \tau_D & \hat{H}_D \end{pmatrix} |\psi^R\rangle = E (|\psi_{E,n}\rangle + |\psi^R\rangle) \quad (2.56)$$

$$\hat{H} |\psi^R\rangle = E |\psi^R\rangle - \tau_E^\dagger |\psi_{E,n}\rangle$$

Comparando com a eq. 2.40, notamos que $|\psi^R\rangle$ é resposta do sistema a uma perturbação $-\tau_E^\dagger |\psi_{E,n}\rangle$.

$$|\psi^R\rangle = G\tau_E^\dagger |\psi_{E,n}\rangle \quad (2.57)$$

É importante observar que os estados de espalhamento gerados a partir desta equação, utilizando todas as possíveis ondas incidentes de cada contato, formam um conjunto completo de soluções para a equação de Schrödinger. Note que escolhemos a resposta retardada, o que significa que a única parte da onda que está viajando em direção ao dispositivo é a onda incidente (parte de $|\psi_{E,n}\rangle$). Abaixo, faremos pleno uso desse fato.

Será útil ter as expressões para a função de onda do dispositivo (nanojunção) $|\psi_S\rangle$ e a função de onda do contato ($|\psi_{E,D}\rangle$). A parte do dispositivo é direta:

$$|\psi_S\rangle = G_S\tau_E^\dagger |\psi_{E,n}\rangle, \quad (2.58)$$

e da equação 2.46:

$$|\psi_D\rangle = g_D\tau_D |\psi_S\rangle = g_D\tau_D G_S\tau_E^\dagger |\psi_{E,n}\rangle. \quad (2.59)$$

Observe que, para calcular a função de onda no contato contendo a onda incidente (contato E) precisamos adicionar a onda incidente e obtemos a expressão:

$$|\psi_E\rangle = \left(1 + g_E\tau_E G_S\tau_E^\dagger\right) |\psi_{E,n}\rangle. \quad (2.60)$$

Conhecendo as funções de onda correspondentes as ondas incidentes em diferentes contatos nos permite diferenciar as soluções de acordo com os reservatórios de elétrons que preenchem os contatos.

2.2.2.4 Matriz de Densidade de Carga

Estamos agora interessados em obter a matriz de densidade de carga quando o sistema está fora do equilíbrio. Partimos da definição da densidade como:

$$\rho = \sum_k f(k, \mu) |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (2.61)$$

com o somatório contabilizando todos os estado com número de ocupação $f(E_k, \mu)$. Estamos interessados no caso em que a ocupação é determinada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E_k, \mu_E) = \frac{1}{1 + e^{(E_k - \mu_E)/k_B T}} \quad (2.62)$$

onde o potencial químico (μ_E) e a temperatura (T) do reservatório ditam a injeção de elétrons para dentro dos contatos.

Como mostrado anteriormente, a função de onda da nanojunção devido a onda incidente no contato esquerdo é:

$$|\psi_{S,k}\rangle = G_S \tau_E^\dagger |\psi_{E,k}\rangle. \quad (2.63)$$

Somando todos os estados do contato esquerdo, obtemos:

$$\begin{aligned} \rho_S[\text{contato } E] &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E, \mu_E) \delta(E - E_k) |\psi_{S,k}\rangle \langle \psi_{S,k}| \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_E) \sum_k \delta(E - E_k) G_S \tau_E^\dagger |\psi_{E,k}\rangle \langle \psi_{E,k}| \tau_E G_S^\dagger \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_E) G_S \tau_E^\dagger \left(\sum_k \delta(E - E_k) |\psi_{E,k}\rangle \langle \psi_{E,k}| \right) \tau_E G_S^\dagger \\ &= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_E) G_S \tau_E^\dagger \frac{a_E}{2\pi} \tau_E G_S^\dagger. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Definindo $\Gamma_E = \tau_E^\dagger a_E \tau_E = i(\Sigma_E - \Sigma_E^\dagger)$ a equação se torna:

$$\rho[\text{contato } E] = \frac{1}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_E) G_S \Gamma_E G_S^\dagger \quad (2.65)$$

que descreve a densidade na região de espalhamento com as contribuições apenas dos estados incidentes do lado esquerdo. A densidade total de carga então é obtida somando as contribuições de todos os estados e multiplicando por 2, devido a degenerescência dos estados de *spin*:

$$\rho_S = \frac{1}{\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_S \Gamma_i G_S^\dagger \quad (2.66)$$

2.2.2.5 Corrente Elétrica

Agora que mostramos como obter a matriz de densidade de carga para o sistema fora do equilíbrio, estamos prontos para definir a corrente através da nanojunção quando os eletrodos são submetidos à tensão polarizante.

Aqui, a partir da função de onda derivamos uma expressão para a corrente com a equação da continuidade. Como no estado estacionário a probabilidade de encontrar um elétron na

nanojunção é conservada, temos:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial \sum_i |\psi_i|^2}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \langle \psi | i \rangle \langle i | \psi \rangle}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial \langle \psi | i \rangle}{\partial t} \langle i | \psi \rangle + \langle \psi | i \rangle \frac{\partial \langle i | \psi \rangle}{\partial t} \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_i (\langle \psi | \hat{H} | i \rangle \langle i | \psi \rangle - \langle \psi | i \rangle \langle i | \hat{H} | \psi \rangle) = \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | \hat{H} | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \hat{H} | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | \hat{H}_S + \tau_E + \tau_D | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \hat{H}_S + \tau_E^\dagger + \tau_D^\dagger | \psi \rangle) \\
&= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi_E | \tau_E | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \tau_E^\dagger | \psi_E \rangle) + (\langle \psi_D | \tau_D | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \tau_D^\dagger | \psi_D \rangle)
\end{aligned} \tag{2.67}$$

onde o primeiro colchete pode ser interpretado como a probabilidade de corrente incidente na nanojunção vinda do contato esquerdo, e o segundo colchete, vinda do contato direito. Definindo um contato genérico j , agora podemos definir a corrente elétrica (para uma energia) como a carga ($-e$) vezes a corrente de probabilidade:

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_j | \tau_j | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle) \tag{2.68}$$

Com essa expressão, agora tudo que precisamos para calcular a corrente total através da nanojunção é aplicar as funções de onda da nanojunção e dos contatos e adicionar todas as contribuições. Assim, a corrente na nanojunção devido a uma onda vinda do contato esquerdo ($|\psi_{E,n}\rangle$) com energia E por meio do acoplamento τ_D será:

$$\begin{aligned}
i_D \text{ (vinda de } E) &= -\frac{ie}{\hbar} [\langle \psi_D | \tau_D | \psi_S \rangle - \langle \psi_S | \tau_D^\dagger | \psi_D \rangle] \\
&= -\frac{ie}{\hbar} [\langle \psi_{E,n} | \tau_E G_S^\dagger \tau_D^\dagger g_D^\dagger \tau_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle - \langle \psi_{E,n} | \tau_E G_S^\dagger \tau_D^\dagger g_D \tau_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle] \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \langle \psi_{E,n} | \tau_E G_S^\dagger \tau_D^\dagger (g_D^\dagger - g_D) \tau_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle \\
&= -\frac{e}{\hbar} \langle \psi_{E,n} | \tau_E G_S^\dagger \Gamma_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Somando sobre todos os n estados e percebendo que os níveis são preenchidos a partir do reservatório ligado ao contato esquerdo, e multiplicando por 2 para contar os estados de *spin*, obtemos:

$$\begin{aligned}
I_D \text{ (vinda de } E) &= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_E) \sum_n \delta(E - E_n) \langle \psi_{E,n} | \tau_E G_S^\dagger \Gamma_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle \\
&= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_E) \sum_{m,n} \delta(E - E_n) \langle \psi_{E,n} | \tau_E | m \rangle \langle m | G_S^\dagger \Gamma_D G_S \tau_E^\dagger | \psi_{E,n} \rangle \\
&= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_E) \sum_m \left\langle m \left| G_S^\dagger \Gamma_D G_S \tau_E^\dagger \left(\sum_n \delta(E - E_n) |\psi_{E,n}\rangle \langle \psi_{E,n}| \right) \tau_E \right| m \right\rangle \\
&= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_E) \sum_m \left\langle m \left| G_S^\dagger \Gamma_D G_S \tau_E^\dagger \frac{a_E}{2\pi} \tau_E \right| m \right\rangle \\
&= \frac{e}{\pi \hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_E) \text{Tr} (G_S^\dagger \Gamma_D G_S \Gamma_E)
\end{aligned} \tag{2.70}$$

Finalmente, para obter a corrente através da nanojunção, subtraímos a corrente do contato direito:

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{E=-\infty}^{+\infty} dE (f(E, \mu_E) - f(E, \mu_D)) \text{Tr} [G_S^\dagger \Gamma_D G_S \Gamma_E] \quad (2.71)$$

onde

$$T(E) = \text{Tr} [G_S^\dagger \Gamma_D G_S \Gamma_E] \quad (2.72)$$

é a probabilidade transmissão, em pleno acordo com o formalismo de Landauer.

2.3 Ferramentas Computacionais

Os métodos descritos neste capítulo foram aplicados para a solução de problemas reais cujo os resultados serão apresentados e discutidos nos capítulos seguintes. Para isso, utilizamos principalmente o software de código aberto (*open-source*) para simulações computacionais SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [126]. Esse programa, além de fornecer as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sólidos e moléculas de modo autoconsistente, possibilita simular o transporte balístico de sistemas fora do equilíbrio por meio do pacote TranSIESTA [127, 128].

2.3.1 SIESTA

O SIESTA é um software para simulação de estrutura eletrônica e propriedades dos materiais que implementa a teoria do funcional da densidade por meio da utilização de pseudo-potenciais de norma conservada (*norm-conserving*) e funções de base numéricas criadas a partir da combinação linear de orbitais atômicos [126].

O Hamiltoniano empregado no método SIESTA tem a forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.73)$$

onde \hat{T} é o operador de energia cinética, \hat{V}_I^{KB} é a parte não local do pseudo-potencial do átomo I , e $V^H(\mathbf{r})$ e $V^{xc}(\mathbf{r})$ são os potenciais de Hartree e de interação-correlação, respectivamente. $V_I^{NA} = V_I^{local} + V_I^{atômico}$, onde V_I^{local} é a parte local do pseudo-potencial, e $V_I^{atômico}$ é o potencial criado da densidade eletrônica gerada por um átomo.

A alta eficiência desse método, mesmo para sistemas com muitos átomos, vem do forte confinamento dos orbitais de base que são iguais a zero a partir de um certo raio. Dentro desse raio, os orbitais atômicos de base são o produto de uma função numérica radial e um harmônico esférico. Para um átomo I em \mathbf{R}_I ,

$$\phi_{Iln}(\mathbf{r}) = \phi_{Iln} Y_{ln}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad (2.74)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$.

2.3.2 TranSIESTA

O módulo TranSIESTA é uma ferramenta que possibilita a modelagem de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e o transporte quântico de sistemas fora do equilíbrio. Esse procedimento permite resolver a estrutura eletrônica de um sistema aberto, formado por uma estrutura finita, situada entre eletrodos semi-infinitos. Além disso, permite também simular as propriedades de transporte e medir a corrente induzida através do sistema devido a uma polarização finita aplicada aos eletrodos [129, 130, 131].

Em termos práticos, cálculos usando o TranSIESTA envolvem a solução da densidade eletrônica a partir do Hamiltoniano TFD usando técnicas das funções de Green, em vez do procedimento usual de diagonalização. Portanto, os cálculos TranSIESTA requerem a execução do SIESTA, no qual um conjunto de rotinas é invocado para resolver as funções de Green e a densidade de carga para o sistema aberto. Essas rotinas são empacotadas em um conjunto de módulos, aos quais os criadores nomearam de módulo TranSIESTA [132].

2.3.3 DMOL³

Para parte dos resultados apresentados no cap 3, utilizamos o software comercial BIOVIA Materials Studio DMOL³.

O DMOL³ é um programa de modelagem que utiliza a teoria do funcional da densidade para simular processos químicos e prever propriedades de materiais. Ele emprega funções de base numéricas em *grids* centrados em torno dos átomos, que são obtidas a partir da solução das equações TFD para átomos individuais [133, 134, 135].

A densidade eletrônica no DMOL³ é expandida em termos de densidades parciais multipolares atômicamente centradas. Isso proporciona uma representação compacta e precisa da densidade, com boa escalabilidade com o aumento do tamanho do sistema. Além disso, o DMOL³ permite simulações *All Electron* ou com pseudopotenciais dos tipos semi-locais (DSPP) [136] ou potenciais de núcleo efetivo (*Effective Core Potentials*) [137, 138, 135].

3 Dopagem Substitucional em Monocamadas de MgCl_2

Neste capítulo, discutiremos os resultados do estudo das monocamadas de MgCl_2 dopadas substitucionalmente com átomos não metais (H, B, C, N, O, F) e metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Iniciamos garantindo a aplicação adequada dos métodos, reproduzindo resultados conhecidos para a monocamada, como o gap de banda e a energia de clivagem. Simulamos a criação de vacâncias na monocamada e encontramos o sítio onde a dopagem substitucional é energeticamente mais favorável. Para cada monocamada com diferentes dopantes, avaliamos sua estabilidade, configuração estrutural, e propriedades elétricas e magnéticas.

3.1 Detalhes Computacionais

Diferentemente dos resultados que serão apresentados nos próximos capítulos, os resultados deste capítulo foram obtidos com o pacote computacional para aplicação do método TFD, DMol³ [133] (ver seção 2.3.3).

O potencial de troca e correlação foi descrito com a aproximação do gradiente generalizado de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [116], e todos os cálculos foram realizados considerando a polarização de *spin*. Os elétrons de valência foram descritos por um conjunto de bases numéricas duplas, com a inclusão das funções de polarização e difusa (DNP+), e sua interação com os elétrons do núcleo foi representada por potenciais de núcleo efetivos [139]. A integração na zona de Brillouin foi feita com um grid Monkhorst-Pack de pontos k igual a $4 \times 4 \times 2$ para a estrutura na forma *bulk*, $30 \times 30 \times 1$ para as monocamadas [140]. Nossos sistemas consistem de supercélulas 3×3 com 16 átomos Mg e 18 átomos Cl. Um vácuo de 15 Å foi adicionado na direção perpendicular ao plano para evitar interações entre camadas. As posições de todos os átomos foram totalmente relaxadas até que os seguintes critérios de convergência foram alcançados: 10^{-5} Ha para a energia total; e 0.001 \AA^{-1} para força. Um *smearing* de 0.005 Ha [141] e 6 inversões diretas *Pulay* do subespaço iterativo (DIIS) [142] foram aplicadas ao sistema para facilitar a convergência das estruturas eletrônicas. Além disso, como as interações não covalentes são essenciais para o presente estudo, são utilizadas correções empíricas de van der Waals, conforme prescritas por Grimme (DFT-D2) [143]. Esse funcional é muito eficiente para estudar sistemas em camadas, pois trata adequadamente as energias de dispersão, a correção da energia potencial e as forças interatômicas, superando as deficiências do método TFD padrão [28]. Além disso, esse mesmo funcional foi utilizada para estudar monocamadas de MgCl_2 e MoS_2 sob condições semelhantes às usadas no presente estudo [28, 56, 59, 81].

3.2 Resultados

3.2.1 Monocamada Pura de $MgCl_2$

Iniciamos nossas simulações testando a correta aplicação dos métodos e ferramentas computacionais por meio do cálculos dos parâmetros estruturais já conhecidos do $MgCl_2$. Sabe-se que uma das formas bulk $MgCl_2$ possui uma estrutura do tipo $CdCl_2$ em camadas em um arranjo hexagonal compacto [35]. As constantes de rede na forma bulk para o $MgCl_2$ encontradas em nosso trabalho foram $a = b = 3.68 \text{ \AA}$ e $c = 5.90 \text{ \AA}$, em ótima concordância com outros trabalhos teóricos [34, 144] e experimentais na literatura [145, 146].

Também avaliamos as propriedades eletrônicas da forma bulk do $MgCl_2$ e comparamos com a monocamada. A Figura 6 mostra as estruturas de bandas da forma bulk (a) e monocamada (b) do $MgCl_2$ ao longo dos caminhos de alta simetria. Podemos observar que na forma bulk (Figura 6 (a)), o $MgCl_2$, apresenta um gap indireto de 5.52 eV, com o mínimo da banda de condução (MBC) localizado no ponto Γ e o máximo da banda de valência (MBV) localizado ao longo da direção M- Γ . Para a monocamada de $MgCl_2$ (Figura 6 (b)), observamos um *gap* direto de 6.19 eV e que tanto MBC quanto MBV estão localizados no ponto Γ . Salientamos que esses resultados são importantes indicadores da correta aplicação dos métodos utilizados e nos dão confiança na acurácia dos resultados apresentados neste trabalho [1, 110].

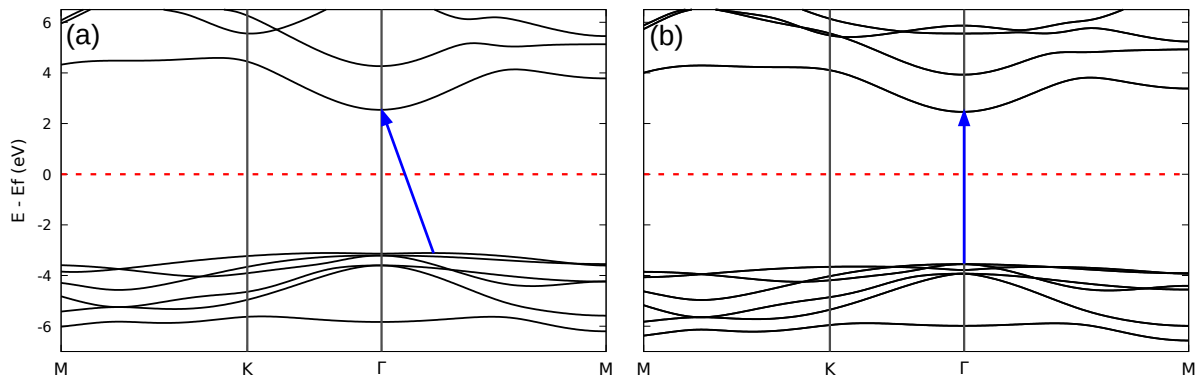


Figura 6 – Estrutura de banda do $MgCl_2$ na forma (a) bulk e (b) monocamada. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Com isso, realizamos o cálculo da energia de clivagem do $MgCl_2$ para examinar a viabilidade de obtenção de monocamadas de $MgCl_2$ por meio de exfoliação mecânica do cristal bulk. Para calcular a energia de clivagem, introduzimos uma "fratura" na estrutura bulk do $MgCl_2$ e aumentamos gradativamente a distância entre as duas partes fraturadas, calculando a energia total do sistema em função da distância d para simular o procedimento de esfoliação (Figura 7) [147]. Podemos observar que a energia de clivagem aumenta com a separação d , e converge gradualmente para a energia de clivagem de cerca de 0.16 J/m^2 , em acordo com resultados obtidos na Ref. [28]. Esse valor é menor que a energia de clivagem estimada

experimentalmente para o grafite ($\pm 0.36 \text{ J/m}^2$) [148], indicando que a esfoliação do $MgCl_2$ na forma bulk é viável experimentalmente.

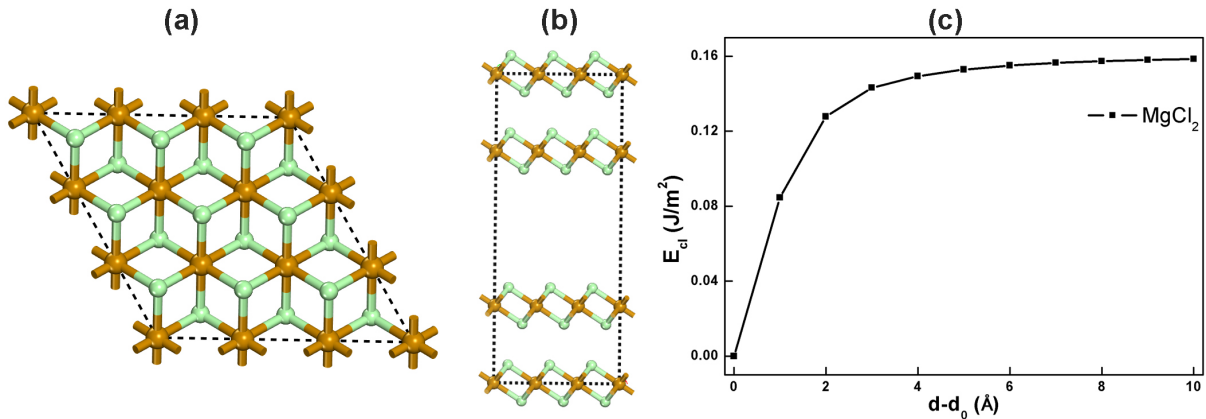


Figura 7 – (a) Visão superior da estrutura cristalina da monocamada de $MgCl_2$, (b) visão lateral da forma bulk com uma fratura para simular o procedimento de esfoliação. (c) Energia de clivagem (J/m^2) em função da separação entre as duas partes fraturadas. Os átomos de cloro são representados pelas esferas de cor verde e os átomos de Mg pelas de cor laranja.

3.2.2 Dopagem Substitucional

Para a dopagem da monocamada de $MgCl_2$, adotamos um procedimento em duas etapas que incluiu a criação de uma vacância em um sítio específico e a incorporação do dopante no local da vacância, conforme sugerido pelo esquema de dopagem substitucional mediado por feixe de elétrons (*electron-beam mediated substitutional doping scheme*) [149]. Foi criada uma vacância tanto no sítio do Cl (V_{Cl}) quanto Mg (V_{Mg}) da monocamada de $MgCl_2$. A energia de formação E_f para esses defeitos é definida como $E_f = E_{vac} - (E_{pura} - E_i)$, onde E_{vac} e E_{pura} são as energias totais da monocamada de $MgCl_2$, com e sem vacância, respectivamente, e E_i é a energia total do átomo Cl ou Mg isolados.

Os resultados obtidos indicam que, mesmo após a otimização estrutural, tanto para o caso V_{Cl} quanto V_{Mg} , os átomos mais próximos ao sítio da vacância sofreram apenas leves deslocamentos em relação a suas posições originais na monocamada pura. Os valores para a energia de formação das monocamadas V_{Cl} e V_{Mg} são 6.03 e 9.57 eV, respectivamente. Esses valores positivos de E_f indicam que o processo de criação de vacância é endotérmico. É interessante observar que, energeticamente, é muito mais fácil produzir uma vacância no sítio do Cl do que no sítio do Mg, em acordo com procedimentos observados em irradiação por feixe de elétrons no MoS_2 [56, 149]. Além disso, como esperado, as vacâncias geram defeitos que alteram o formato e o tamanho do *gap*. Na Figura 8 é apresentado as estruturas de bandas da monocamada de $MgCl_2$ com V_{Cl} e V_{Mg} . Na Figura 8 (a), vemos que a vacância no sítio do Mg torna a monocamada em um meio-metal, semelhante ao resultado obtido na Ref. [28]. Já

a vacância no sítio Cl (Figura 8 (b)), torna o material em um semicondutor magnético bipolar onde MBC é composta de estados *spin down*, e MBV, de estados *spin up*.

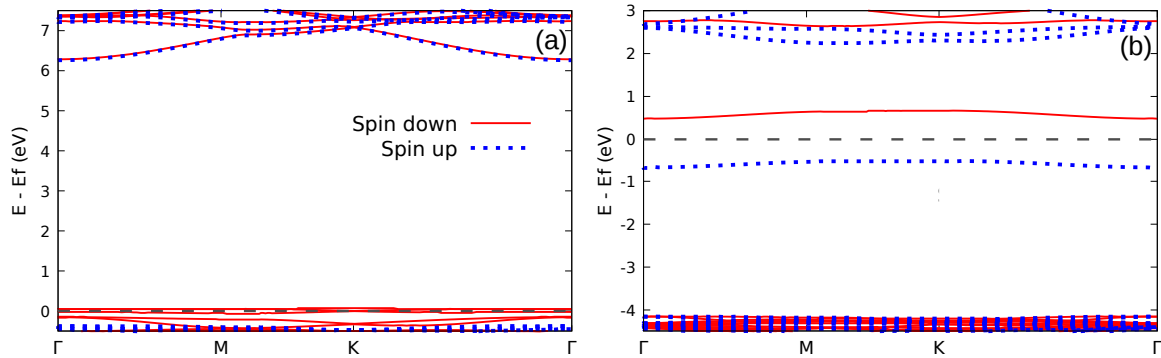


Figura 8 – Estruturas de bandas da supercélula 3×3 da monocamada de $MgCl_2$ com uma vacância no sítio (a) Mg e (b) Cl .

Tendo em vista que a vacância no sítio do cloro é energeticamente mais favorável que no sítio Mg, nossos estudos foram focados nas propriedades eletrônicas e magnéticas da folha de $MgCl_2$ com um único dopante incorporado em V_{Cl} , como apresentado na Figura 9. Uma variedade de átomos não metais (H, B, C, N, O, F) e metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) foram considerados para uma discussão ampla. Para todos os casos, a distância entre dois átomos substitucionais é maior do que 14 \AA , e portanto, a interação entre eles pode ser ignorada. A energia de ligação é calculada a partir da fórmula

$$Eb = E_{dop} - E_{pura} - E_{subs}, \quad (3.1)$$

onde E_{dop} e E_{pura} são as energias totais das monocamadas com e sem a presença dos dopantes substitucionais, e E_{subs} , é a energia do átomo dopante isolado.

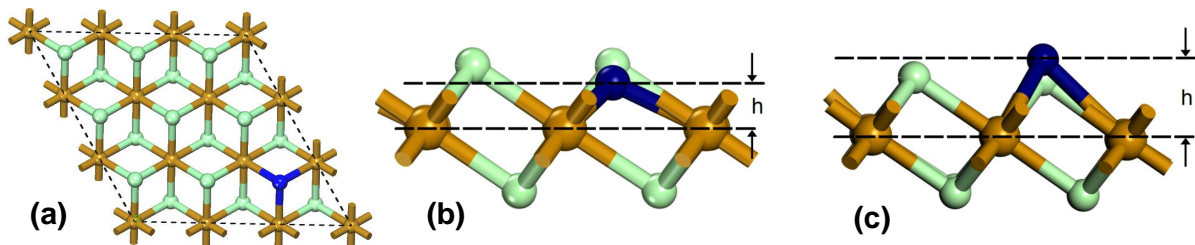


Figura 9 – (a) Visão frontal do esquema de dopagem substitucional no sítio da vacância do V_{Cl} , (b) disposição estrutural padrão dos átomos não metais e (c) metais de transição incorporados V_{Cl} .

A Figura 9 (b) apresenta a disposição estrutural padrão dos átomos não metais (NM), e (c), do metais de transição (MT) incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$. A altura de

cada átomo é tomada em relação à camada do meio formada por átomos de Mg. Nesta figura é possível observar que os átomos NM sempre ficam confinados entre a camada átomos de Mg e a camada superior de átomos de Cl, já os dopantes MT, tendem a ficar acima da camada superior de átomos Cl.

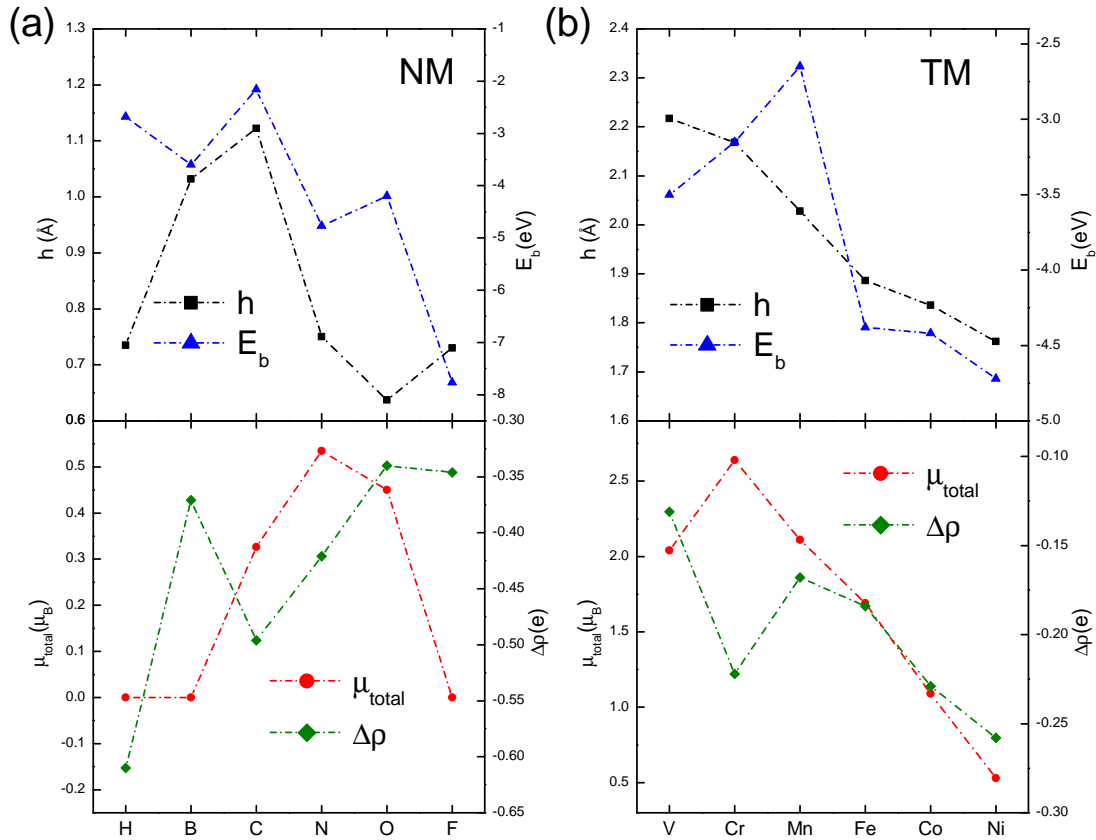


Figura 10 – Altura do dopante em relação a camada Mg (h), energia de ligação (E_b), momento magnético total (μ_T) e a carga em excesso no dopante ($\Delta\rho$) para átomos não metálicos (NM) (a) e metais de transição (MT) (b) em V_{Cl}

A Figura 10 apresenta a distância (h) de cada átomo em relação à camada média de átomos de Mg, a energia de ligação E_b , o momento magnético total (μ_T) da supercélula, e a carga em excesso ($\Delta\rho$) dos dopantes NM e MT. Esta figura, juntamente com os valores apresentados para a energia de ligação na Tabela 1, mostra que a dopagem em V_{Cl} com todos os átomos estudados é energeticamente favorável. Entre os dopantes, o C apresenta a energia de ligação mais fraca de -2.16 eV, enquanto o F apresenta a mais forte de -7.77 eV. Esses valores de energia de ligação são maiores (em módulo) do que aqueles obtidos para os mesmos átomos adsorvidos em monocamadas de MoS_2 [150] e também são significativamente maiores do que aqueles observados para a monocamada de $MgCl_2$ adsorvida com os átomos B, C e N em diferentes posições [110]. Esses resultados indicam uma maior estabilidade do processo de funcionalização da monocamada de $MgCl_2$ pela dopagem substitucional de átomos NM do que pelo processo de adsorção.

Tabela 1 – Valores calculados para a monocamada $MgCl_2$ com dopagem substitucional em V_{Cl} : altura do dopante em relação a camada Mg (h), energia de ligação (E_b), momento magnético total da supercélula (μ_T) e do dopante (μ), excesso de carga do dopante ($\Delta\rho$) e diferença de energia entre os estados magnéticos e não magnéticos (ΔE).

Atom	h (Å)	E_b (eV)	μ_T (μ_B)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e^-)	ΔE (eV)
H	0.735	-2.680	0.0	0.000	-0.610	–
B	1.032	-3.600	0.0	0.000	-0.371	–
C	1.122	-2.160	1.0	0.310	-0.496	-0.946
N	0.75	-4.770	1.0	0.535	-0.421	-0.608
O	0.637	-4.200	1.0	0.450	-0.340	-0.288
F	0.730	-7.770	0.0	0.000	-0.346	–
V	2.217	-3.500	2.0	1.040	-0.131	-1.99
Cr	2.168	-3.150	3.0	2.640	-0.222	-3.85
Mn	2.028	-2.650	6.0	2.110	-0.168	-3.43
Fe	1.886	-4.380	5.0	1.690	-0.184	-2.74
Co	1.836	-4.420	4.0	1.090	-0.229	-1.35
Ni	1.762	-4.720	3.0	0.530	-0.258	-0.33

O efeito da dopagem com átomos NM nas propriedades eletrônicas da monocamada $MgCl_2$ é avaliado examinando a estrutura de bandas (Figura 11) e a densidade parcial de estados (PDOS) (Figura 12). Em todas as estruturas com dopagem NM é observado a existência de estados de impureza na região do *gap*. Avaliando as estruturas de bandas, observa-se que as dopagens com os átomos C, N e O resultam em uma quebra de simetria entre os canais *spin up* e *spin down*. Observa-se ainda a existência estado meio-metálico para a dopagem com C e N, sendo que, no caso da dopagem com C, os canais *spin up* se comportam com um metal, enquanto para N, os canais *spin down* que têm comportamento metálico.

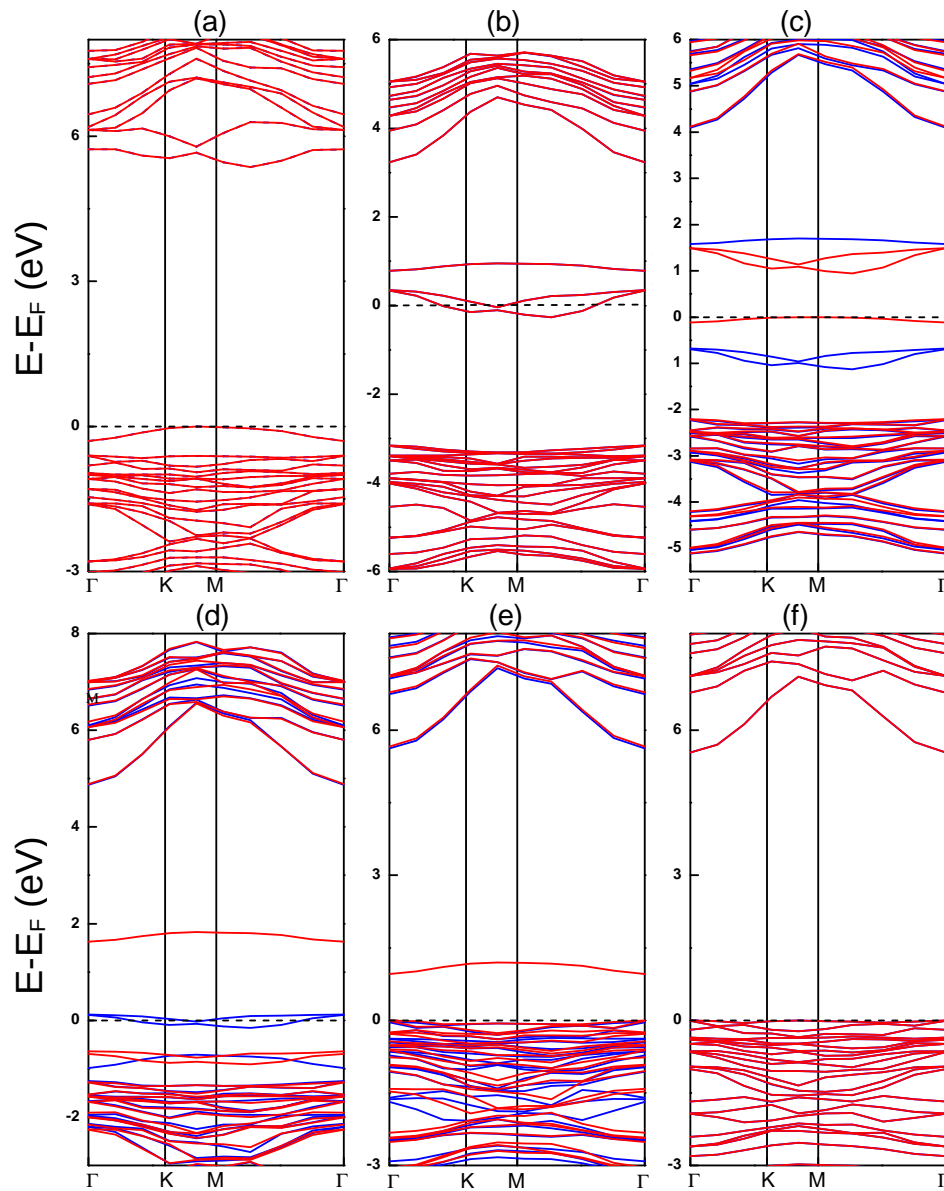


Figura 11 – Estrutura de bandas para os átomos não metálicos incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$, (a) H, (b) B, (c) C, (d) N, (e) O, (f) F. A cor vermelha (azul) corresponde aos canais *spin down* (*up*). A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.

Ao avaliar a densidade de estados das monocamadas dopadas com átomos NM (Figura 12), observamos que a maior contribuição para a região em torno do nível de Fermi vem dos estados p dos átomos dopantes, portanto, é razoável supor que o comportamento ferromagnético desses sistemas decorra principalmente desses estados. Isso está em bom acordo com a existência de ferromagnetismo em semicondutores magnéticos diluídos dopados com elementos leves $2p$ [151]. O magnetismo baseado nos estados p de átomos NM possui algumas vantagens devido à delocalização dos elétrons de valência nos estados p , e consequentemente, maior extensão espacial em comparação com elétrons nos estados d e f . Entre as vantagens,

destacamos interações de acoplamento de troca de longo alcance mais fortes, tempo de relaxação de *spin* mais longo e ausência de aglomeração de íons magnéticos (magnetic clustering) [152].

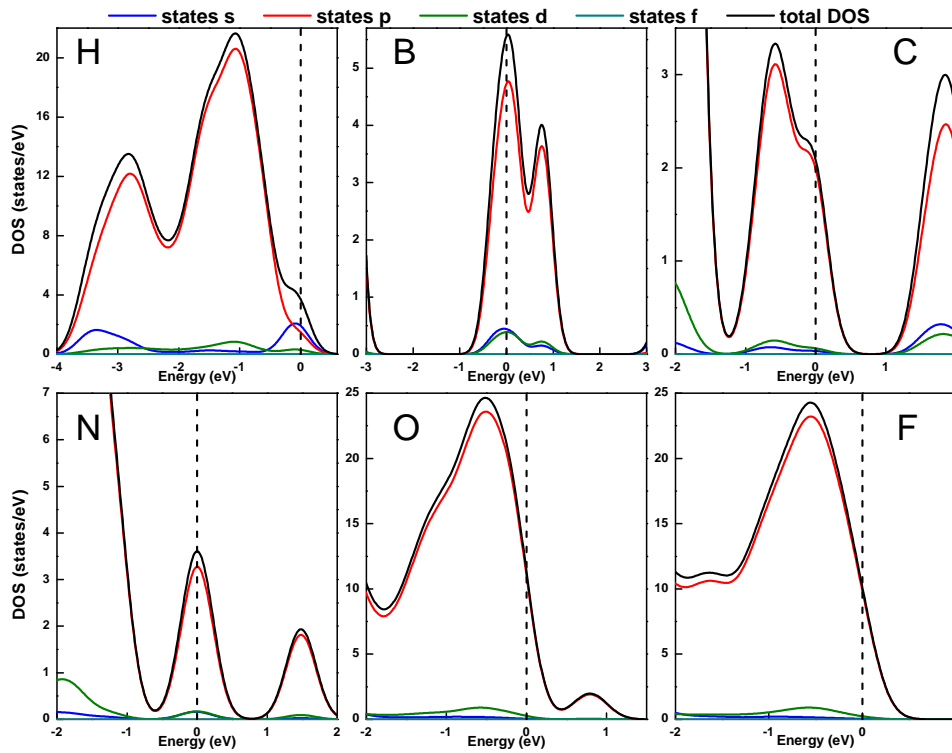


Figura 12 – PDOS para os átomos não metálicos incorporados em V_{Cl} na monocamada de $MgCl_2$. (a) H, (b) B, (c) C, (d) N, (e) O, (f) F. A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.

