

**Gustavo Henrique Silvestre**

***Simulação Computacional de Materiais  
Bidimensionais Baseado no Elemento Boro***

Uberlândia

2018

**Gustavo Henrique Silvestre**

***Simulação Computacional de Materiais  
Bidimensionais Baseado no Elemento Boro***

**Dissertação apresentada ao programa de  
Pós-graduação em Física da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito par-  
cial para a obtenção do título de Mestre em  
Física.**

Orientador:

**Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa**

**INSTITUTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Uberlândia

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S587s  
2018      Silvestre, Gustavo Henrique, 1991-  
Simulação computacional de materiais bidimensionais baseado no  
elemento boro [recurso eletrônico] / Gustavo Henrique Silvestre. - 2018.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1238>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Física. 2. Boro. 3. Metais. 4. Funcionais de densidade. I. Miwa,  
Roberto Hiroki (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia.  
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



GUSTAVO HENRIQUE SILVESTRE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 11 de Julho de 2018.

**BANCA EXAMINADORA**

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

Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Wanderlâ Luis Scopel  
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

# *Agradecimentos*

- À Deus, por ter me conduzido até aqui, que é onde sempre quis estar;
- À minha família, em especial meu pais, Wilson Jr. e Luiza, pelo apoio incondicional;
- Ao professor Hiroki, não só pela orientação, mas pela amizade, pela convivência, pela paciência (que foi muita nesse período) e pelos ensinamentos, que certamente leavrei por toda a vida;
- Ao professor Wanderlã (UFES), pelo auxílio na pesquisa;
- Ao meu orientador da graduação, professor Nilton, por me apresentar esse universo fascinante da estrutura eletrônica;
- Aos meus amigos Marcos, Rosinildo, Wanderson, Lucas, Luismar “Shing-Ling” e Wellington “Morto”, pelas risadas, pelos momentos de apuro que passamos com as disciplinas, e principalmente pela amizade construída nesses anos;
- Aos amigos da X12, Willian, Felipe, João e Dominike, pela amizade, pela valiosa ajuda nas pesquisas e principalmente pelo convívio;
- Ao professor José de los Santos Guerra e ao secretário Euzébio Alves, pelo apoio e motivação fundamentais no decorrer do curso;
- À minha namorada e melhor amiga Evelyn, pela ajuda, pela paciência, por me aturar nesse tempo, e principalmente por estar sempre ao meu lado, em todos os momentos;
- À CAPES pelo apoio financeiro;
- Ao CENAPAD-SP pelo apoio computacional;
- Enfim, agradeço à todos que ajudaram de maneira direta ou indireta na realização deste trabalho.

# *Resumo*

Neste trabalho investigamos o comportamento de propriedades mecânicas e eletrônicas de heteroestruturas laterais 2D formadas por diferentes fases de folhas de Boro, conhecidas na literatura como borofeno. Por cálculos via *DFT*, replicamos os dados da literatura para duas fases distintas do borofeno, que foram a base para a montagem das superredes. As superredes foram montadas de dois modos distintos, para analisarmos as alterações estruturais e eletrônicas nas superredes devido à mudança da direção do empilhamentos. Entre as propriedades eletrônicas, investigamos o caráter metálico das estruturas, a separação dos estados nas regiões próximas ao nível de Fermi, bem como a formação e o comportamento de canais condutores nas heteroestruturas. Também foi analisada a estabilidade energética das estruturas.

**Palavras-chave:** Borofeno, Boro, Superredes, Heterojunções, Materiais 2D, Metais, Monocamadas, Teoria do Funcional da Densidade.

# *Abstract*

In this work we investigate the behavior of mechanical and electronic properties of lateral heterostructures based in of boron sheets, known in the literature as borophene. Through DFT calculations, we replicate the literature data for two distinct phases of borophene, which were the basis for the assembly of the superlattices. The superlattices were designed in two distinct ways, to compare the differences caused by the stitching directions. Among the electronic properties, we investigate the mettalic character of the structures, the range of states in the regions near the Fermi level, as well as the formation and behavior of conducting channels in heterostructures. The energy stability of the structures was also analyzed.

**Key-words:** Borophene, Boron, Superlattices, Heterojunctions, 2D Materials, Metals, Monolayers, DFT.

## *Lista de Figuras*

1.1	Visão superficial e lateral - Borofeno S0, S1 e S2. . . . .	p. 15
1.2	Imagens da realização experimental das fases do Borofeno. . . . .	p. 16
1.3	Rede do Borofano. . . . .	p. 19
1.4	Estrutura de bandas do Borofano. . . . .	p. 19
1.5	Exemplo de heterojunções: laterais e verticais. . . . .	p. 20
3.1	Rede da fase S0. . . . .	p. 39
3.2	Rede da fase S1. . . . .	p. 40
3.3	Densidade de cargas e projeção dos orbitais na estrutura de bandas das fases S0 e S1. . . . .	p. 41
3.4	Mapeamento da Zona de Brillouin para as fases de borofeno. . . . .	p. 41
3.5	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas das fases S0 e S1. . . . .	p. 42
3.6	Direção de crescimento das supercélulas. . . . .	p. 43
3.7	Rede da estrutura $(1,1)_x$ . . . . .	p. 44
3.8	Informações eletrônicas da rede $(1,1)_x$ . . . . .	p. 45
3.9	Densidades parciais de carga da rede $(1,1)_x$ . . . . .	p. 46
3.10	Rede da estrutura $(1,3)_x$ . . . . .	p. 47
3.11	Informações eletrônicas da $(1,3)_x$ . . . . .	p. 48
3.12	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(1,3)_x$ . . . . .	p. 49
3.13	Informações eletrônicas da $(1,3)_x$ . . . . .	p. 50
3.14	Rede da estrutura $(4,3)_x$ . . . . .	p. 51
3.15	Informações eletrônicas da $(4,3)_x$ . . . . .	p. 52
3.16	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(4,3)_x$ . . . . .	p. 53



3.17	Informações eletrônicas da $(4,3)_x$ . . . . .	p. 54
3.18	Rede da estrutura $(5,2)_x$ . . . . .	p. 55
3.19	Informações eletrônicas da $(5,2)_x$ . . . . .	p. 56
3.20	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(5,2)_x$ . . . . .	p. 57
3.21	Informações eletrônicas da $(5,2)_x$ . . . . .	p. 57
3.22	Rede da estrutura $(3,1)_y$ . . . . .	p. 58
3.23	Informações eletrônicas da $(3,1)_y$ . . . . .	p. 59
3.24	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(3,1)_y$ . . . . .	p. 60
3.25	Informações eletrônicas da $(3,1)_y$ . . . . .	p. 61
3.26	Rede da estrutura $(6,1)_y$ . . . . .	p. 62
3.27	Informações eletrônicas da $(6,1)_y$ . . . . .	p. 63
3.28	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(6,1)_y$ . . . . .	p. 64
3.29	Informações eletrônicas da $(6,1)_y$ . . . . .	p. 64
3.30	Rede da estrutura $(9,2)_y$ . . . . .	p. 65
3.31	Informações eletrônicas da $(9,2)_y$ . . . . .	p. 66
3.32	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(9,2)_y$ . . . . .	p. 67
3.33	Informações eletrônicas da $(9,2)_y$ . . . . .	p. 68
3.34	Rede da estrutura $(12,4)_y$ . . . . .	p. 69
3.35	Informações eletrônicas da $(12,4)_y$ . . . . .	p. 70
3.36	Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na $(12,4)_y$ . . . . .	p. 71
3.37	Informações eletrônicas da $(12,4)_y$ . . . . .	p. 72

## *Lista de Tabelas*

- 3.1 Densidades de vacâncias, grau de *buckling* e energia de coesão das superredes. p. 73

# *Abreviaturas e Siglas*

<b>u.a.</b>	UNIDADES ATÔMICAS
<b>2D</b>	DUAS DIMENSÕES
<b>3D</b>	TRÊS DIMENSÕES
<b>B</b>	BORO
<b>BZ</b>	BRILLOUIN ZONE
<b>DFT</b>	DENSITY FUNCTIONAL THEORY
<b>eV</b>	ELÉTRON-VOLT
<b>EF</b>	ENERGIA DE FERMI
<b>ES</b>	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER
<b>GGA</b>	GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION
<b>HF</b>	HARTREE-FOCK
<b>KS</b>	KOHN-SHAM
<b>LDA</b>	LOCAL DENSITY APROXIMATION
<b>PAW</b>	PROJECTED ARGUMENT WAVE
<b>PBE</b>	FUNCIONAL PERDEW-BURKE-ERNZERHOF
<b>PW</b>	PLANE WAVES
<b>VASP</b>	VIENNA AB-INITIO SIMULATION PACKAGE

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 13
1.1	Borofeno . . . . .	p. 14
1.1.1	Fase S0 . . . . .	p. 17
1.1.2	Fase S1 . . . . .	p. 17
1.1.3	Fase S2 . . . . .	p. 18
1.1.4	Borofano . . . . .	p. 18
1.2	Aplicações Tecnológicas . . . . .	p. 19
1.3	Heterojunções . . . . .	p. 20
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	p. 21
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	p. 21
2.1.1	Equação de Schrödinger . . . . .	p. 22
2.1.2	Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	p. 23
2.1.3	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	p. 24
2.1.4	As Equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 26
2.1.5	Aproximações e Funcionais . . . . .	p. 30
2.2	Código Computacional . . . . .	p. 36
2.2.1	VASP . . . . .	p. 36
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	p. 38
3.1	Fases S0 e S1 . . . . .	p. 38
3.2	Heteroestruturas . . . . .	p. 42

3.3	Perpendiculares . . . . .	p. 43
3.3.1	$(1, 1)_x$ . . . . .	p. 44
3.3.2	$(1, 3)_x$ . . . . .	p. 47
3.3.3	$(4, 3)_x$ . . . . .	p. 51
3.3.4	$(5, 2)_x$ . . . . .	p. 55
3.4	Paralelas . . . . .	p. 57
3.4.1	$(3, 1)_y$ . . . . .	p. 58
3.4.2	$(6, 1)_y$ . . . . .	p. 61
3.4.3	$(9, 2)_y$ . . . . .	p. 65
3.4.4	$(12, 4)_y$ . . . . .	p. 68
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	p. 74
	<b>APÊNDICE</b>	p. 76
	<b>Apêndice A – A Aproximação de Born-Oppenheimer</b>	p. 76
	<b>Apêndice B – Derivadas de Funcionais</b>	p. 77
	<b>Apêndice C – Princípio Variacional</b>	p. 79
	<b>Apêndice D – Detalhes Computacionais</b>	p. 81
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 82

# 1 *Introdução*

Quando um material 3D apresenta propriedade de confinamento quântico em apenas uma direção, este pode ser classificado como um material 2D [1]. Desde 2004, com a síntese do grafeno [2, 3, 4], os materiais 2D passaram a atrair grande atenção na física da matéria condensada. A família de materiais 2D também incluiu recentemente outros novos materiais monoatômicos da família IV-A da tabela periódica, como o siliceno, gemaneno, e ainda da família V-A como o fosforeno [5, 6, 7]. O grafeno, responsável direto pela atenção aos materiais 2D, apresenta propriedades mecânicas e eletrônicas destacáveis, como maior resistência à aplicação de força mecânica, e sua dispersão linear de energia, que apresenta cone de Dirac nas proximidades do nível de Fermi [3].