Com o objetivo de identificar a configuração real do estado fundamental da monocamada de $MgCl_2$ dopada com átomos NM, também calculamos a diferença de energia entre as monocamadas com e sem polarização de *spin* (ΔE), como visto na Tabela 1. Para todos os casos, o estado fundamental com polarização de *spin* é energeticamente mais favorável. Além disso, observamos que as estruturas dopadas com átomos C, N e O possuem um estado fundamental magnético com $\mu_T = 1.0 \mu_B$. As contribuições dos dopantes C, N e O para o momento magnético total da supercélula são de 31%, 53,5% e 45%, respectivamente.

Em seguida, realizamos a análise dos resultados das monocamada de $MgCl_2$ dopadas com átomos MT. Diferente do caso anterior, os átomos MT se posicionam acima da camada superior de átomos de Cl (Figura 9). As energias de ligação também são bem maiores, variando entre -2.65 eV para o Mn, e -4.72 eV para o Ni (tabela 1). Também é importante ressaltar que as energias de ligação obtidas para esse caso foram em geral maiores do que aquelas obtidas para os mesmos átomos dopantes em monocamadas de MoS_2 [153]. O valor negativo para o excesso de carga também indica que os elétrons estão sendo transferidos dos átomos dopantes para a monocamada, sendo a maior transferência do átomo Ni, e a menor, do átomo V. Essa tendência também está de acordo com cálculos anteriores para monocamadas de MoS_2 dopados

com átomos MT [56].

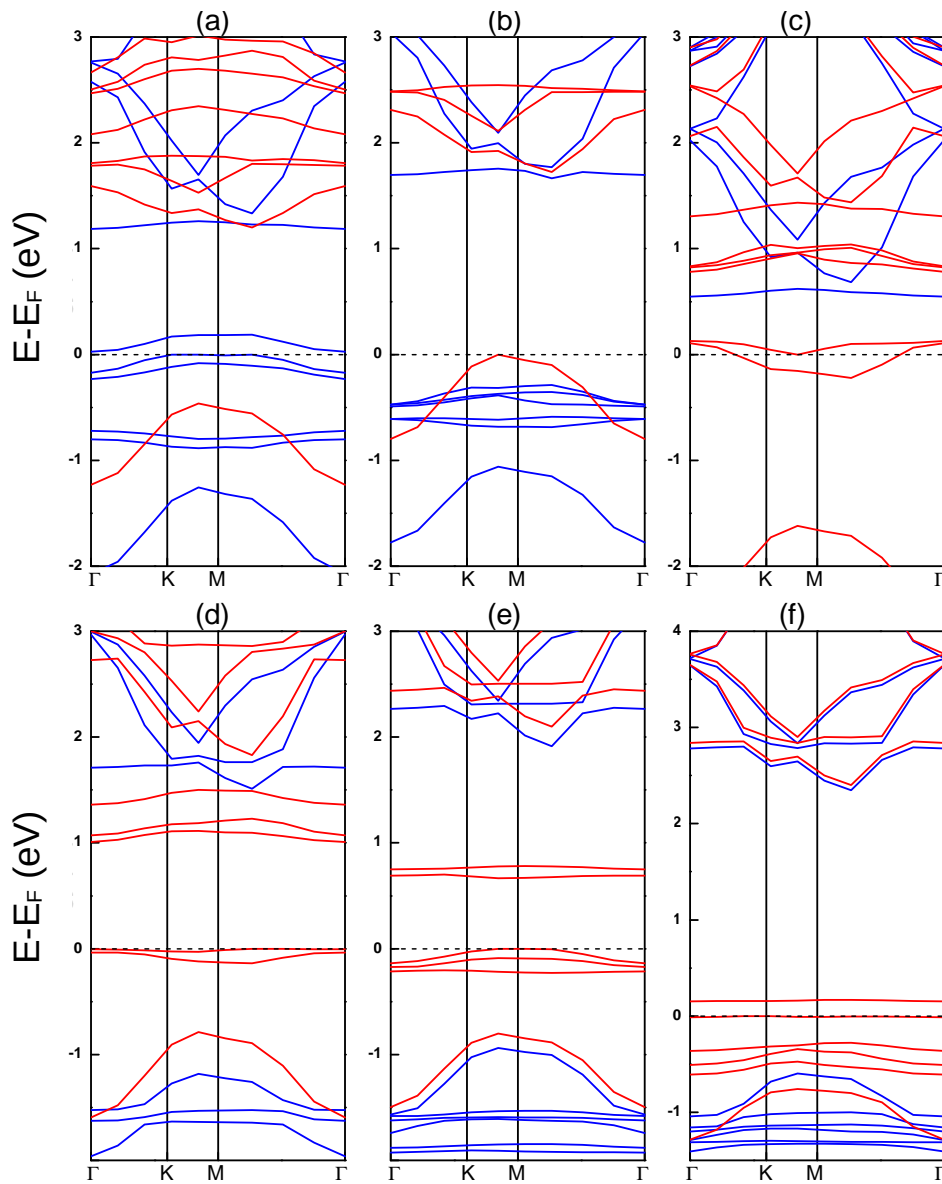


Figura 13 – Estrutura de bandas para os átomos MT incorporados em V_{Cl} na monocamada de MgCl_2 . (a) V, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Co, (f) Ni. A cor vermelha (azul) corresponde ao canal *spin down* (*up*). A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.

Também avaliamos o efeito da dopagem com átomos MT nas propriedades eletrônicas das monocamadas de MgCl_2 através da análise de suas estruturas de banda (Figura 13) e PDOS (Figura 14). Observamos que a monocamada de MgCl_2 dopada com átomos MT apresenta magnetismo em todos os casos. Curiosamente, também percebemos na Figura 13 que apenas a dopagem com V apresenta uma configuração meio-metálica, na qual os canais *spin up* se comportam como um metal, e os canais *spin down* como um semiconductor. Em todos os outros casos, ocorre o contrário, em que os canais *spin up* se comportam como um semiconductor e

o canal *spin down* como um metal. Essas propriedades são essenciais para a construção de dispositivos como injetores ideais de *spin* [152]. O gráfico PDOS na região do nível de Fermi mostra que os orbitais *d* proveniente dos átomos metálicos são os principais responsáveis pelos estados de impureza na região do *gap* e pela origem do magnetismo nas monocamadas.

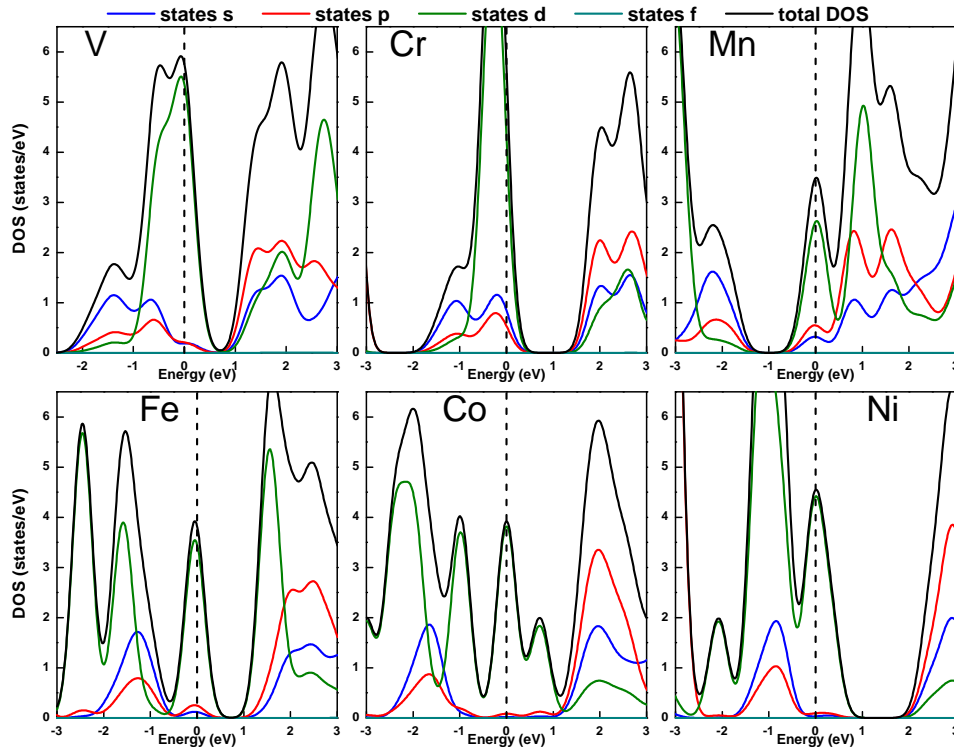


Figura 14 – PDOS para os átomos MT incorporados na V_{Cl} na monocamada de MgCl_2 (a) V, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Co, (f) Ni. A linha tracejada horizontal representa o nível de Fermi.

Esses resultados mostram que o estado meio-metálico pode ser facilmente induzido em monocamadas de MgCl_2 com uma variedade de dopantes. Também é interessante observar que a dopagem da monocamada de MgCl_2 com dopantes MT apresenta um comportamento magnético mais robusto que o MoS_2 , e o estado meio-metálico foi induzido com sucesso por todos os dopantes MT testados, enquanto para a monocamada de MoS_2 com os mesmos dopantes, apenas Cr induziu o estado meio-metálico.

3.3 Conclusão

Neste capítulo, utilizando métodos de primeiros princípios, fornecemos um estudo detalhado das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das monocamadas de MgCl_2 dopadas por substituição com átomos não metálicos e metais de transição. Simulamos a vacância nos sítios da rede cristalina e observamos que é mais energeticamente favorável a remoção de um átomo Cl que Mg. A dopagem da monocamada foi efetiva para todos os átomo NM e MT testados com valores relativamente altos de energia de ligação.

No caso da dopagem com átomos NM, apenas C, N e O quebraram a simetria entre os estados *spin up* e *spin down* e induziram magnetismo e meio-metalicidade. Curiosamente, para a dopagem com C, os estados *spin down* possuem a configuração de um condutor, enquanto com N, são os estados *spin up* que ocupam o nível de Fermi.

Já para a dopagem com MT, todos os dopantes foram efetivos em transformar as monocamadas em meio-metais. Para o dopante V, a monocamada de $MgCl_2$ se comporta como um metal para os estados *spin up* e um semiconductor para os estados *spin down*. Para os demais dopantes MT, ocorre o oposto, e a monocamada se comporta com um condutor para elétrons *spin down*.

4 Nanofitas Puras de MgCl_2

Neste capítulo, discutiremos os resultados obtidos do estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das nanofitas de MgCl_2 puras com diferentes terminações de bordas. Utilizando o método TFD, investigamos a estabilidade e a estrutura eletrônica de cada uma das nanofitas armchair e zigue-zague com diferentes terminações de borda e avaliamos a dependência de cada uma com suas larguras. Adicionalmente, simulamos a operação das nanofitas submetidas a tensão polarizante por meio do método NEGF e revelamos as propriedades do transporte eletrônico através das nanofitas.

4.1 Detalhes Computacionais

A otimização geométrica e os cálculos das energia de estado fundamental foram realizados dentro do contexto da teoria do funcional da densidade com polarização de spin, conforme implementado no pacote SIESTA [154]. O funcional de troca e correlação foi descrito pelo método de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e pela aproximação do gradiente generalizado (GGA) [116]. Todos os cálculos foram realizados com pseudopotenciais de Troullier-Martins [155], conjuntos de bases duplo- ζ polarizado (DZP), corte de energia cinética (*mesh cut-off*) de 400 Ry e critério de convergência para a energia total de 10^{-6} eV. As nanofitas foram projetadas com periodicidade no eixo z e vácuo de 20 Å nas direções x e y para evitar interações entre fitas adjacentes. Todas as nanofitas foram relaxadas até que as forças em cada átomo fossem inferiores a 0.005 eV/Å. Para os cálculos das energias no estado fundamental, a zona de Brillouin foi integrada com uma malha de pontos k Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 20$ [140].

A correta aplicação do método foi avaliada com o cálculo dos parâmetros de rede otimizados e do gap de banda (E_{gap}) da monocamada de MgCl_2 pura. Nossos resultados ($a = b = 3.67$ Å, e $E_{gap} = 6.04$ eV) estão em ótima concordância com resultados previamente publicados [33, 1, 39].

Os cálculos de transporte eletrônico com polarização de spin foram realizados por meio do método das funções de Green fora do equilíbrio e da abordagem de Landauer-Büttiker, conforme implementado no módulo TranSIESTA [129, 131]. Nesse caso, utilizamos uma malha de pontos k Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 100$ para obter corretamente as propriedades bulk dos eletrodos ao longo da direção semi-infinita.

Também realizamos cálculos complementares para verificar a influência do acoplamento spin-órbita (SOC) nas bandas próximas ao nível de Fermi com SIESTA e pseudopotenciais PSMML totalmente relativísticos [156, 157]. Não foram observadas mudanças significativas com a inclusão do efeito SOC, em concordância com resultados anteriores para a monocamada de

$MgCl_2$ [1].

4.2 Resultados

4.2.1 Estabilidade

Para estudar sistematicamente as propriedades das nanofitas de $MgCl_2$, projetamos e simulamos as nanofitas armchair, e zigue-zague com todas as possíveis terminações e combinações de bordas. Como em nosso estudo estamos considerando a forma mais estável da monocamada de $MgCl_2$, que pertence ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ [158, 1], independentemente de onde a simetria seja quebrada, as bordas da nanofita armchair de $MgCl_2$ serão sempre as mesmas, então há apenas uma possível configuração de borda para a nanofita $AMgCl_2$, como mostrado na Figura 15 (a).

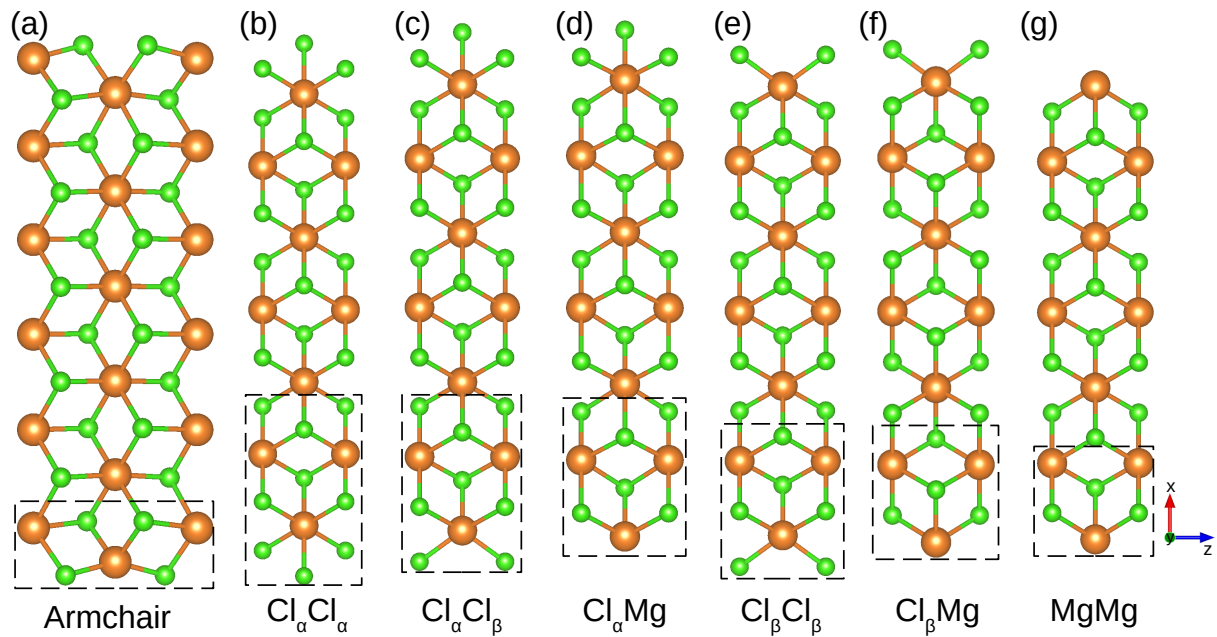


Figura 15 – Representação gráfica das nanofitas de $MgCl_2$ otimizadas com largura $N = 6$. (a) Representa a forma da nanofita *armchair*, e de (b) a (g), as formas das nanofitas zigue-zagues com diferentes terminações de borda. As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente. Os retângulos tracejados são usados para indicar os átomos que compõem a célula unitária de menor largura ($N = 1$) para cada uma das configurações de borda.

Por outro lado, para a forma zigue-zague da nanofita de $MgCl_2$ ($ZMgCl_2$), é necessário estar ciente dos três possíveis tipos de terminações de borda que surgem dependendo de onde a simetria é quebrada [159]. Na Figura 15 (b)-(g), mostramos todas as combinações possíveis entre as bordas superior e inferior das nanofitas $ZMgCl_2$. Aqui, nomeamos as diferentes terminações das nanofitas zigue-zague de acordo com o número de átomos de Cl na borda da célula unitária:

Cl_α se refere ao caso da borda com três átomos de Cl; Cl_β , com dois átomos de Cl; e Mg, apenas Mg na borda. Dessa forma, combinando essas três configurações para as bordas superior e inferior, obtemos seis nanofitas zigue-zague diferentes: $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha$; $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\beta$; $ZMgCl_2-Cl_\alpha Mg$; $ZMgCl_2-Cl_\beta Cl_\beta$; $ZMgCl_2-Cl_\beta Mg$; e $ZMgCl_2-MgMg$, conforme mostrado na Figura 15 (b)-(g), respectivamente.

Além de considerar todas as possíveis terminações de borda, também é importante estudar a influência da largura da nanofita (N) em sua estabilidade e características gerais. Portanto, simulamos todas as nanofitas com larguras variando desde o caso com o número mínimo de átomos para reproduzir ambas as bordas, até células unitárias com $N = 6$ (célula unitária com $N = 1$ representada dentro de retângulos tracejados na Figura 15). Para cada nanofita, com largura de $N = 1$ a 6, calculamos suas energias de coesão e avaliamos suas estruturas de bandas. A energia coesiva (E_C) foi calculada como

$$E_C = \frac{E_T[MgCl_2] - n_{Mg}E_{Mg} - n_{Cl}E_{Cl}}{n_{Mg} + n_{Cl}}, \quad (4.1)$$

onde $E_T[MgCl_2]$ é a energia total da nanofita, n_{Mg} e n_{Cl} são o número de átomos de Mg e Cl na célula unitária, e E_{Mg} e E_{Cl} são as energias totais dos átomos Mg e Cl isolados, respectivamente.

Na Figura 16, mostramos a variação da energia de coesão em função da largura da célula unitária. Conforme observado, para todas as nanofitas, à medida que a largura aumenta, também aumenta a estabilidade, e suas energias coesão exibem apenas pequenas variações para $N > 4$. Entre as nanofitas, $ZMgCl_2-MgMg$ (daqui em diante referida apenas como $MgMg$, por simplicidade) é a menos estável para $N < 4$, para $N > 4$, ela possui aproximadamente a mesma energia de coesão que as nanofitas $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha$ ($Cl_\alpha Cl_\alpha$) e $ZMgCl_2-Cl_\alpha Mg$ ($Cl_\alpha Mg$), aproximadamente -3.2 eV/átomo.

A energia de coesão da nanofita $Cl_\alpha Mg$ para $N < 4$ não pôde ser calculada, pois as tentativas de relaxar tal estrutura com os critérios de convergência utilizados não foram bem sucedidas. Em vez disso, a estrutura convergiu para a configuração da nanofita $Cl_\beta Cl_\beta$. Por outro lado, as nanofitas $Cl_\beta Cl_\beta$ e $AMgCl_2$ são as formas mais estáveis de nanofitas de $MgCl_2$ com valores semelhantes de energia coesão (aproximadamente -3.4 eV/átomo).

Além disso, analisamos as estruturas de bandas de todas as nanofitas para cada célula unitária de $N = 1$ a 6. Curiosamente, o aumento da largura das nanofitas não causou mudanças significativas em suas estruturas de bandas, exceto por uma pequena variação no gap de banda das nanofitas $Cl_\beta Cl_\beta$ e $AMgCl_2$ para $N = 1$. Portanto, para os próximos cálculos, simulamos as propriedades eletrônicas e de transporte de todas as nanofitas com $N = 4$, pois é suficiente para reproduzir todas as características das nanofitas mais largas a um custo computacional razoável.

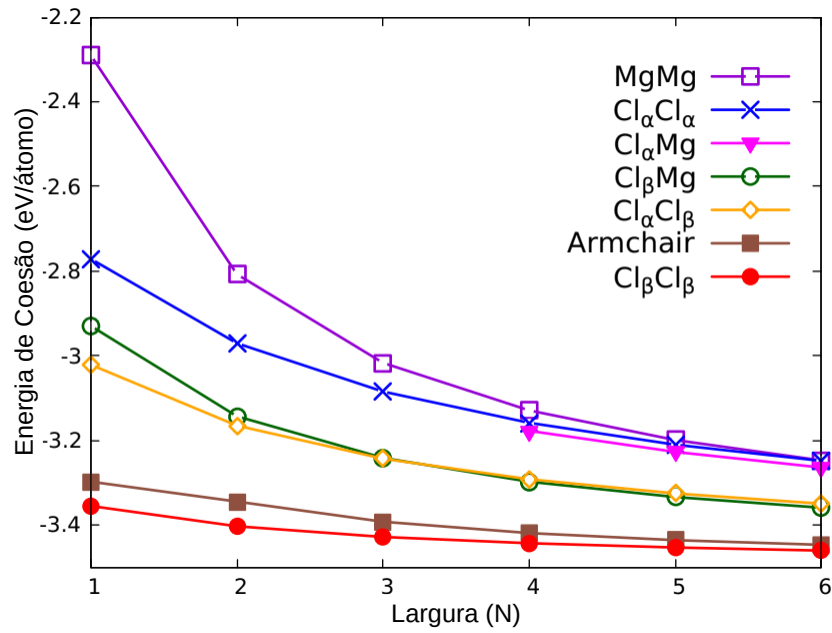


Figura 16 – Energia de coesão por átomo (E_c) em função da largura das nanofitas de $MgCl_2$.

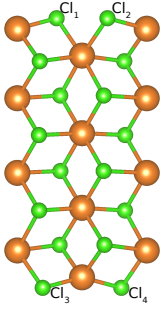
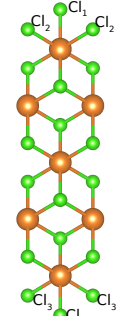
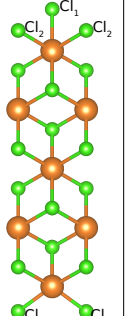
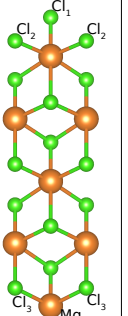
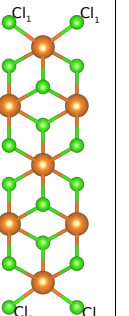
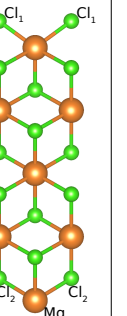
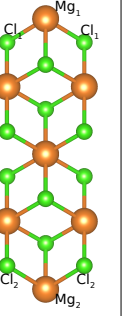
Tabela 2 – Parâmetros eletrônicos, magnéticos e estruturais das nanofitas $ZMgCl_2$ com diferentes terminações de borda e da nanofita $AMgCl_2$, ambas com $N = 4$. E_c é a energia de coesão, μ_T é o momento magnético total na célula unitária, E_{gap} é o gap de energia entre as bandas de valência e condução, e d_{Mg-Cl} é o comprimento da ligação entre os átomos Mg e Cl mais externos na borda.

$ZMgCl_2$	E_c (eV)	μ_T (μ_B)	E_{gap} (eV)		d_{Mg-Cl} (Å)	
			spin up	spin down	top	bottom
$Cl_\alpha Cl_\alpha$	-3.16	2.0	6.12	0.0	2.458	2.459
$Cl_\alpha Cl_\beta$	-3.29	1.0	5.62	0.0	2.459	2.420
$Cl_\alpha Mg$	-3.17	0.69	0.0	0.0	2.428	2.483
$Cl_\beta Cl_\beta$	-3.44	0.0	5.56	5.56	2.421	2.421
$Cl_\beta Mg$	-3.30	0.0	0.0	0.0	2.422	2.599
$MgMg$	-3.13	0.0	0.0	0.0	2.598	2.598
$AMgCl_2$	-3.42	0.0	5.45	5.45	2.335	2.335

Na tabela 2, mostramos os principais parâmetros eletrônicos, magnéticos e estruturais das nanofitas estudadas com largura $N = 4$. Nesta tabela, mostramos explicitamente os valores do comprimento das ligações Mg-Cl mais externas nas bordas superior e inferior (referências superior e inferior conforme a Figura 15), pois estes podem ser usados como outro indicativo da estabilidade desses sistemas [160, 161]. O comprimento das ligações internas de Mg-Cl em todas as nanofitas é de aproximadamente 2.54 Å, que é próximo ao comprimento de ligação de 2.47 Å na monocamada de $MgCl_2$ [33].

Avaliamos também os estados de oxidação dos átomos Mg e Cl por meio da análise de Bader [162] para cada uma das nanofitas estudadas (Tabela 3). Para todas a nanofitas, Mg possui uma carga de aproximadamente +1.98, exceto naquelas com bordas de átomos Mg. O átomo Mg na borda da nanofita $Cl_\alpha Mg$ possui +1.58, e nas $Cl_\beta Mg$ e $MgMg$, aproximadamente +1.2, devido as ligações Mg-Cl pendentes nessas bordas.

Tabela 3 – Análise de carga de Bader de todas as nanofitas $ZMgCl_2$ e $AMgCl_2$ estudadas com $N = 4$. As esferas laranjas e verdes representam os átomos de Mg e Cl, respectivamente.

	Armchair	$Cl_\alpha Cl_\alpha$	$Cl_\alpha Cl_\beta$	$Cl_\alpha Mg$	$Cl_\beta Cl_\beta$	$Cl_\beta Mg$	$MgMg$
							
Carga efetiva	Mg \approx +1.97 Cl \approx -1.0 Cl ₁₋₄ \approx -0.97	Mg \approx +1.97 Cl \approx -1.0 Cl _{1,4} \approx -0.36 Cl _{2,3} \approx -0.63	Mg \approx +1.98 Cl \approx -1.0 Cl ₁ \approx -0.36 Cl ₂ \approx -0.63 Cl ₃ \approx -0.97	Mg \approx +1.97 Cl \approx -1.0 Mg ₁ \approx +1.58 Cl ₁ \approx -0.45 Cl ₂ \approx -0.82 Cl ₃ \approx -1.21	Mg \approx +1.98 Cl \approx -1.0 Cl _{1,2} \approx -0.98	Mg \approx +1.98 Cl \approx -1.0 Mg ₁ \approx +1.23 Cl ₁ \approx -1.16 Cl ₂ \approx -0.97	Mg \approx +1.98 Cl \approx -1.0 Mg _{1,2} \approx +1.22 Cl _{1,2} \approx -1.16

Os átomos de Cl nas nanofitas possuem todos uma carga de aproximadamente -1.0, exceto aqueles nas bordas das nanofitas magnéticas ($Cl_\alpha Cl_\alpha$, $Cl_\alpha Cl_\beta$, $Cl_\alpha Mg$). Os dois átomos Cl mais externos nas bordas Cl_α (Cl_{1,2} ou Cl_{3,4}), devido ao compartilhamento de elétrons, possuem cargas -0.36 e -0.63 e dão uma carga efetiva total de aproximadamente -1 para essa borda.

4.2.2 Propriedade Elétricas e Magnéticas no Equilíbrio

Para compreender melhor as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas estudadas, mostramos nas Figuras 17 e 18 os seus gráficos de estrutura de bandas e densidade parcial de estados.

Na Figura 17, apresentamos os gráficos de estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas não magnéticas. Os gráficos na Figura 17 (a) e (b) indicam que a nanofita $AMgCl_2$, assim como a monocamada pura de $MgCl_2$, é um semiconductor, porém com um gap de banda indireto e ligeiramente menor de 5.45 eV. Além disso, a análise da PDOS sugere que a banda de valência superior é composta principalmente por orbitais $3p$ dos átomos Cl, e a banda de condução inferior é composta principalmente por orbitais $3s$ dos átomos Mg. Da mesma forma, a nanofita $Cl_\beta Cl_\beta$ (Figura 17 (c) e (d)) também é um semiconductor com um gap de banda indireto (5.56 eV) e contribuições orbitais semelhantes para a banda de valência e condução. É

interessante notar que as duas nanofitas mais estáveis também têm o mesmo caráter eletrônico da monocamada de $MgCl_2$.

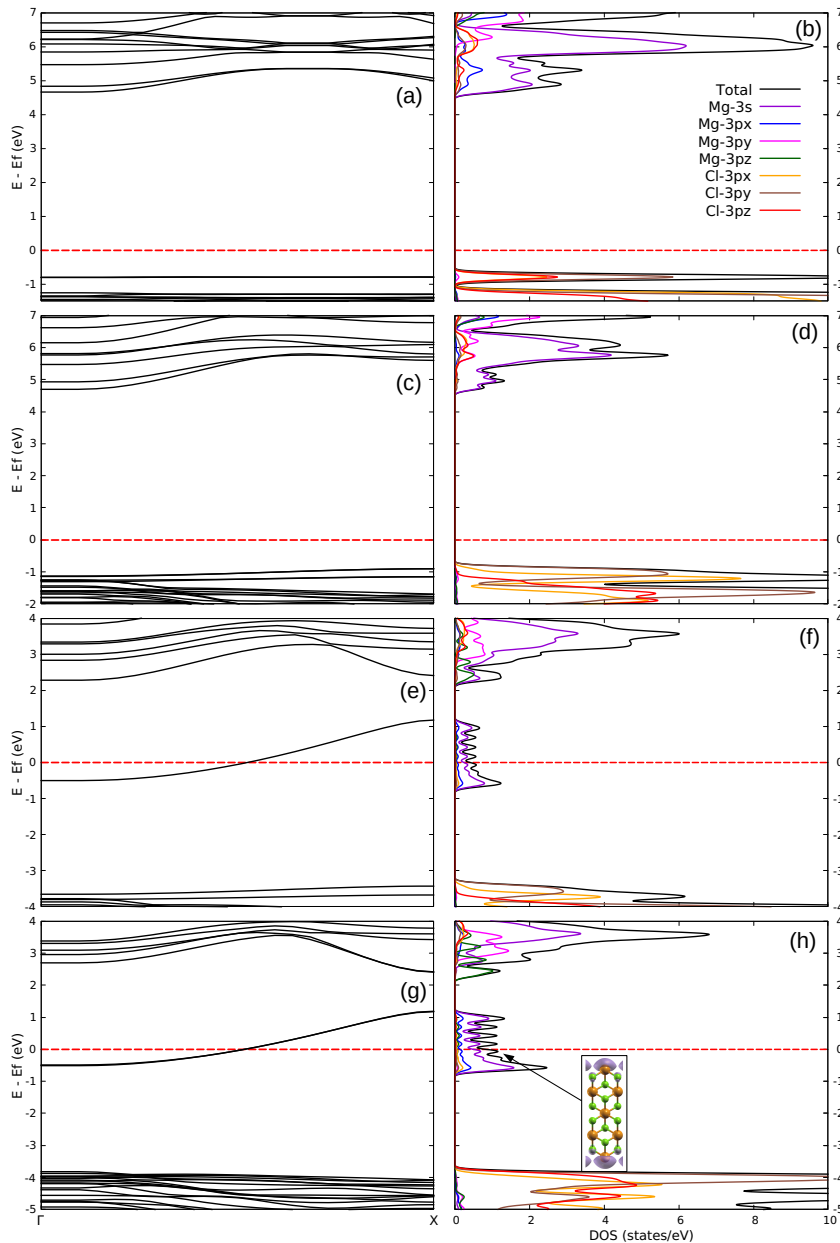


Figura 17 – Gráficos de estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas não magnéticas de $ZMgCl_2$. (a) e (b) nanofita $AMgCl_2$, (c) e (d) $Cl_\beta Cl_\beta$, (e) e (f) $Cl_\beta Mg$, e (g) e (h) $MgMg$. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi. O inset em (h) mostra a LDOS em torno do nível de Fermi ($E_f - 0.1$ eV a $E_f + 0.1$ eV) para a nanofita $MgMg$ com um valor de isovolume igual a $0.001 e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Por outro lado, as nanofitas $Cl_\beta Mg$ e $MgMg$ são metálicas, como visto nas Figuras 17 (e)-(h). A partir dos gráficos da PDOS, podemos ver que o nível de Fermi de ambas as nanofitas é principalmente ocupado por estados dos orbitais $Mg-3s$. O inset na Figura 17 (h) é obtido a partir da análise da densidade local de estados (LDOS) em torno do nível de Fermi (de $E_f - 0.1$ eV a $E_f + 0.1$ eV) e indica que os elétrons nessa região vêm principalmente das ligações pendentes dos

átomos de Mg nas bordas.

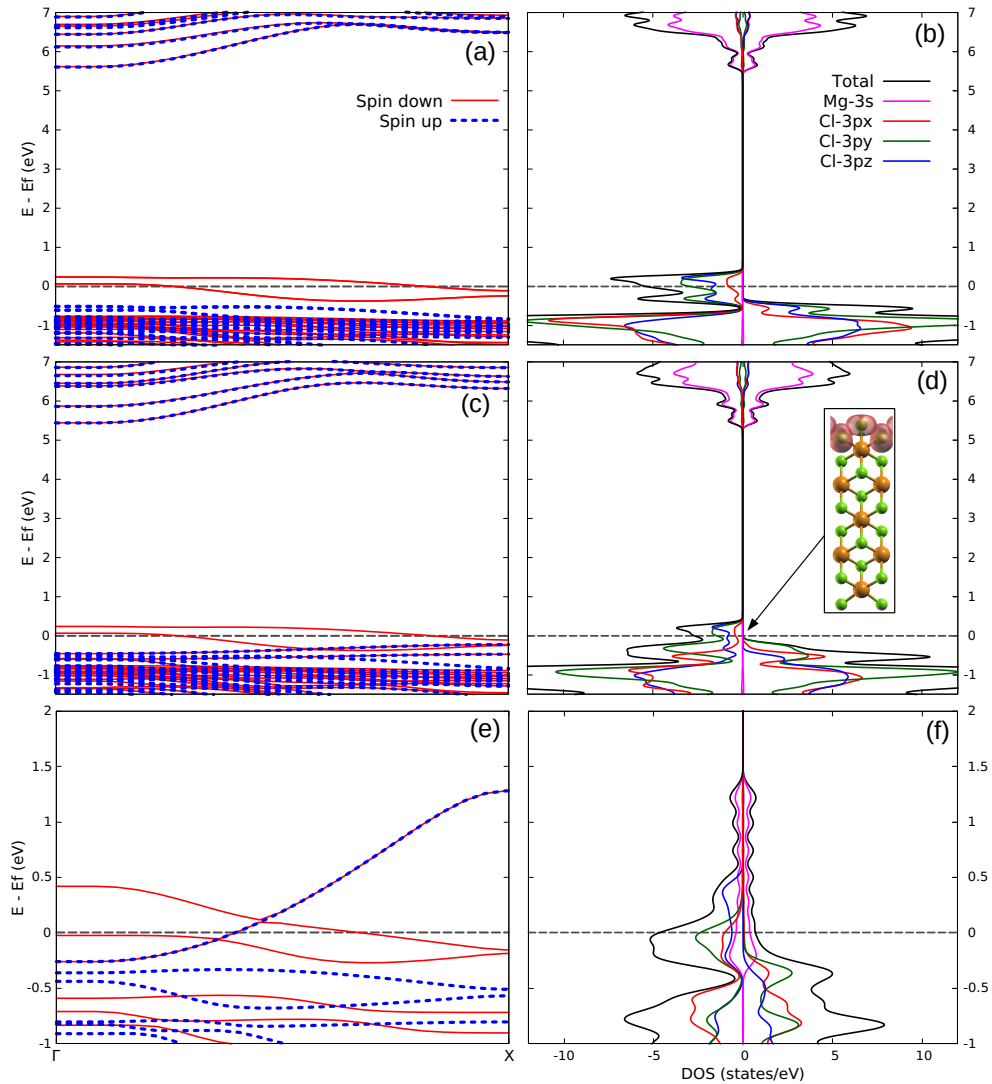


Figura 18 – Gráficos de estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas magnéticas de $ZMgCl_2$. (a) e (b) nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$, (c) e (d) $Cl_\alpha Cl_\beta$, e (e) e (f) $Cl_\alpha Mg$. PDOS *spin up* e *spin down* são plotadas nos lados positivo e negativo do eixo x , respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi. O *inset* em (d) mostra a LDOS em torno do nível de Fermi ($E_f - 0.1$ eV a $E_f + 0.1$ eV) para a nanofita $Cl_\alpha Cl_\beta$ com valor o isovolume igual a $0.001 e.\text{\AA}^{-3}$.

Na Figura 18, apresentamos a estrutura de bandas e a PDOS para as três nanofitas magnéticas. As nanofitas $Cl_\alpha Cl_\alpha$ (Figura 18 (a) e (b)) e $Cl_\alpha Cl_\beta$ (Figura 18 (c) e (d)) são meio-metálicas com estruturas de banda semelhantes. Em ambos os casos, seus níveis de Fermi são atravessados por níveis de energia *spin down*, enquanto os estados *spin up* possuem um gap de banda relativamente grande. Ao analisar os gráficos de PDOS, podemos observar que os estados que ocupam o nível de Fermi são principalmente dos orbitais $Cl-3p$, e com a análise da LDOS (*inset* na Figura 18 (d)), descobrimos que esses estados eletrônicos são provenientes principalmente das ligações pendentes na borda Cl_α . É interessante notar que essas estruturas de

bandas se assemelham muito às obtidas para a monocamada de MgCl_2 com vacâncias de Mg, especialmente para a nanofita $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$, que também possui um *gap* meio-metálico considerável (aproximadamente 0.3 eV), e um momento magnético total de $2 \mu_B$ [28].