Embora seja um elemento relativamente escasso, nos últimos anos houve um grande salto na quantidade de estudos, tanto teóricos como experimentais envolvendo um elemento da família III-A: o Boro. Folhas 2D de Boro, denominadas *Borofeno* em alusão ao grafeno foram previstas teoricamente em estudos por DFT em 2012 e sintetizados em 2015 [8, 9, 10, 11]. Existe uma grande expectativa que compostos a base de Boro 2D possam complementar os compostos baseados no grafeno, visto que devido seu caráter metálico, podem ser excelentes componentes finais na construção de aparatos eletrônicos. Estudos teóricos indicam que o borofeno pode ser um promissor material para eletrodos para baterias recarregáveis devido à maior capacidade específica quando comparado à outros materiais 2D [12, 13].

Folhas 2D de boro dopadas com metais apresentam uma alta estabilidade estrutural devido à interação iônica entre as camadas do metal e do boro. Além disso, essas camadas também possuem energias vibracionais excepcionalmente altas, que lhes permitem ser bons candidatos para materiais supercondutores com alta temperatura de transição [14].

Como mencionado logo acima, o Boro é o quinto elemento da tabela periódica, está situado à esquerda do Carbono na tabela periódica, apresenta configuração de valência  $2s^2p^1$ , possui três elétrons de valência, além de formar ao menos 16 alótropos com vasta gama de propriedades promissoras. O boro é um elemento com complexidade química fascinante, porque está situado

entre metais e isoladores na tabela periódica. Geralmente, elétrons de camada externa no boro exibem localização suficiente, tornando a maioria de seus alótropos ligados covalentemente entre os átomos de boro. No entanto, essas ligações covalentes podem ser alteradas para ligações iônicas pelo controle da pressão, temperatura e impurezas. A ligação entre os átomos de B é mais complexa do que no carbono, já que tanto a configuração de ligação de 2 e 3 centros entre os átomos de boro são permitidas, é permissível a ampla variedade de alótropos de folhas de Boro [15]. Em estudos recentes [10, 11], o Borofeno foi sintetizado com êxito em diferentes regimes.

## 1.1 Borofeno

Uma das maneiras de realizar a síntese do borofeno é através da deposição de boro proveniente de uma fonte de boro sólido de alta pureza em substratos de Ag inertes como superfície de crescimento do borofeno. Durante todo esse processo, o substrato de Ag é mantido entre  $450^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$  e em regime de UHV (*ultrahigh vacuum*). Em  $550^{\circ}\text{C}$  é possível observar a formação de duas fases distintas entre si, sendo uma fase homogênea e planar e a outra fase corrugada.

Locais com maior deposição de átomos de B favorecem o surgimento da fase homogênea, enquanto sítios com menor deposição de átomos de B favorecem o surgimento de uma fase descrita como uma fita corrugada (hoje conhecida na literatura por ‘S0’). O aumento da temperatura favorece a consolidação da fase S0, o que sugere que a fase homogênea é metaestável em relação à fase corrugada [10].

Outra maneira de realizar a síntese do borofeno é pelo crescimento em superfície de Ag(111) por evaporação direta de uma fonte de boro de alta pureza. A amostra é mantida à uma temperatura inicial de 500 K até temperaturas superiores à 800 K. Quando a temperatura atinge  $\sim 570$  K, é notado o surgimento de sítios com estrutura perfeitamente ordenada, com faixas paralelas à direção  $(\bar{1}10)$  na superfície de Ag(111). Essa fase é conhecida na literatura como ‘S1’. Em temperaturas próximas à 680 K, é notado o surgimento de uma segunda fase ordenada, descrita como uma fita em *zigzag* ligeiramente mais estreita, separada por cadeias hexagonais de boro. Essa fase é conhecida da literatura como ‘S2’. Entre 650 K e 800 K, há coexistência das fases S1 e S2, e em temperaturas superiores à 800 K, a fase S1 deixa de existir, sendo substituída pela fase S2.

Essas fases diferem entre si na quantidade de átomos na célula unitária, na geometria e em outras propriedades eletrônicas. Os resultados obtidos nos cálculos via DFT revelam que as propriedades óticas e estruturais apresentam forte anisotropia [16, 17]. Essas propriedades