Por fim, os gráficos na Figura 18 (e) e (f) mostram que a nanofita $\text{Cl}_\alpha\text{Mg}$ é um material ferromagnético, uma vez que os estados *spin up* e *down* cruzam o nível de Fermi, mas em proporções diferentes. Com o gráfico de PDOS na Figura 18 (f), vemos que os estados *spin up* e *down* atravessados pelo nível de Fermi têm origens diferentes, pois os estados *spin down* vêm principalmente de orbitais $\text{Cl-}3py$, enquanto os estados *spin up* vêm dos orbitais $\text{Mg-}3s$.

4.2.3 Transporte Eletrônico

Para estudar as propriedades de transporte das nanofitas de ZMgCl_2 , escolhemos uma das duas nanofitas condutoras e uma das duas nanofitas meio-metálicas, já que em ambos os casos suas estruturas de bandas são semelhantes. Também estudamos o transporte eletrônico na nanofita ferromagnética.

As simulações de transporte foram implementadas conforme representado com a nanofita $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ na Figura 19. As áreas cinzas indicam a região de contato dos eletrodos semi-infinitos nas direções $+z$ e $-z$, e entre os eletrodos está a região de espalhamento com o comprimento de quatro células unitárias.

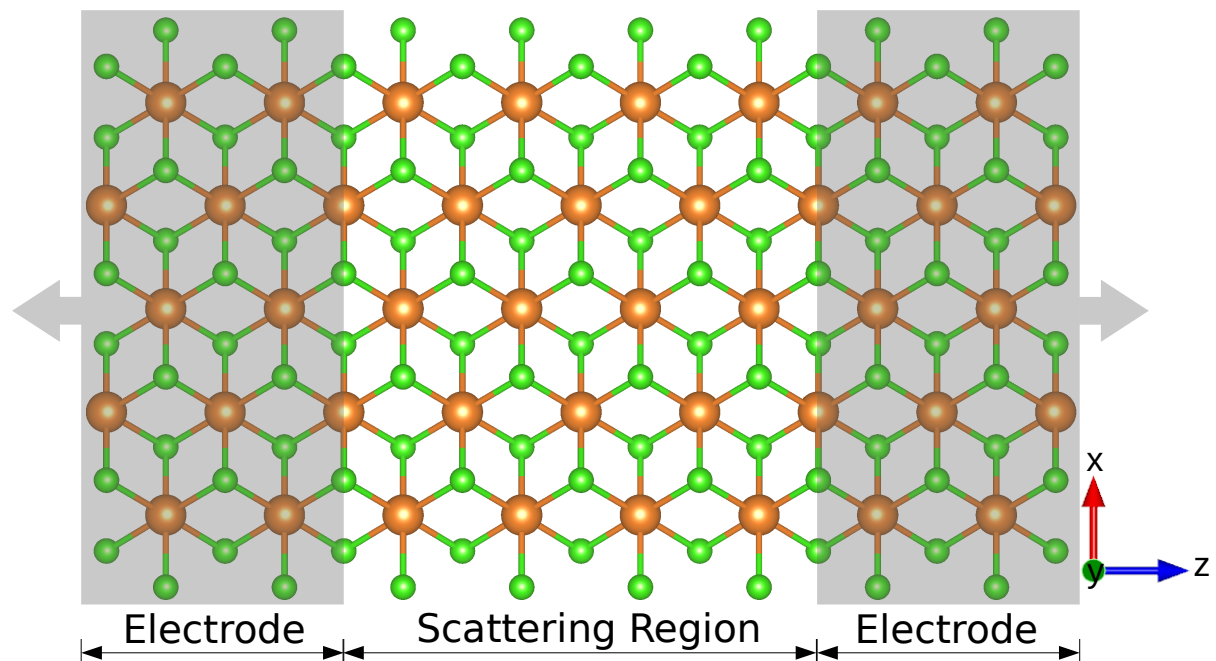


Figura 19 – Ilustração do esquema de simulação do transporte eletrônico com a nanofita $N = 4$ $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$. As áreas cinzas indicam a região de contato dos eletrodos semi-infinitos esquerdo ($-z$) e direito ($+z$), separados pela região de espalhamento com o comprimento de quatro células unitárias.

Na Figura 20 (a), exibimos a corrente em função da tensão de polarização (V_B) para a nanofita $Cl_\alpha Cl_\beta$. Para essa configuração de borda, à medida que a tensão de polarização é aplicada aos eletrodos, apenas elétrons *spin down* são transmitidos através da nanofita, e nenhuma corrente *spin up* é detectada, fenômeno conhecido como filtragem de spin. A corrente *spin down* aumenta à medida que a polarização aumenta, até $V_B = 0.3$ V, quando a corrente atinge aproximadamente $7 \mu A$. Para valores maiores de tensão de polarização, a corrente *spin down* diminui rapidamente à medida que a polarização aumenta, um efeito conhecido como resistência diferencial negativa (NDR do inglês *negative differential resistance*), que tem aplicações importantes em nanoeletrônica [163, 164]. Para $V_B > 0.7$ V, nenhuma corrente é detectada.

Todas essas características podem ser completamente entendidas estudando o alinhamento dos níveis de energia dos eletrodos esquerdo e direito, apresentados nas Figuras 20 (c)-(e) para diferentes valores de V_B . Na Figura 20 (c), mostramos os espectros de transmissão (painel central) da nanofita $Cl_\alpha Cl_\beta$ entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo (painel esquerdo) e direito (painel direito) para $V_B = 0$ V. Aqui, os valores discretos de transmitância estão em unidades do quantum de condutância por spin, $G_0 = e^2/h$, e são indicativos da natureza balística do transporte eletrônico [131]. Neste caso, com o sistema em equilíbrio ($V_B = 0$ V), o espectro de transmissão é indicativo da probabilidade de transmissão de elétrons através da região de espalhamento, e a altura dos platôs de transmissão é proporcional à soma dos canais de condução entre os eletrodos. Como há apenas estados *spin down* cruzando os níveis de Fermi dos eletrodos, apenas elétrons com essa polarização de spin serão permitidos transmitir através da nanofita quando a tensão de polarização for aplicada.

Quando tensão polarizante é aplicada, os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se deslocam de acordo com $\mu_{E(D)} = E_f \pm e\frac{V_B}{2}$, e os elétrons dos níveis de energia localizados dentro da janela de polarização (região entre as linhas tracejadas cinza nas Figuras 20 (d) e (e)) serão transmitidos através da nanofita. Conforme descrito pelo formalismo de Landauer-Büttiker [165], a corrente é proporcional à integral da transmitância dentro da janela de polarização, então, como a transmitância para os elétrons *spin up* é nula dentro da janela de polarização para $V_B = 0.3$ V (Figura 20 (d)), apenas a corrente *spin down* é detectada na Figura 20 (a), caracterizando a filtragem "perfeita" de spin. Para $V_B > 0.3$ V, a janela de polarização aumenta, mas há menos níveis de energia alinhados dentro dela, então a corrente diminui e ocorre o efeito NDR. Para $V_B > 0.7$ V, os níveis de energia dos eletrodos não se alinham dentro da janela de polarização, então nenhuma corrente é induzida. A dependência da transmitância com o aumento de V_B pode ser melhor visualizada com a ajuda da Figura 20 (b). Nela vemos claramente a diminuição da transmitância *spin down* dentro da janela de polarização (região entre as retas cinzas tracejadas), com o aumento da tensão, especialmente para $V_B > 0.3$ V.

Propriedades diferentes de transporte são observadas para a nanofita $Cl_\alpha Mg$, como apresentado na Figura 21 (a). Neste caso, não temos um comportamento de filtragem perfeita

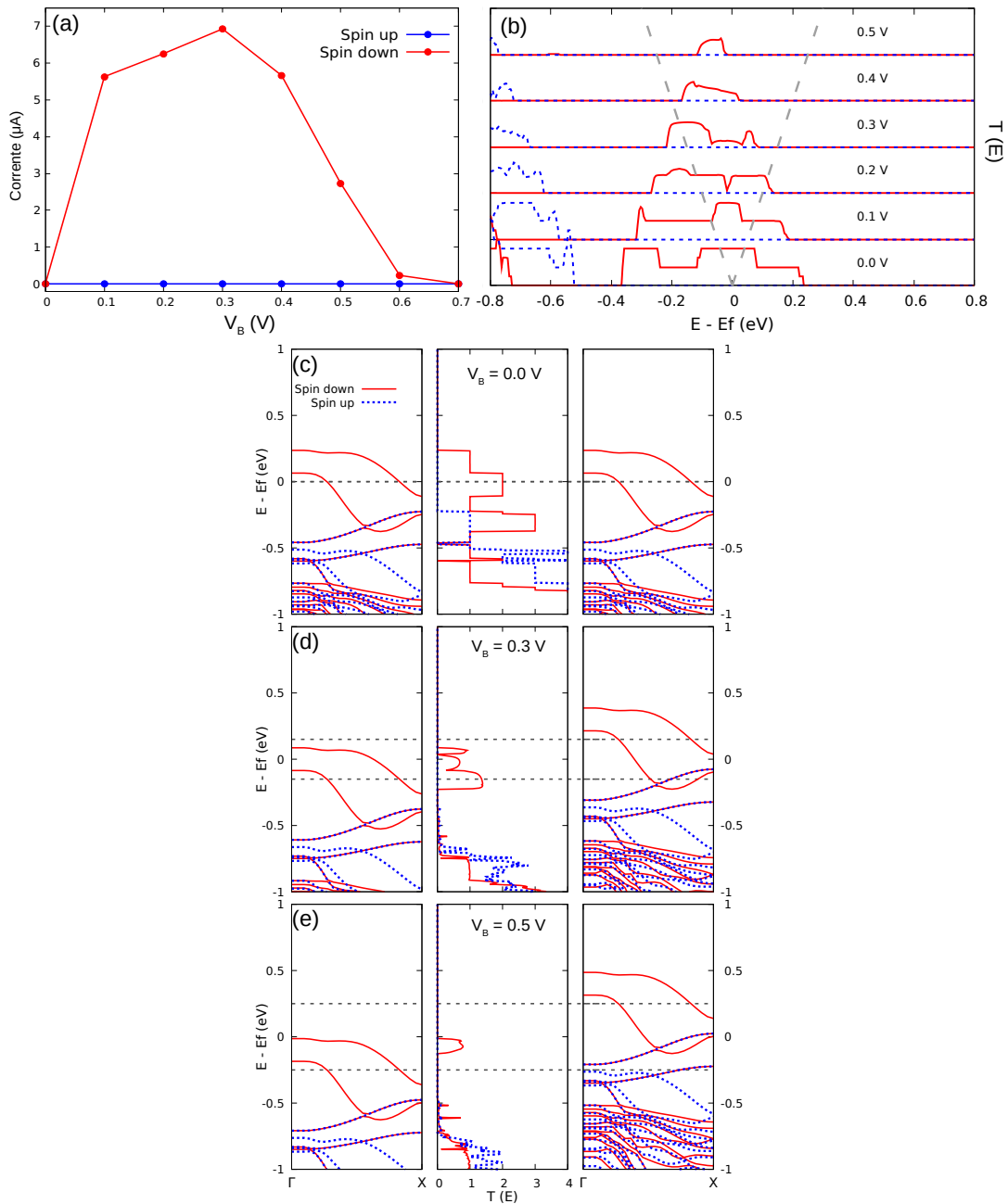


Figura 20 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\beta$. (a) gráfico das corrente de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão em função da energia para V_B entre 0.0 e 0.5 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.3$ V e (e) para $V_B = 0.5$ V. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi.

de spin, em vez disso, tanto correntes *spin up* quanto *spin down* são detectadas, mas com intensidades diferentes. Ambas correntes de spin aumentam com V_B até 0.3 V, quando a corrente *spin up* atinge 9 μA , e a corrente *spin down*, 17 μA , aproximadamente. Para valores maiores de tensão, o comportamento das correntes diferem consideravelmente. A corrente *spin down* para $V_B > 0.3$ V diminui rapidamente até $V_B = 0.7$ V, uma clara presença do efeito NDR, e então

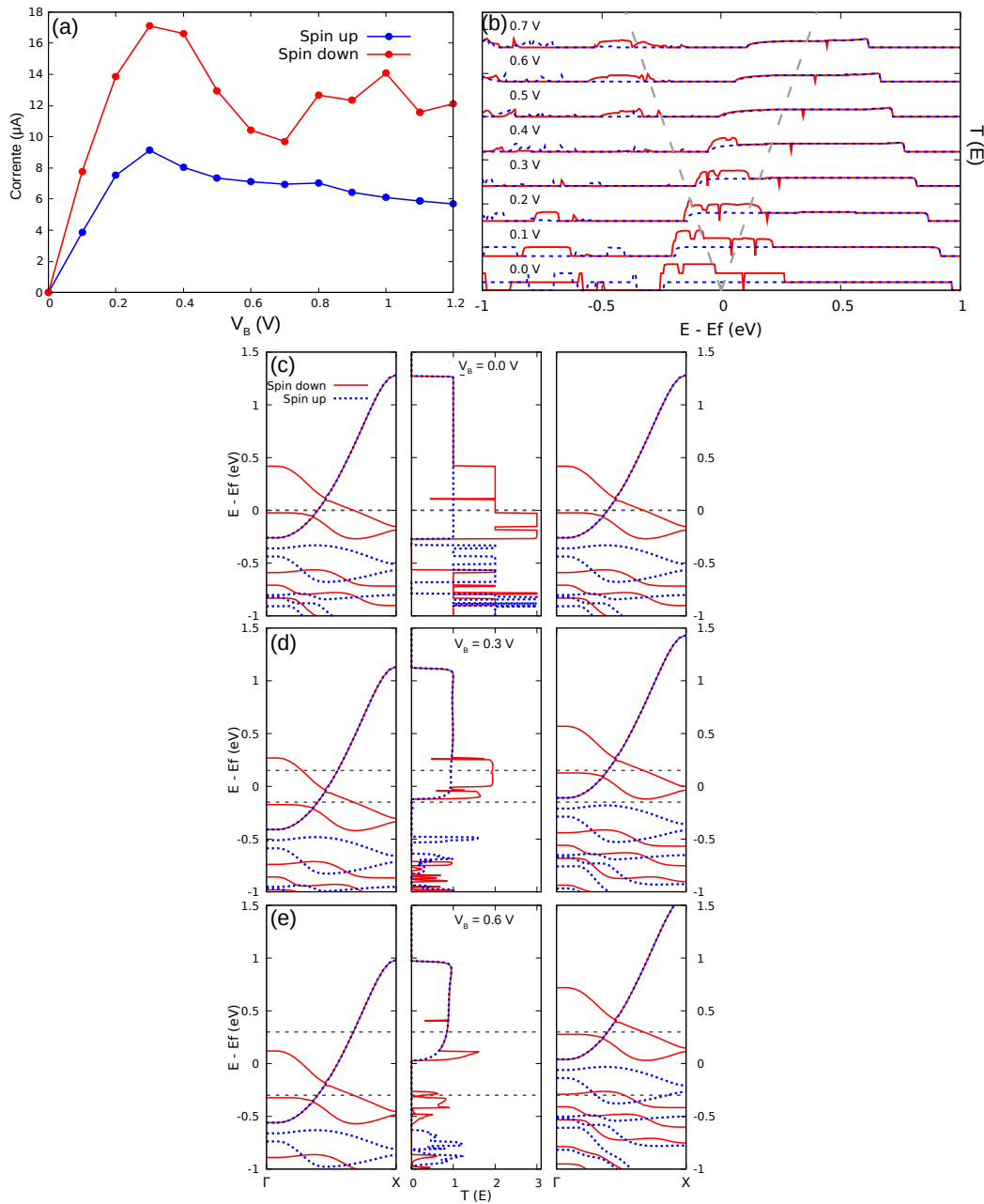


Figura 21 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Mg$. (a) gráfico das correntes de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão da nanofita em função da energia para V_B entre 0.0 e 1.2 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.3$ V e (e) para $V_B = 0.6$ V. A linha tracejada cinza representa o nível de Fermi.

aumenta novamente até $V_B = 1.0$ V, quando atinge aproximadamente $14 \mu A$. Por outro lado, para $V_B > 0.3$ V, a corrente *spin up* apenas diminui ligeiramente e permanece quase constante em torno de $6.5 \mu A$.

Para entender melhor o gráfico $I \times V$ para a nanofita $Cl_\alpha Mg$, novamente analisamos os espectros de transmissão e os níveis de energia dos eletrodos para diferentes valores de V_B

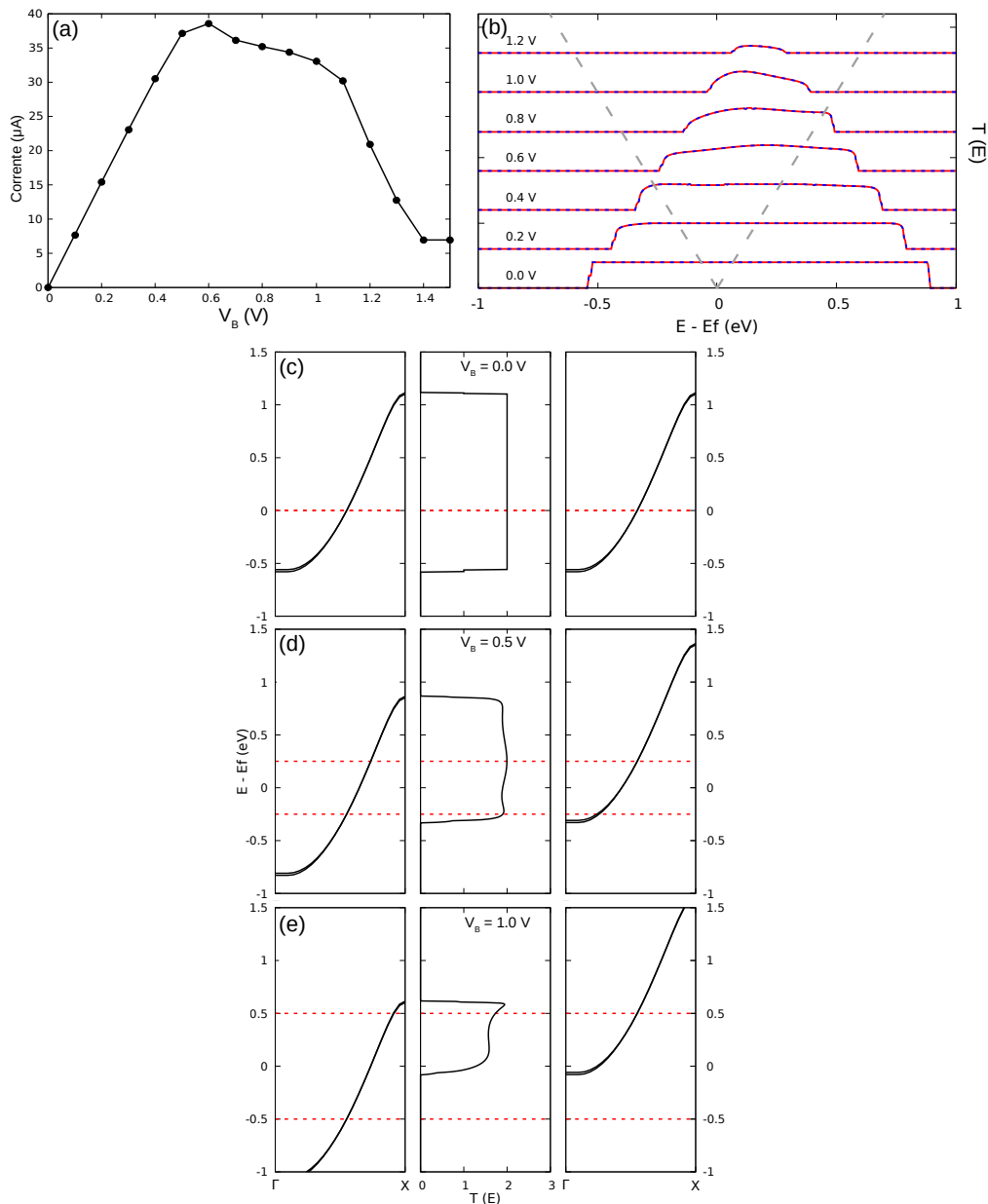


Figura 22 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2$ - $MgMg$. (a) gráfico das correntes de spin em função da tensão de polarização. (b) espectros de transmissão em função da energia para V_B entre 0.0 e 0.7 V. (c) mostra os espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de bandas dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0.0$ V, (d) para $V_B = 0.5$ V, e (e) para $V_B = 1.0$ V. A linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi.

(Figura 21 (c)-(e)). No painel central da Figura 21 (c), observamos que a probabilidade de transmissão em torno do nível de Fermi é diferente de zero para ambos canais de spin, porém com a transmitância *spin down* cerca de 2 a 3 vezes maior do que a *spin up*, devido ao maior número de canais de transmissão *spin down* entre os eletrodos. Como visto na Figura 21 (d), essa tendência continua quando a tensão polarizante é aplicada aos eletrodos, de modo que a probabilidade de transmissão *spin down* dentro da janela de polarização para $V_B = 0.3$ V

é maior do que a *spin up*, e como resultado, a corrente *spin down* é quase duas vezes maior do que a *spin up*. Quando V_B é aumentado para 0.6 V (Figura 21 (e)), os níveis de energia dos eletrodos se movem em direções diferentes, de modo que há menos estados *spin down* alinhados dentro da janela de polarização, e conseqüentemente ocorre a diminuição da corrente em torno desse valor de V_B . De forma contrária, a corrente *spin up* permanece quase constante para $V_B > 0.3$ V, porque, neste caso, à medida que a janela de polarização aumenta, outras partes dos níveis de energia dos eletrodos se alinham dentro dela, a uma taxa semelhante (ver Figura 21 (b)). Ressaltamos que, mesmo que o painel direito da Figura 21 (e) mostre novos estados *spin up* movendo-se dentro da janela de polarização e se alinhando com os estados do eletrodo esquerdo, isso não aumenta a probabilidade de transmissão dentro da janela de polarização, porque esses estados pertencem a orbitais atômicos diferentes (veja Figura 18 (f)), e tal transição não é permitida devido à conservação do momento dos elétrons [166].

Por fim, analisamos as propriedades de transporte da nanofita $MgMg$. Ao contrário dos casos discutidos anteriormente, essa configuração de borda transforma a nanofita em um condutor não magnético, como visto na Figura 22. Neste caso, as correntes *spin up* e *spin down* são iguais e aumentam com a tensão em um comportamento quase perfeitamente ôhmico até $V_B = 0.5$ V, quando a corrente atinge aproximadamente $37 \mu A$. Para $V_B > 0.6$ V, a corrente diminui em taxas diferentes. Primeiro, a corrente diminui lentamente à medida que a tensão de polarização aumenta até 1.1 V, e depois, para $V_B > 1.1$ V, a corrente diminui rapidamente, um claro sinal do efeito NDR.

O comportamento ôhmico da nanofita $MgMg$ para $V_B < 0.6$ V pode ser plenamente compreendido analisado as Figuras 22 (c)-(e). Nessas figuras, vemos que, até $V_B \approx 0.5$ V, à medida que a janela de polarização aumenta, aumenta também a transmitância dentro dela, o que causa o comportamento ôhmico da corrente. Para $0.6 \text{ V} < V_B < 1.1 \text{ V}$, a corrente mantém uma diminuição lenta e quase constante à medida que a janela de polarização aumenta e outras porções dos níveis de energia se alinham dentro dela, de forma semelhante ao observado para a corrente *spin up* da nanofita $Cl_\alpha Mg$. Por outro lado, para $V_B > 1.1$ V, à medida que a janela de polarização aumenta, menos níveis de energia dos eletrodos se alinham dentro dela (Figura 22 (b)), e conseqüentemente, a corrente diminui rapidamente.

4.3 Conclusão

Neste capítulo, investigamos sistematicamente as propriedades das nanofitas de $MgCl_2$ com todas suas possíveis terminações de borda. A otimização das estruturas e o cálculo das energias coesão indicam que todas as formas da nanofita com largura $N \geq 4$ são estáveis.

As nanofitas $AMgCl_2$ e $Cl_\beta Cl_\beta$ possuem a menor energia coesão e são semicondutoras, assim como a monocamada de $MgCl_2$. As nanofitas $Cl_\beta Mg$ e $MgMg$ são metálicas, a $Cl_\alpha Mg$ é ferromagnética, e a $Cl_\alpha Cl_\alpha$ e a $Cl_\alpha Cl_\beta$ são meio-metálicas. Nossas simulações mostraram que

todas essas características são independentes da largura das nanofitas.

A partir da aplicação de tensão polarizante nas nanofitas, constatamos que as nanofitas metálicas exibem diferentes regimes de condução, dependendo da intensidade da tensão aplicada. A nanofita ferromagnética apresenta filtragem parcial da corrente *spin up*, de modo que a corrente *spin down* é duas vezes maior. Para as nanofitas meio-metálicas, observamos correntes completamente polarizadas por spin, com filtragem perfeita da corrente *spin up*. Além disso, as curvas $I \times V$ de todas as nanofitas mostram um forte efeito de resistência diferencial negativa.

5 Nanofitas Passivadas de ZMgCl_2

Neste capítulo, apresentaremos os resultados do estudo das nanofitas de MgCl_2 com bordas passivadas com átomos de hidrogênio, boro, oxigênio e flúor. Para cada caso, avaliamos a efetividade da passivação, a estabilidade do sistema resultante e a influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas. Utilizando o método NEGF, simulamos a aplicação de tensão polarizante nas nanofitas com eletrodos magnetizados em diferentes configurações e avaliamos a dependência da corrente com a tensão.

5.1 Detalhes Computacionais

Os detalhes computacionais das simulações realizadas para a obtenção dos resultados neste capítulo são os mesmos descritos no capítulo 4. Portanto, convidamos o leitor a revisitar a seção 4.1 para obter mais detalhes sobre os parâmetros e critérios metodológicos utilizados na obtenção dos resultados apresentados a seguir.

5.2 Resultados

5.2.1 Passivação e Estabilidade

Os resultados apresentados para as nanofitas puras de ZMgCl_2 com diferentes terminações no capítulo anterior indicam que esse material é estável, apesar das ligações pendentes nas bordas. No entanto, na prática, a quebra da simetria da monocamada pode causar complicações na realização experimental dessas nanofitas, seja por questões relacionadas às condições impostas para a síntese do material, como a própria manipulação dele, a submissão a processos químicos ou a interação com substratos ou reagentes. Tendo isso em vista, para aplicações reais, é importante entender as possibilidades de estabilização das nanofitas e aumento da sua energia de coesão. Para tal, a passivação das bordas da nanofita pode ser a melhor alternativa. Além disso, é importante entender o efeito da ligação das bordas com átomos diversos, já que tais ligações podem ser formadas espontaneamente durante a própria síntese dessas nanofitas.

Para estudar a passivação das nanofitas de MgCl_2 , focamos nas nanofitas zigue-zague puras com a mesma terminação na borda superior e inferior ($\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$, $\text{Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ e MgMg) e largura fixa de $N = 4$, conforme discutido no capítulo 4. A passivação foi simulada utilizando passivadores comumente relatados na literatura (H, B, O e F) [45, 167, 105, 168].

Para a nanofita $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$, todas as tentativas de aumentar sua estabilidade por meio da passivação das bordas falharam. Como mostrado anteriormente, essa configuração de borda é a mais estável de todas as nanofitas ZMgCl_2 , e a adição de um átomo diferente em sua

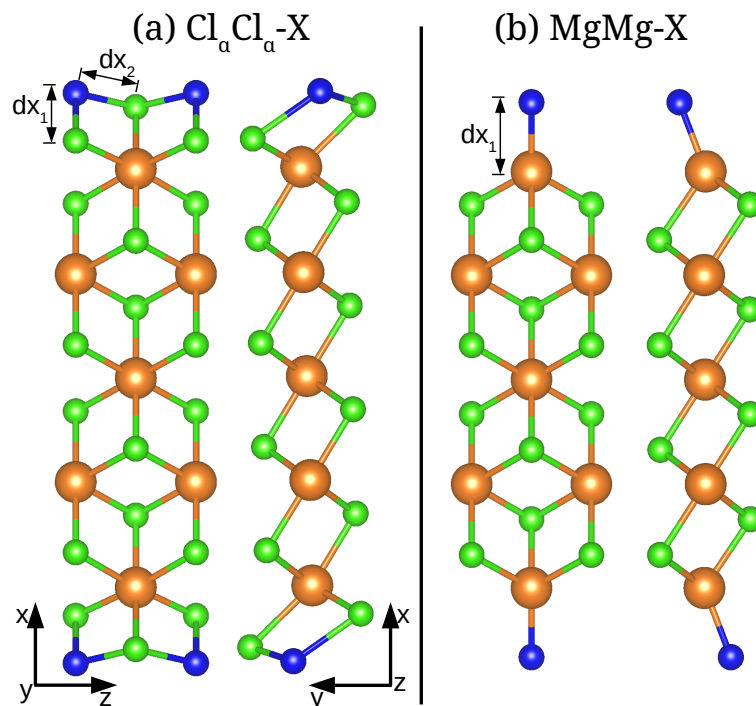


Figura 23 – Representação gráfica das células unitárias das nanofitas de $ZMgCl_2$ otimizadas com passivação nas bordas. Vista frontal e lateral de (a) nanofitas $ZMgCl_2$ - $Cl_\alpha Cl_\alpha$ -X e (b) nanofitas $ZMgCl_2$ - $MgMg$ -X. As esferas laranjas e verdes representam átomos de Mg e Cl, respectivamente, e a esfera azul representa um dos passivadores, aqui referido como X.

borda apenas aumentou a energia do sistema. Já para a nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$, a passivação foi efetiva para os átomos F e O, enquanto para a nanofita $MgMg$, todos os passivadores foram eficazes em aumentar a estabilidade das nanofitas.

Na Figura 23, ilustramos as características estruturais padrão das células unitárias otimizadas das nanofitas passivadas $Cl_\alpha Cl_\alpha$ e $MgMg$. Como podemos ver, para ambas as nanofitas com diferentes terminações de borda, a adição de um novo átomo em suas bordas não causa distorções significativas em relação às suas formas originais (ver Figura 15). Nos dois sistemas passivados, as ligações internas Mg-Cl têm aproximadamente 2.54 \AA , o mesmo valor das nanofitas não passivadas.

Na Tabela 4, apresentamos os comprimentos de ligação entre cada passivador e o átomo de Mg ou Cl mais próximo na borda. Os comprimentos de ligação de todos os passivadores são menores do que o comprimento médio das ligações internas Mg-Cl em nanofitas $ZMgCl_2$ puras. Esses comprimentos de ligação relativamente pequenos é outro forte indício da eficácia da passivação dessas nanofitas.

Devido à configuração da borda das nanofitas $Cl_\alpha Cl_\alpha$, o átomo passivador tem tendência a formar ligações com dois átomos de Cl na mesma célula unitária, e assim, na Tabela 4, rotulamos essas ligações como dx_1 e dx_2 , conforme indicado na Figura 23. Os valores de dx_1 e dx_2 para

Tabela 4 – Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais das nanofitas $ZMgCl_2$ passivadas. E_b é a energia de ligação, μ_T é o momento magnético total na célula unitária, E_{gap} é a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, e dx_i é o comprimento de ligação entre o átomo de Mg ou Cl mais externo e o passivador.

ZMgCl ₂	E _b (eV)	μ_T (μ_B)	E _{gap} (eV)		d (Å)	
			spin up	spin down	dx ₁	dx ₂
Cl _α Cl _α -O	-1.74	6.0	5.9	1.32	2.41	2.43
Cl _α Cl _α -F	-1.58	4.0	6.07	0.47	2.3	2.52
MgMg-H	-3.02	0.0	3.65	3.65	1.69	-
MgMg-B	-2.31	4.0	0.06	4.34	2.24	-
MgMg-O	-5.88	2.0	5.45	1.2	1.97	-
MgMg-F	-6.41	0.0	4.22	4.22	1.75	-

Cl_αCl_α passivado com O e F (Cl_αCl_α-O e Cl_αCl_α-F, respectivamente) são semelhantes entre si e significativamente maiores do que os comprimentos de ligação de todos os passivadores nas nanofitas MgMg. Essa observação está em consonância com as energias de ligação calculadas, que são consideravelmente menores (em magnitude) para as nanofitas Cl_αCl_α.

A energia de ligação (E_b) é definida como:

$$E_b = \frac{E_P - E_{NP} - nE_X}{n}, \quad (5.1)$$

onde E_P representa a energia total da nanofita passivada, E_{NP} é a energia total da nanofita pura (não passivada), n é o número de passivadores na célula unitária e E_X é a energia total do átomo passivador isolado.

Os valores maiores (em magnitude) de E_b para MgMg do que para Cl_αCl_α indicam que essa configuração de borda é mais propícia à passivação, mas ambas bordas possuem tendências naturais em formar ligações com outros átomos. Devido ao seu pequeno raio atômico, as ligações de hidrogênio nas bordas de MgMg-H têm o comprimento mais curto de 1.69 Å, mesmo que sua energia de ligação seja menor em comparação com MgMg-O ou MgMg-F.

5.2.2 Propriedade Elétricas e Magnéticas no Equilíbrio

Para obter uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de $ZMgCl_2$ passivadas, apresentaremos a seguir as estruturas de bandas e PDOS para todos os sistemas estudados.

Na Figura 24 (a) e (b), apresentamos a estrutura de bandas (painel esquerdo) e PDOS (painel direito) da nanofita Cl_αCl_α passivada com O e F, respectivamente. Como esperado devido à natureza eletrônica semelhante desses dois átomos, ambas as nanofitas compartilham claras semelhanças. Esses dois sistemas são semicondutores magnéticos com um *gap* de banda

relativamente pequeno para os estados *spin down* e um *gap* de banda grande para os estados *spin up*. A Tabela 4 mostra que o *gap spin down* é de 1.32 eV para $Cl_\alpha Cl_\alpha-O$ e 0.47 eV para $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$, enquanto o *gap spin up* de ambos é aproximadamente 6 eV (quase o mesmo que *gap* da monocamada de $MgCl_2$ pura [1]). Além disso, em ambos os sistemas, o mínimo da banda de condução dos estados *spin down* é composta principalmente por uma mistura de orbitais *p* do Cl e do átomo passivador. Por outro lado, o momento magnético total da célula unitária de $Cl_\alpha Cl_\alpha-O$ é de $6 \mu_B$, enquanto para $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$ é de $4 \mu_B$. Além disso, para $Cl_\alpha Cl_\alpha-O$, o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução têm polarização de spin oposta, o que o caracteriza como um semiconductor bipolar magnético [169, 170].

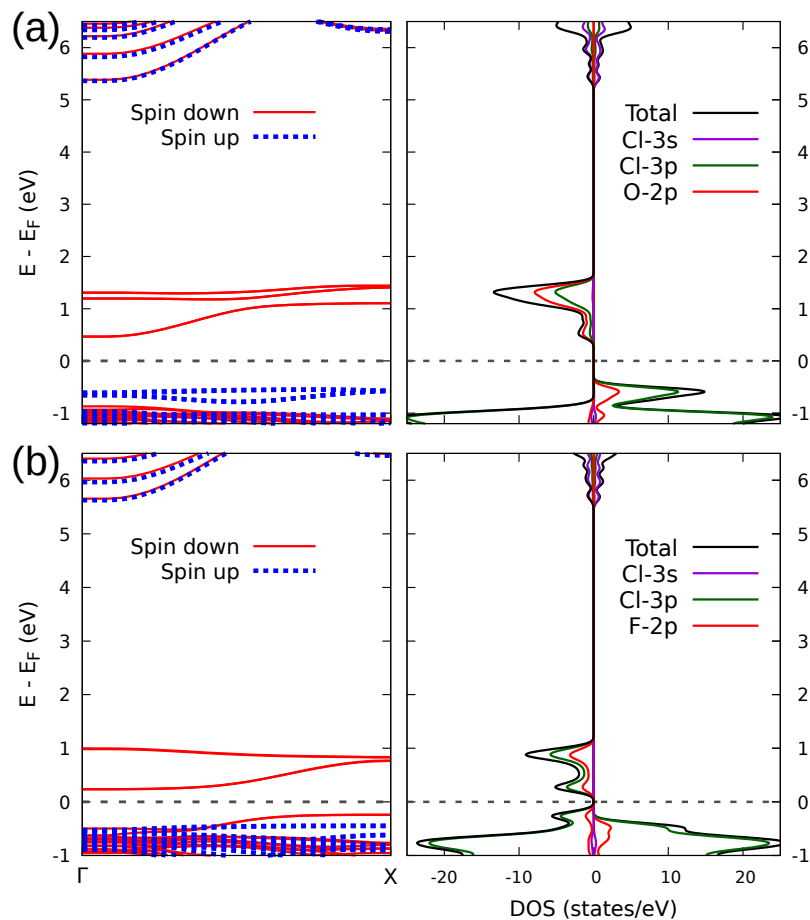


Figura 24 – Estruturas de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas (a) $Cl_\alpha Cl_\alpha-O$ e (b) $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$. O gráfico da PDOS dos estados *spin up* e *down* são plotados nos lados positivo e negativo do eixo x, respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza marca o nível de Fermi.

Nas nanofitas $MgMg$, observamos características distintas dependendo da passivação utilizada. A passivação com H e F resulta em um semiconductor não magnético, enquanto a passivação com B leva a um comportamento de meio-metálico e a passivação com O resulta em um semiconductor magnético, conforme ilustrado nas Figuras 25 (a) - (d).