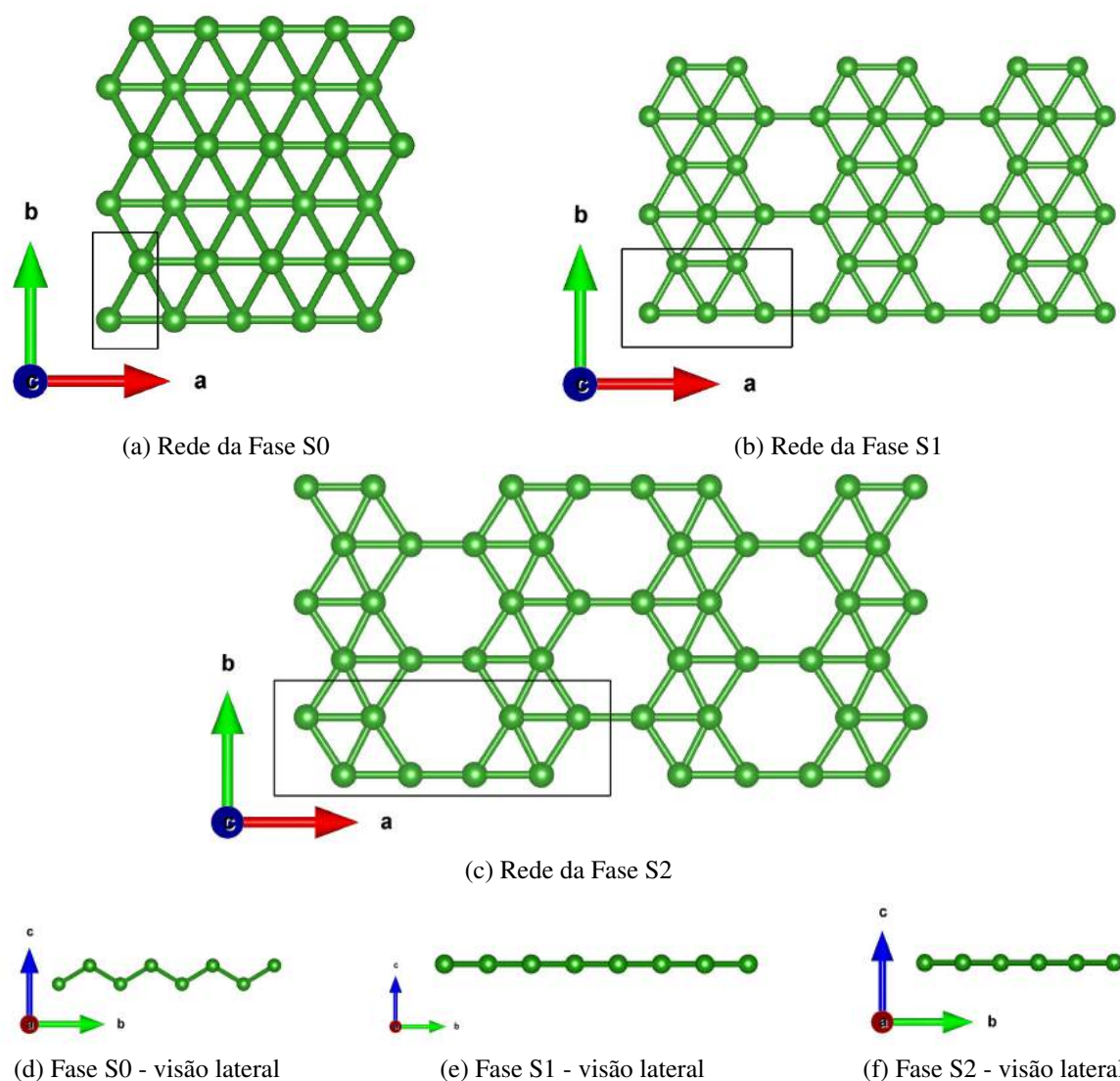


Figura 1.1: Visão superficial e lateral da rede do Borofeno S0 (1.1a, 1.1d), S1 (1.1b, 1.1e) e S2 (1.1c, 1.1f).

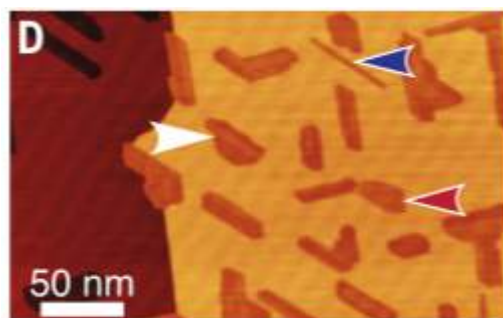
fazem com que o borofeno esteja cotado como um importante aliado no desenvolvimento futuro de nanomateriais.

A figura 1.1 mostra as redes das fases S0, S1 e S2 obtidas por cálculos via DFT<sup>1</sup> e as imagens foram obtidas através do *software* VESTA<sup>2</sup> [18]. Através da figura 1.1d é possível notar a característica da fita corrugada, descrita para a fase S0 [10]. Na figura 1.2a, a seta branca indica a fase homogênea metaestável, situada em locais com maior deposição de boro, e a seta vermelha indica a fase S0, em um local com menor deposição de Boro. A seta azul indica o crescimento de nanofitas da fase S0.

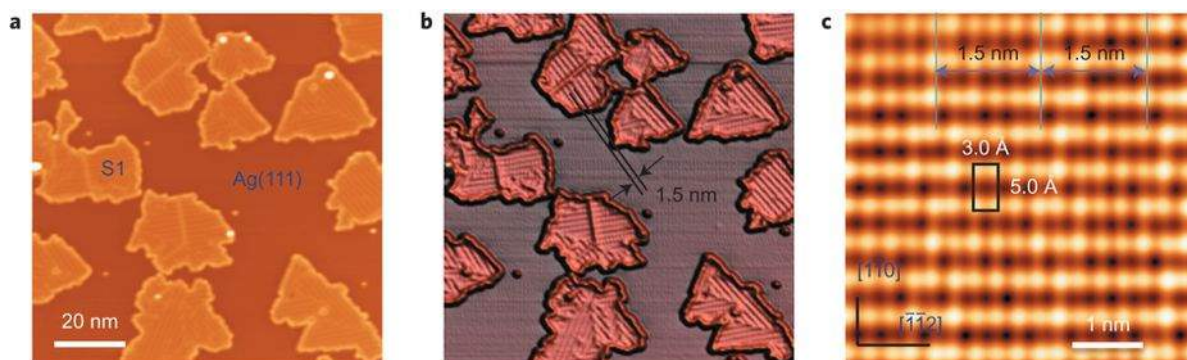
<sup>1</sup>Os detalhes dessas simulações estão apensos ao Apêndice D

<sup>2</sup>Todas as imagens previstas teoricamente pela DFT também foram obtidas por este mesmo *software*.

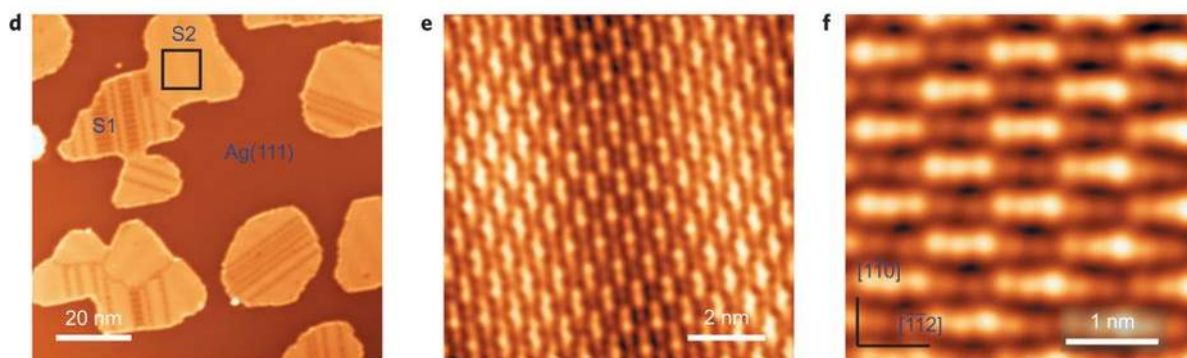




(a) Fase S0 - Imagem de STM [10]



(b) Fase S1 - Imagem de STM [11]



(c) Fase S2 - Imagem de STM [11]

Figura 1.2: Imagens da realização experimental das fases do Borofeno.