A passivação da nanofita $MgMg$ com F e H resultou em semicondutores não mag-

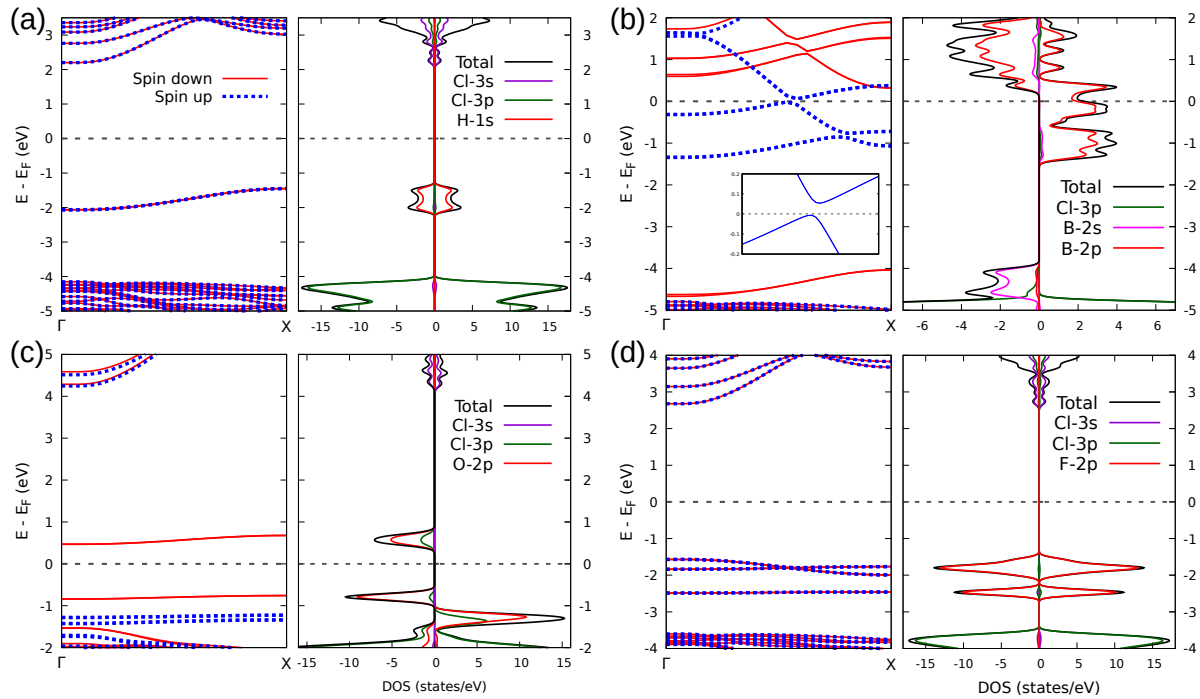


Figura 25 – Gráficos da estrutura de bandas (esquerda) e PDOS (direita) das nanofitas (a) $MgMg-H$, (b) $MgMg-B$, (c) $MgMg-O$ e (d) $MgMg-F$. O gráfico da PDOS dos estados *spin up* e *spin down* são plotados nos lados positivo e negativo do eixo x, respectivamente, para melhor visualização. A linha tracejada cinza marca o nível de Fermi. O *inset* em (b) mostra a estrutura de bandas com um zoom próximo ao nível de Fermi.

néticos com *gaps* de banda de 4.22 eV e 3.65 eV, respectivamente (painéis esquerdos das Figuras 25 (a) e (d)). Curiosamente, enquanto $MgMg-F$ exibe um *gap* de banda direto, $MgMg-H$ possui um *gap* indireto ($X - \Gamma$). Em ambos os casos, observamos uma contribuição significativa dos orbitais do passivador para o topo de suas bandas de valência e dos orbitais de Cl-3s para a parte inferior de suas bandas de condução (painéis direitos das Figuras 25 (a) - (d)).

A nanofita $MgMg$ passivada com boro exibe um comportamento meio-metálico, como ilustrado na Figura 25 (b). Nesse caso, os estados *spin up* exibem um *gap* de banda muito pequeno de aproximadamente 60 meV (veja o *inset* na Figura 25 (b)), enquanto os níveis de energia *spin down* exibem um *gap* de banda direto de 4.34 eV em torno do ponto X. A partir do gráfico da PDOS na Figura 25 (b), é evidente que os elétrons *spin up* próximos ao nível de Fermi têm origem principalmente nos orbitais 2p do boro localizado nas bordas da nanofita.

A passivação da nanofita $MgMg$ com oxigênio resultou em um semiconductor magnético com um *gap* de banda *spin up* de aproximadamente 5.45 eV e *spin down* de 1.2 eV. O gráfico da PDOS revela uma contribuição significativa dos orbitais p tanto dos átomos Cl quanto O aos estados *spin down* altamente localizados no topo da banda de valência e na parte inferior da banda de condução (painel direito da Figura 25 (c)).

5.2.3 Transporte Eletrônico

Para avaliar melhor o potencial das nanofitas $Cl_\alpha Cl_\alpha$ e $MgMg$ passivadas para aplicações em spintrônica, realizamos simulações de transporte eletrônico sob tensão polarizante nas nanofitas utilizando diferentes passivadores. Isso é ilustrado na Figura 26, que mostra a nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$ com um passivador genérico X como referência. As áreas cinzas na figura delimitam as regiões de contato com duas células unitárias de comprimento dos eletrodos semi-infinitos nas direções $+z$ e $-z$. A região de espalhamento, localizada entre os eletrodos, tem o mesmo comprimento que a região de contato dos eletrodos.

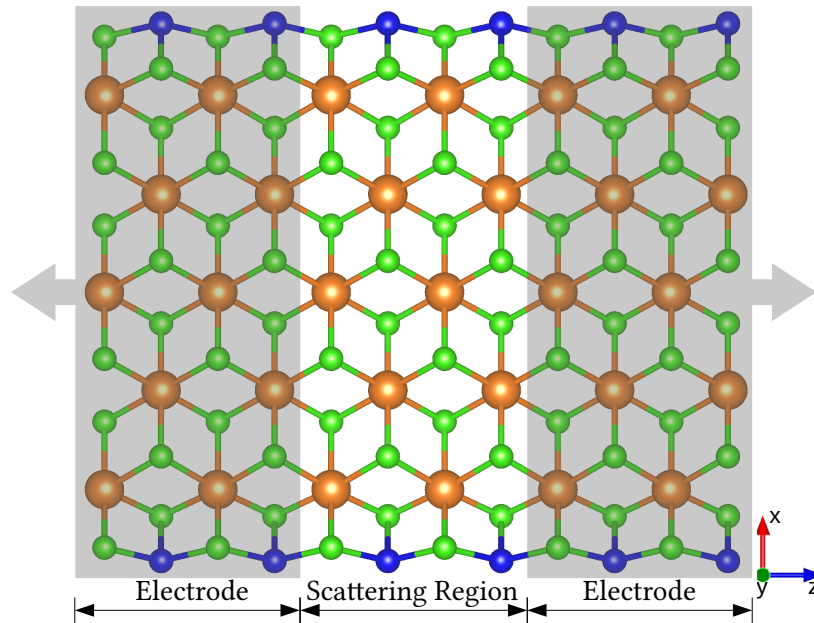


Figura 26 – Ilustração do esquema de simulação de transporte com a nanofita $ZMgCl_2-Cl_\alpha Cl_\alpha-X$. As áreas cinzas indicam a região de contato dos eletrodos semi-infinitos esquerdo ($-z$) e direito ($+z$), separados por uma região de espalhamento de igual comprimento.

Focamos nossas simulações de transporte eletrônico nas nanofitas $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$ e $MgMg-B$ devido às suas notáveis propriedades magnéticas e eletrônicas, como discutido anteriormente.

Na Figura 27, apresentamos as propriedades de transporte eletrônico da nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha-F$. Na Figura 27 (a), exibimos a transmitância (painel central) dessa nanofita para $V_B = 0$, entre os plots das estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para melhor visualização. Nessa figura, é evidente que a curva de transmitância corresponde precisamente ao alinhamento dos níveis de energia entre os eletrodos esquerdo e direito, como esperado.

No plot da corrente em função da tensão de polarização na Figura 27 (b), pode-se observar que essa nanofita exibe um comportamento de filtro de spin. Para $V_B > 0.5 V$, apenas elétrons *spin down* são transmitidos através da nanofita, enquanto a corrente *spin up* é completamente suprimida. Essas características podem ser explicadas ao analisar o alinhamento dos níveis de energia dos eletrodos na Figura 27 (a). Para valores pequenos de V_B ($V_B < 0.4 V$), nenhuma

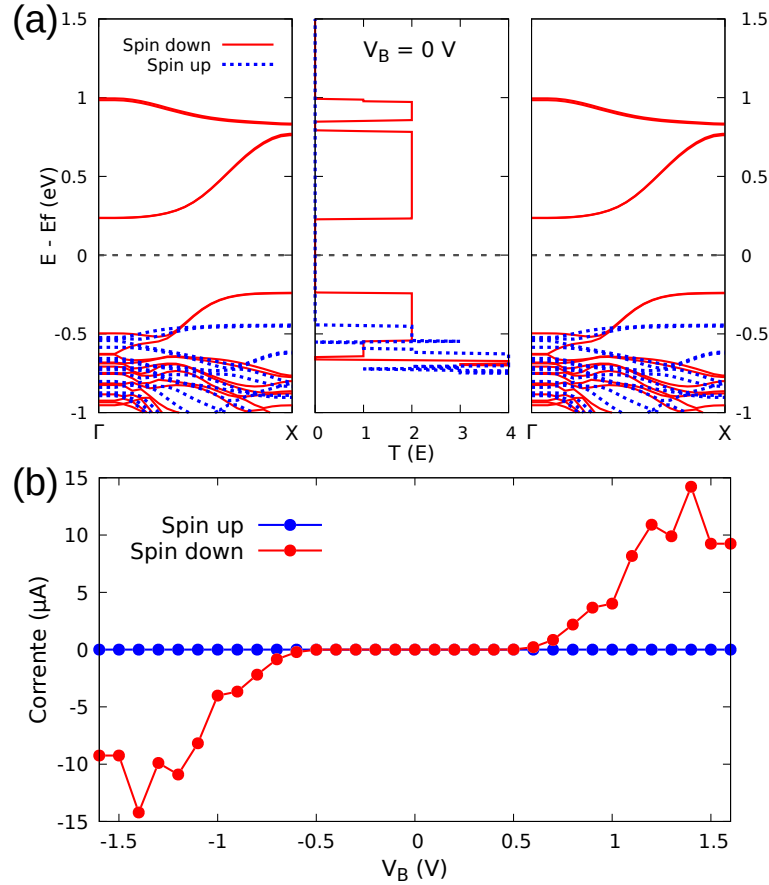


Figura 27 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$. (a) Transmitância (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0$ V. (b) Curvas de corrente-tensão por spin.

corrente é detectada através da nanofita devido à ausência de estados eletrônicos alinhados dentro da janela de polarização. Como discutido anteriormente, essa nanofita possui um *gap* de banda *spin down* de aproximadamente 0.47 eV, e como os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se movem de acordo com $\mu_{E(D)} = E_F \pm e\frac{V_B}{2}$ [92], nenhuma corrente significativa é medida para $V_B < 0.4$ V. À medida que a tensão aplicada aumenta, os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se movem em direções opostas. Em torno de $V_B = 0.5$ V, um número suficiente de estados *spin down* se alinha dentro da janela de polarização, permitindo a transmissão eletrônica através da região de espalhamento. De $V_B = 0.5$ V até aproximadamente 1.4 V, a corrente aumenta à medida que a janela de polarização se expande, atingindo aproximadamente 15 μA . No intervalo de valores de polarização 1.4 a 1.6 V, a corrente diminui rapidamente para cerca de 10 μA , indicando a presença do efeito NDR [163, 164]. Essas propriedades são válidas independentemente do sinal de V_B , uma vez que as estruturas de banda dos eletrodos são idênticas.

A seguir, discutiremos os resultados para a nanofita $MgMg\text{-B}$ com eletrodos magnetizados nas configurações paralela (Figura 28 (a)) e antiparalela (Figura 28 (b)).

Na Figura 28 (a), apresentamos os resultados dos cálculos da nanofita $MgMg\text{-B}$ com

eletrodos sob magnetização paralela. A partir do gráfico de transmitância na parte superior, é evidente que, nessa configuração, o sistema atua como um meio-metal, com canais de transmissão exclusivamente para estados *spin up* próximos ao nível de Fermi. O gráfico inferior exibe a corrente calculada em função da tensão de polarização. Para V_B até aproximadamente 0.4 V, a corrente *spin up* apresenta um crescimento quase linear devido ao aumento do número de estados eletrônicos dentro da janela de polarização, à medida que os níveis de energia dos eletrodos são deslocados. Para valores de V_B na faixa de 0.4 a 0.8 V, o número de canais de transmissão dentro da janela de polarização permanece relativamente estável, e consequentemente, a corrente *spin up* também se mantém quase constante, em aproximadamente $25 \mu A$, com uma diminuição gradual à medida que a tensão se aproxima de 0.8 V.

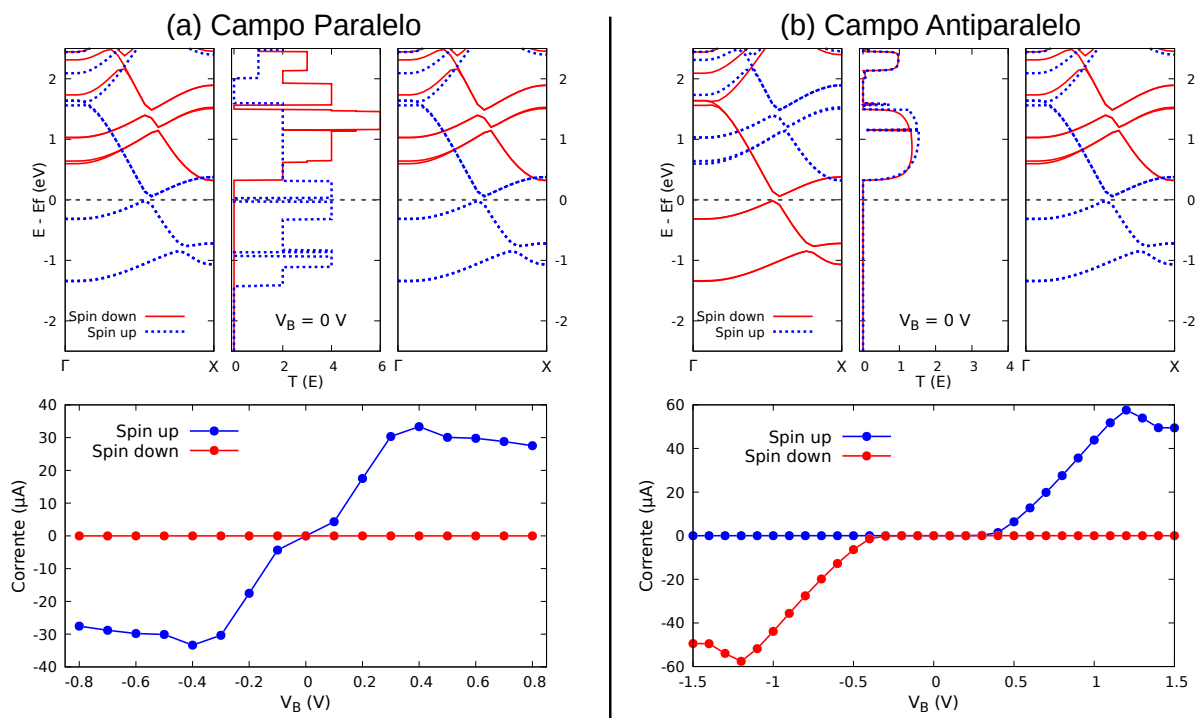


Figura 28 – Propriedades de transporte da nanofita $ZMgCl_2$ -MgMg-B com (a) campo magnético paralelo e (b) campo magnético antiparalelo aplicado aos eletrodos. Os painéis superiores mostram os gráficos de transmitância (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $V_B = 0$ V. Os painéis inferiores mostram as curvas de corrente-tensão por spin.

Os resultados para a configuração antiparalela são apresentados na Figura 28 (b). Na configuração antiparalela, os eletrodos esquerdo e direito são magnetizados com o mesmo campo magnético, mas em direções opostas [89, 171, 87, 43]. Isso resulta em estruturas de banda semelhantes para ambos os eletrodos, mas com os estados eletrônicos *spin up* e *down* invertidos, como mostrado no gráfico superior da Figura 28 (b). Ao contrário da configuração paralela, aqui o gráfico de transmitância indica que não haverá transporte eletrônico através da nanofita para valores pequenos de V_B , uma vez que a transmitância próxima ao nível de Fermi é zero. Além

disso, uma vez que, neste caso, as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito não são idênticas, as propriedades de transporte dessa nanofita dependem do sinal de V_B . Conforme $+V_B$ aumenta acima de 0.4 V, apenas os estados eletrônicos *spin up* se alinham dentro da janela de polarização, resultando no bloqueio completo da corrente *spin down*, como mostrado no painel inferior da Figura 28 (b). A corrente *spin up* aumenta gradualmente à medida que V_B varia de +0.5 a +1.2 V, aproximadamente, atingindo um máximo de quase $60 \mu A$. De +1.2 a +1.5 V, a corrente diminui, indicando a ocorrência do efeito NDR devido à redução do número de canais de transmissão dentro da janela de polarização. Quando o sinal de V_B é alterado, os estados eletrônicos dos eletrodos esquerdo e direito se movem em direções opostas em relação ao caso $+V_B$. Neste cenário, o potencial eletroquímico do eletrodo esquerdo se desloca para cima, enquanto o do eletrodo direito se desloca para baixo. Como resultado, para $-V_B$, apenas os estados *spin down* se alinham dentro da janela de polarização, como mostrado na Figura 29 (a), e a corrente *spin up* é bloqueada. Devido à simetria dos níveis de energia de ambos os eletrodos, a dependência da corrente em relação à tensão de polarização é a mesma (em magnitude) para $-V_B$ como é para $+V_B$. Portanto, a mesma intensidade de corrente e efeito NDR é medida, mas com uma polarização de spin diferente, como observado na Figura 28 (b).

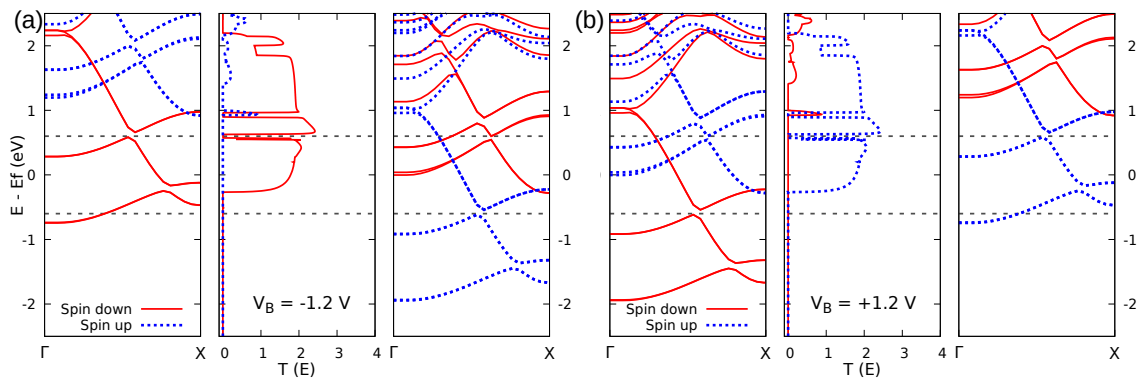


Figura 29 – Espectros de transmissão (painel central) entre as estruturas de banda dos eletrodos esquerdo e direito para $ZMgCl_2$ -MgMg-B em configuração antiparalela com (a) $V_B = -1.2$ V e (b) $V_B = +1.2$ V. As linhas tracejadas representam os potenciais eletroquímicos dos eletrodos esquerdo e direito, e a região entre elas é a janela de polarização.

Esses resultados demonstram que a nanofita MgMg-B com eletrodos antiparalelos funciona como um dispositivo altamente eficiente de dupla filtragem de spin e como um diodo bipolar de spin. Essas propriedades permitem a geração e o controle seletivo das correntes de spin no dispositivo, simplesmente alterando a polaridade da tensão aplicada.

Para medir a eficiência desse dispositivo, calculamos a taxa de retificação (TR) das correntes *spin up* e *spin down* como $|I_{up}(+V_B)/I_{up}(-V_B)|$ e $|I_{dn}(-V_B)/I_{dn}(+V_B)|$, respectivamente. A TR na nanofita MgMg-B atinge 10^6 para $V_B = 1.2$ V, e o gráfico completo da taxa de retificação em função de V_B é mostrado na Figura 30.

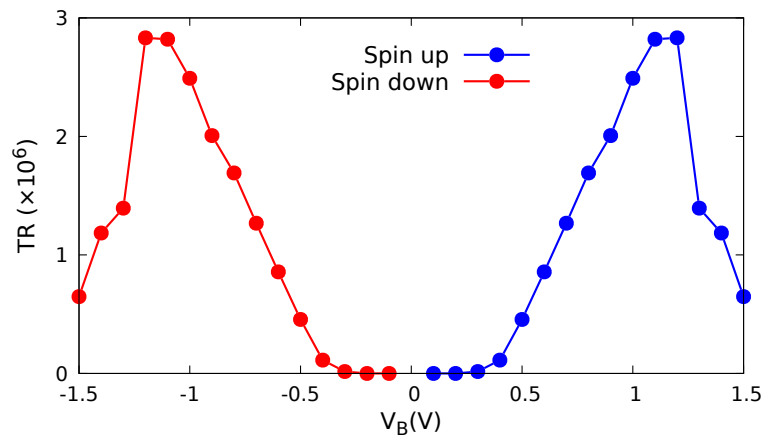


Figura 30 – Taxa de retificação (TR) da nanofita MgMg-B na configuração antiparalela. TR *spin up* e *spin down* plotadas nos lados positivos e negativos do eixo x , respectivamente, para melhor visualização.

Para obter uma compreensão mais profunda de como o agente passivador na borda da nanofita influencia suas propriedades de transporte, realizamos uma investigação sobre os caminhos de transmissão (também conhecidas como correntes de ligações) ao longo da nanofita MgMg-B com magnetização antiparalela. O caminho de transmissão é obtido calculando as correntes entre os átomos através da região de espalhamento, fornecendo informações valiosas sobre a dinâmica dos elétrons sob tensão de polarização [172].

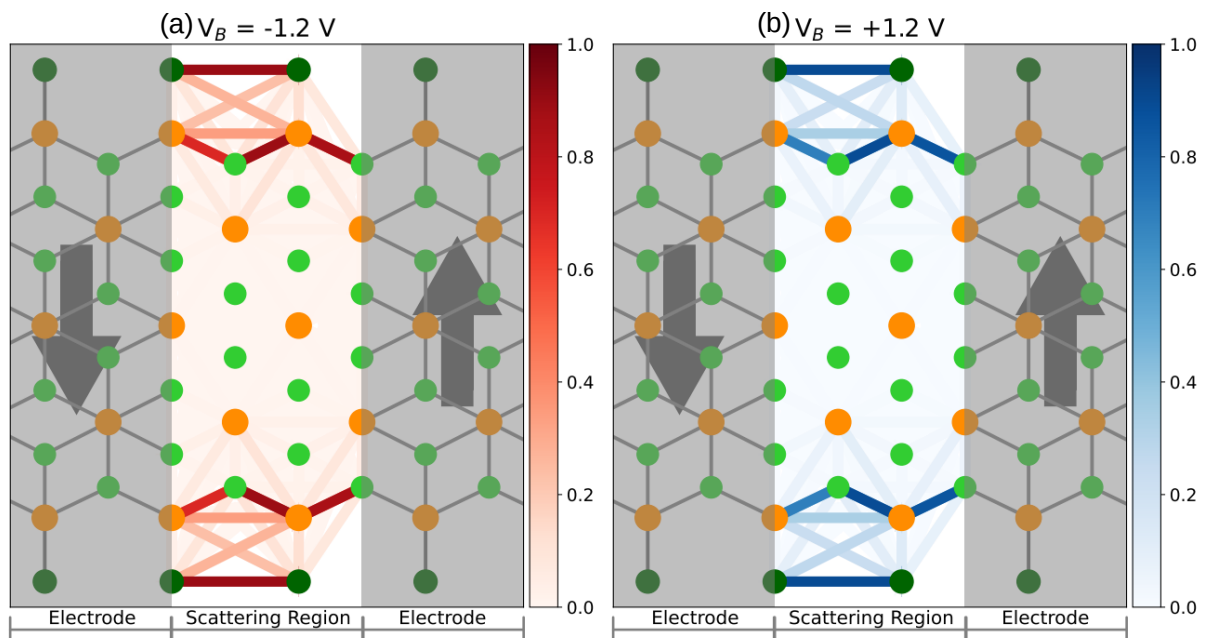


Figura 31 – Representação gráfica dos caminhos de transmissão para a nanofita $ZMgCl_2$ -MgMg-B com eletrodos em configuração magnética antiparalela para (a) $V_B = -1.2$ V e (b) $V_B = +1.2$ V.

Na Figura 31 (a) e (b), apresentamos os caminhos de transmissão da nanofita antiparalela MgMg-B para $V_B = +1.2$ V e $V_B = -1.2$ V, respectivamente. Com base nesses gráficos, é evidente que os caminhos de transmissão estão principalmente concentradas nas bordas da nanofita, especialmente em torno do boro e dos átomos mais externos de Mg e Cl. Esses achados são consistentes com o gráfico de PDOS na Figura 25 (a), que demonstra que a maioria dos elétrons de condução tem origem nos orbitais $2p$ do boro. Além disso, isso confirma que a largura dessas nanofitas não afeta significativamente suas características de transporte, conforme discutido no capítulo 4.

5.3 Conclusão

Em resumo, neste capítulo estudamos as propriedades eletrônicas, magnéticas e de transporte das nanofitas de $ZMgCl_2$ passivadas com átomos de H, B, O e F usando os métodos TFD e NEGF.

Para a nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$, apenas a passivação com átomos O e F foi efetiva para aumentar a estabilidade. Por outro lado, para a nanofita MgMg, todas as passivações aumentaram efetivamente a estabilidade do sistema.

Além de aumentar a estabilidade, nossos resultados demonstram que essas passivações alteram significativamente as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas. A nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$, que opera como um meio-metal na sua forma pura, se transforma em um semiconductor magnético quando passivada com O ou F. Além disso, a nanofita, originalmente metálica, MgMg se transforma em um semiconductor com a passivação H e F, um meio-metal com a passivação B, e um semiconductor magnético com a passivação O.

Nossas simulações de transporte da nanofita $Cl_\alpha Cl_\alpha$ -F revelam que, para $V_B > 0.5$ V, essa nanofita funciona como um filtro perfeito de spin, inibindo a passagem de elétrons *spin up* enquanto permite a condução de correntes *spin down*.

Para MgMg-B, o comportamento da nanofita varia significativamente dependendo da polarização magnética dos eletrodos. No caso de magnetização paralela, apenas elétrons *spin up* são transmitidos para $|V_B| > 0$, independentemente do sinal de V_B . Por outro lado, com magnetização antiparalela, o spin da corrente pode ser controlado pelo sinal de V_B . Para $V_B > +0.5$ V, apenas corrente *spin up* flui, enquanto a corrente *spin down* é filtrada. Em contraste, para $V_B < -0.5$ V, a corrente *spin down* flui enquanto a corrente *spin up* é bloqueada. Esse comportamento de tensão e corrente é característica da operação de diodos duplos de spin (ou diodos bipolares de spin). Além disso, nossa análise dos caminhos de transmissão revelou que a maioria da corrente nessa nanofita flui através das ligações nas bordas, principalmente as ligações B-B e Mg-Cl.

6 Conclusões Gerais e Perspectivas

Este trabalho propôs um estudo detalhado das características de cristais bidimensionais e unidimensionais de MgCl_2 para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica. Demonstramos a aplicação dos métodos da Teoria do Funcional da Densidade e das Funções de Green Fora do Equilíbrio para a simulação e predição das propriedades de sistemas reais e complexos em escala atômica, utilizando softwares altamente otimizados com os mais avançados métodos de processamento paralelo e algoritmos numéricos para soluções matemáticas.

Avaliamos cuidadosamente a aplicação correta de todos os métodos, reproduzindo rigorosamente resultados experimentais e teóricos previamente publicados em periódicos com revisão por pares. Por meio do método TFD, conseguimos reproduzir com alta precisão os parâmetros de rede e a geometria das estruturas cristalinas do MgCl_2 no estado fundamental, além de suas estruturas de bandas e energia de clivagem. Demonstramos também o uso adequado do método NEGF, que nos permitiu contornar as limitações do método TFD e simular as propriedades de sistemas fora do equilíbrio submetidos a tensão polarizante. Nossa análise dos gráficos de transmitância para todas as nanofitas mostrou um alinhamento quase perfeito com a sobreposição dos níveis de energia dos eletrodos esquerdo e direito obtidos no equilíbrio, conforme descrito pela teoria. Com isso, fomos capazes de estimar grandezas macroscópicas, como a corrente elétrica, que pode ser diretamente medida em laboratório.

Nossos resultados para as monocamadas de MgCl_2 dopadas por substituição com diversos átomos metais e não metais mostraram-se muito promissores. Todas as formas de dopagem estudadas demonstraram ser energeticamente estáveis e eficientes em modificar as propriedades intrínsecas das monocamadas, induzindo, na maioria dos casos, o estado meio-metálico. Esses resultados corroboram observações anteriores que evidenciaram a presença de meio-metalicidade em monocamadas de MgCl_2 com padrões de defeitos. O estado meio-metálico foi previsto para a dopagem com todos os metais de transição testados e para três dos cinco dopantes não metais. Esse resultado é ainda mais impressionante quando comparado com os resultados para a monocamada de MoS_2 , na qual, para os mesmos dopantes, somente a dopagem com cromo apresentou o estado meio-metálico. Isso pode indicar uma tendência natural para a meio-metalicidade em monocamadas de MgCl_2 , quando submetidas a diversos outros métodos de funcionalização.

Sendo as monocamadas normalmente obtidas diretamente da sua forma bulk por esfoliação mecânica ou deposição química, o estudo de sua estabilidade e propriedades eletrônicas é essencial. No entanto, para a criação da maioria dos dispositivos, é necessário quebrar a simetria em pelo menos uma das dimensões da monocamada, a fim de estabelecer conexões com eletrodos, criar terminais de fonte e dreno, e desenvolver dispositivos com aplicações reais

para esses materiais. Foi com essa motivação que neste trabalho estudamos minuciosamente a construção e operação de nanofitas de MgCl_2 .

Iniciamos nossos estudos sobre as nanofitas de MgCl_2 considerando todas as suas possíveis formas. Devido à simetria da forma mais estável das monocamadas de MgCl_2 , sete formas diferentes de nanofitas podem ser criadas: uma armchair e seis zigue-zagues. Mesmo com critérios rigorosos de relaxação e força entre os átomos, todas as formas de nanofitas se mostraram estáveis para larguras maiores que $N = 3$. Diferente de outras nanofitas, como as de grafeno e MoS_2 , as propriedades dessas nanofitas são robustas e independentes da largura. No entanto, encontramos que as propriedades eletrônicas e magnéticas dessas nanofitas são altamente sensíveis às configurações de suas bordas. A nanofita armchair e uma das zigue-zagues são semicondutoras, enquanto duas das nanofitas zigue-zague são metálicas, uma é ferromagnética e outras duas são meio-metais. Até onde sabemos, esse é o maior número de mudanças na estrutura eletrônica observado em uma nanofita pura, apenas com a variação das terminações de borda. Nossa análise mostrou que essas características são principalmente ditadas pelos estados de borda e suas ligações pendentes, de forma similar às monocamadas de MgCl_2 com padrões de vacância. Nossas simulações de transporte eletrônico para as nanofitas revelaram em detalhes a dinâmica do transporte balístico quântico e mostraram as características de operação sob tensão polarizante. Para as nanofitas meio-metálicas, comprovamos o comportamento como filtros perfeitos de spin. Fomos capazes de mensurar independentemente as correntes de spin na nanofita ferromagnética e analisamos a condução nas nanofitas metálicas, que apresentam diferentes regimes de operação e forte efeito NDR.

O próximo passo lógico no estudo das nanofitas para aplicações reais foi investigar a influência da passivação de borda. A passivação é essencial para a estabilização das nanofitas, além de poder alterar completamente suas propriedades elétricas e magnéticas. Embora nosso estudo da dopagem das monocamadas tenha mostrado forte energia de ligação com átomos de metais de transição, concentramos nossa pesquisa nos passivadores mais comumente utilizados experimentalmente. Nossas simulações revelaram que a passivação das bordas Mg foi efetiva para todos os passivadores testados, enquanto, para as bordas Cl, apenas dois dos passivadores aumentaram a estabilidade do sistema. A passivação com flúor nas bordas de Cl transformou a nanofita em um semicondutor magnético que, quando submetido a tensão polarizante, opera como um filtro de spin somente para valores de tensão acima de 0.5 V. Essa propriedade é importante na construção de dispositivos lógicos e serve como proteção contra o acionamento espontâneo em casos de flutuações térmicas ou pequenas tensões residuais. Para a nanofita com bordas Mg, a passivação com boro não apenas aumentou a estabilidade do sistema, mas também nos permitiu projetar um dispositivo de dois terminais que, controlado pela direção da polarização e por um campo magnético externo, opera como um filtro duplo de spin. Esse dispositivo transmite apenas correntes de elétrons spin up para valores positivos de tensão e, quando o sinal da polarização é invertido, transmite apenas elétrons spin down. Esse tipo de operação é conhecida como diodo bipolar de spin e possui importantes aplicações na construção

de dispositivos spintrônicos.

Todos esses resultados indicam que os cristais de MgCl_2 são uma plataforma muito promissora para aplicações tecnológicas, com propriedades ideais para a construção de dispositivos nanoeletrônicos. No entanto, a criação de dispositivos reais com cristais bidimensionais ainda é bastante desafiadora e limitada. Portanto, em qualquer proposta séria de novos dispositivos nanoeletrônicos, é extremamente importante estar ciente das limitações dos métodos teóricos empregados e das imposições experimentais para a construção desses dispositivos. A coerência magnética nos estados de borda das nanofitas, por exemplo, depende da temperatura a que a nanofita está submetida, e o estado magnético pode não ser estável em temperatura ambiente, como observado em várias nanofitas magnéticas. Além disso, as configurações das bordas das nanofitas podem ser rearranjadas espontaneamente de diversas maneiras durante sua síntese ou manipulação, e isso pode modificar completamente suas propriedades elétricas e magnéticas. Outro fator a ser considerado é que o modelo de transporte balístico empregado não leva em conta os efeitos da interação elétron-fônon. Embora essa interação possua pouca influência na resistência do material, pode dar origem a efeitos interessantes.

Entender essas limitações é importante para fazer uma análise crítica dos resultados obtidos e, ainda mais importante, para nos impulsionar em direção à superação dessas barreiras. Os métodos TFD e NEGF, por exemplo, não levam em consideração os efeitos de temperatura e simulam os sistemas apenas no zero absoluto. Com isso em mente, em trabalhos futuros, pretendemos explorar os limites da aplicação real das nanofitas de MgCl_2 e estudar os efeitos da temperatura na coerência dos estados magnéticos. O cálculo da temperatura de Curie é uma das maneiras mais comuns de estimar a estabilidade do magnetismo em materiais cristalinos. No entanto, a obtenção desse parâmetro para nanofitas magnéticas carece de um modelo consolidado e capaz de reproduzir observações experimentais, uma vez que os modelos usuais, como o de Heisenberg, não são capazes de tratar o magnetismo de borda.

Adicionalmente, os circuitos lógicos de processamento são normalmente construídos com base em dispositivos de três terminais, como os transistores. Portanto, no futuro, pretendemos explorar a construção de dispositivos de três terminais baseados nos cristais de MgCl_2 . Além disso, como discutido, o magnetismo em nanofitas é mais comumente induzido por meio da dopagem, sendo esse tipo de magnetismo geralmente mais estável do que o magnetismo de borda. Com isso em mente, em trabalhos futuros, também pretendemos explorar as propriedades magnéticas das nanofitas de MgCl_2 com dopagem substitucional. Para isso, podemos utilizar a nanofita MgMg passivada com flúor, por exemplo, que tem uma forte energia de ligação, e dopá-la substitucionalmente em uma vacância de Mg com diferentes átomos metais e não metais, de modo semelhante ao que foi feito no capítulo 3.

Referências

- [1] LU, F. et al. A class of monolayer metal halogenides mx_2 : Electronic structures and band alignments. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 108, n. 13, p. 132104, 2016. Citado 6 vezes nas páginas 5, 14, 37, 47, 48 e 64.
- [2] ZENG, M. et al. Graphene-based bipolar spin diode and spin transistor: Rectification and amplification of spin-polarized current. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 11, p. 115427, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 5, 15 e 16.
- [3] ZAHID, F.; PAULSSON, M.; DATTA, S. Electrical conduction through molecules. In: *Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques*. [S.l.]: Elsevier, 2003. p. 1–41. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 27.
- [4] GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 8, 91 e 92.
- [5] AHN, E. C. 2d materials for spintronic devices. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 17, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 15.
- [6] BHAT, H. A. et al. Quantum computing: fundamentals, implementations and applications. *IEEE Open Journal of Nanotechnology*, IEEE, v. 3, p. 61–77, 2022. Citado na página 12.
- [7] LU, W.; LIEBER, C. M. Nanoelectronics from the bottom up. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 11, p. 841–850, 2007. Citado na página 12.
- [8] LEE, S.; ZHONG, Z. Nanoelectronic circuits based on two-dimensional atomic layer crystals. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 22, p. 13283–13300, 2014. Citado na página 12.
- [9] AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 5678, 2014. Citado na página 12.
- [10] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 12.
- [11] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005. Citado na página 12.

- [12] LALMI, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 97, n. 22, p. 223109, 2010. Citado na página [12](#).
- [13] LIU, H. et al. Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014. Citado na página [12](#).
- [14] VASCONCELOS, R. et al. Dark exciton brightening and its engaged valley dynamics in monolayer wse 2. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 19, p. 195302, 2018. Citado na página [12](#).
- [15] BRAGANCA, H. et al. Magnetic brightening, large valley zeeman splitting, and dynamics of long-lived a and b dark excitonic states in monolayer ws 2. *Physical Review B*, APS, v. 100, n. 11, p. 115306, 2019. Citado na página [12](#).
- [16] XIAO, D. et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos 2 and other group-vi dichalcogenides. *Physical Review Letters*, APS, v. 108, n. 19, p. 196802, 2012. Citado 2 vezes nas páginas [12](#) e [15](#).
- [17] BAUGHER, B. W. et al. Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 4, p. 262–267, 2014. Citado na página [12](#).
- [18] WOLF, S. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001. Citado na página [12](#).
- [19] RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer mos 2 transistors. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147, 2011. Citado na página [12](#).
- [20] KALANTAR-ZADEH, K.; OU, J. Z. Biosensors based on two-dimensional mos2. *Acs Sensors*, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 5–16, 2015. Citado na página [12](#).
- [21] KULISH, V. V.; HUANG, W. Single-layer metal halides mx_2 ($x= cl, br, i$): stability and tunable magnetism from first principles and monte carlo simulations. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 34, p. 8734–8741, 2017. Citado na página [13](#).
- [22] MA, Y. et al. Evidence of the existence of magnetism in pristine vx2 monolayers ($x= s, se$) and their strain-induced tunable magnetic properties. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 2, p. 1695–1701, 2012. Citado na página [13](#).
- [23] ZHUANG, H. L. et al. Computational discovery of ferromagnetic semiconducting single-layer crsnte 3. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 3, p. 035407, 2015. Citado na página [13](#).

- [24] HU, L.; WU, X.; YANG, J. Mn 2 c monolayer: a 2d antiferromagnetic metal with high néel temperature and large spin–orbit coupling. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 26, p. 12939–12945, 2016. Citado na página 13.
- [25] ZHUANG, H. L.; KENT, P.; HENNIG, R. G. Strong anisotropy and magnetostriction in the two-dimensional stoner ferromagnet fe 3 gete 2. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 13, p. 134407, 2016. Citado na página 13.
- [26] LIU, J. et al. Computational search for two-dimensional intrinsic half-metals in transition-metal dinitrides. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 3, p. 727–732, 2017. Citado na página 13.
- [27] SUN, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in two-dimensional fe2si nanosheet with enhanced spin-polarization ratio. *Nano letters*, ACS Publications, v. 17, n. 5, p. 2771–2777, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 15.
- [28] BHATTACHARYYA, G. et al. Ferromagnetism in magnesium chloride monolayer with an unusually large spin-up gap. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 47, p. 22280–22292, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 13, 17, 36, 37, 38 e 54.
- [29] WANG, T. et al. Magnetic vanadium sulfide monolayers: transition from a semiconductor to a half metal by doping. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 34, p. 8111–8120, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 15.
- [30] GONG, C. et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der waals crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 546, n. 7657, p. 265–269, 2017. Citado na página 13.
- [31] HSHUANG, B. et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, Nature Publishing Group. The Journal’s web site is located at [http://www ...](http://www...), v. 546, n. 7657, p. 270–284, 2017. Citado na página 13.
- [32] YU, W. et al. Chemically exfoliated vse2 monolayers with room-temperature ferromagnetism. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 40, p. 1903779, 2019. Citado na página 13.
- [33] LIN, S.-H.; KUO, J.-L. Towards the ionic limit of two-dimensional materials: monolayer alkaline earth and transition metal halides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 38, p. 20763–20771, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 13, 47 e 50.
- [34] HARRISON, N.; SAUNDERS, V. R. The structural properties of beta-mgcl2; an ab initio study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 4, n. 15, p. 3873, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 37.

- [35] STAVROU, E. et al. High-pressure x-ray diffraction, raman, and computational studies of mgcl 2 up to 1 mbar: Extensive pressure stability of the β -mgcl 2 layered structure. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 30631, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 37.
- [36] FAIRBROTHER, D. H. et al. Structure of monolayer and multilayer magnesium chloride films grown on pd (111). *Langmuir*, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 2090–2096, 1997. Citado na página 14.
- [37] FAIRBROTHER, D. H.; ROBERTS, J. G.; SOMORJAI, G. A. The growth of magnesium chloride monolayer and multilayer structures on different transition metal (pt, pd, rh) single crystals with varied orientations. *Surface science*, Elsevier, v. 399, n. 1, p. 109–122, 1998. Citado na página 14.
- [38] SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. Citado na página 14.
- [39] ZHU, J.; SCHWINGENSCHLOGL, U. Structural and electronic properties of silicene on mgx2 (x= cl, br, and i). *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 6, n. 14, p. 11675–11681, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 47.
- [40] TOMBROS, N. et al. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 448, n. 7153, p. 571–574, 2007. Citado na página 14.
- [41] KOLEINI, M.; PAULSSON, M.; BRANDBYGE, M. Efficient organometallic spin filter between single-wall carbon nanotube or graphene electrodes. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 19, p. 197202, 2007. Citado na página 14.
- [42] CAO, C. et al. Perfect spin-filtering and giant magnetoresistance with fe-terminated graphene nanoribbon. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 99, n. 7, p. 073110, 2011. Citado na página 14.
- [43] ZHOU, B.; ZHOU, B.; ZENG, Y. Spin-dependent electronic and thermoelectric transport properties for a sawtoothlike graphene nanoribbon coupled to two ferromagnetic leads. *Journal of Low Temperature Physics*, Springer, v. 198, n. 1-2, p. 56–69, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 68.
- [44] ZHANG, L. et al. Giant magnetoresistance and dual spin filtering effect in ferromagnetic 6, 6, 12/ γ -graphyne zigzag nanoribbon lateral heterojunction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 33, p. 18548–18555, 2020. Citado na página 14.

- [45] SHAO, J.; PAULUS, B. Edge effect in electronic and transport properties of 1d fluorinated graphene materials. *Nanomaterials*, MDPI, v. 12, n. 1, p. 125, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 61.
- [46] TAWFIK, S. A. et al. Large spin-filtering effect in ti-doped defective zigzag graphene nanoribbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 24, p. 16224–16228, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- [47] SOHBATZADEH, Z. et al. Spin-dependent transport properties of an armchair boron-phosphide nanoribbon embedded between two graphene nanoribbon electrodes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 65, p. 61–67, 2015. Citado na página 14.
- [48] MANZELI, S. et al. 2d transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 8, p. 1–15, 2017. Citado na página 15.
- [49] TAGHIZADEH, S. F. et al. Half-metallic properties of transition metals adsorbed on ws2 monolayer: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 481, p. 129–135, 2019. Citado na página 15.
- [50] TIWARI, S. et al. Magnetic order and critical temperature of substitutionally doped transition metal dichalcogenide monolayers. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 54, 2021. Citado na página 15.
- [51] YAN, W. et al. A two-dimensional spin field-effect switch. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 13372, 2016. Citado na página 15.
- [52] FENG, Y. et al. Robust half-metallicities and perfect spin transport properties in 2d transition metal dichlorides. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 15, p. 4087–4094, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [53] HE, J. et al. Unusual dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 13, p. 2518–2526, 2016. Citado na página 15.
- [54] ZHOU, Y. et al. Evidencing the existence of exciting half-metallicity in two-dimensional tici3 and vcl3 sheets. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2016. Citado na página 15.
- [55] ZHUANG, H. L.; ZHOU, J. Density functional theory study of bulk and single-layer magnetic semiconductor crps 4. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 19, p. 195307, 2016. Citado na página 15.

- [56] YUE, Q. et al. Functionalization of monolayer mos_2 by substitutional doping: a first-principles study. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 377, n. 19-20, p. 1362–1367, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 15, 36, 38 e 44.
- [57] LI, X.; WU, X.; YANG, J. Half-metallicity in mnpse_3 exfoliated nanosheet with carrier doping. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 31, p. 11065–11069, 2014. Citado na página 15.
- [58] LI, Z. et al. Monolayer hexagonal arsenene with tunable electronic structures and magnetic properties via impurity doping. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 2, p. 362–370, 2016. Citado na página 15.
- [59] HU, A.-M. et al. Ab initio study of magnetism in nonmagnetic metal substituted monolayer mos_2 . *Solid State Communications*, Elsevier, v. 220, p. 67–71, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 36.
- [60] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 444, n. 7117, p. 347–349, 2006. Citado na página 15.
- [61] KOU, L. et al. Tuning magnetism and electronic phase transitions by strain and electric field in zigzag mos_2 nanoribbons. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 3, n. 20, p. 2934–2941, 2012. Citado na página 15.
- [62] WANG, Y.-p. et al. Unexpected band structure and half-metal in non-metal-doped arsenene sheet. *Applied Physics Express*, IOP Publishing, v. 8, n. 6, p. 065202, 2015. Citado na página 15.
- [63] GONG, S.-J. et al. Electrically induced 2d half-metallic antiferromagnets and spin field effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 115, n. 34, p. 8511–8516, 2018. Citado na página 15.
- [64] KAN, E.-J. et al. Will zigzag graphene nanoribbon turn to half metal under electric field? *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 91, n. 24, p. 243116, 2007. Citado na página 15.
- [65] LU, P. et al. Strain-dependent electronic and magnetic properties of mos_2 monolayer, bilayer, nanoribbons and nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 37, p. 13035–13040, 2012. Citado na página 15.
- [66] GAO, G. et al. Monolayer mxenes : promising half-metals and spin gapless semiconductors. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 16, p. 8986–8994, 2016. Citado na página 15.
- [67] DUAN, C.-g. et al. Strain induced half-metal to semiconductor transition in gdn . *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 23, p. 237201, 2005. Citado na página 15.

- [68] ZHANG, D.-B.; WEI, S.-H. Inhomogeneous strain-induced half-metallicity in bent zigzag graphene nanoribbons. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–5, 2017. Citado na página 15.
- [69] JEON, G. W.; LEE, K. W.; LEE, C. E. Layer-selective half-metallicity in bilayer graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 9825, 2015. Citado na página 15.
- [70] PONCE-PÉREZ, R. et al. Half-metal effect on the mnas/inp (0 0 1)-(2× 4) interface. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 175, p. 109603, 2020. Citado na página 15.
- [71] ZHANG, X. et al. Modulating the electronic and magnetic properties of bilayer borophene via transition metal atoms intercalation: from metal to half metal and semiconductor. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 29, n. 30, p. 305706, 2018. Citado na página 15.
- [72] WANG, T.-C. et al. Tunable magnetic states on the zigzag edges of hydrogenated and halogenated group-iv nanoribbons. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2016. Citado na página 15.
- [73] ZHAO, X. et al. Modulating electronic and magnetic properties of zigzag mose2 nanoribbons with different edge structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 109, p. 93–100, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [74] KANG, J.; WU, F.; LI, J. Doping induced spin filtering effect in zigzag graphene nanoribbons with asymmetric edge hydrogenation. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 98, n. 8, p. 083109, 2011. Citado na página 15.
- [75] MANNA, A. K.; PATI, S. K. Effect of edge states on the electronic, magnetic and transport properties of bn-fused polyacene zigzag nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 21, p. 3439–3447, 2013. Citado na página 15.
- [76] ZHANG, J.-m. et al. Electronic structures and magnetic properties of crsite3 single-layer nanoribbons. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 383, n. 19, p. 2346–2351, 2019. Citado na página 15.
- [77] SUN, C. et al. The magnetism enhancement and spin transport in zigzag borophene nanoribbons edge-passivated by n atoms. *Applied Nanoscience*, Springer, v. 10, n. 1, p. 29–35, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [78] LUO, P. et al. Doping engineering and functionalization of two-dimensional metal chalcogenides. *Nanoscale Horizons*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 1, p. 26–51, 2019. Citado na página 15.

- [79] GAO, J. et al. Transition-metal substitution doping in synthetic atomically thin semiconductors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 44, p. 9735–9743, 2016. Citado na página 15.
- [80] SUH, J. et al. Doping against the native propensity of mos2: degenerate hole doping by cation substitution. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 14, n. 12, p. 6976–6982, 2014. Citado na página 15.
- [81] TANG, B. et al. Direct n-to p-type channel conversion in monolayer/few-layer ws2 field-effect transistors by atomic nitrogen treatment. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 2506–2513, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 36.
- [82] NIPANE, A. et al. Few-layer mos2 p-type devices enabled by selective doping using low energy phosphorus implantation. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 10, n. 2, p. 2128–2137, 2016. Citado na página 15.
- [83] FUJITA, M. et al. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 65, n. 7, p. 1920–1923, 1996. Citado na página 15.
- [84] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006. Citado na página 15.
- [85] LEE, Y.-L. et al. Controlling half-metallicity of graphene nanoribbons by using a ferroelectric polymer. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 1345–1350, 2010. Citado na página 15.
- [86] WONG, B. M.; SIMON, H. Y.; O'BRYAN, G. Reversible, opto-mechanically induced spin-switching in a nanoribbon-spiropyran hybrid material. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 4, p. 1321–1327, 2012. Citado na página 15.
- [87] ZOU, H. et al. Magneto-electronic and spin transport properties of transition metal doped antimonene nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 126, p. 114408, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 68.
- [88] WU, X. et al. The half-metallicity and the spin filtering, ndr and spin seebeck effects in 2d ag-doped snse2 monolayer. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 150, n. 6, p. 064701, 2019. Citado na página 15.
- [89] DONG, M.-M. et al. Surface engineering of phosphorene nanoribbons by transition metal heteroatoms for spintronics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 9, p. 4879–4887, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 68.

- [90] MOVLAROOY, T.; ZANGANEH, P. Spin transport properties of armchair graphene nanoribbons doped with fe and b atoms. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 243, p. 167–174, 2019. Citado na página 15.
- [91] WANG, M. et al. Effect of nitrogen doping on the electronic transport of zigzag mos2 nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 120, p. 114039, 2020. Citado na página 15.
- [92] FOTOOHI, S. Design of spin-filtering devices with rectifying effects and negative differential resistance using armchair phosphorene nanoribbon. *Applied Physics A*, Springer, v. 125, n. 12, p. 1–14, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 67.
- [93] BOTELLO-MÉNDEZ, A. R. et al. Metallic and ferromagnetic edges in molybdenum disulfide nanoribbons. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 32, p. 325703, 2009. Citado na página 15.
- [94] VANCSÓ, P. et al. Stability of edge magnetism against disorder in zigzag mos 2 nanoribbons. *Physical Review Materials*, APS, v. 3, n. 9, p. 094003, 2019. Citado na página 15.
- [95] ABID, M. et al. Edge magnetism and electronic structure properties of zigzag nanoribbons of arsenene and antimonene. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 110, p. 167–172, 2017. Citado na página 15.
- [96] ZHANG, Z.-Y. Perfect spin-filter devices based on zigzag zinc oxide nanoribbons. *Modern Physics Letters B*, World Scientific, v. 30, n. 32n33, p. 1650392, 2016. Citado na página 15.
- [97] LI, J. et al. Half-metallic yn 2 monolayer: dual spin filtering, dual spin diode and spin seebeck effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 40, p. 28018–28023, 2016. Citado na página 16.
- [98] MAGDA, G. Z. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 514, n. 7524, p. 608–611, 2014. Citado na página 16.
- [99] HUANG, B. et al. Edge stability of boron nitride nanoribbons and its application in designing hybrid bnc structures. *Nano Research*, Springer, v. 5, p. 62–72, 2012. Citado na página 16.
- [100] BETS, K. V.; YAKOBSON, B. I. Spontaneous twist and intrinsic instabilities of pristine graphene nanoribbons. *Nano Research*, Springer, v. 2, p. 161–166, 2009. Citado na página 16.

- [101] HUANG, B. et al. Quantum manifestations of graphene edge stress and edge instability: A first-principles study. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 16, p. 166404, 2009. Citado na página 16.
- [102] ZHAO, X. et al. Engineering the band gap of armchair mose2 nanoribbon with edge passivation. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 124, p. 62–71, 2018. Citado na página 16.
- [103] SHI, Y. et al. The spin-transport properties of single edge oxidized zigzag mos2 nanoribbon. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 116, p. 113783, 2020. Citado na página 16.
- [104] MONSHI, M.; AGHAEI, S.; CALIZO, I. Edge functionalized germanene nanoribbons: impact on electronic and magnetic properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 31, p. 18900–18908, 2017. Citado na página 16.
- [105] JAISWAL, N. K. et al. Inducing half-metallicity with enhanced stability in zigzag graphene nanoribbons via fluorine passivation. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 396, p. 471–479, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 61.
- [106] ZHANG, H. et al. Electronic and magnetic properties of mose2 armchair nanoribbons controlled by the different edge structures. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 115, p. 30–39, 2018. Citado na página 16.
- [107] PENG, L. et al. Spin transport properties of partially edge-hydrogenated mos2 nanoribbon heterostructure. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 22, p. 223705, 2014. Citado na página 16.
- [108] CUI, X.-Q. et al. Tuning spin filtering and spin rectifying behaviors of zigzag silicon carbon nanoribbons by edge dual-hydrogenation. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 84, p. 105808, 2020. Citado na página 16.
- [109] ZHU, H. et al. Dual spin filtering and negative differential resistance effects in vanadium doped zigzag phosphorene nanoribbons with different edge passivations. *AIP Advances*, AIP Publishing LLC, v. 12, n. 1, p. 015011, 2022. Citado na página 17.
- [110] LIMA, I. T. et al. A theoretical study of adsorbed non-metallic atoms on magnesium chloride monolayers. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 20, p. 7778–7783, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 17, 37 e 40.
- [111] ZHU, J.; GANDI, A. N.; GU, M. Oxygen doping enhanced lithiation in mgcl2 for battery applications. *Physica Status Solidi (b)*, Wiley Online Library, p. 1900166. Citado na página 17.

- [112] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 20.
- [113] PITZER, K. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 82, n. 15, p. 4121–4121, 1960. Citado na página 21.
- [114] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 21.
- [115] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 21.
- [116] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 22, 36 e 47.
- [117] VENTRA, M. D. Electrical transport in nanoscale systems. *etns*, 2008. Citado na página 23.
- [118] BERG, E. J. *Heaviside's Operational Calculus as applied to Engineering and Physics*. [S.l.]: McGraw-Hill book Company, Incorporated, 1936. Citado na página 23.
- [119] MARTIN, P. C.; SCHWINGER, J. Theory of many-particle systems. i. *Physical Review*, APS, v. 115, n. 6, p. 1342, 1959. Citado na página 27.
- [120] KADANOFF, L. P.; BAYM, G.; RICE, S. A. *Quantum statistical mechanics*. [S.l.]: American Institute of Physics, 1963. Citado na página 27.
- [121] KELDYSH, L. V. et al. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Sov. Phys. JETP*, v. 20, n. 4, p. 1018–1026, 1965. Citado na página 27.
- [122] DATTA, S. Steady-state quantum kinetic equation. *Physical Review B*, APS, v. 40, n. 8, p. 5830, 1989. Citado na página 27.
- [123] MCLENNAN, M. J.; LEE, Y.; DATTA, S. Voltage drop in mesoscopic systems: A numerical study using a quantum kinetic equation. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 17, p. 13846, 1991. Citado na página 27.
- [124] CAMSARI, K. Y.; CHOWDHURY, S.; DATTA, S. The nonequilibrium green function (negf) method. In: *Springer Handbook of Semiconductor Devices*. [S.l.]: Springer, 2022. p. 1583–1599. Citado na página 27.
- [125] PAULSSON, M. Non equilibrium green's functions for dummies: Introduction to the one particle negf equations. *arXiv preprint cond-mat/0210519*, 2002. Citado na página 27.

- [126] *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, 2002. Citado na página 34.
- [127] *Physical Review B*, v. 65, 2002. Citado na página 34.
- [128] Papior, N. and Lorente, N. and Frederiksen, T. and Garcia, A. and Brandbyge, M. Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation TranSiesta. *Computer Physics Communications*, v. 212, 2017. Citado na página 34.
- [129] BRANDBYGE, M. et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 16, p. 165401, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 47.
- [130] STOKBRO, K. et al. Transiesta: a spice for molecular electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Wiley Online Library, v. 1006, n. 1, p. 212–226, 2003. Citado na página 35.
- [131] PAPIOR, N. et al. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 212, p. 8–24, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 35, 47 e 55.
- [132] ARTACHO, E. et al. *User's Guide - SIESTA 4.1-b4*. [S.l.], 2018. Disponível em: <<http://www.uam.es/siesta>>. Citado na página 35.
- [133] DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 92, n. 1, p. 508–517, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- [134] DELLEY, B. Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules. *The Journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 15, p. 6107–6110, 1996. Citado na página 35.
- [135] BIOVIA MATERIALS STUDIO DMOL3. 2016. Disponível em: <<https://www.3ds.com/fileadmin/PRODUCTS-SERVICES/BIOVIA/PDF/biovia-material-studio-dmol3.pdf>>. Citado na página 35.
- [136] DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 15, p. 155125, 2002. Citado na página 35.
- [137] BERGNER, A. et al. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 80, n. 6, p. 1431–1441, 1993. Citado na página 35.
- [138] DOLG, M. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 86, n. 2, p. 866–872, 1987. Citado na página 35.

- [139] DOLG, M. et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theoretica Chimica Acta*, Springer, v. 75, n. 3, p. 173–194, 1989. Citado na página 36.
- [140] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 47.
- [141] WEINERT, M.; DAVENPORT, J. Fractional occupations and density-functional energies and forces. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13709, 1992. Citado na página 36.
- [142] PULAY, P. Improved scf convergence acceleration. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 3, n. 4, p. 556–560, 1982. Citado na página 36.
- [143] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Citado na página 36.
- [144] TRUBITSYN, D. A.; ZAKHAROV, V. A.; ZAKHAROV, I. I. A theoretical investigation of the adsorption surface sites of the activated mgcl₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 270, n. 1-2, p. 164–170, 2007. Citado na página 37.
- [145] BASSI, I. et al. A new layer structure of mgcl₂ with hexagonal close packing of the chlorine atoms. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 159, n. 1-4, p. 297–302, 1982. Citado na página 37.
- [146] PARTIN, D.; O'KEEFFE, M. The structures and crystal chemistry of magnesium chloride and cadmium chloride. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 95, n. 1, p. 176–183, 1991. Citado na página 37.
- [147] SACHS, B. et al. Ferromagnetic two-dimensional crystals: single layers of k₂cuf₄. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 20, p. 201402, 2013. Citado na página 37.
- [148] ZACHARIA, R.; ULBRICHT, H.; HERTEL, T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 15, p. 155406, 2004. Citado na página 38.
- [149] KOMSA, H.-P. et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping. *Physical Review Letters*, APS, v. 109, n. 3, p. 035503, 2012. Citado na página 38.
- [150] HE, J. et al. Magnetic properties of nonmetal atoms absorbed mos₂ monolayers. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 96, n. 8, p. 082504, 2010. Citado na página 40.
- [151] SHEN, L. et al. Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped zno: First-principle calculations. *Physical Review B*, AIP, v. 78, n. 8, p. 073306, 2008. Citado na página 42.

- [152] ATTEMA, J. J. et al. Anionogenic ferromagnets. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 46, p. 16325–16328, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 45.
- [153] ZHAO, C. et al. Magnetism in molybdenum disulphide monolayer with sulfur substituted by 3 d transition metals. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 14, p. 144305, 2016. Citado na página 43.
- [154] SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Citado na página 47.
- [155] TROULLIER, N.; MARTINS, J. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 74, n. 7, p. 613–616, 1990. Citado na página 47.
- [156] SETTEN, M. J. van et al. The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 226, p. 39–54, 2018. Citado na página 47.
- [157] GARCÍA, A. et al. The psml format and library for norm-conserving pseudopotential data curation and interoperability. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 227, p. 51–71, 2018. Citado na página 47.
- [158] REYES-RETANA, J.; NAUMIS, G. G.; CERVANTES-SODI, F. Centered honeycomb nise2 nanoribbons: Structure and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 6, p. 3295–3304, 2014. Citado na página 48.
- [159] LIU, S.; LIU, Z. Hybridization induced metallic and magnetic edge states in noble transition-metal-dichalcogenides of ptx 2 (x= s, se) nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 33, p. 21441–21446, 2018. Citado na página 48.
- [160] WANG, R. et al. The indirect–direct band gap tuning in armchair mos2 nanoribbon by edge passivation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 9, p. 095102, 2017. Citado na página 50.
- [161] GUO, G. et al. First-principles study on the electronic and magnetic properties of p edge-doped armchair germanium selenide nanoribbon. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 172, p. 109348, 2020. Citado na página 50.
- [162] BADER, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)* Clarendon Press. [S.l.]: Oxford, UK, 1994. Citado na página 51.

- [163] ZENG, J.; CHEN, K.-Q. Spin filtering, magnetic and electronic switching behaviors in manganese porphyrin-based spintronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 25, p. 4014–4019, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 67.
- [164] LIU, G. et al. Graphene-based non-boolean logic circuits. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 15, p. 154310, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 67.
- [165] BÜTTIKER, M. et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 10, p. 6207, 1985. Citado na página 55.
- [166] LAGOUTE, J. et al. Giant tunnel-electron injection in nitrogen-doped graphene. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 12, p. 125442, 2015. Citado na página 59.
- [167] SHI, H. et al. Influence of edge passivation on the transport properties of the zigzag phosphorene nanoribbons. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 384, n. 25, p. 126486, 2020. Citado na página 61.
- [168] GUO, G. et al. The ferromagnetic and half-metal properties of hydrogen adatoms, fluorine adatoms and boron adatoms adsorbed at edges of zigzag silicene nanoribbon. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 116, p. 113733, 2020. Citado na página 61.
- [169] LI, J.; LI, X.; YANG, J. A review of bipolar magnetic semiconductors from theoretical aspects. *Fundamental Research*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 511–521, 2022. Citado na página 64.
- [170] LI, X. et al. Bipolar magnetic semiconductors: a new class of spintronics materials. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 18, p. 5680–5685, 2012. Citado na página 64.
- [171] TAGHIZADE, N.; FAIZABADI, E. Spin transport properties in zigzag silicon carbide nanoribbon nanojunctions by asymmetric hydrogenation and bn doping. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 12, p. 1250a4, 2019. Citado na página 68.
- [172] BRANDIMARTE, P. et al. A tunable electronic beam splitter realized with crossed graphene nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 146, n. 9, p. 092318, 2017. Citado na página 70.

Apêndices

APÊNDICE A – Magnetismo Itinerante e Critério de Stoner

Na investigação do magnetismo nas nanofitas de MgCl_2 , emerge uma distinção crucial entre os modelos de magnetismo itinerante e magnetismo localizado. Enquanto o magnetismo localizado se baseia na ideia de que os momentos magnéticos permanecem confinados a átomos ou íons específicos, o magnetismo itinerante destaca a mobilidade dos elétrons através da estrutura do material. Portanto, o estudo do conceito de magnetismo itinerante torna-se essencial para uma compreensão mais precisa e abrangente dos fenômenos magnéticos nas nanofitas de MgCl_2 .

O modelo de magnetismo localizado também não explica o valor não-inteiro do momento magnético por átomo de sistemas ferromagnéticos. Uma maneira de explicar esse fenômeno é por meio do fato de que a natureza sempre tenta minimizar a energia. Com isso, analisamos se é possível diminuir a energia de um sistema ferromagnético sem a aplicação de um campo magnético externo [4].

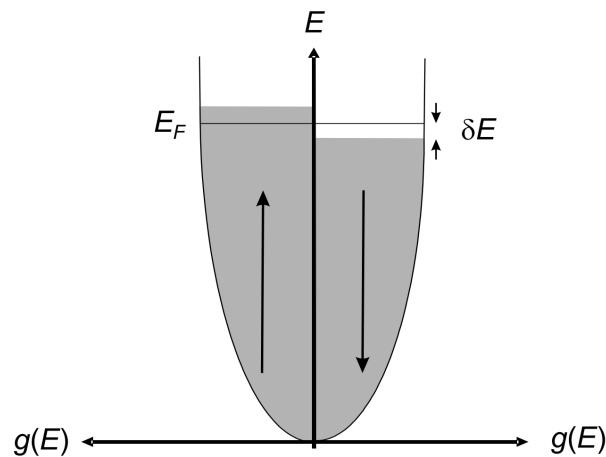


Figura 32 – Densidade de estados para elétrons de *spin up* e *spin down* exibindo uma separação de spin espontânea sem a aplicação de um campo magnético externo. Figura retirada da Ref. [4].

Essa situação pode ser realizada por um deslocamento de elétrons na superfície de Fermi das bandas *spin down* e para as bandas *spin up*. Isso significa que elétrons de *spin down* com energias entre $E_F - \delta E$ e E_F devem realizar uma inversão de spin e, posteriormente, ser integrados em uma banda de *spin up* com energias entre $E_F + \delta E$ e E_F (veja a Figura 32). O ganho de energia por elétron é igual a δE , e o número de elétrons movidos é $\frac{1}{2}g(E_F)\delta E$, onde $g(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Dessa maneira, o aumento da energia cinética

é dado por:

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2$$

Esta situação não parece favorável, mas é possível que o aumento da energia cinética seja supercompensado devido à contribuição de *exchange* da magnetização com o campo molecular, como mostrado a seguir. Após a inversão de spin, o número de elétrons de *spin up* e *down* é dado por:

$$\begin{aligned} n_{\uparrow} &= \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \\ n_{\downarrow} &= \frac{1}{2}n - \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Aqui, n representa o número de elétrons no nível de Fermi para o caso paramagnético. Como cada elétron possui momento magnético $1 \mu_B$, a magnetização pode ser escrita como:

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (\text{A.2})$$

O potencial ou o campo molecular é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pot}} &= -\frac{1}{2}\mu_0 M \cdot \lambda M \\ &= -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda M^2 \\ &= -\frac{1}{2}\mu_0 \mu_B^2 \lambda (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Introduzindo $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$ que é uma medida da energia de Coulomb, obtemos:

$$\Delta E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2}U \cdot (g(E_F)\delta E)^2 \quad (\text{A.4})$$

A energia total será:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} \\ &= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 - \frac{1}{2}U(g(E_F)\delta E)^2 \\ &= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - U \cdot g(E_F)) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Assim, uma separação espontânea é dada por $\Delta E < 0$, ou seja:

$$U \cdot g(E_F) \geq 1, \quad (\text{A.6})$$

que é conhecido como critério de Stoner para ferromagnetismo.

Se o critério de Stoner é cumprido, a separação dos estados *spin up* e *down* ocorre espontaneamente sem a necessidade de um campo magnético externo [4].

APÊNDICE B – Produção Científica

Artigos publicados e submetidos pelo autor deste trabalho.

Título: A first-principles study of the substitutional doping of the MgCl_2 monolayer for spintronics applications.

Autores: LIMA, I. T.; VASCONCELOS, R.; GARGANO, R.; PAURA, E. N. C.

Revista: New Journal of Chemistry, v. 44, n. 21, p. 8833-8839

Data: Maio de 2020.

Título: Magnetism and perfect spin filtering in pristine MgCl_2 nanoribbons modulated by edge modification.

Autores: VASCONCELOS, R.; PAURA, E. N. C.; MACEDO, L. G. M.; GARGANO, R.

Revista: Physical Chemistry Chemical Physics, v. 24, n. 5, p. 3370-3378

Data: Janeiro de 2022.

Título: Spin-selective transport in edge-passivated zigzag magnesium dichloride nanoribbons: towards bipolar spin diode and spin rectification devices.

Autores: VASCONCELOS, R.; PAURA, E. N. C.; NETO, P. H. O.; GARGANO, R.

Revista: Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,

Data: Julho de 2023.


 Cite this: *New J. Chem.*, 2020, **44**, 8833

 Received 13th March 2020,
Accepted 1st May 2020

DOI: 10.1039/d0nj01264e

rsc.li/njc

A first-principles study of the substitutional doping of the MgCl₂ monolayer for spintronics applications

 Igo T. Lima,^a Railson Vasconcelos,^b Ricardo Gargano ^{*c} and Edson N. C. Paura^d

Based on first-principles calculations, we studied the functionalization of the MgCl₂ monolayer with nonmetal (NM) and transition-metal (TM) atoms. Our results indicate that energetically it is more favorable to create a vacancy at the chloride site on the MgCl₂ monolayer. Additionally, the substitutional doping process at the chloride site with NM (H, B, C, N, O, and F) and TM (V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) atoms resulted in changes in values of the magnetic moment and the electronic states of the monolayer. This study suggests that the functionalized MgCl₂ monolayer with NM and TM atoms could be a possible platform for electronic and spintronic devices.

1 Introduction

In the field of nanoelectronics, two-dimensional materials represent nowadays a promising platform for new devices with applications that, until recently, were considered unfeasible. Specifically, the isolation of graphene sheets with unique mechanical and electronic properties showed that this new class of materials could be an excellent platform for the study and application of entirely new physical phenomena.¹ This discovery was also essential to propel the search for new two-dimensional materials and soon after resulted in the isolation of another important monolayer, MoS₂, a transition-metal dichalcogenide (TMD),² and many others like boron nitride,² silicene³ and phosphorene⁴ were successfully synthesized.

TMD monolayers, like MoS₂ and WSe₂, for instance, have attracted special attention in the past decade due to their direct bandgap (in the range of visible light), excitonic effects, and strong spin-orbit interaction with controllable electron spin and charge degree of freedom. Therefore, they could enable valleytronics applications,⁵ and be a possible platform for optoelectronics,⁶ transistors,⁷ and biosensor devices.⁸

Nowadays, we know that there are many TMDs and TMD-like monolayers, and each of them has unique properties that can be used for specific applications. Thus, the control and

tailoring of the electronic and chemical properties of these materials are important to use their full potential and to overcome some limitations. The useful application of spintronics, for instance, requires magnetic structures with completely polarized spins. Still, very few 2D materials show intrinsic magnetism in the pristine form, and most of them are transition-metal halides (TMHs).^{9–11}

The MgCl₂ monolayer, even though it is not a natural magnetic crystal, is an example of TMHs and has recently attracted attention due to its abundance in nature in the bulk form and cleavage energy smaller than that of graphene, ideal for mechanical exfoliation extraction. Like most TMDs, MgCl₂ bulk is formed by the stacking of rhombohedral layers weakly bound by van der Waals interactions. The layers are formed by three planes (Cl–Mg–Cl) strongly connected by covalent bonds, which when the material goes from bulk to the monolayer form undergo a transition from a 5.65 eV indirect to a 6.08 eV direct band gap.^{12,13}

Lately, many techniques have been successfully applied to turn non-intrinsic magnetic structures into completely spin-polarized half-metals. This property is ideal for spintronics applications since the electric current occurs only for carries with one spin direction, and the spin degree of freedom can be exploited. Magnetic monolayers were created from the combination of two nonmagnetic monolayers: graphene and hBN.¹⁴ Half-metallic crystals were also obtained by bilayer syntheses,¹⁵ strain,¹⁶ and doping techniques like adsorption,¹⁷ charge transfer,¹⁸ intercalation,¹⁹ electrostatic²⁰ and substitutional.²¹ These methods have been vastly used to control the electronic properties of two-dimensional materials.²²

Recent works have shown exciting results from the doping of MgCl₂ monolayers. Lima *et al.* reported half-metallicity on

^a Interdisciplinary Science and Technology, Federal University of Maranhão, 65080-805, São Luis, MA, Brazil. E-mail: igo.torres@ufma.br

^b Institute of Physics, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brazil. E-mail: railson.c.vasconcelos@gmail.com

^c Institute of Physics, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brazil. E-mail: gargano@unb.br

^d Federal University of Maranhão, 65800-000, Balsas, MA, Brazil. E-mail: edson.nunes@ufma.br

MgCl₂ sheets adsorbed with non-metallic atoms,²³ and ferromagnetism and strong half-metallicity were predicted with the patterns of Mg vacancies.⁹ In addition, substitutional doping with oxygen atoms was also successfully applied to improve the electromechanical properties of MgCl₂ monolayers for battery applications.²⁴

The substitutional doping technique has been frequently used in two-dimensional crystals, especially for heavy dopants with a large radius, like transition-metals.^{11,21,22,25} This doping can be performed with different methods, depending on the dopant and the crystal. Monolayers are usually doped during their fabrication through CVD growth²⁶ or by the doping of the bulk crystal followed by the exfoliation process.²⁷ In addition, plasma based techniques have also been successful to dope WS₂ and MoS₂ crystals.^{28,29}

However, despite the potential of 2D MgCl₂ and the variety of doping techniques available, to the best of our knowledge, except the above-cited works, nothing is known about the impact of substitutional doping with metallic and nonmetallic atoms on this monolayer. Therefore, in this work, using first-principles spin-polarized calculation based on density-functional theory (DFT), we explore the influence of metal and nonmetal atom substitution on the electronic and magnetic properties of MgCl₂ monolayers.

2 Computational details

All calculations were performed within the DFT formalism^{30,31} as implemented in the DMol3 code.²⁸ The generalized gradient approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) was used for the exchange–correlation functional, and all calculations were accomplished using spin polarization.³² Valence electrons were described by a double numerical basis set, including the polarization and diffuse functions (DNP+), and their interaction with the core electrons was represented by effective core potentials.³³ Integrations over the Brillouin zone were achieved with the equivalent of a 4 × 4 × 2 Monkhorst-Pack *k*-mesh for the bulk calculations and 30 × 30 × 1 for the monolayer calculation.³⁴ Our systems consisted of 3 × 3 MgCl₂

supercells with 16 Mg atoms and 18 Cl atoms for the monolayer calculations, and the lattice constants in the *xy* plane were used as the bulk values, and a 15 Å vacuum layer was set up in the *z*-direction to minimize the interactions between periodic images. The positions of all atoms were fully relaxed until the following convergence criteria were achieved: 10^{−5} Ha for the total energy, 0.001 Å^{−1} for force, and 0.001 Å for the displacement. A 0.005 Ha smearing³⁵ and 6 Pulay direct inversions of the iterative subspace (DIIS)³⁶ were applied to the system to ease the convergence of the electronic structures. Besides, as the noncovalent interactions are essential for the present study, empirical van der Waals corrections as prescribed by Grimme (DFT-D2) are employed.³⁷ This functional is very efficient to study layered systems, since it properly treats the dispersion energies, the correction of the potential energy and the interatomic forces, overcoming the deficiencies of the standard DFT.^{9,37} Furthermore, it was used to study MgCl₂ and MoS₂ monolayers under similar conditions to those used in the present study.^{9,21,25,38}

3 Results and discussion

Prior to the study of the MgCl₂ monolayer (Fig. 1(a)) under the proposed conditions, we considered important to calculate the cleavage energy to examine the feasibility of exfoliating a MgCl₂ monolayer from its bulk form. One of the bulk forms of magnesium chloride (MgCl₂) is known to have a CdI₂-like structure and compactly arranged hexagonal layers (known as β-MgCl₂).³⁹ The bulk constants for β-MgCl₂ found in our calculations are *a* = *b* = 3.68 Å and *c* = 5.90 Å, which are in good agreement with previous theoretical^{40,41} and experimental works.^{42,43} To confirm the cleavage energy, we implemented a fracture in the bulk β-MgCl₂ and, as the distance between the two fractured parts was increased, we calculated the total system energy as a function of the distance *d* to simulate the exfoliation process⁴⁴ (Fig. 1(b)). It can be seen that the total energy increases with the separation *d* and gradually converges to a cleavage energy of about 0.16 J m^{−2} (Fig. 1(c)). This value is lower than the experimentally estimated cleavage energy for

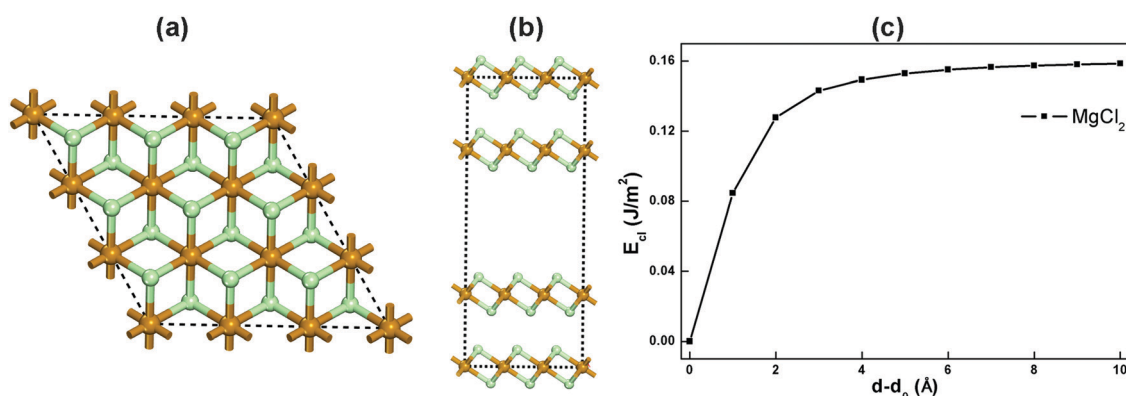


Fig. 1 (a) Top view of the MgCl₂ monolayer crystal structure and (b) side view of the bulk form with a fracture for the simulation of the exfoliation process. (c) Cleavage energy (J m^{−2}) as a function of the distance between the fractured parts. Chlorine atoms are represented by green and magnesium atoms by orange color.

graphite ($\pm 0.36 \text{ J m}^{-2}$),⁴⁵ indicating that the exfoliation of bulk $\beta\text{-MgCl}_2$ is experimentally achievable.