A fase S1, como descrita na literatura, está exemplificada nas figuras 1.1b e 1.1e. A figura 1.2, retirada dos artigos referentes às sintetizações das fases S0, S1 e S2 do borofeno mostram imagens de STM das respectivas fases. As imagens de STM permitem a obtenção do padrão topológico da superfície do material, e por elas é possível distinguir os efeitos estruturais e eletrônicos da amostra, auxiliando no entendimento da imagem [19].

### 1.1.1 Fase S0

Prevista teoricamente em 2012 [9] e sintetizada com sucesso em 2015 [10], a fase S0 foi a primeira fase até então conhecida. Na sua síntese aparecem duas fases: uma homogênea e metaestável, que desaparece com o aumento da temperatura, e outra fase corrugada, sendo esta estável, hoje conhecida como S0. Essa nomenclatura veio apenas depois da sintetização da fase S1. Possui rede retangular, com vetores de rede  $a$  e  $b$  com módulos respectivamente iguais à 2,9 e 1,7 ( $\pm 0,2$ ) Å e sua geometria é corrugada, justificada pelas distorções da rede retangular, afim de maximizar o número ideal de sítios de adsorção átomos de boro. Imagens de STM indicam características anisotrópicas dessa fase. A formação completa das faixas corrugadas se dá em torno de 700 °C, o que é consistente com um relaxamento térmico progressivo da rede em locais de adsorção mais favoráveis.

Foi previsto que a estrutura eletrônica da fase S0 é caracterizada pela anisotropia nas bandas metálicas. No entanto, até agora a fase ainda não foi observada no forma isolada. Uma camada isolada de borofeno apresenta uma instabilidade estrutural para um conjunto de modos de frequência [10]. Por outro lado, estudos recentes nos permitem inferir que essa instabilidade pode ser revertida pela presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias ou através de alguma interação com superfícies não reativas, mantendo as propriedades eletrônicas da fase S0 [20]. Quanto à estabilidade eletrônica, estudos teóricos apontam a fase S0 apresenta a menor energia de coesão dos três alótropos sintetizados [21] apresentando energia de coesão  $E^c = 6,10$  eV/átomo. Na seção de Resultados, foi feita discussão mais aprofundada sobre a estabilidade energética das fases.

### 1.1.2 Fase S1

A síntese da fase S1 ocorreu de fato em 2015 [11], porém já haviam trabalhos teóricos que previram a existência dessa fase [20, 22]. Os resultados obtidos experimentalmente estavam de acordo com a literatura. Sua geometria é caracterizada por cadeias de buracos separadas por linhas hexagonais de boro, e sua célula unitária é retangular. A célula unitária da fase S1 possui vetores de rede  $a$  e  $b$  com módulos respectivamente iguais à 3,0 e 5,0 Å. A estrutura permanece planar, devido às vacâncias. A interação boro-prata é essencial para que a estrutura se mantenha 2D.

No processo de síntese da fase S1, foi observado que a exposição dessa fase ao oxigênio, em altas concentrações afeta apenas os átomos da borda, enquanto os átomos do interior se mantém intactos, o que leva à conclusão de que a oxidação ocorre das bordas para o interior,

o que mantém os sítios internos inertes à ação da oxidação. Essa estabilidade química é promissora para futuras aplicações do borofeno em dispositivos eletrônicos. Quanto à estabilidade eletrônica, a fase S1 apresenta a menor energia de coesão maior que a energia de coesão da fase S0, porém é menos estável que a fase S2 [21], apresentando  $E^c = 6,15$  eV/átomo.

### 1.1.3 Fase S2

Mesmo não tendo sido utilizada na construção de nenhuma heteroestrutura envolvida nesse trabalho, a fase S2 possui características notáveis. A fase homogênea metaestável indicada por Mannix [10], na síntese da fase S0 corresponde à fase S2. No entanto, sua síntese foi realizada por Peng em 2015 [11]. A fase S2 é a fase que apresenta maior estabilidade energética, com  $E^c = 6,16$  eV/átomo, o que sugere que a fase S2 é termodinamicamente mais estável quando adsorvida em substratos de Ag(111). Estruturas termodinamicamente menos estáveis, como a fase S0, podem exigir certas condições para sua formação, como por exemplo, controle cuidadoso do fluxo de boro, que foi considerado crítico para a formação da fase S2 no experimento em que foi obtida a fase S0.

A geometria da fase S2 possui rede retangular, com vetores de rede  $a$  e  $b$  com módulos respectivamente iguais à 3,0 e 8,4 Å. A estrutura permanece planar, devido às vacâncias. A interação boro-prata, assim como na fase S1, é essencial para que a estrutura se mantenha 2D.

### 1.1.4 Borofano

O Borofano - borofeno hidrogenado - é outro material que foi identificado como um novo material 2D estável que apresenta a formação de cone de Dirac próximo ao nível de Fermi. Comparado ao borofeno, o borofano é dinamicamente mais estável, devido as transferências de elétrons após a hidrogenação. O processo de hidrogenação também é fundamental no processo de modificar as propriedades eletrônicas do borofeno.

O cone de Dirac é confirmado pela estrutura de bandas, conforme a figura 1.4, e é formado por orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . Sua velocidade de Fermi é maior que a velocidade de Fermi do grafeno [23]. O borofano amplia a família de materiais de Dirac, e também poderia ser um material promissor para nanodispositivos de alto desempenho.