Fig. 2 shows the band structures of the MgCl_2 in the bulk and monolayer forms along the high symmetry points. As we can observe in Fig. 2(top), the bulk structure of the MgCl_2 has an indirect gap of 5.52 eV with the conduction band minimum (CBM) located at the Γ point and the valence band maximum (VBM) along the $M-\Gamma$ direction. For the MgCl_2 monolayer, we observed a direct gap of 6.19 eV and that both CBM and VBM are located at the Γ point, as shown in Fig. 2(bottom). We emphasize that these results indicate that the theoretical methods were correctly applied, which gave us the confidence to proceed with the calculations and support the conclusions presented throughout this work.^{13,23}

For the doping of monolayer MgCl_2 , we adopted a two-step procedure; that is, we created a vacancy at a specific site and incorporated the dopant at the vacancy based on the electron beam mediated substitutional doping scheme.⁴⁶ Then, we created a vacancy at both Cl (V_{Cl}) and Mg (V_{Mg}) sites by removing one Cl and one Mg atom, respectively, from the MgCl_2 monolayer. The formation energy E_f for these defects is defined as $E_f = E_{\text{vac}} - (E_{\text{sheet}} - E_i)$, where E_{vac} and E_{sheet} are the total energies of the MgCl_2 monolayer, with and without vacancies, respectively, and E_i is the energy of the isolated Mg and Cl atoms.

After structural relaxation, the results show that in both cases, *i.e.*, V_{Cl} and V_{Mg} monolayers, the atoms closest to the vacancies undergo slight displacements relative to the vacancy sites. The formation energy for a vacancy in chlorine and magnesium sites is 6.03 eV and 9.57 eV, respectively. The positive value of the formation energies indicates that the

process is endothermic. This result suggests that energetically it is much easier to create a vacancy at the Cl site than at the Mg site, which is following experimental results obtained from electron-beam irradiation.^{21,46}

Knowing that less energy is required to create a vacancy at the chlorine site, compared to the required energy to create a vacancy at the magnesium site, we then investigated the electronic and magnetic properties of MgCl_2 sheets with substitutional doping in V_{Cl} , as represented in Fig. 3. A variety of NM (H, B, C, N, O, and F) and TM atoms (V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) were considered for a broad discussion. Calculations were performed for a 3×3 supercell, with an impurity concentration of $\theta = 1/33$. The distance between two substitutional atoms was greater than 10 \AA , so that the interaction between them was neglected. The binding energy was calculated from the equation $E_b = E_{\text{MgCl}_2+\text{subs}} - (E_{\text{MgCl}_2} + E_{\text{subs}})$, where $E_{\text{MgCl}_2+\text{subs}}$ and E_{MgCl_2} are the total energies of the monolayer with and without the presence of substitutional dopants, respectively, and E_{sub} is the energy of the isolated dopant.

Fig. 3(b) shows the structural arrangement of the doped MgCl_2 monolayer, where the NM atoms were incorporated in V_{Cl} . The height of each atom is taken relative to the middle layer formed by Mg atoms. In this figure, we observe that NM atoms are always confined between the middle layer of Mg atoms and the upper layer of Cl atoms. Fig. 4 and Table 1 show the distance of each atom to the middle Mg layer, the binding energy, the total magnetic moment, and the excess of charges

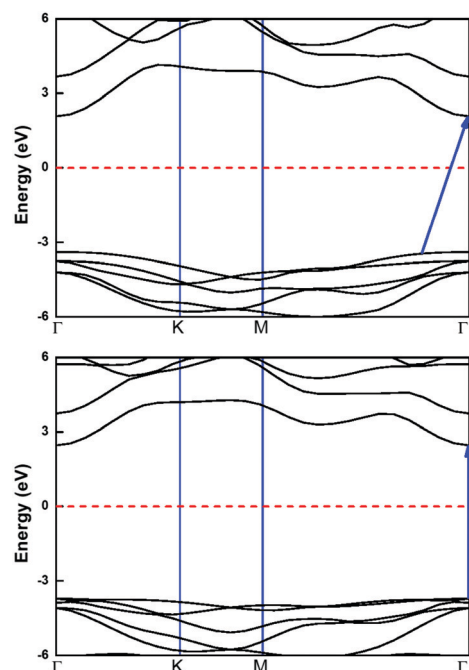


Fig. 2 Bulk (top) and monolayer (bottom) MgCl_2 band structures. The horizontal dashed line indicates the Fermi level, which was set to zero.

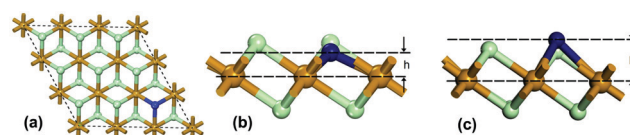


Fig. 3 (a) Top view of the substitutional doping scheme at the Cl vacancy site and (b) side view of the standard structural arrangement of NM and (c) TM atoms incorporated in V_{Cl} .

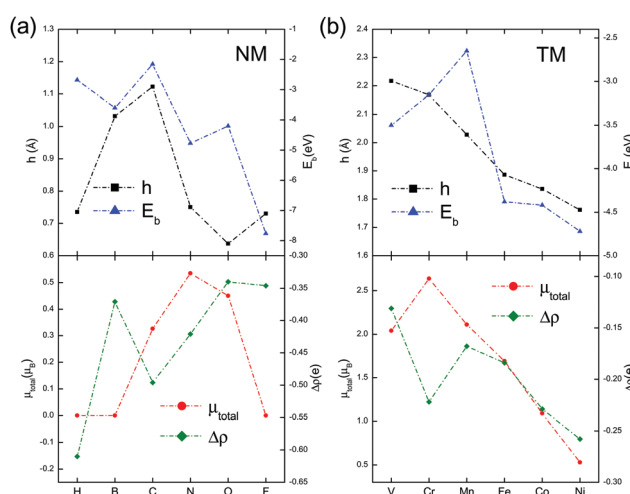


Fig. 4 (a) Dopant height relative to the Mg-layer (h), binding energy (E_b), total magnetic moment (μ_{total}), and excess of charge in the dopant ($\Delta\rho$) for NM atoms in V_{Cl} . (b) Same parameters, but for TM atoms.

Table 1 Calculated values for the MgCl₂ monolayer with substitutional doping in V_{Cl} with a uniform concentration of $\theta = 1/33$: Dopant height relative to the Mg layer (h), binding energy (E_b), magnetic moments of the supercell (μ_{total}) and the dopant (μ), dopant excess of charge ($\Delta\rho$) and energy difference between magnetic and nonmagnetic states (ΔE)

Atom	h (Å)	E_b (eV)	μ_{T} (μ_{B})	μ (μ_{B})	$\Delta\rho$ (e^-)	ΔE (eV)
H	0.735	-2.680	0.0	0.000	-0.610	—
B	1.032	-3.600	0.0	0.000	-0.371	—
C	1.122	-2.160	1.0	0.310	-0.496	-0.946
N	0.75	-4.770	1.0	0.535	-0.421	-0.608
O	0.637	-4.200	1.0	0.450	-0.340	-0.288
F	0.730	-7.770	—	0.000	-0.346	—
V	2.217	-3.500	2.0	1.040	-0.131	-1.99
Cr	2.168	-3.150	3.0	2.640	-0.222	-3.85
Mn	2.028	-2.650	6.0	2.110	-0.168	-3.43
Fe	1.886	-4.380	5.0	1.690	-0.184	-2.74
Co	1.836	-4.420	4.0	1.090	-0.229	-1.35
Ni	1.762	-4.720	3.0	0.530	-0.258	-0.33

for NM atoms. We can observe that all the NM dopants are preferably bound to the vacancy site. Among them, C presented the lowest binding energy of -2.16 eV, while the highest value of -7.77 eV was obtained with the F atom. These values of binding energies are higher than those observed for the same atoms adsorbed on a MoS₂ monolayer³⁸ and are also significantly higher than those found for a MgCl₂ monolayer adsorbed with B, C and N atoms at different positions.²³ These results indicate greater stability of the MgCl₂ monolayer functionalized by substitutional doping than by adsorption. This fact might serve as a reference for electronic and spintronic applications.

The effect of NM atom doping on the electronic properties of the MgCl₂ monolayer is evaluated by examining the band structure (Fig. 5) and the projected density of states (PDOS) (Fig. 6). Impurity states in the gap region are presented for all structures. By evaluating the band structure, we notice that the doping with the C, N and O atoms breaks the symmetry between the spin up and down states, and turns these systems into magnetic crystals. Half-metallicity behavior is also observed for C and N doping, wherein in the case of C, the spin-up band structure is of a semiconductor, while the spin-down is like a metal. In the case of N doping, the opposite occurs; for spin-up states the system is metallic, and for spin-down a semiconductor.

By evaluating the density of states (Fig. 6), we observe that the main contribution to the gap region comes from the p states, attributed to the dopant atoms, so it is reasonable to assume that the ferromagnetic behavior of these systems arises from the p states. This is in good agreement with the existence of ferromagnetism in doped diluted magnetic semiconductors with 2p light elements.⁴⁷ The magnetism based on the p states of NM elements has some advantages due to the delocalization of the valence electrons on the p states, and consequently, higher spatial extension compared to electrons on the d and f states. Among the advantages, we highlight stronger long-range exchange coupling interactions, longer spin relaxation time, and clustering of magnetic ions.

Then, to identify the real ground state configuration of the doped MgCl₂ monolayer with NM atoms, we calculated the

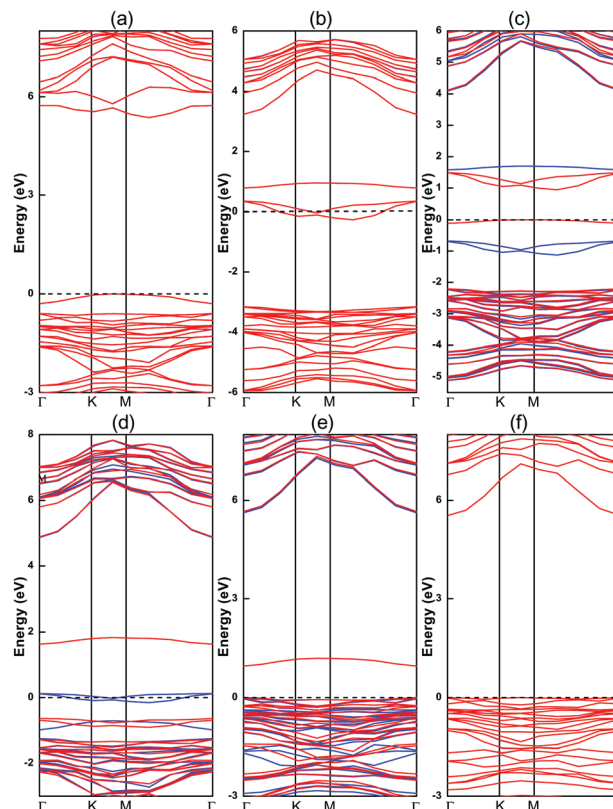


Fig. 5 Band structure of the MgCl₂ monolayer after doping in V_{Cl} with NM atoms: (a) H, (b) B, (c) C, (d) N, (e) O, and (f) F. The color red (blue) corresponds to the spin-down (up) states. The dashed line corresponds to the Fermi level.

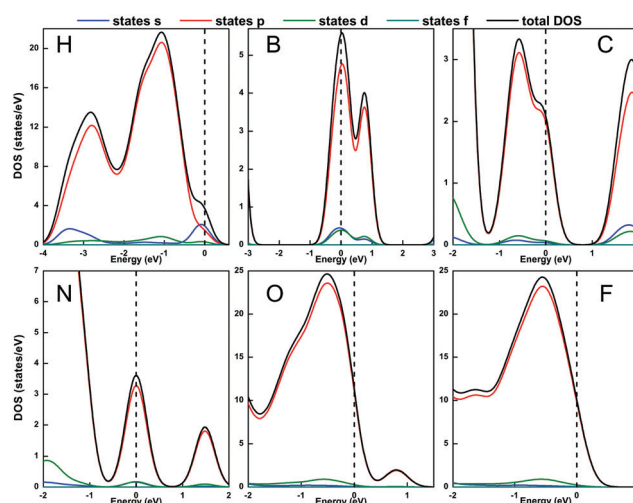


Fig. 6 PDOS of the doped MgCl₂ monolayer in V_{Cl} with the NM atoms H, B, C, N, O, and F. The dashed line corresponds to the Fermi level.

difference between the spin-polarized and non-polarized (ΔE) states. We observed that the structures doped with C, N, and O atoms have a magnetic ground state, while no magnetic moment is seen when doped with H, B, and F. The total magnetic moment is 1.0 μ_{B} per supercell for C, N and O doping.

The contributions of the dopants C, N, and O to the total magnetic moment are 31%, 53.5%, and 45%, respectively.

We then performed similar calculations for the case where the MgCl_2 monolayer is doped with TM atoms. Unlike the previous case, in this situation, TM atoms are positioned above the upper layer of Cl atoms (see Fig. 3(c)). In general, the binding energies are higher for the doping with TM atoms, ranging from -2.650 eV for Mn to -4.720 eV for Ni (Table 1). It is also important to note that the binding energies obtained for this case were generally higher than those obtained for the same doping atoms in MoS_2 monolayers.⁴⁸ It shows the efficiency of the substitutional doping process in the MgCl_2 monolayer for TM atoms for future experimental purposes. The negative value for charge density also indicates that electrons are transferred from the dopants to the monolayer, with the largest transfer coming from the Ni atom and the smallest from the V atom. This trend is also in agreement with previous calculations for MoS_2 monolayers doped with TM atoms.²¹

The evaluation of the doping effect with TM atoms on the electronic properties of the MgCl_2 monolayer was performed by analyzing the band structures (Fig. 7) and the PDOS (Fig. 8). The TM-doped MgCl_2 monolayer shows a magnetic character in all cases. It is interesting to note in Fig. 7 that only for doping

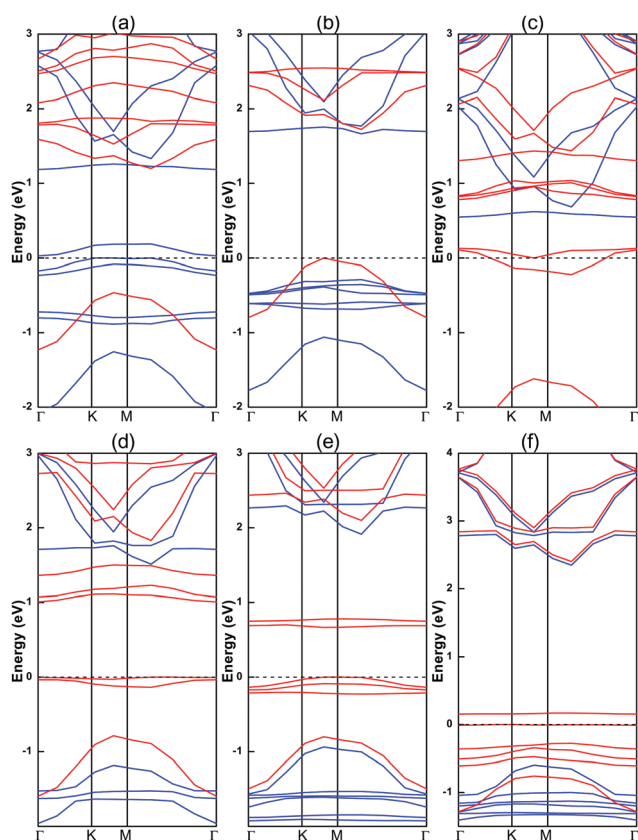


Fig. 7 Band structures of the MgCl_2 monolayers doped in VCl with TM atoms, (a) V, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Co, and (f) Ni. Red (blue) color corresponds to spin-down (up) states. The dashed line corresponds to the Fermi level.

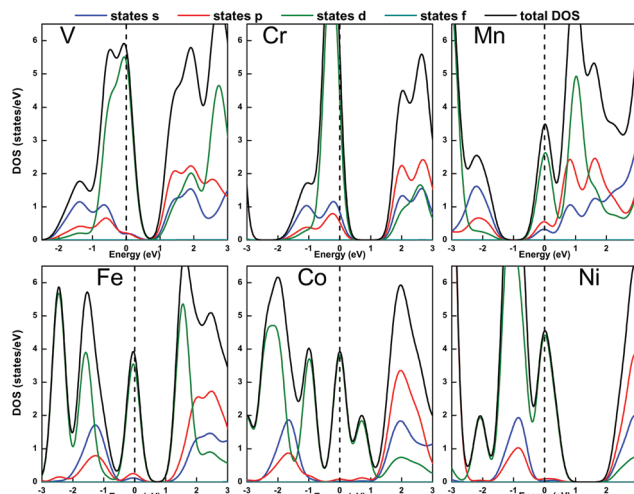


Fig. 8 PDOS of the MgCl_2 monolayer doped in VCl with the TM atoms V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni. The dashed line corresponds to the Fermi level.

with V atoms we observe half-metallicity in which the spin-up states behave like a metal and the spin-down like a semiconductor. In all other cases, the opposite is valid: spin-up states behave like a semiconductor and the spin-down like a metal. Furthermore, we observe a metallic conductivity for one spin direction in all investigated TM-doped MgCl_2 monolayers. This property can contribute to the construction of spintronic devices as an ideal spin injector.⁴⁹ The PDOS plot in the Fermi level region shows that the d orbital from the metallic atoms is mainly responsible for the impurity states in the gap region and the origin of ferromagnetism in the monolayer.

We also calculated the energy difference between magnetic and nonmagnetic (ΔE) states for TM atoms, where we observed that the magnetic state is more stable than the nonmagnetic, for all analyzed cases. All systems have a magnetic ground state, and the most significant contribution to the total magnetic moment comes from the Cr atom, with a value of 88%. The smallest contribution comes from the Ni atom, with only 17.7%.

Finally, we plotted the spin density for all systems with magnetic moment (Fig. 9) to obtain more information about the influence of the spin states on the electronic properties of the doped monolayers. Thus, Fig. 9 shows what was previously stated about the half-metallic behavior involving the C and N atoms. In addition, we can observe from this figure that for the O atom, the spin-up states also behave as a metal, while spin-down states behave like a semiconductor. Such behavior cannot be properly observed using only the band structure plot. Thus, this figure details the magnetic response of the monolayer doped with TM and NM atoms already seen in the band structure plots.

Fig. 9 shows that the asymmetric behavior between spin-up and down densities is quite pronounced in the region close to the Fermi level for the TM atoms. This behavior indicates that the spin-polarizations on the doped monolayer with TM atoms are more intense and localized close to the dopants compared

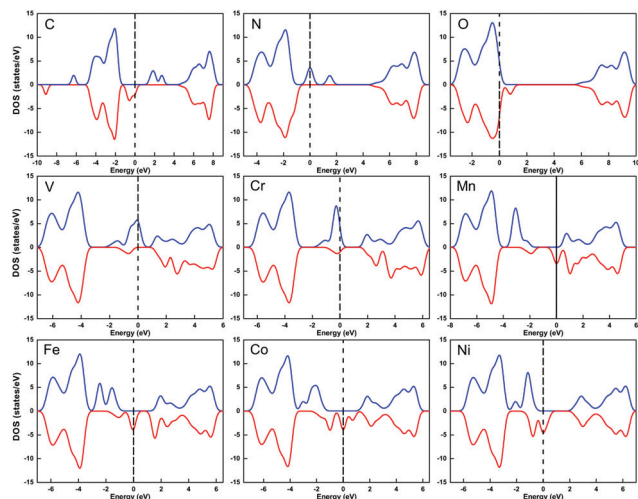


Fig. 9 Spin density of up (blue) and down (red) states for all doped sheets with magnetic properties.

to the doping with NM atoms under the same conditions. This figure reveals that the spin states of these structures can be properly modulated and that they can be used in the future as spin filters. It should also be noted that the doping of the MgCl_2 monolayer with TM atoms showed a robust ferrimagnetic behavior associated with half-metallicity; differently, the MoS_2 monolayer for the same dopants exhibited ferromagnetic behavior only when doped with Cr atoms.²¹

4 Summary and conclusions

In this work, using first-principles simulations, we provided a detailed study of the structural, electronic, and magnetic properties of MgCl_2 monolayers substitutionally doped with non-metal and transition-metal atoms. We simulated a vacancy at both Mg and Cl sites and observed that it is more energetically favorable to remove a Cl atom. The doped monolayer remained very stable with high binding energies for all the dopants.

For the doping with non-metal atoms, only C, N, and O break the symmetry between up and down spin states and change the monolayer into a half-metal. Interestingly, for the C atom, the spin-down states represent the electronic configuration of a conductor, while for N atom, are the spin-up states. All the transition-metal dopants showed nonzero magnetic moment values for the monolayer and turned it into a half-metal. For the V dopant, the MgCl_2 became a metal for spin-up states and a semiconductor for the spin-down. For the others, the spin-up states represent an electronic configuration of a semiconductor and the spin-down a metal. Our results show that the functionalized MgCl_2 monolayer with non-metal and transition-metal atoms could be a good platform for electronic and spintronic applications.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF.

Notes and references

- 1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–669.
- 2 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451–10453.
- 3 B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 223109.
- 4 H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek and P. D. Ye, *ACS Nano*, 2014, **8**, 4033–4041.
- 5 D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 196802.
- 6 B. W. Baugher, H. O. Churchill, Y. Yang and P. Jarillo-Herrero, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**, 262.
- 7 B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 147.
- 8 K. Kalantar-zadeh and J. Z. Ou, *ACS Sens.*, 2015, **1**, 5–16.
- 9 G. Bhattacharyya, I. Choudhuri, P. Bhauriyal, P. Garg and B. Pathak, *Nanoscale*, 2018, **10**, 22280–22292.
- 10 V. V. Kulish and W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8734–8741.
- 11 T. Wang, Y. Li, C. Xia, X. Zhao, Y. An and X. Dai, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 8111–8120.
- 12 A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli and F. Wang, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1271–1275.
- 13 F. Lu, W. Wang, X. Luo, X. Xie, Y. Cheng, H. Dong, H. Liu and W.-H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 132104.
- 14 D. Zhang, D.-B. Zhang, F. Yang, H.-Q. Lin, H. Xu and K. Chang, *2D Mater.*, 2015, **2**, 041001.
- 15 G. W. Jeon, K. W. Lee and C. E. Lee, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9825.
- 16 P. Lu, X. Wu, W. Guo and X. C. Zeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13035–13040.
- 17 S. F. Taghizadeh, P. Amiri and B. Vaseghi, *et al.*, *J. Magn. Mater.*, 2019, **481**, 129–135.
- 18 X. Zhang, Z. Shao, X. Zhang, Y. He and J. Jie, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 10409–10442.
- 19 J. Wan, S. D. Lacey, J. Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer and L. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6742–6765.
- 20 J. Wang, H. Fang, X. Wang, X. Chen, W. Lu and W. Hu, *Small*, 2017, **13**, 1700894.
- 21 Q. Yue, S. Chang, S. Qin and J. Li, *Phys. Lett. A*, 2013, **377**, 1362–1367.
- 22 P. Luo, F. Zhuge, Q. Zhang, Y. Chen, L. Lv, Y. Huang, H. Li and T. Zhai, *Nanoscale Horiz.*, 2019, **4**, 26–51.
- 23 I. T. Lima, R. Gargano, S. Guerini and E. N. Paura, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 7778–7783.
- 24 J. Zhu, A. N. Gandhi and M. Gu, *Phys. Status Solidi B*, 2019, **256**, 1900166.

- 25 A.-M. Hu, L.-l. Wang, B. Meng and W.-Z. Xiao, *Solid State Commun.*, 2015, **220**, 67–71.
- 26 J. Gao, Y. D. Kim, L. Liang, J. C. Idrobo, P. Chow, J. Tan, B. Li, L. Li, B. G. Sumpter and T.-M. Lu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 9735–9743.
- 27 J. Suh, T.-E. Park, D.-Y. Lin, D. Fu, J. Park, H. J. Jung, Y. Chen, C. Ko, C. Jang and Y. Sun, *et al.*, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 6976–6982.
- 28 B. Tang, Z. G. Yu, L. Huang, J. Chai, S. L. Wong, J. Deng, W. Yang, H. Gong, S. Wang and K.-W. Ang, *et al.*, *ACS Nano*, 2018, **12**, 2506–2513.
- 29 A. Nipane, D. Karmakar, N. Kaushik, S. Karande and S. Lodha, *ACS Nano*, 2016, **10**, 2128–2137.
- 30 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, 864–871.
- 31 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- 32 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 33 M. Dolg, H. Stoll, A. Savin and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1989, **75**, 173–194.
- 34 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188.
- 35 M. Weinert and J. Davenport, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **45**, 13709.
- 36 P. Pulay, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 556–560.
- 37 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799.
- 38 J. He, K. Wu, R. Sa, Q. Li and Y. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 082504.
- 39 E. Stavrou, Y. Yao, J. M. Zaug, S. Bastea, B. Kalkan, Z. Konôpková and M. Kunz, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 30631.
- 40 N. Harrison and V. R. Saunders, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, **4**, 3873.
- 41 D. A. Trubitsyn, V. A. Zakharov and I. I. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**, 164–170.
- 42 I. Bassi, F. Polato, M. Calcaterra and J. Bart, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, 1982, **159**, 297–302.
- 43 D. Partin and M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.*, 1991, **95**, 176–183.
- 44 B. Sachs, T. Wehling, K. Novoselov, A. Lichtenstein and M. Katsnelson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 201402.
- 45 R. Zacharia, H. Ulbricht and T. Hertel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 155406.
- 46 H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser and A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 035503.
- 47 L. Shen, R. Q. Wu, G. W. Pan, M. Yang, Z. D. Sha and Y. P. Feng, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 073306.
- 48 C. Zhao, C. Jin, J. Wu and W. Ji, *J. Appl. Phys.*, 2016, **120**, 144305.
- 49 J. J. Attema, G. Wijs, G. Blake and R. A. Groot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16325–16328.



Cite this: DOI: 10.1039/d1cp04767a

Magnetism and perfect spin filtering in pristine MgCl₂ nanoribbons modulated by edge modification†

 Railson Vasconcelos,^a Edson N. C. Paura,^b
 Luiz Guilherme Machado de Macedo^c and Ricardo Gargano^a

The search for new materials, with ideal electronic and magnetic properties for potential applications in nanoelectronics, has been extremely successful so far, and has paved the way for us to reimagine all technological devices. In the present work, we study the design of MgCl₂ nanoribbons for applications in nanoelectronics and spintronics, by employing first-principles calculations based on density functional theory (DFT) and non-equilibrium Greens function techniques. Our results show that the properties of MgCl₂ nanoribbons depend strongly not only on their geometrical form (armchair or zigzag) but also on the atoms at their edges. The armchair MgCl₂ nanoribbon is a semiconductor and the zigzag nanoribbons vary from semiconducting, to metallic, to ferromagnetic, and to half-metallic, depending on the edge terminations. All these nanoribbons are very stable, with a relatively low cohesive energy per atom, and their attributes are not affected by the width of the nanoribbon. From transport calculations, we observed partial spin filtering in the ferromagnetic nanoribbon and perfect spin filtering in the two half-metallic nanoribbons. Moreover, we show how the current *versus* voltage curves can be fully understood by analysing the alignment of the energy levels of the electrodes. Our results corroborate the promising use of single-layer MgCl₂ for the development of spintronics devices.

 Received 18th October 2021,
 Accepted 7th January 2022

DOI: 10.1039/d1cp04767a

rsc.li/pccp

1 Introduction

Two-dimensional materials are today one of the main prospects in the development of new and more efficient electronic devices. Especially since the experimental isolation of the graphene monolayer,¹ much effort has been made in the search for new materials that will be the basis of the technology of the next generations.

The transition metal dichalcogenide (TMD) MoS₂ was experimentally isolated *via* mechanical exfoliation soon after graphene,² and represents another important class of monolayers with remarkable properties, like direct band gap and strong spin-orbit interactions,³ which are not present in graphene. Graphene and TMDs are just two examples of many other two-dimensional materials with different properties and rich physics that have been discovered over the past decades. However, most of these monolayers are non-magnetic in their

pristine form, which makes it difficult to access to their spin degree of freedom and, consequently, their application in spintronics. Although still scarce, the search for two-dimensional magnetic materials has been fruitful,^{4–10} and was recently rekindled with the experimental observation of magnetism in the Cr₂Ge₂Te₆¹¹ and CrI₃¹² monolayers.

Half-metallic materials are considered to be ideal for applications in spintronics since they possess completely polarized spin channels that can be accessed independently. Some studies have predicted the existence of the half-metallic state in pristine two-dimensional materials,^{10,13–16} but the half-metallic state has been more commonly obtained by means of selective doping,^{17–21} the application of an external electric field,^{22–26} strain,^{27–30} in bilayers,^{31–33} nanoribbons,^{34–39} and using many other techniques.

Recent studies have shown that, using different doping mechanisms, it is possible to turn the MgCl₂ monolayer from a semiconductor to a half-metal.^{40,41} MgCl₂ crystals are very abundant in nature, and in their bulk phase are composed of stacking layers bound by van der Waals interactions in a CdCl₂-type structure.^{42,43} Like the TMDs, when the MgCl₂ goes from bulk to the monolayer form, its indirect band gap of 5.65 eV changes to a direct band gap of 6.08 eV,⁴⁴ approximately. The MgCl₂ monolayer has been experimentally grown on transition metal single-crystal surfaces by Fairbrother *et al.*,^{45,46} and its

^a Institute of Physics, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brazil. E-mail: railson.c.vasconcelos@gmail.com

^b Federal University of Maranhão, Balsas, MA65800-000, Brazil

^c Federal University of São João del Rei, Campus Centro Oeste Dona Lindu (CCO/UFSJ), 35501-296, Divinópolis, MG, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1cp04767a

calculated cleavage energy is lower than graphene,^{40,41} which suggests that it can be mechanically exfoliated from the bulk phase.

The half-metallic state was first successfully observed in the MgCl₂ monolayer with patterns of defect by Bhattacharyya *et al.*⁴⁰ They showed that, by removing the Mg atoms, spin-down electrons from the unsaturated Cl atoms occupy the Fermi level, creating a stable half-metal with the relatively high Curie temperature of 250 K. More recently, we have shown that this monolayer also becomes a half-metal by means of substitutional doping with a variety of metal and non-metal atoms.⁴¹

Nonetheless, until now, the spin transport properties of MgCl₂ nanoribbons and their possible efficiency as a spin filtering device have remained unknown. Magnetic nanoribbons were first designed with carbon-based materials, such as zigzag graphite,⁴⁷ and graphene nanoribbons,^{48–50} and for many years they were the main prospect in the development of spintronics devices. However, recent studies have successfully created magnetic nanoribbons from many other non-magnetic monolayers, specially by means of substitutional doping^{51–56} and edge passivation.^{39,57,58} Armchair MoSe₂ nanoribbons, for instance, have been transformed into a half-metal through controlled hydrogen edge passivation,⁵⁹ and, similarly, partial hydrogen passivation of the MoS₂ nanoribbon was also predicted to give rise to the half-metallic state.⁶⁰ Substitutional doping has also been effectively applied to create half-metallic graphene nanoribbons with perfect spin filtering through p-type or n-type doping.³⁶ Perfect spin filtering was also obtained in the SnSe₂ nanoribbon doped with Ag,⁵² and in armchair phosphorene nanoribbons doped with different transition metal atoms.⁶¹ Magnetism has also been predicted to arise from the unpassivated edges of pristine nanoribbons, such as MoS₂,^{62,63} arsenene, and antimonene.⁶⁴ Even half-metallicity and perfect spin filtering have been predicted in bare ZnO nanoribbons.⁶⁵ This type of magnetism from the edge states was believed to be too unstable for any real applications, until recently when it was experimentally observed in the edges of zigzag graphene nanoribbons at room temperature.⁶⁶

Motivated by these results, here we study the design and properties of pristine armchair and zigzag MgCl₂ nanoribbons, by means of *ab initio* simulations and non-equilibrium Greens function techniques. We investigate the structural stability of the MgCl₂ nanoribbons with all possible edge terminations and different widths. In addition, we evaluate the operation of the nanoribbons under the application of bias polarization, and find that, depending on the edge terminations, MgCl₂ nanoribbons possess interesting magnetic properties for applications in spintronics.

2 Computational details

The geometric optimization and the total energy calculations were performed within the framework of spin-polarized density functional theory (DFT) as implemented in the SIESTA package.⁶⁷

The exchange–correlation functional was described with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) method and the generalized gradient approximation (GGA).⁶⁸ All calculations were performed with Troullier–Martins pseudopotentials,⁶⁹ the double- ζ polarized (DZP) basis set, a mesh cut-off of 400 Ry for the real-space grid, and 10^{−6} eV as the convergence criterion for the total energy. The nanoribbons were designed with periodicity in the *z* axis and vacuum greater than 18 Å in the *x* and *y* directions to avoid interactions between adjacent ribbons, and they were all fully relaxed until the forces on each atom were less than 0.005 eV Å^{−1}. For the total energy calculations, the Brillouin zone was integrated with a 1 × 1 × 20 Monkhorst–Pack *k*-points mesh.⁷⁰ The correct application of the method was evaluated *via* the calculation of the optimized lattice parameters and the energy band gap (E_{gap}) of the pristine MgCl₂ monolayer. Our results ($a = b = 3.67$ Å, and $E_{\text{gap}} = 6.04$ eV) closely match previously published results.^{42,44,71} The spin-dependent transport calculations were performed *via* non-equilibrium Greens functions and the Landauer–Büttiker approach, as implemented in the Transiesta module.^{72,73} In this case, we used a 1 × 1 × 100 Monkhorst–Pack *k*-points mesh to properly obtain the bulk properties of the electrodes along the semi-infinite direction. We also performed complementary calculations to verify the influence of the spin-orbit coupling (SOC) effect on the bands near the Fermi level using SIESTA and fully relativistic PSMML pseudopotentials.^{74,75} No significant change was observed with the inclusion of the SOC effect, in agreement with previous results for the MgCl₂ monolayer.⁴⁴

3 Results and discussion

To systematically study the properties of MgCl₂ nanoribbons, we designed and simulated the armchair and zigzag configurations with all possible edge terminations. Since in our study we are considering the most stable form of the MgCl₂ monolayer, which belongs to the *P3m1* space group,⁴⁴ independently of where the symmetry is broken, the edges of the armchair MgCl₂ (AMgCl₂) nanoribbon will always be the same, so there is only one possible edge configuration for the AMgCl₂ nanoribbon, as seen in Fig. 1(a).

On the other hand, for the zigzag MgCl₂ (ZMgCl₂) nanoribbon, it is necessary to be aware of the three possible types of edge termination that arise depending on where the symmetry is broken.⁷⁶ In Fig. 1(b)–(g), we show all the possible combinations between the top and bottom edges of the ZMgCl₂ nanoribbons. Here we named the different terminations of the zigzag nanoribbons according to the number of Cl atoms on the edge of the supercell: Cl _{α} refers to the case of the edge with three Cl atoms; Cl _{β} , with two Cl atoms, and Mg to the case with no Cl atom. This way, combining these three configurations to the top and bottom edges, we obtain six different zigzag nanoribbons, which are: ZMgCl₂–Cl _{α} Cl _{α} ; ZMgCl₂–Cl _{α} Cl _{β} ; ZMgCl₂–Cl _{α} Mg; ZMgCl₂–Cl _{β} Cl _{β} ; ZMgCl₂–Cl _{β} Mg; and ZMgCl₂–MgMg, as seen in Fig. 1(b)–(g), respectively.

Besides considering all possible edge terminations, it is also important to study the influence of the nanoribbon width (*N*)

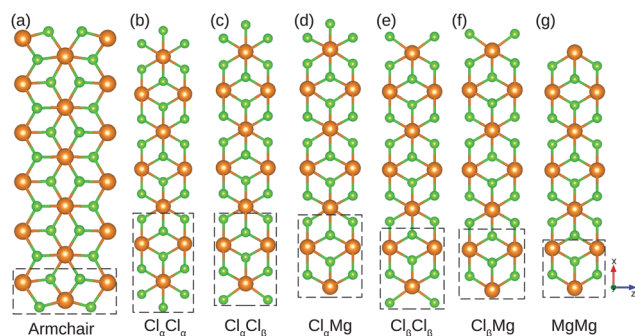


Fig. 1 Graphical representation of the optimized MgCl_2 nanoribbons of width $N = 6$. (a) The armchair form of the MgCl_2 nanoribbon, and (b)–(g), the zigzag forms of the MgCl_2 nanoribbon with different edge terminations. The orange and green spheres represent Mg and Cl atoms, respectively. The dashed rectangles are used to indicate the atoms that compose the minimum supercell ($N = 1$) with the specified edge configurations.

on its stability and overall attributes. Therefore, we simulated all nanoribbons with widths ranging from the case with the minimum number of atoms to reproduce both edges, up to $N = 6$ supercells ($N = 1$ supercell represented inside the dashed rectangles in Fig. 1). For each nanoribbon, with a width from $N = 1$ to 6, we calculated its cohesive energy and evaluated its band structure. The cohesive energy (E_c) was calculated as

$$E_c = \frac{E_T[\text{MgCl}_2] - n_{\text{Mg}}E_{\text{Mg}} - n_{\text{Cl}}E_{\text{Cl}}}{n_{\text{Mg}} + n_{\text{Cl}}}, \quad (1)$$

where $E_T[\text{MgCl}_2]$ is the total energy of the nanoribbon, n_{Mg} and n_{Cl} are the number of Mg and Cl atoms in the supercell, respectively, and E_{Mg} and E_{Cl} are the total energy of the isolated Mg and Cl atoms, respectively. In Fig. 2 we show the variation of the cohesive energy as a function of the supercell width. As seen, for all nanoribbons, as the width is increased, so is the stability, and their cohesive energies show a small variation for $N > 4$. Among the nanoribbons, $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg}$ is the least stable for $N < 4$, for $N > 4$, and it possesses almost the same cohesive

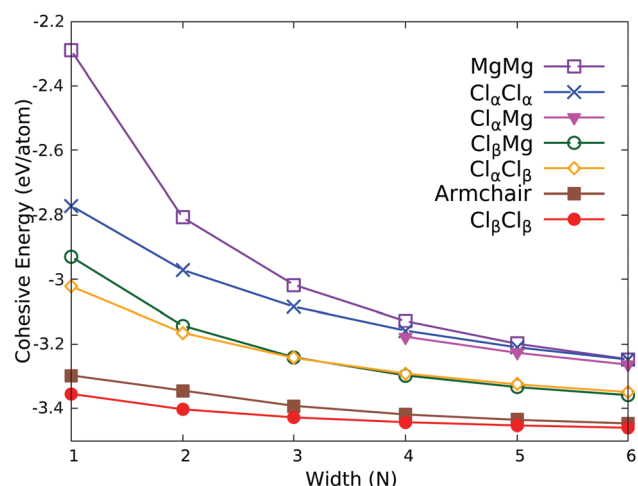


Fig. 2 Cohesive energy per atom (E_c) as a function of the width (N) of the MgCl_2 nanoribbons.

energy as the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ and $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Mg}$ nanoribbons, at approximately -3.2 eV per atom. The cohesive energy of the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Mg}$ nanoribbon for $N < 4$ could not be calculated, since the attempts to relax such a structure converged to a $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ nanoribbon under the used convergence requirements. On the other hand, $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ and AMgCl_2 are the most stable forms of MgCl_2 nanoribbons with close values of cohesive energy (approximately -3.4 eV per atom).

In addition, we analyzed the band structure of all nanoribbons for each supercell from $N = 1$ to 6. Interestingly, all nanoribbons kept their band structure characteristics despite their width, except for a small variation in the band gap of the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ and AMgCl_2 nanoribbons for $N = 1$. Moreover, no change was observed in the band structures of the magnetic nanoribbons, which indicates a robust half-metallic state. Therefore, for the next calculations, we simulated the electronic and transport properties of all nanoribbons with $N = 4$, since it is enough to reproduce all the features of wider nanoribbons at a reasonable computational cost.

In Table 1 we show the main electronic, magnetic and structural parameters of the studied nanoribbons with $N = 4$. In this table, we explicitly show the values of the outermost Mg–Cl bond length at the top and bottom edges (top and bottom references as in Fig. 1), since it can be used as another indication of the stability of these systems.^{77,78} The length of the internal Mg–Cl bonds in all nanoribbons is approximately 2.54 Å, which is close to the bond length of 2.47 Å in the MgCl_2 monolayer.⁴² In Table S1 (ESI[†]) we show the estimated charge transfer in our simulations by means of Bader charge analysis.⁷⁹

To better understand the electronic and magnetic properties of the studied nanoribbons, we show in Fig. 3 and 4 their band structure and partial density of states (PDOS) plots.

In Fig. 3 we present the band structure (left) and PDOS (right) plots of the non-magnetic nanoribbons. The plots in Fig. 3(a) and (b) indicate that the AMgCl_2 nanoribbon, just like the pristine MgCl_2 monolayer, is a semiconductor, but with a slightly smaller indirect band gap of 5.45 eV. In addition, the PDOS analysis suggests that the top valence band is mainly composed of 3p orbitals from the Cl atoms, and the bottom of

Table 1 Electronic, magnetic and structural parameters of the ZMgCl_2 nanoribbons with different edge terminations and the AMgCl_2 nanoribbon, both with $N = 4$. E_c is the cohesive energy, μ_T is the total magnetic moment in the supercell, E_{gap} is the energy gap between the valence and conduction bands, and $d_{\text{Mg-Cl}}$ is the bond length between the outermost Mg and Cl edge atoms

ZMgCl_2	E_c (eV)	μ_T (μ_B)	E_{gap} (eV)		$d_{\text{Mg-Cl}}$ (Å)	
			Spin up	Spin down	Top	Bottom
$\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$	-3.16	2.0	6.12	0.0	2.458	2.459
$\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\beta$	-3.29	1.0	5.62	0.0	2.459	2.420
$\text{Cl}_\alpha\text{Mg}$	-3.17	0.69	0.0	0.0	2.428	2.483
$\text{Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$	-3.44	0.0	5.56	5.56	2.421	2.421
Cl_βMg	-3.30	0.0	0.0	0.0	2.422	2.599
MgMg	-3.13	0.0	0.0	0.0	2.598	2.598
AMgCl_2	-3.42	0.0	5.45	5.45	2.335	2.335

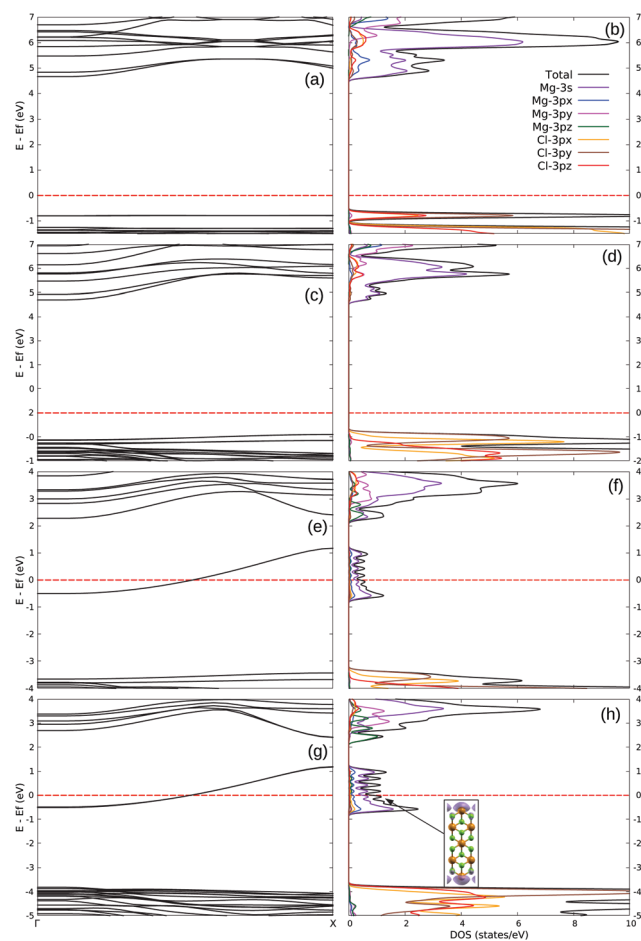


Fig. 3 Band structure (left) and PDOS (right) plots of the non-magnetic MgCl_2 nanoribbons. (a) and (b) AMgCl_2 , (c) and (d) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$, (e) and (f) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Mg}$, and (g) and (h) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg}$ nanoribbon. The red dashed line represents the Fermi level. The inset in (h) shows the LDOS around the Fermi level ($E_f - 0.1$ eV to $E_f + 0.1$ eV) for the $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg}$ nanoribbon with the isovalue equal to $0.001 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

the conduction band, mainly of 3s orbitals, is from the Mg atoms. Likewise, the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ nanoribbon (Fig. 3(c) and (d)) is also a semiconductor with an indirect band gap (5.56 eV) and similar orbital contributions to the top valence and bottom conduction bands. It is interesting to note that the two most stable nanoribbons are also the ones with the same electronic character as the MgCl_2 monolayer.

On the other hand, the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Mg}$ and the $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg}$ nanoribbons are conductors, as seen from Fig. 3(e)–(h), respectively. From the PDOS plots, we can see that the Fermi level of both nanoribbons is mainly occupied by states from Mg-3s orbitals. The inset in Fig. 3(h) is obtained from the local density of states (LDOS) analysis around the Fermi level (from $E_f - 0.1$ eV to $E_f + 0.1$ eV) and indicates that the electrons in this region come mainly from the dangling bonds of the Mg atoms at the edges.

In Fig. 4 we present the band structure and PDOS for the three magnetic nanoribbons. The $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ (Fig. 4(a) and (b)) and $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\beta$ (Fig. 4(c) and (d)) nanoribbons are

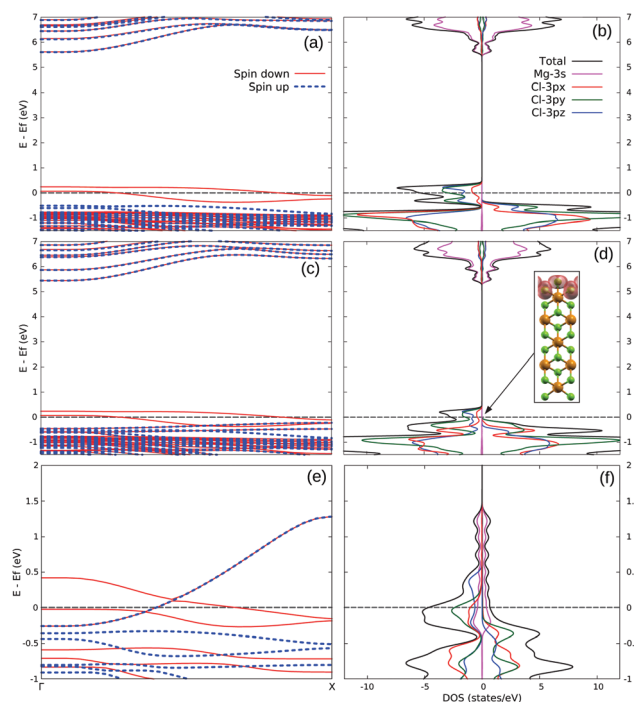


Fig. 4 Band structure (left) and PDOS (right) plots of the magnetic MgCl_2 nanoribbons. (a) and (b) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$, (c) and (d) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\beta$, and (e) and (f) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Mg}$. Spin-up and -down PDOS are plotted in the positive and negative sides of the x-axis, respectively, for better visualization. The gray dashed line represents the Fermi level. The inset in (d) shows the LDOS around the Fermi level ($E_f - 0.1$ eV to $E_f + 0.1$ eV) for the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\beta$ nanoribbon with isovalue equal to $0.001 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

half-metals with similar band structures. In both cases, their Fermi levels are crossed by the spin-down energy levels while the spin-up states have a large gap between the valence and the conduction bands. By analyzing the PDOS plots, we see that the states that occupy the Fermi levels are mainly composed of electrons from Cl-3p orbitals, and with the LDOS analysis (inset in Fig. 4(d)), we find that these orbitals are mainly from the dangling bonds on the Cl_α edge. These band structures closely resemble that obtained from the MgCl_2 monolayer with Mg vacancies,⁴⁰ particularly for the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbon, which also possess a large half-metallic gap (of approximately 0.3 eV), and a total magnetic moment of $2 \mu_B$ due to the removal of the Mg atom and the creation of a hole in each Cl_α edge.

Lastly, the plots in Fig. 4(e) and (f) show that the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Mg}$ is a ferromagnetic material, since both the spin-up and -down states cross the Fermi level, but in different proportions. With the PDOS plot in Fig. 4(f), we see that the spin-up and -down states crossed by the Fermi level have different origins, where the spin-down states come mostly from Cl-3p_y orbitals, and the spin-up states come from the Mg-3s orbitals.

In order to study the transport properties of the ZMgCl_2 nanoribbons, we chose one of the two conductors, and one of the two half-metallic nanoribbons, since in both cases their band structures are similar. We also study the electronic transport in the ferromagnetic nanoribbon. The transport simulations were implemented as represented with the $\text{ZMgCl}_2\text{-}$

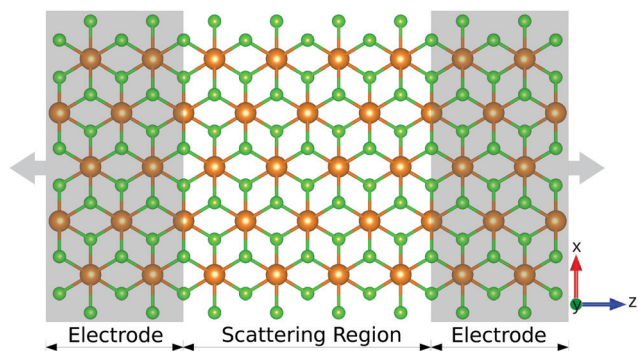


Fig. 5 Illustration of the transport simulation scheme with the $N = 4$ $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_2\text{Cl}_z$ nanoribbon. The gray areas indicate the contact region of the semi-infinite left ($-z$) and right ($+z$) electrodes, separated by the four-supercell-long scattering region.

Cl_2Cl_z nanoribbon in Fig. 5. The gray areas indicate the contact region of the semi-infinite electrodes in the $+z$ and $-z$ directions, and in between the electrodes is the scattering region with the length of four supercells.

In Fig. 6(a), we show the current as a function of the bias voltage for the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_2\text{Cl}_\beta$ nanoribbon. For this edge configuration, as the bias voltage is applied to the electrodes, only spin-down electrons are transmitted through the nanoribbon, and no spin-up current is detected, a phenomenon known as spin filtering. The spin-down current increases as the polarization increases, until $V_b = 0.3$ V, when the current reaches approximately $7 \mu\text{A}$. For higher values of bias voltage, the spin-down current decreases quickly as the polarization increases, an effect known as negative differential resistance (NDR), which has important applications in nanoelectronics.^{80,81} For $V_b > 0.7$ V, no current is detected.

All these features can be fully understood by studying the alignment of the energy levels of the left and right electrodes, as presented in Fig. 6(b)–(d) for different values of bias voltage. In Fig. 6(b), we show the transmission spectrum (middle panel) of the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_2\text{Cl}_\beta$ nanoribbon between the band structures of the left (left panel) and right (right panel) electrodes for $V_b = 0$ V. Here, the discrete values of transmittance are in units of the quantum of conductance per spin, $G_0 = e^2 h^{-1}$, and are an indicator of the ballistic nature of the electronic transport.⁷³ In this case, with the system in equilibrium ($V_b = 0$ V), the transmission spectrum is an indicator of the probability of the transmission of electrons through the scattering region, and the height of the transmission plateau is proportional to the sum of the conduction channels between the electrodes. Since there are only spin-down states crossing the Fermi level (gray dashed line) of the electrodes, only electrons with this spin direction will be allowed to transmit through the nanoribbon when the bias voltage is applied, as seen by the spin-up transmittance plot (blue dashed line) that is zero around the Fermi level.

When a bias voltage is applied, the electrochemical potentials of the electrodes move according to $\mu_{L(R)} = E_f \mp e \frac{V_b}{2}$, and the electrons with aligned energy levels inside the bias window

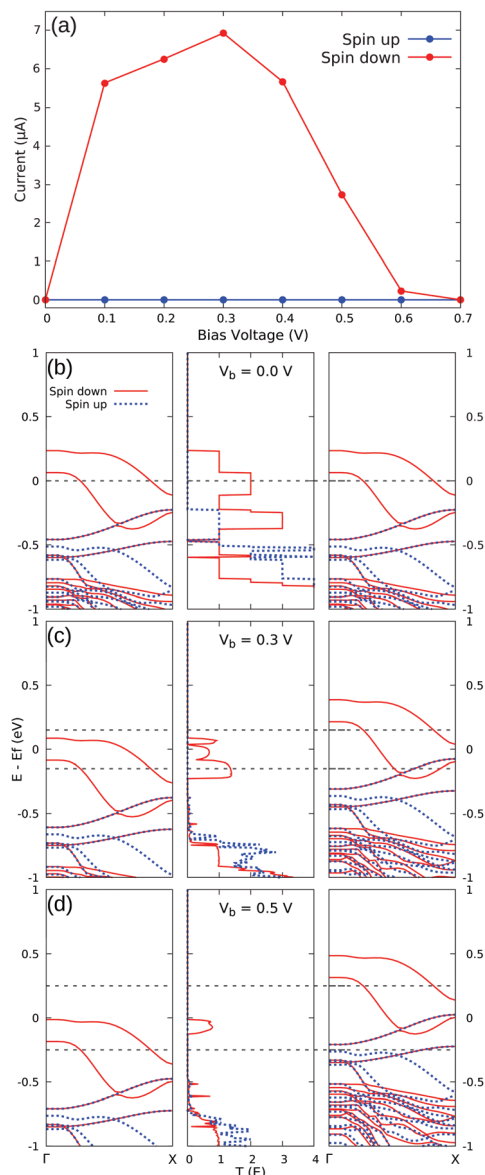


Fig. 6 Transport properties of the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_2\text{Cl}_\beta$ nanoribbon. (a) Spin currents versus bias voltage curves. (b)–(d) Transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $V_b = 0.0$ V, (c) for $V_b = 0.3$ V, and (d) for $V_b = 0.5$ V. The gray dashed line represents the Fermi level.

(the region between the dashed gray lines in Fig. 6(c) and (d)) will be transmitted through the nanoribbon. As described by the Landauer–Büttiker formalism,⁸² the current is proportional to the integral of the transmittance inside the bias window, then, since the transmittance for spin-up electrons is zero inside the bias window for $V_b = 0.3$ V (Fig. 6(c)), only the spin-down current is detected in Fig. 6(a). For $V_b > 0.3$ V, the bias window increases, but there are fewer energy levels aligned inside it, so the current decreases and the NDR effect occurs. For $V_b > 0.7$ V, the energy levels of the electrodes do not align inside the bias window, so no current is generated.

Different transport properties are observed for the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_2\text{Mg}$ nanoribbon, as presented in Fig. 7(a). In this case, we do

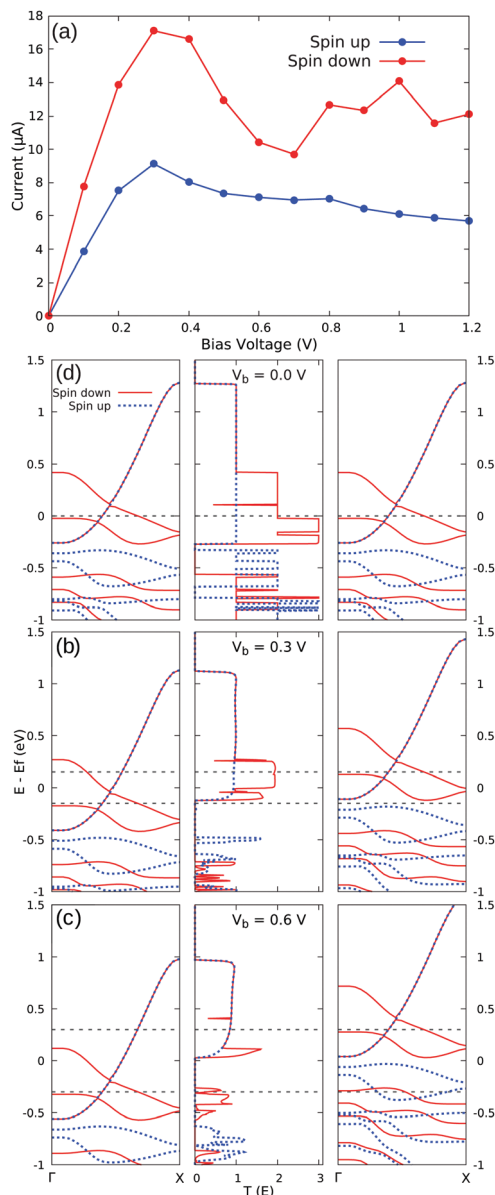


Fig. 7 Transport properties of the $ZMgCl_2-Cl_2Mg$ nanoribbon. (a) Spin currents versus bias voltage curves. (b)–(d) Transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $V_b = 0.0$ V, (c) for $V_b = 0.3$ V, and (d) for $V_b = 0.6$ V. The gray dashed line represents the Fermi level.

not have perfect spin filtering behavior; instead, both up and down spin currents are detected, but with different intensities. The spin currents increase with the bias voltage up to 0.3 V, when the spin-up current reaches 9 μA , and the spin-down current is 17 μA , approximately. Then, for higher values of voltage, both currents differ considerably. The spin-down current for $V_b > 0.3$ V decreases quickly until $V_b = 0.7$ V, a clear presence of the NDR effect, and then increases again until $V_b = 1.0$ V, when it reaches approximately 14 μA . On the other hand, for $V_b > 0.3$ V, the spin-up current decreases only slightly, and remains almost stable around 6.5 μA .

To understand the features of the $I \times V$ curves for the $ZMgCl_2-Cl_2Mg$ nanoribbon, we again look at the transmission

spectra and the energy levels of the electrodes for different values of V_b (Fig. 7(b)–(d)). In the middle panel of Fig. 7(b), we seen that the transmission probability around the Fermi level is different from zero for both spin directions, but the spin-down transmittance is about 2 to 3 times greater than the spin-up transmittance, due to the presence of more spin-down transmission channels between the electrodes. As seen in Fig. 7(c), this tendency remains when the bias voltage is applied to the electrodes, so that the spin-down transmission probability inside the bias window for $V_b = 0.3$ V is higher than the spin-up probability, and as result, the spin-down current is almost twice that of the spin-up current. When V_b is increased to 0.6 V (Fig. 7(d)), the energy levels of the electrodes move in different directions, so there are fewer spin-down states aligned inside the bias window, consequently causing the decrease of the

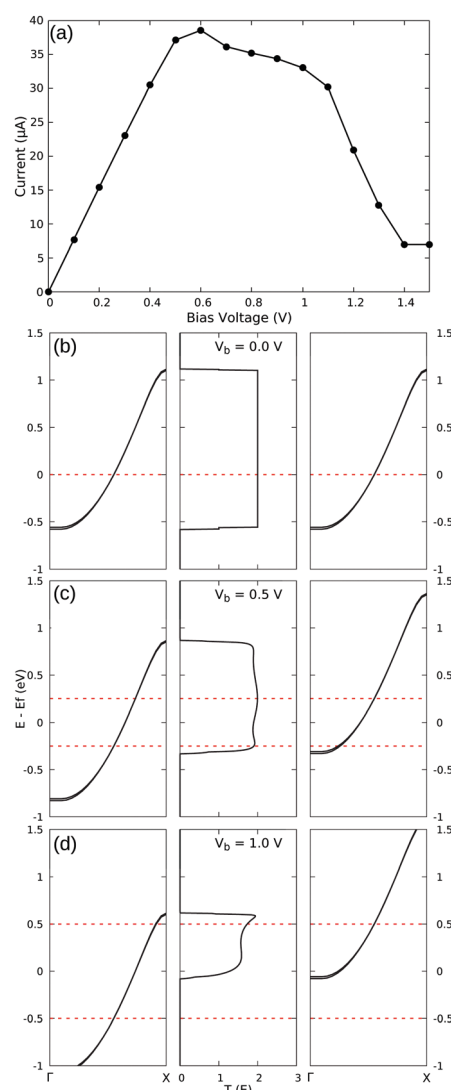


Fig. 8 Transport properties of the $ZMgCl_2-MgMg$ nanoribbon. (a) Spin currents versus bias voltage curves. (b)–(d) Transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $V_b = 0.0$ V, (c) for $V_b = 0.5$ V, and (d) for $V_b = 1.0$ V. The red dashed line represents the Fermi level.

current for this value of V_b . Differently, the spin-up current remains almost constant for $V_b > 0.3$ V because, in this case, as the bias window increases, other portions of the energy levels align inside it at a similar rate. We emphasize that, even though the right panel of Fig. 7(d) shows new spin-up states moving inside the bias window and aligning with the left electrode states, that does not increase the transmission probability inside the bias window, because those states belong to different atomic orbitals (see Fig. 4(f)) than the ones on the left, and such a transition is not allowed due to the momentum conservation of electrons.⁸³

Lastly, we look at the transport properties of the $ZMgCl_2$ - $MgMg$ nanoribbon. Unlike previously discussed, this edge configuration turns the nanoribbon into a non-magnetic conductor, as seen in Fig. 8. In this case, both spin-up and -down currents are equal, and increase with the voltage in an almost perfect Ohmic behavior unit for $V_b = 0.5$ V, when the current reaches approximately 37 μA . For $V_b > 0.6$ V, the current decreases at different rates. First, the current slowly decreases as the bias voltage increases up to 1.1 V, and then, for $V_b > 1.1$ V, the current quickly decreases, a clear signature of the NDR effect.

The Ohmic behavior of the $ZMgCl_2$ - $MgMg$ nanoribbon for $V_b < 0.6$ V can be fully understood by looking at Fig. 8(b) and (c). In these figures, we see that, until $V_b \approx 0.5$ V, as the bias window increases, so does the transmission probability inside it, which caused the Ohmic behavior of the current. For 0.6 V $< V_b < 1.1$ V, the bias window is wider than the transmission probability inside, so the current no longer increases; instead, it maintains an almost steady slow decrease as the bias window increases and other portions of the aligned energy levels get inside it, in a similar way as seen for the spin-up current of the $ZMgCl_2$ - Cl_xMg nanoribbon. On the other hand, for $V_b > 1.1$ V, as the bias window increases, fewer energy levels of the electrode align inside (Fig. 8(d)) and, consequently, the current decreases quickly.

4 Conclusions

In this work, we have systematically investigated the properties of pristine $MgCl_2$ nanoribbons with all possible edge terminations. The optimization of the structures and the calculation of the cohesive energies indicate that all forms of the nanoribbon are stable. The $AMgCl_2$ and the $ZMgCl_2$ - $Cl_\beta Cl_\beta$ nanoribbons possess the lowest cohesive energy and are semiconductors, similar to the $MgCl_2$ monolayer. The $ZMgCl_2$ - $Cl_\beta Mg$ and $ZMgCl_2$ - $MgMg$ nanoribbons are metallic, the $ZMgCl_2$ - $Cl_x Mg$ nanoribbon is ferromagnetic, and the $ZMgCl_2$ - $Cl_x Cl_x$ and $ZMgCl_2$ - $Cl_x Cl_\beta$ nanoribbons are half-metallic. Interestingly, all these features are independent of the width of the nanoribbon.

From the application of bias voltage to the nanoribbons, we found that the metallic nanoribbons show different current regimes depending on the intensity of the applied voltage. The ferromagnetic nanoribbon shows partial filtering of the spin-up current, so that the spin-down current is twice as large. For the

half-metallic nanoribbons, complete polarized spin transmission with perfect filtering of the spin-up current was observed. In addition, the I - V curves of all the the nanoribbons show a strong negative differential resistance effect. Therefore, we have shown that $MgCl_2$ nanoribbons are promising candidates for applications in spintronics, with properties that can be controlled *via* edge modification.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils: CNPq, CAPES, and FAPDF. We are also grateful to CENAPAD-SP for the provision of computational facilities.

References

- 1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-E. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–669.
- 2 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10451–10453.
- 3 D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 196802.
- 4 V. V. Kulish and W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8734–8741.
- 5 Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, Y. Zhu and B. Huang, *ACS Nano*, 2012, **6**, 1695–1701.
- 6 H. L. Zhuang, Y. Xie, P. Kent and P. Ganesh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2015, **92**, 035407.
- 7 L. Hu, X. Wu and J. Yang, *Nanoscale*, 2016, **8**, 12939–12945.
- 8 H. L. Zhuang, P. Kent and R. G. Hennig, *Phys. Rev. B*, 2016, **93**, 134407.
- 9 J. Liu, Z. Liu, T. Song and X. Cui, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 727–732.
- 10 Y. Sun, Z. Zhuo, X. Wu and J. Yang, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 2771–2777.
- 11 C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang and Y. Wang, *et al.*, *Nature*, 2017, **546**, 265–269.
- 12 B. hsHuang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. Klein, R. Cheng, K. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. McGuire and D. Cobden, *et al.*, *Nature*, 2017, **546**, 270–284.
- 13 Y. Feng, X. Wu, J. Han and G. Gao, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 4087–4094.
- 14 J. He, S. Ma, P. Lyu and P. Nachtigall, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2518–2526.
- 15 Y. Zhou, H. Lu, X. Zu and F. Gao, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 1–9.
- 16 H. L. Zhuang and J. Zhou, *Phys. Rev. B*, 2016, **94**, 195307.
- 17 Q. Yue, S. Chang, S. Qin and J. Li, *Phys. Lett. A*, 2013, **377**, 1362–1367.

- 18 X. Li, X. Wu and J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11065–11069.
- 19 T. Wang, Y. Li, C. Xia, X. Zhao, Y. An and X. Dai, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 8111–8120.
- 20 Z. Li, W. Xu, Y. Yu, H. Du, K. Zhen, J. Wang, L. Luo, H. Qiu and X. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 362–370.
- 21 A.-M. Hu, L.-l. Wang, B. Meng and W.-Z. Xiao, *Solid State Commun.*, 2015, **220**, 67–71.
- 22 Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nature*, 2006, **444**, 347–349.
- 23 L. Kou, C. Tang, Y. Zhang, T. Heine, C. Chen and T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 2934–2941.
- 24 Y.-p. Wang, C.-w. Zhang, W.-x. Ji and P.-j. Wang, *Appl. Phys. Express*, 2015, **8**, 065202.
- 25 S.-J. Gong, C. Gong, Y.-Y. Sun, W.-Y. Tong, C.-G. Duan, J.-H. Chu and X. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 8511–8516.
- 26 E.-J. Kan, Z. Li, J. Yang and J. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 243116.
- 27 P. Lu, X. Wu, W. Guo and X. C. Zeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13035–13040.
- 28 G. Gao, G. Ding, J. Li, K. Yao, M. Wu and M. Qian, *Nanoscale*, 2016, **8**, 8986–8994.
- 29 C.-g. Duan, R. Sabiryanov, J. Liu, W.-N. Mei, P. A. Dowben and J. R. Hardy, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 237201.
- 30 D.-B. Zhang and S.-H. Wei, *npj Comput. Mater.*, 2017, **3**, 1–5.
- 31 G. W. Jeon, K. W. Lee and C. E. Lee, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 1–6.
- 32 R. Ponce-Pérez, M. T. R. de la Cruz, J. Guerrero-Sánchez, Y. E. Á. Alvarado, D. Hoat, M. G. Moreno-Armenta and G. H. Cocolletzi, *Comput. Mater. Sci.*, 2020, **175**, 109603.
- 33 X. Zhang, Y. Sun, L. Ma, X. Zhao and X. Yao, *Nanotechnology*, 2018, **29**, 305706.
- 34 T.-C. Wang, C.-H. Hsu, Z.-Q. Huang, F.-C. Chuang, W.-S. Su and G.-Y. Guo, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 1–9.
- 35 X. Zhao, Q. Yang, H. Zhang, Y. Gao, H. Wang, T. Wang and S. Wei, *Phys. E*, 2019, **109**, 93–100.
- 36 J. Kang, F. Wu and J. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 083109.
- 37 A. K. Manna and S. K. Pati, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 3439–3447.
- 38 J.-m. Zhang, Y.-Z. Nie, Q.-L. Xia, R. Xiong and G.-H. Guo, *Phys. Lett. A*, 2019, **383**, 2346–2351.
- 39 C. Sun, X.-F. Wang, L.-P. Zhou and Y.-S. Liu, *Appl. Nanosci.*, 2020, **10**, 29–35.
- 40 G. Bhattacharyya, I. Choudhuri, P. Bhauriyal, P. Garg and B. Pathak, *Nanoscale*, 2018, **10**, 22280–22292.
- 41 I. T. Lima, R. Vasconcelos, R. Gargano and E. N. Paura, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 8833–8839.
- 42 S.-H. Lin and J.-L. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 20763–20771.
- 43 E. Stavrou, Y. Yao, J. M. Zaug, S. Bastea, B. Kalkan, Z. Konôpková and M. Kunz, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 1–11.
- 44 F. Lu, W. Wang, X. Luo, X. Xie, Y. Cheng, H. Dong, H. Liu and W.-H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 132104.
- 45 D. H. Fairbrother, J. G. Roberts, S. Rizzi and G. A. Somorjai, *Langmuir*, 1997, **13**, 2090–2096.
- 46 D. H. Fairbrother, J. G. Roberts and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 1998, **399**, 109–122.
- 47 M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1996, **65**, 1920–1923.
- 48 Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 216803.
- 49 Y.-L. Lee, S. Kim, C. Park, J. Ihm and Y.-W. Son, *ACS Nano*, 2010, **4**, 1345–1350.
- 50 B. M. Wong, H. Y. Simon and G. O'Bryan, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1321–1327.
- 51 H. Zou, H. Zhang, Z. Yang and Z. Zhang, *Phys. E*, 2021, **126**, 114408.
- 52 X. Wu, L. Xiong, Y. Feng, C. Wang and G. Gao, *J. Chem. Phys.*, 2019, **150**, 064701.
- 53 M.-M. Dong, Z.-Q. Wang, G.-P. Zhang, C.-K. Wang and X.-X. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 4879–4887.
- 54 T. Movlaroooy and P. Zanganeh, *Mater. Sci. Eng., B*, 2019, **243**, 167–174.
- 55 S. A. Tawfik, X. Cui, S. Ringer and C. Stampfl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 16224–16228.
- 56 M. Wang, X. He, M. Shen, L. Yang and Y. Shi, *Phys. E*, 2020, **120**, 114039.
- 57 Y. Shi, G. Lyu, C. Wang, M. Shen and M. Wang, *Phys. E*, 2020, **116**, 113783.
- 58 M. Monshi, S. Aghaei and I. Calizo, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 18900–18908.
- 59 H. Zhang, X. Zhao, Y. Gao, H. Wang, T. Wang and S. Wei, *Superlattices Microstruct.*, 2018, **115**, 30–39.
- 60 L. Peng, K. Yao, S. Zhu, Y. Ni, F. Zu, S. Wang, B. Guo and Y. Tian, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 223705.
- 61 S. Fotoohi, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2019, **125**, 1–14.
- 62 A. R. Botello-Méndez, F. Lopez-Urias, M. Terrones and H. Terrones, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 325703.
- 63 P. Vancsó, I. Hagymási, P. Castenetto and P. Lambin, *Phys. Rev. Mater.*, 2019, **3**, 094003.
- 64 M. Abid, A. Shoaib, M. H. Farooq, H. Wu, D. Ma and B. Fu, *J. Phys. Chem. Solids*, 2017, **110**, 167–172.
- 65 Z.-Y. Zhang, *Mod. Phys. Lett. B*, 2016, **30**, 1650392.
- 66 G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymási, P. Vancsó, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biro and L. Tapasztó, *Nature*, 2014, **514**, 608–611.
- 67 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745.
- 68 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 69 N. Troullier and J. Martins, *Solid State Commun.*, 1990, **74**, 613–616.
- 70 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188.
- 71 J. Zhu and U. Schwingenschlogl, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 11675–11681.
- 72 M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor and K. Stokbro, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **65**, 165401.
- 73 N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. Garcia and M. Brandbyge, *Comput. Phys. Commun.*, 2017, **212**, 8–24.
- 74 M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze and G.-M. Rignanese, *Comput. Phys. Commun.*, 2018, **226**, 39–54.

- 75 A. Garca, M. J. Verstraete, Y. Pouillon and J. Junquera, *Comput. Phys. Commun.*, 2018, **227**, 51–71.
- 76 S. Liu and Z. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 21441–21446.
- 77 R. Wang, X. Zhou, X. Xu, J. Hu and J. Pan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, **50**, 095102.
- 78 G. Guo, Y. Shi, Y. Zhang, Y. Deng, F. Du, Z. Xie, J. Tang and Y. Mao, *Comput. Mater. Sci.*, 2020, **172**, 109348.
- 79 R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*, Clarendon Press, 1994.
- 80 J. Zeng and K.-Q. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 4014–4019.
- 81 G. Liu, S. Ahsan, A. G. Khitun, R. K. Lake and A. A. Balandin, *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**, 154310.
- 82 M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer and S. Pinhas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1985, **31**, 6207.
- 83 J. Lagoute, F. Joucken, V. Repain, Y. Tison, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, R. Sporcken, E. H. Conrad and F. Ducastelle, *et al.*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2015, **91**, 125442.

Spin-selective transport in edge-passivated zigzag magnesium dichloride nanoribbons: towards bipolar spin diode and spin rectification devices

Railson Vasconcelos^a, Edson N. C. Paura^b, Pedro Henrique de Oliveira Neto^a, Ricardo Gargano^a

^a*Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, 70910900, Distrito Federal, Brazil*

^b*Institute of Physics, Federal University of Maranhão, Balsas, 65800000, Maranhão, Brazil*

Abstract

In the present work, we investigate the electronic, magnetic, and spin transport properties of zigzag MgCl_2 nanoribbons with different types of edge passivation using first-principles calculations based on density functional theory and non-equilibrium Green's function techniques. Our findings reveal that the ZMgCl_2 nanoribbon with $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ and MgMg edges exhibit distinct properties depending on the type of passivation. Passivation with O and F on $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ edges transforms the nanoribbon into a magnetic semiconductor. Passivation with H and F on MgMg edges results in a semiconductor behavior, B passivation leads to a half-metal behavior, and O passivation to a magnetic semiconductor. Additionally, our transport simulations demonstrate that the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ -F nanoribbon operates as a single spin filter under bias voltage. For the MgMg -B nanoribbon, the behavior varies depending on the magnetic configuration of the electrodes. In the parallel configuration, MgMg -B also functions as a single spin filter, whereas in the antiparallel configuration, it operates as a dual spin filter device. Overall, our results highlight the remarkable potential of two-dimensional MgCl_2 for spintronics applications, emphasizing the influence of edge passivation on the electronic and transport properties of nanoribbons.

Keywords: Spintronics, Quantum transport, Nanoribbon, Edge passivation

PACS: 0000, 1111

2000 MSC: 0000, 1111

1. Introduction

Enhancing electronic devices to be smaller, more efficient, and environmentally friendly has become a worldwide imperative. The remarkable progress in nanoelectronics over the past decades has demonstrated great promise in attaining these objectives. Specifically, the experimental exfoliation of graphene monolayers [22] and the subsequent exploration of its extraordinary electronic properties have stimulated researchers worldwide to investigate two-dimensional systems characterized by distinctive physics. These investigations hold the potential to revolutionize information processing and storage methods, and may even pave the way for the development of quantum computing [1, 2].

Specifically, graphene has been extensively and successfully employed in the design of new atomic-scale devices that utilize the intrinsic spin of electrons as a fundamental property for information processing and storage, an area known as spintronics [6, 42, 41, 27, 33, 29]. More recently, numerous other two-dimensional materials have demonstrated significant potential for spintronics applications. Transition metal dichalcogenides [23] (TMDs) materials like MoS₂ and WS₂, for example, possess electronic and spin polarization properties that can be strategically exploited in spintronics [37, 1, 20]. Notably, perfect spin polarization was achieved in monolayer WS₂ with chemically adsorbed transition metal atoms, [32] and room-temperature magnetism was predicted in doped MoSe₂ [34]. Interestingly, even heterostructures such as MoS₂/graphene have been employed to manipulate spin currents at room temperature [38, 1].

Other two-dimensional materials have demonstrated remarkable properties for spintronics applications. Feng et al. proposed devices based on a monolayer of FeCl₂ with exceptional spin filtering, negative differential resistance (NDR), and high magnetoresistance effects [9]. Furthermore, hydrogenated armchair phosphorene nanoribbons chemically modified with transition metal atoms were predicted to exhibit excellent spin-polarized transport properties [8]. In addition, pristine YN₂ nanoribbons and Antimonene nanoribbons doped with transition metals have demonstrated a remarkable double spin filtering effect, dual spin diode performance, and giant magnetoresistance [13, 44].

MgCl₂ monolayer is yet another compelling example of a two-dimensional material with significant potential for spintronics applications. MgCl₂ crystals are widely available in nature, and in their bulk form, they are com-

posed of stacked layers held together by van der Waals interactions, forming a CdCl₂-type structure [17, 31]. Both bulk and monolayer MgCl₂ are non-magnetic semiconductors with large band gaps [19]. Magnetism was first induced in the MgCl₂ monolayer by Bhattacharyya et al [3]. Their research revealed that through the removal of Mg atoms and the creation of defect patterns, this material exhibits half-metallic behavior, with a predicted Curie temperature of 250 K. In a recent study, we further demonstrated that the MgCl₂ monolayer can also achieve half-metallicity through substitutional doping with various metal and non-metal atoms [16]. Additionally, we investigated the spin transport properties of unpassivated MgCl₂ nanoribbons with different edge terminations. Our findings demonstrated that, depending on the edge termination, the nanoribbon exhibits half-metallic behavior and functions as a perfect spin filter under the application of bias voltage [36].

Understanding the transport properties of pristine nanoribbons holds significant importance in the evaluation of their intrinsic characteristics. However, the passivation of nanoribbons is an essential technique to enhance their stability. Moreover, edge passivation has the potential to alter the electronic and magnetic properties of the system. For instance, theoretical predictions indicate that fluorine passivation of zigzag graphene nanoribbons can induce half-metallic behavior [12]. Additionally, controlled hydrogen edge passivation has been predicted to transform MoSe₂ [40] and MoS₂ [25] nanoribbons into half-metals, and also improve the spin rectifying properties of zigzag silicon carbon nanoribbons [7]. Furthermore, edge passivation using hydrogen and halogen atoms has been demonstrated to induce dual spin polarizability and NDR effects in vanadium doped zigzag phosphorene nanoribbons [43]. Therefore, comprehending the effects of different passivations on nanoribbons is crucial for assessing their suitability for practical applications.