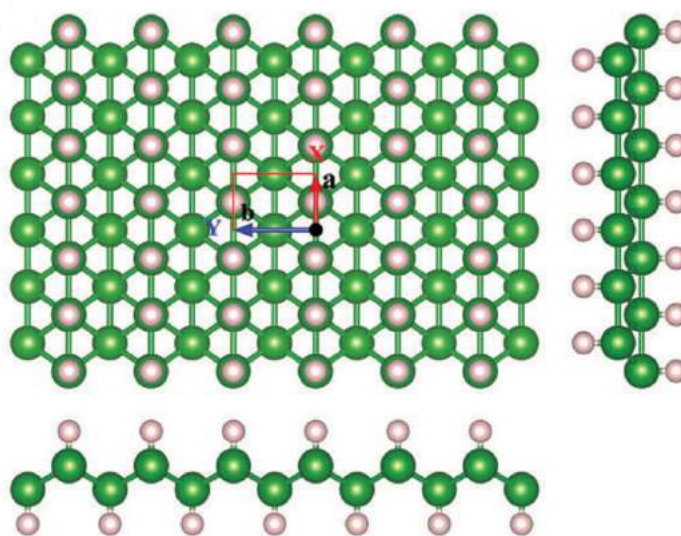


Figura 1.3: Rede do Borofano.

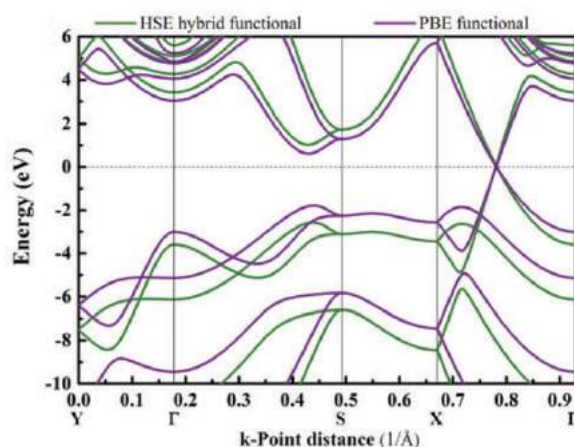


Figura 1.4: Estrutura de bandas do Borofano.

## 1.2 Aplicações Tecnológicas

As propriedades eletrônicas e ópticas do boro o classificaram como um material promissor para uso em dispositivos eletrônicos [24, 25, 26]. Na presença de oxigênio, o boro forma óxidos de boro, que assim como óxidos de grafeno podem ser aplicados para armazenamento de energia [27], além de aplicações em nanoeletrônica[25].

Também foram feitos varios estudos que apontam que o borofeno é um material promissor para a construção de ânodos em baterias de íon-lítio, entre outras baterias recarregáveis [13, 28, 29]. Folhas 2D de borofeno possuem morfologia corrugada e características metálicas, o que pode servir como um promissor material anódico para baterias de íon-lítio. Estudos teóricos

constatarem alta capacidade de armazenamento de Ca, Mg ou Na em borofeno [13]. A dopagem com átomos como nitrogênio (N), fósforo (P), carbono (C) e silício (Si) é capaz de aumentar as capacidades de armazenamento de Li nas baterias de íon-lítio [29]. As estruturas estudadas são dinamicamente estáveis, o que encoraja novos esforços experimentais para a síntese desses materiais.

## 1.3 Heterojunções

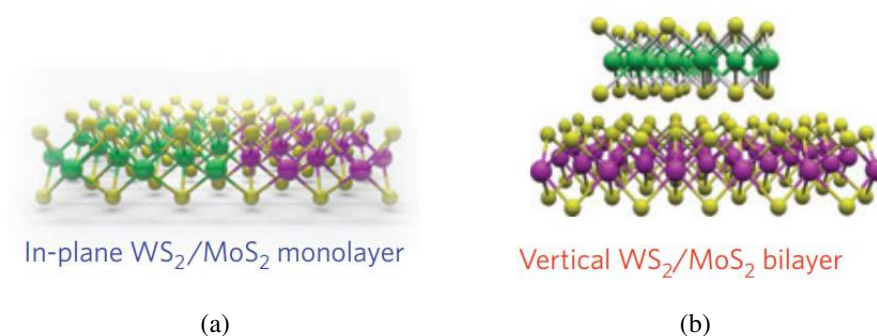


Figura 1.5: Exemplo de heterojunções: laterais (1.5a) e verticais (1.5b).[30]

A natureza ultraflexível e fina em proporções atômicas dos materiais 2D pode ser uma grande aliada na tecnologia de semicondutores. Estruturas híbridas formadas pela junção entre materiais 2D são peças fundamentais com multifuncionalidade e capacidade mais ampla para eletrônica moderna em nanoescala. O empilhamento de van der Waals de heteroestruturas na direção vertical pode ser realizado por transferência mecânica ou heteroepitaxia.

Existem técnicas para a formação de heterojunção lateral [31] que possibilitam o desenvolvimento de junções paralelas costuradas e unilaterais por crescimento por vapor. São conhecidas da literatura heterojunções de  $WS_2/MoS_2$  [30] (figura 1.5),  $WSe_2/MoSe_2$  [32], grafeno-/ $MoSe_2$  [31], entre outras. Neste trabalho, foi analisada apenas heterojunções laterais das fases S0 e S1 do borofeno, assim mantendo as monocamadas.

## 2 *Metodologia*

Um dos grandes desafios da atualidade é a constante busca por novos materiais, que de algum modo apresentem propriedades úteis à comunidade. Com o avanço da tecnologia ao longo dos anos, vimos o surgimento novos materiais, e em uma relação causa-consequência, vimos também o surgimento de novos métodos - e o aprimoramento das técnicas já conhecidas, para entender, desenvolver e aprimorar esses materiais.

No início dos anos 2000, iniciou-se uma grande revolução na engenharia de materiais após a síntese do Grafeno. A razão desse fato ser considerado uma revolução? Pois até então acreditava-se que não era possível a sintetização de folhas 2D, por estudos prévios por L. Landau e R. Peierls [33] e embora já era previsto teoricamente há muito tempo, esta não passava apenas de uma abstração ou “artifício acadêmico” no auxílio para o aprendizado e estudo teórico de nanotubos de carbono e grafite. A síntese do grafeno, realizada em 2004 [2] rendeu o prêmio Nobel em Física de 2010 para Andre K. Geim e Konstantinov S. Novoselov [4], e desde sua sintetização, abriu-se um extenso leque de possibilidades para novos materiais 2D, como o borofeno, siliceno, germaneno e fosforeno [10, 5, 6, 7], entre outros. E como foi visto não só no grafeno, mas em também outros materiais, os resultados teóricos sempre estavam em acordo com o resultado experimental. Em particular, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) foi uma grande aliada nesses processos. Nesse capítulo mostraremos uma descrição desse método pelo qual as propriedades dos estados fundamental e excitados podem ser calculadas.

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

Em um sistema de muitos corpos, uma das maneiras de resolver o problema é usar a densidade eletrônica total  $\rho(\mathbf{r})$ . Para isso, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons e a função de onda com  $N$  variáveis, sem levar em conta o spin, pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. No final da década de 1930, Llewellyn Thomas

[34] e Enrico Fermi [35], apresentaram as ideias, que juntamente com os acréscimos de Paul Dirac [36], deram origem às ideias modernas da Teoria do Funcional da Densidade, que é capaz de nos fornecer a solução exata do nosso problema. Em 9 de novembro de 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg publicariam o primeiro artigo que marcaria o início do uso da DFT [37]. Logo em 15 de novembro de 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham publicaram outro artigo [38] contendo o desenvolvimento das equações autoconsistentes, já incluindo efeitos de troca e correlação.

A aplicação da DFT em átomos, moléculas e sólidos mostrou um crescimento considerável e desde então tem se firmado como um excelente método para o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. Em 1998, juntamente com Jonh A. Pople<sup>1</sup>, Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel em Química [39]. Como adiantamos anteriormente, o princípio fundamental da DFT consiste em que qualquer propriedade de um sistema de muitos corpos pode ser descrita por um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . E toda a estrutura da teoria do funcional de densidade está apoiada em dois teoremas [40, 41].

### 2.1.1 Equação de Schrödinger

O estado de qualquer sistema dinâmico pode ser descrito através da equação de Schrödinger. Também, qualquer problema que envolva a estrutura eletrônica da matéria está resguardado pela equação de Schrödinger dependente do tempo. Porém, na grande maioria dos casos, nossa preocupação envolve apenas sistemas sem interações que apresentem alguma dependência temporal. Podemos assim tranquilamente, partir da equação de Schrödinger independente do tempo. Para um sistema isolado, com  $N$  elétrons, e já considerando a aproximação não relativística de Born-Oppenheimer<sup>2</sup>, temos então:

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

onde  $E$  é a energia eletrônica do sistema,  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  é a função de onda, e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano (em unidades atômicas), que é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.3)$$

<sup>1</sup>Enquanto W. Kohn foi laureado *pela contribuição no desenvolvimento da DFT*, J. Pople foi laureado *por sua contribuição no desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica*.

<sup>2</sup>Na Apêndice A, mostramos com maiores detalhes a aproximação de Born-Oppenheimer.

onde o termo

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.4)$$

representa o potencial elétrico externo atuando em cada elétron  $i$ . As coordenadas  $\mathbf{x}_i$  dos elétrons estão relacionadas às coordenadas espaciais  $\mathbf{r}_i$ .

### 2.1.2 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac

L. Thomas [34] e (independentemente) E. Fermi [35] foram os pioneiros no desenvolvimento dos cálculos via DFT. Logicamente, seus trabalhos não apresentavam a mesma precisão quando comparados aos trabalhos modernos, porém imprimiram efetivamente a maneira como se desenvolvem os cálculos por DFT. No método original, a energia cinética do sistema é aproximadamente um funcional explícito da densidade eletrônica, idealizado como um sistema com elétrons não interagentes em um gás, homogêneo e com densidade igual à densidade local em qualquer ponto.

Na abordagem de Thomas-Fermi, um detalhe negligenciado veio a ser corrigido por Dirac [36]. Trata-se dos fatores de troca e correlação entre elétrons, que foi formulado em 1930, levando em conta a aproximação local, e que ainda é usado nos dias atuais [41, 42]. A energia é dada por:

$$E_{TF}[\rho] = C_1 \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{(5/3)} + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{(4/3)} + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.5)$$

onde o primeiro termo é a aproximação local para a energia cinética com  $C_1 = 2,871$  em u. a., o terceiro termo é o termo de troca local com  $C_2 = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ , e o ultimo termo é a energia eletrostática clássica de Hartree. A densidade e energia do estado fundamental podem ser encontradas minimizando o funcional  $E[\rho]$  em (2.1.2) para toda densidade possível sujeita às restrições da quantia total de elétrons

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N. \quad (2.6)$$

Usando o método dos multiplicadores de Lagrange, podemos encontrar solução através de uma minimização irrestrita do funcional, tal que:

$$\Omega_{TF}[\rho] = E_{TF}[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N \right\}, \quad (2.7)$$

onde o multiplicador de Lagrange  $\mu$  é a energia de Fermi.



### 2.1.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O artigo publicado por Hohenberg e Kohn em 1964 marcou o “início” da DFT como conhecemos hoje [37]. Nesse artigo foram publicados os dois pilares dos cálculos via Teoria do Funcional de Densidade e que podem ser provados de maneira simples. Para tal, vamos considerar um sistema com  $N$  elétrons, sendo  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{z}_i)$  o vetor posição  $i$ -ésimo elétron. O primeiro teorema nos diz que “*O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , ademais de uma trivial constante aditiva*”.