With that in mind, in this work we study the structural, electronic, magnetic and transport properties of zigzag MgCl₂ nanoribbons (ZMgCl₂) with some common passivators (H, B, O, and F), by means of ab initio simulations and non-equilibrium Greens function (NEGF) techniques. Our results show that ZMgCl₂ nanoribbons possess very distinct properties depending on the type of edge passivation, with some of them inducing magnetic phases and spin-polarized currents. Our finds indicate the passivated ZMgCl₂ nanoribbons can operate as dual spin filter and dual spin diode and hold great potential for spintronic applications.

2. Computational method

The geometric optimization and the total energy calculations were performed within the framework of spin-polarized density functional theory (DFT) as implemented in the SIESTA package [30]. The exchange-correlation functional was described with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) method and generalized gradient approximation (GGA) [26]. All calculations were performed with Troullier-Martins pseudopotentials, [35] double- ζ polarized (DZP) basis set, mesh cut-off of 400 Ry for the real-space grid, and 10^{-6} eV as the convergence criterion for the total energy. The nanoribbons were designed with periodicity in z axis and vacuum greater than 18 Å in the x and y directions to avoid interactions between adjacent ribbons, and they were all fully relaxed until the forces on each atom were less than 0.005 eV/Å. For the total energy calculations, the Brillouin zone was integrated with a $1 \times 1 \times 20$ Monkhorst-Pack k-points mesh [21].

The spin dependent transport calculations were performed via NEGF and Landauer–Büttiker approach, as implemented in the TranSIESTA module [4, 24]. In this case, we used a $1 \times 1 \times 100$ Monkhorst-Pack k-points mesh to properly obtain the bulk properties of the electrodes along the semi-infinite direction.

3. Results and discussion

In order to study the properties of passivated MgCl_2 nanoribbons, we focused on pristine zigzag MgCl_2 nanoribbons with the same top and bottom edge termination ($\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$, $\text{Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ and MgMg) and a fixed width of $N=4$, as discussed in our previous work [36]. The passivation was simulated using commonly reported passivators in the literature, namely H, B, O, and F atoms [27, 28, 12, 11].

For the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\beta\text{Cl}_\beta$ nanoribbon, all the attempts to increase its stability by edge passivation failed. As previously shown, this edge configuration is the most stable of all the zigzag nanoribbons, and the addition of a different atom to its edge, only increased the energy of the system. For the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbon (referred to as $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ for simplicity), the passivation was successful for the F and O atoms, while for the $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg}$ (MgMg), all passivators were effective in increasing the stability of the nanoribbons.

In Fig. 1, we illustrate the general structural features of the relaxed passivated $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ and MgMg nanoribbons unit cells. As seen, for both nanoribbons with different edge terminations, the addition of a new atom to their

edges does not cause significant distortions to their pristine forms. For the two passivated systems, the internal Mg-Cl bonds are approximately 2.54 Å, which is the same value as for the unpassivated nanoribbons [36].

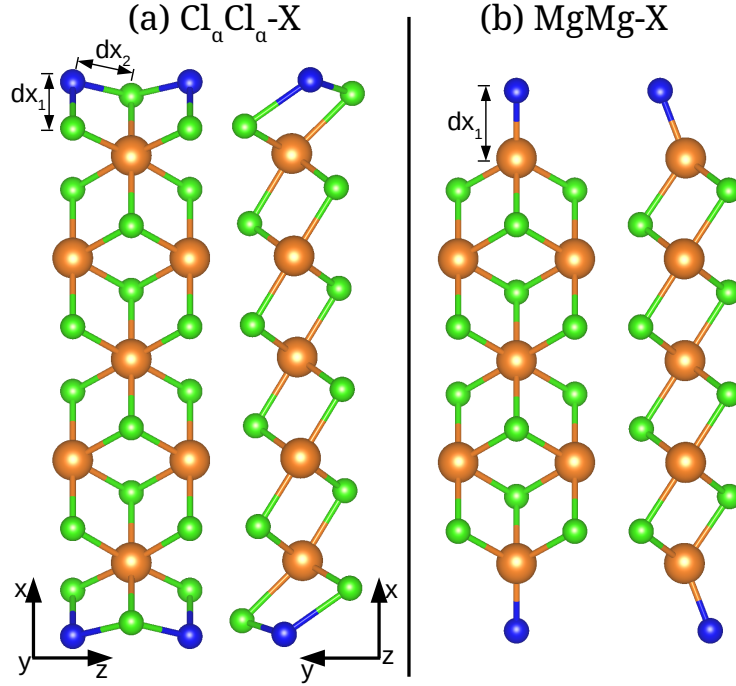


Figure 1: Graphical representation of the unit cell of optimized ZMgCl_2 nanoribbons with edge passivation. Front and side view of (a) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-X}$ and (b) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-X}$ nanoribbons. Orange and green spheres represent Mg and Cl atoms, respectively, and the blue sphere, one of the passivators, here referred as X.

In Table 1, we present the bond lengths between each passivator and the nearest Mg or Cl atom at the edge. The bond lengths of all passivators are smaller than the average internal Mg-Cl bond length in pristine ZMgCl_2 . These relatively small bond lengths further indicate the effective passivation of these nanoribbons.

Due to the edge configuration of $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbons, the passivator atom has a tendency to form bonds with two Cl atoms in the same unit cell, and thus in Table 1, we label these bonds as dx_1 and dx_2 , as indicated in Fig. 1. The values of dx_1 and dx_2 for O and F passivated $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ ($\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-O}$ and $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$, respectively) are similar and significantly higher than the bond lengths of all passivators in the MgMg nanoribbons. This observation

Table 1: Electronic, magnetic and structural properties passivated ZMgCl₂ nanoribbons. Eb is the binding energy, μ_T the total magnetic moment in the unit cell, E_{gap} is the energy gap between the valence and conductance bands, and dx_i , the bond length between the outermost Mg or Cl atom and the passivator.

ZMgCl ₂	Eb (eV)	μ_T (μ_B)	E_{gap} (eV)		d (Å)	
			spin up	spin down	dx_1	dx_2
Cl _{α} Cl _{α} -O	-1.74	6.0	5.9	1.32	2.41	2.43
Cl _{α} Cl _{α} -F	-1.58	4.0	6.07	0.47	2.3	2.52
MgMg-H	-3.02	0.0	3.65	3.65	1.69	-
MgMg-B	-2.31	4.0	0.06	4.34	2.24	-
MgMg-O	-5.88	2.0	5.45	1.2	1.97	-
MgMg-F	-6.41	0.0	4.22	4.22	1.75	-

aligns with the calculated binding energies, which are considerably smaller (in magnitude) for the Cl _{α} Cl _{α} nanoribbons.

The binding energy (Eb) is defined as $Eb = (E_T - E_{bare} - nE_X)/n$, where E_T represents the total energy of the passivated nanoribbon, E_{bare} is the total energy of the unpassivated nanoribbon, n is the number of passivators in the unit cell, and E_X is the total energy of the isolated passivating atom.

The higher binding energies observed for the MgMg nanoribbons indicate that this edge configuration is more amenable to passivation, with the Mg atoms at the edges naturally forming bonds with other atoms. Due to its small atomic radii, the hydrogen bonds at the edges of MgMg-H have the shortest length of 1.69 Å, even though their binding energy is smaller (in magnitude) compared to that of MgMg-O or MgMg-F.

To gain a better understanding of the electronic and magnetic properties of the passivated ZMgCl₂ nanoribbons, we will now present the band structures and partial density of states (PDOS) for all the studied systems.

In Fig. 2 (a) and (b), we present the band structure (left panel) and PDOS (right panel) of the Cl _{α} Cl _{α} nanoribbon passivated with O and F, respectively. As expected from the similar electronic nature of these two atoms, both nanoribbons share some clear similarities. These two systems are magnetic semiconductors with a relatively small band gap for the spin

down states and a large one for the spin up states. Table 1 shows that the spin-down gap is 1.32 eV for $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-O}$ and 0.47 eV for $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$, while the spin-up gap is approximately 6 eV for both (almost the same as the gap of the pristine monolayer MgCl_2) [19]. In addition, in both systems, the bottom of the spin-down conduction band is primarily composed of a mixture of p orbitals from Cl and the passivator atom. On the other hand, the total magnetic moment of the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-O}$ unit cell is $6 \mu_B$, whereas the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$ is $4 \mu_B$. Moreover, for $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-O}$, the top valence band and the bottom conduction band have opposite spin polarization, which is a characteristic of bipolar magnetic semiconductors [14, 15].

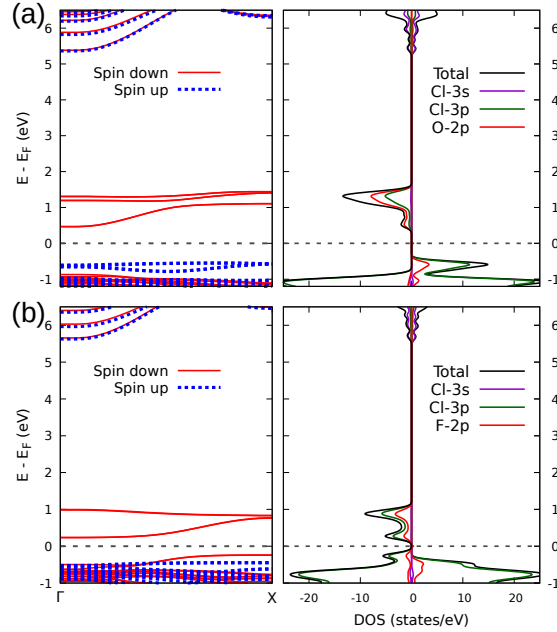


Figure 2: Band structure (left) and PDOS (right) plots of the (a) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$ and (b) $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-O}$ nanoribbons. Spin-up and down PDOS are plotted in the positive and negative sides of the x-axis, respectively, for better visualization. The gray dashed line marks the Fermi level.

For the MgMg nanoribbons, we observe distinct features depending on the passivation employed. H and F passivation result in a non-magnetic semiconductor, while B passivation yields a half-metallic behavior, and O passivation leads to a magnetic semiconductor, as depicted in Figs. 3 (a) - (d).

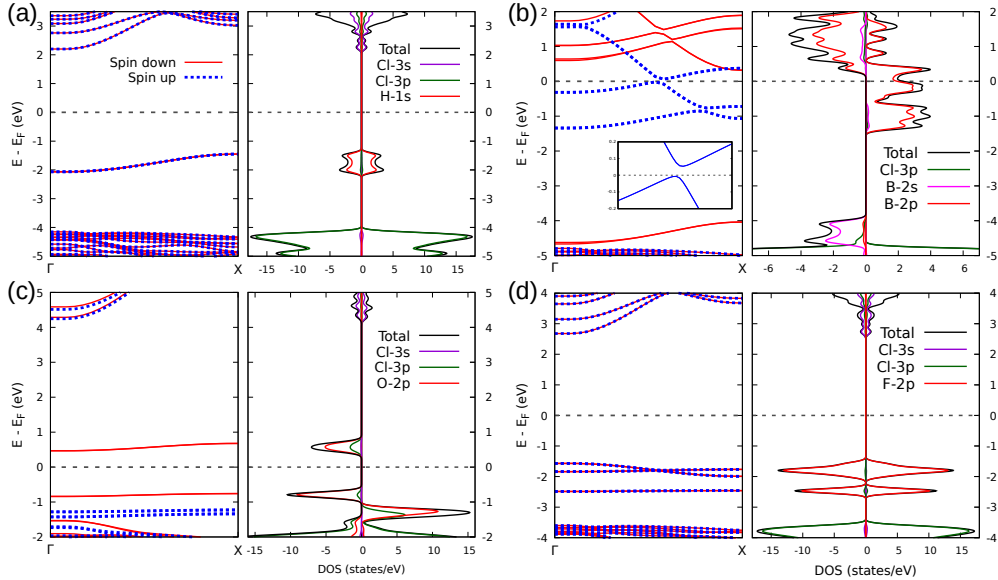


Figure 3: Band structure (left) and PDOS (right) plots of the (a) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-H}$, (b) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-B}$, (c) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-O}$, and (d) $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-F}$ nanoribbons. Spin-up and down PDOS are plotted in the positive and negative sides of the x-axis, respectively, for better visualization. The gray dashed line marks the Fermi level. The inset in (b) shows the band structure with a zoom-in around the Fermi level.

The passivation of the MgMg nanoribbon with F and H resulted in non-magnetic semiconductors with band gaps of 4.22 eV and 3.65 eV, respectively (left panels of Figs. 3 (a) and (d)). Interestingly, while MgMg-F exhibits a direct band gap, MgMg-H has an indirect one ($X - \Gamma$). In both cases, we observe a significant contribution from the orbitals of the passivator to the top of their valence bands, and from Cl-3s orbitals to the bottom of their conduction bands (right panels of Figs. 3 (a) - (d)).

The boron passivated MgMg nanoribbon exhibits half-metallic behavior, as depicted in Fig. 3 (b). In this case, the spin-up states display a very small band gap of approximately 60 meV (see inset in Fig. 3 (b)), while the spin-down energy levels exhibit a direct band gap of 4.34 eV around the X point. From the PDOS plot in Fig. 3 (b), it is evident that the spin-up electrons near the Fermi level primarily originate from the 2p orbitals of boron located at the edges of the nanoribbon.

The passivation of the MgMg nanoribbon with oxygen led to a magnetic semiconductor with a spin-up gap of approximately 5.45 eV and a spin-down

gap of 1.2 eV. The PDOS plot reveals a significant contribution from the p orbitals of both the Cl and O atoms in the highly localized spin-down states at the top of the valence band and the bottom of the conduction band (right panel of Fig. 3 (c)).

To better evaluate the potential of passivated $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ and MgMg nanoribbons for spintronics applications, we conducted simulations of electronic transport across the nanoribbons using different edge passivators under bias polarization. This is illustrated in Fig. 4, which shows the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbon with a generic passivator X as reference. The gray areas in the figure delimit the two unit cell long contact regions of the semi-infinite electrodes in the $+z$ and $-z$ directions. The scattering region, located between the electrodes, has the same length as the contact region of the electrodes.

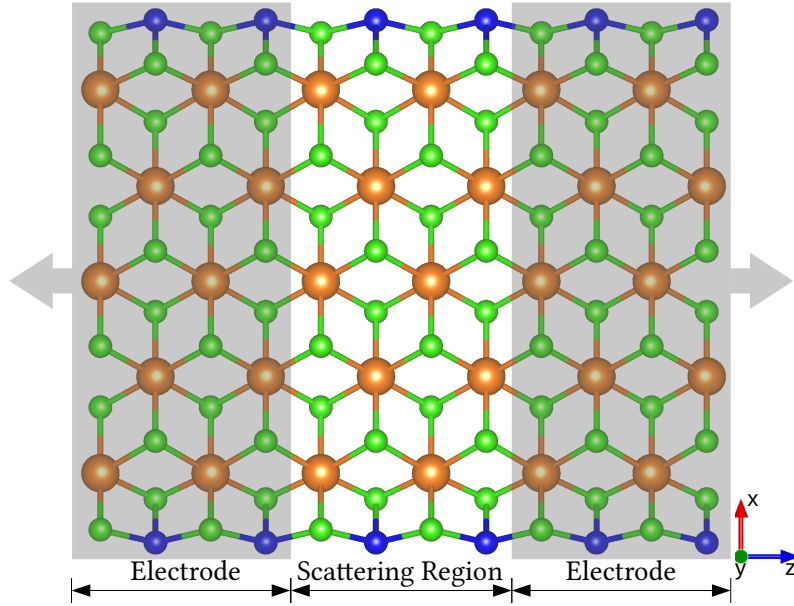


Figure 4: Illustration of the transport simulation scheme with the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-X}$ nanoribbon. The gray areas indicate the contact region of the semi-infinite left ($-z$) and right ($+z$) electrodes, separated by the a scattering region of the same length.

We focused our electronic transport simulations on the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$ and MgMg-B nanoribbons due to their remarkable magnetic and electronic properties, as discussed previously.

In Fig. 5, we present the electronic transport properties of the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$

nanoribbon. In Fig. 5 (a), we display the transmittance (middle panel) of this nanoribbon for $V_B = 0$, sandwiched between the band structure plots of the left and right electrodes for better visualization. From this figure, it is evident that the transmittance curve precisely corresponds to the alignment of energy levels between the left and right electrode, as expected.

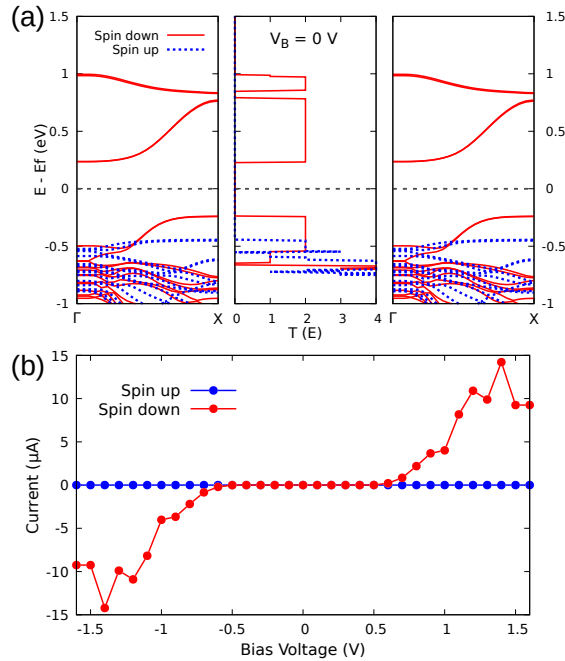


Figure 5: Transport properties of the $\text{ZMgCl}_2\text{-Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$ nanoribbon. (a) Transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $V_B = 0$ V. (b) Spin-resolved current-voltage curves.

From the plot of the current as a function of the bias voltage in Fig. 5 (b), it can be observed that this nanoribbon exhibits spin filtering behavior. For $V_B > 0.5$ V, only spin-down electrons are transmitted through the nanoribbon, while the spin-up current is completely suppressed. These characteristics can be explained by analyzing the alignment of the energy levels of the electrodes in Fig. 5 (a). For small values of V_B ($V_B < 0.4$ V), no current is detected across the nanoribbon due to the absence of electronic states aligned inside the bias window. As previously discussed, this nanoribbon has a spin-down band gap of approximately 0.47 eV, and since the electrochemical potentials of the left and right electrodes move according to

$\mu_{L(R)} = E_F \pm e\frac{V_B}{2}$, [10] no significant current is measured for $V_B < 0.4$ V. As the applied voltage increases, the electrochemical potentials of the electrodes move in opposite directions. Around $V_B = 0.5$ V, a sufficient number of spin-down states align inside the bias window, enabling electronic transmission across the scattering region. From $V_B = 0.5$ V to approximately 1.4 V, the current increases as the bias window expands and reaches approximately $15 \mu A$. In the range of bias values [1.4, 1.6] V, the current rapidly decreases to around $10 \mu A$, indicating the presence of the NDR effect [39, 18]. These properties hold true regardless of the sign of V_B , as the band structures of the electrodes are identical.

Next, we discuss the results for the MgMg-B nanoribbon with electrodes magnetized in the parallel (Fig. 6 (a)) and antiparallel configuration (Fig. 6 (b)).

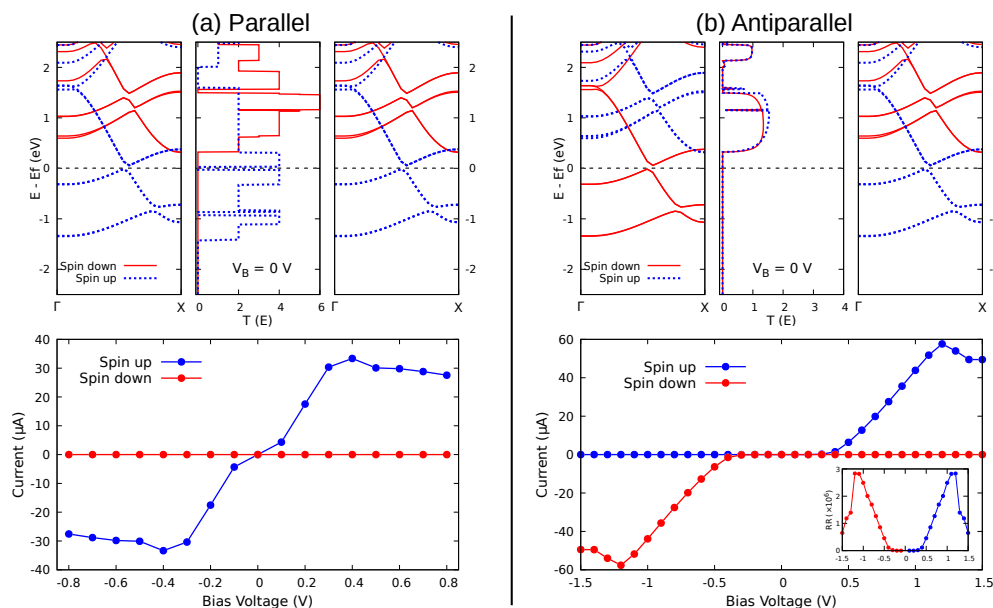


Figure 6: Transport properties of the $ZMgCl_2$ -MgMg-B nanoribbon with (a) parallel and (b) antiparallel magnetic field applied to their electrodes. Top panels show the transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $V_B = 0$ V. Bottom panels show the spin-resolved current-voltage curves. The inset in (b) is the rectification rate of the antiparallel configuration.

In Fig. 6 (a) we present the results for the calculations of MgMg-B with electrodes under parallel magnetization. From the transmittance plot at the top, it is evident that in this configuration, the system acts as a half-metal

with transmission channels exclusively for spin-up states around the Fermi level. The bottom plot displays the calculated current as a function of the bias voltage. For V_B values up to approximately 0.4 V, the spin-up current exhibits an almost linear behavior due to the increasing number of electronic states within the bias window as the energy levels of the electrodes are shifted. For V_B in the range of 0.4 V to 0.8 V, the number of transmission channels within the bias window remains relatively stable. Consequently, the spin-up current also remains nearly constant, at approximately $25 \mu\text{A}$, with a gradual decrease as the voltage approaches 0.8 V.

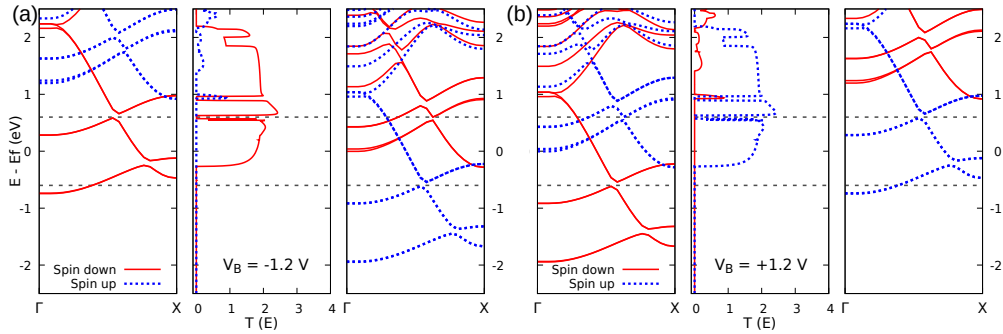


Figure 7: Transmission spectra (middle panel) between the band structures of the left and right electrodes for $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-B}$ in antiparallel configuration with (a) $V_B = -1.2$ V and (b) $V_B = +1.2$ V. The dashed lines represent the electrochemical potentials of the left and right electrodes, and the region in between is the bias window.

The results for the antiparallel configuration are presented in Fig. 6 (b). In the antiparallel configuration, the left and right electrodes are magnetized with the same magnetic field but in opposite directions. This results in similar band structures for both electrodes, but with the energy states for spin up and down switched, as shown in the top plot of Fig. 6 (b). Unlike the parallel configuration, here the transmittance plot indicates that there is no electronic transport through the nanoribbon for small values of V_B , as the transmittance near the Fermi level is zero. Furthermore, since in this case the band structures of the left and right electrodes are not identical, the transport properties of this nanoribbon depend on the sign of V_B . As $+V_B$ increases beyond 0.4 V, only spin-up electronic states align inside the bias window, resulting in the complete blockage of the spin-down current, as depicted in the bottom panel of Fig. 6 (b). The spin-up current gradually increases as V_B ranges from +0.5 to +1.2 V, approximately, reaching a maximum of nearly

60 μA . From +1.2 to +1.5 V, the current decreases, indicating the occurrence of the NDR effect due to a reduction in the number of transmission channels inside the bias window. When the sign of V_B is changed, the electronic states of the left and right electrodes move in opposite directions compared to the $+V_B$ case. In this scenario, the electrochemical potential of the left electrode shifts upward, while the right electrode shifts downward. As a result, for $-V_B$, only spin-down states align inside the bias window, as shown in Fig 7 (a), and the spin-up current is blocked. Due to the symmetry of the energy levels of both electrodes, the current's dependency on the bias voltage is the same (in magnitude) for $-V_B$ as it is for $+V_B$. Therefore, the same intensity of current and NDR effect is measured, but with a different spin polarization, as seen in Fig. 6 (b).

These results demonstrate that the MgMg-B nanoribbon with antiparallel electrodes functions as a highly efficient dual spin filtering and dual spin diode device. These properties enable the selective generation and control of spin currents within the device by simply altering the polarity of the applied voltage. To measure the efficiency of this device, we calculate rectification rate (RR) of spin-up and spin-down currents as $|I_{up}(+V_B)/I_{up}(-V_B)|$ and $|I_{dn}(-V_B)/I_{dn}(+V_B)|$, respectively. The RR of MgMg-B reaches 10^6 at 1.2 V, and the plot of the rectification rate as a function of V_B is shown in the inset in Fig 6 (b).

To gain a deeper understanding of how the passivating agent at the edge of the nanoribbon influences its transport properties, we conducted an investigation into the transmission pathways (also known as bond currents) along the MgMg-B nanoribbon with antiparallel magnetization. The transmission pathway is obtained by calculating the bond currents among the atoms across the scattering region, providing us with valuable insights into the electron dynamics under bias voltage [5].

In Fig 8 (a) and (b), we present the transmission pathways of the antiparallel MgMg-B nanoribbon for $V_B = +1.2$ V and $V_B = -1.2$ V, respectively. Based on these plots, it is evident that the transmission pathways are primarily concentrated at the edges of the nanoribbon, specifically around boron and the outermost Mg and Cl atoms. These findings are consistent with the PDOS plot in Fig. 3 (a), which demonstrates that the majority of conduction electrons originate from the 2p orbitals of boron. Furthermore, this confirms that the width of these nanoribbons does not significantly affect their transport characteristics, as anticipated [36].

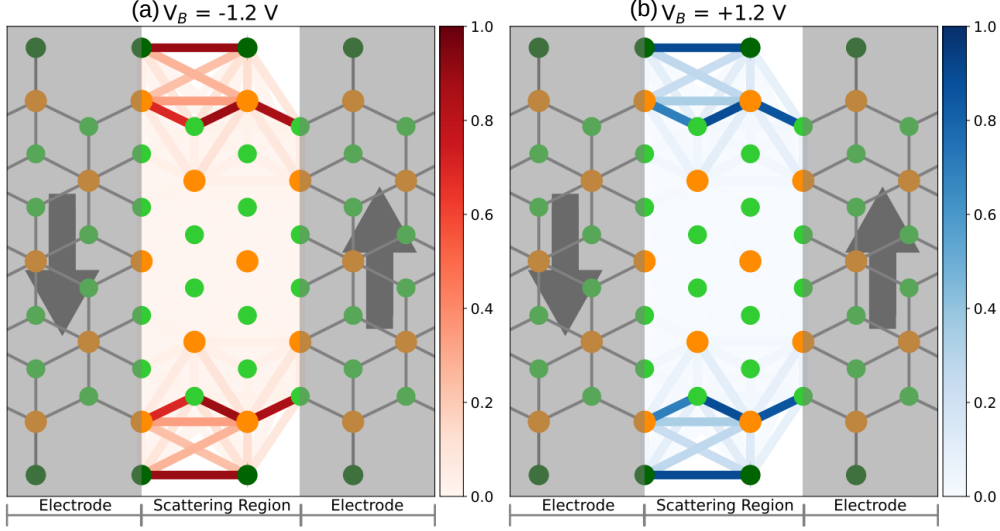


Figure 8: Graphical representation of the transmission pathways for the $\text{ZMgCl}_2\text{-MgMg-B}$ nanoribbon with electrodes in antiparallel magnetic configuration for (a) $V_B = -1.2$ V and (b) $V_B = +1.2$ V.

4. Conclusion

In summary, we studied the electronic, magnetic, and transport properties of ZMgCl_2 nanoribbons passivated with H, B, O, and F atoms using the DFT and NEGF methods.

For the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbon, only the passivation with O and F atoms were effective in increase the stability. On the other hand, for the MgMg nanoribbon all passivations effectively increased the stability of the system.

In addition to increasing stability, our results demonstrate that these passivations significantly alter the electronic and magnetic properties of the nanoribbons. The $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha$ nanoribbon, which acts as a half-metal in its pristine state, transforms into a magnetic semiconductor when passivated with O and F. Moreover, the originally non-magnetic conductor MgMg nanoribbon turns into a semiconductor with H and F passivation, a half-metal with B passivation, and a magnetic semiconductor with O passivation.

Our transport simulation of the $\text{Cl}_\alpha\text{Cl}_\alpha\text{-F}$ nanoribbon reveals that, for $V_B > 0.5$ V, this nanoribbon functions as an ideal single spin filter by inhibiting the passage of spin-up electrons while allowing the conduction of spin-down currents.

For MgMg-B, the behavior of the nanoribbon varies significantly depending on the magnetic polarization of the electrodes. In the case of parallel magnetization, only spin-up electrons are transmitted for $V_B > 0$, regardless of the sign of V_B . Conversely, with antiparallel magnetization, the spin of the current can be controlled by the sign of V_B . For $V_B > +0.5$ V, only spin-up current flows, while spin-down current is filtered. In contrast, for $V_B < -0.5$ V, spin-down current flows while spin-up current is blocked. Our analysis of the transmission pathways reveals that the majority of the current flows through the chemical bonds at the edges, primarily the B-B and Mg-Cl bonds. These findings position passivated ZMgCl₂ nanoribbons as strong candidates for the development of new spintronics devices.

5. Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

6. Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils: CNPq, CAPES, and FAPDF. We are also grateful to CENAPAD-SP for the provision of computational facilities.

References

- [1] Ahn, E.C., 2020. 2d materials for spintronic devices. *npj 2D Materials and Applications* 4, 17.
- [2] Bhat, H.A., Khanday, F.A., Kaushik, B.K., Bashir, F., Shah, K.A., 2022. Quantum computing: fundamentals, implementations and applications. *IEEE Open Journal of Nanotechnology* 3, 61–77.
- [3] Bhattacharyya, G., Choudhuri, I., Bhauriyal, P., Garg, P., Pathak, B., 2018. Ferromagnetism in magnesium chloride monolayer with an unusually large spin-up gap. *Nanoscale* 10, 22280–22292.
- [4] Brandbyge, M., Mozos, J.L., Ordejón, P., Taylor, J., Stokbro, K., 2002. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B* 65, 165401.

- [5] Brandimarte, P., Englund, M., Papior, N., Garcia-Lekue, A., Frederiksen, T., Sánchez-Portal, D., 2017. A tunable electronic beam splitter realized with crossed graphene nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics* 146, 092318.
- [6] Cao, C., Wang, Y., Cheng, H.P., Jiang, J.Z., 2011. Perfect spin-filtering and giant magnetoresistance with fe-terminated graphene nanoribbon. *Applied Physics Letters* 99, 073110.
- [7] Cui, X.Q., Liu, Q., Fan, Z.Q., Zhang, Z.H., 2020. Tuning spin filtering and spin rectifying behaviors of zigzag silicon carbon nanoribbons by edge dual-hydrogenation. *Organic Electronics* 84, 105808.
- [8] Dong, M.M., Wang, Z.Q., Zhang, G.P., Wang, C.K., Fu, X.X., 2019. Surface engineering of phosphorene nanoribbons by transition metal heteroatoms for spintronics. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 4879–4887.
- [9] Feng, Y., Wu, X., Han, J., Gao, G., 2018. Robust half-metallicities and perfect spin transport properties in 2d transition metal dichlorides. *Journal of Materials Chemistry C* 6, 4087–4094.
- [10] Fotoohi, S., 2019. Design of spin-filtering devices with rectifying effects and negative differential resistance using armchair phosphorene nanoribbon. *Applied Physics A* 125, 1–14.
- [11] Guo, G., Xie, Z., Zhang, Y., Deng, Y., Tang, J., Mao, Y., 2020. The ferromagnetic and half-metal properties of hydrogen adatoms, fluorine adatoms and boron adatoms adsorbed at edges of zigzag silicene nanoribbon. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 116, 113733.
- [12] Jaiswal, N.K., Tyagi, N., Kumar, A., Srivastava, P., 2017. Inducing half-metallicity with enhanced stability in zigzag graphene nanoribbons via fluorine passivation. *Applied Surface Science* 396, 471–479.
- [13] Li, J., Gao, G., Min, Y., Yao, K., 2016. Half-metallic yn 2 monolayer: dual spin filtering, dual spin diode and spin seebeck effects. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 28018–28023.

- [14] Li, J., Li, X., Yang, J., 2022. A review of bipolar magnetic semiconductors from theoretical aspects. *Fundamental Research* 2, 511–521.
- [15] Li, X., Wu, X., Li, Z., Yang, J., Hou, J., 2012. Bipolar magnetic semiconductors: a new class of spintronics materials. *Nanoscale* 4, 5680–5685.
- [16] Lima, I.T., Vasconcelos, R., Gargano, R., Paura, E.N., 2020. A first-principles study of the substitutional doping of the mgcl_2 monolayer for spintronics applications. *New Journal of Chemistry* 44, 8833–8839.
- [17] Lin, S.H., Kuo, J.L., 2014. Towards the ionic limit of two-dimensional materials: monolayer alkaline earth and transition metal halides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 20763–20771.
- [18] Liu, G., Ahsan, S., Khitun, A.G., Lake, R.K., Balandin, A.A., 2013. Graphene-based non-boolean logic circuits. *Journal of Applied Physics* 114, 154310.
- [19] Lu, F., Wang, W., Luo, X., Xie, X., Cheng, Y., Dong, H., Liu, H., Wang, W.H., 2016. A class of monolayer metal halogenides mx_2 : electronic structures and band alignments. *Applied Physics Letters* 108, 132104.
- [20] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O.V., Kis, A., 2017. 2d transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials* 2, 1–15.
- [21] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B* 13, 5188.
- [22] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D.e., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* 306, 666–669.
- [23] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., Geim, A.K., 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102, 10451–10453.
- [24] Papior, N., Lorente, N., Frederiksen, T., García, A., Brandbyge, M., 2017. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications* 212, 8–24.

- [25] Peng, L., Yao, K., Zhu, S., Ni, Y., Zu, F., Wang, S., Guo, B., Tian, Y., 2014. Spin transport properties of partially edge-hydrogenated mos2 nanoribbon heterostructure. *Journal of Applied Physics* 115, 223705.
- [26] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* 77, 3865.
- [27] Shao, J., Paulus, B., 2021. Edge effect in electronic and transport properties of 1d fluorinated graphene materials. *Nanomaterials* 12, 125.
- [28] Shi, H., Song, M., Jiang, Z., Ren, Y., Han, Q., 2020. Influence of edge passivation on the transport properties of the zigzag phosphorene nanoribbons. *Physics Letters A* 384, 126486.
- [29] Sohbatzadeh, Z., Roknabadi, M., Shahtahmasebi, N., Behdani, M., 2015. Spin-dependent transport properties of an armchair boron-phosphide nanoribbon embedded between two graphene nanoribbon electrodes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 65, 61–67.
- [30] Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D., 2002. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 2745.
- [31] Stavrou, E., Yao, Y., Zaug, J.M., Bastea, S., Kalkan, B., Konôpková, Z., Kunz, M., 2016. High-pressure x-ray diffraction, raman and computational studies of mgcl 2 up to 1 mbar: Extensive pressure stability of the β -mgcl 2 layered structure. *Scientific reports* 6, 1–11.
- [32] Taghizadeh, S.F., Amiri, P., Vaseghi, B., et al., 2019. Half-metallic properties of transition metals adsorbed on ws2 monolayer: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 481, 129–135.
- [33] Tawfik, S.A., Cui, X., Ringer, S., Stampfl, C., 2016. Large spin-filtering effect in ti-doped defective zigzag graphene nanoribbon. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 16224–16228.
- [34] Tiwari, S., Van de Put, M.L., Sorée, B., Vandenberghe, W.G., 2021. Magnetic order and critical temperature of substitutionally doped transition metal dichalcogenide monolayers. *npj 2D Materials and Applications* 5, 54.

- [35] Troullier, N., Martins, J., 1990. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications* 74, 613–616.
- [36] Vasconcelos, R., Paura, E.N., de Macedo, L.G.M., Gargano, R., 2022. Magnetism and perfect spin filtering in pristine mgcl_2 nanoribbons modulated by edge modification. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24, 3370–3378.
- [37] Xiao, D., Liu, G.B., Feng, W., Xu, X., Yao, W., 2012. Coupled spin and valley physics in monolayers of mos 2 and other group-vi dichalcogenides. *Physical review letters* 108, 196802.
- [38] Yan, W., Txoperena, O., Llopis, R., Dery, H., Hueso, L.E., Casanova, F., 2016. A two-dimensional spin field-effect switch. *Nature communications* 7, 13372.
- [39] Zeng, J., Chen, K.Q., 2013. Spin filtering, magnetic and electronic switching behaviors in manganese porphyrin-based spintronic devices. *Journal of Materials Chemistry C* 1, 4014–4019.
- [40] Zhang, H., Zhao, X., Gao, Y., Wang, H., Wang, T., Wei, S., 2018. Electronic and magnetic properties of mose2 armchair nanoribbons controlled by the different edge structures. *Superlattices and Microstructures* 115, 30–39.
- [41] Zhang, L., Yang, Y., Chen, J., Zheng, X., Zhang, L., Xiao, L., Jia, S., 2020. Giant magnetoresistance and dual spin filtering effect in ferromagnetic 6, 6, 12/ γ -graphyne zigzag nanoribbon lateral heterojunction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, 18548–18555.
- [42] Zhou, B., Zhou, B., Zeng, Y., 2020. Spin-dependent electronic and thermoelectric transport properties for a sawtoothlike graphene nanoribbon coupled to two ferromagnetic leads. *Journal of Low Temperature Physics* 198, 56–69.
- [43] Zhu, H., Liu, N., Feng, Y., Yao, K., Wang, S., 2022. Dual spin filtering and negative differential resistance effects in vanadium doped zigzag phosphorene nanoribbons with different edge passivations. *AIP Advances* 12, 015011.

- [44] Zou, H., Zhang, H., Yang, Z., Zhang, Z., 2021. Magneto-electronic and spin transport properties of transition metal doped antimonene nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 126, 114408.