Consideraremos o estado  $\Psi$  o estado fundamental do sistema, caracterizado por um Hamiltoniano  $\hat{H}$ . O Hamiltoniano em questão está destacado pela equação (2.3). Na equação (2.3), o primeiro termo ( $\hat{T}$ ) representa a energia cinética dos elétrons, e os termos seguintes ( $\hat{V}_{ne}$  e  $\hat{V}_{ee}$ ) representam respectivamente a energia potencial entre núcleo-elétron e elétron-elétron. Suponhamos que exista um segundo potencial externo  $v'(\mathbf{r})$ , que nos leva a  $\hat{H}'$  e um estado fundamental  $\Psi'$ . Trabalharemos com a hipótese que os dois potenciais levam à mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , e que estamos trabalhando com estados não degenerados<sup>3</sup>.

Pelo Princípio Variacional<sup>4</sup>,

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (2.8)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \Psi' \rangle, \quad (2.10)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ne} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ne} | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

ou

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{V}_{ne} - \hat{V}'_{ne} | \Psi \rangle. \quad (2.12)$$

Sabendo que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (2.13)$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.14)$$

<sup>3</sup>A prova também pode ser estendida para sistemas degenerados.

<sup>4</sup>vide Apêndice C.

temos

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.15)$$

ou

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3 \mathbf{r}_{i+1} \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \Psi \Psi^*, \quad (2.16)$$

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Utilizando o resultado da equação (2.17) na equação (2.12), vamos obter o resultado:

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Repetindo a operação para  $E' = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$ ,

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Temos então:

$$E + E' < E' + E. \quad (2.20)$$

No início da prova, assumimos a mesma densidade  $\rho$  para  $v \neq v'$ , e acabamos por deparar com um absurdo decorrente de  $\Psi \neq \Psi'$ . Concluimos assim que a unicidade nos exige considerar  $\Psi = \Psi'$ . O primeiro teorema nos diz que a densidade do estado fundamental deve conter as mesmas informações do estado em questão. Isso o torna um funcional único da densidade.

**Corolário:** Desde que  $\rho(\mathbf{r})$  univocamente determine  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , este também determina a função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$ , que pode ser obtida resolvendo a Equação de Schrödinger para o sistema de muitos corpos.

O segundo teorema nos diz que “A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(r)$  exata”, ou seja:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.21)$$

Trataremos  $\rho(r)$  com a densidade de um determinado estado  $\Psi$ , que não necessariamente vem de  $\hat{H}$ , que nesse caso é  $\rho_0$ . Isso nos leva a dois casos:

- $\rho \neq \rho_0 \rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \implies E > E_0$ ;
- $\rho = \rho_0 \rightarrow \Psi = \Psi_0 \implies E = E_0$ .

O segundo teorema nos diz que  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , e seu valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Reescrevendo a equação (2.21) e combinando-a com a equação (2.3):

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle. \quad (2.22)$$

O termo  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$  é um conhecido funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano, que pode ser escrito como  $F[\rho]$ . O termo  $\langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle$  depende de cada sistema. Assim então, temos:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle. \quad (2.23)$$

Analogamente para o estado fundamental, temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ne} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.24)$$

onde  $\Psi_0$  é a função de onda do estado fundamental. Como  $\rho_0$  determina  $\Psi_0$ , e  $\rho$  determina  $\Psi$ , e assumindo que tanto  $\rho_0$  quanto qualquer outro  $\rho$  seja determinado por algum potencial externo, ou seja, são  $v$ -representáveis, podemos aplicar o princípio variacional, e assim obter:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.25)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ne} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle, \quad (2.26)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.27)$$

E assim provamos o segundo teorema.

### 2.1.4 As Equações de Kohn-Sham

Os dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn não estabelecem um padrão para encontrar o funcional referente à energia do estado fundamental. Então em 1965, Kohn e Sham formularam um procedimento que forneceria um sistema de equações autoconsistentes [38]. Sua solução retorna à densidade que minimiza o funcional de energia do estado fundamental. Uma das razões da DFT ser um dos métodos mais populares para cálculos em estrutura eletrônica se deve justamente à essa aproximação. A ideia de substituir o problema inicial de

muitos corpos por um problema auxiliar de partículas independentes foi um *ansatz*<sup>5</sup> que a priori leva ao cálculo exato das propriedades de um sistema de muitos corpos, mesmo usando um método de partículas independentes [41].

O *ansatz* possui dois fundamentos principais: a densidade exata do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes pode ser representada pela densidade de estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes e o Hamiltoniano do sistema auxiliar é escolhido como tendo um operador energia cinética e um potencial efetivo  $V_{KS}$ . Esses fundamentos levam à uma aproximação que permite a substituição de um problema de  $3N$  variáveis para um de  $N$  equações de uma partícula.

Utilizando do autovalor da energia dado pela equação (2.3), podemos escrever a energia cinética dos elétrons como

$$T = T[\rho] = T_s[\rho] + T_C[\rho], \quad (2.28)$$

onde  $T_s[\rho]$  representa a energia cinética dos elétrons não interagentes,  $T_C[\rho]$  representa a parcela da energia cinética devido à correlação eletrônica. Prosseguindo analogamente para  $V_{ee}$ , temos:

$$V_{ee} = V_{ee}[\rho] = V_{ee_H}[\rho] + V_{ee_X}[\rho] + V_{ee_C}[\rho], \quad (2.29)$$

onde  $V_{ee_H}$  é a energia potencial de interação elétron-elétron, também conhecida como *energia de Hartree*, que pode ser descrita pela seguinte equação:

$$V_{ee_H} = \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.30)$$

O termo de troca  $V_{ee_X}[\rho]$  é mais conhecido na literatura como termo de *exchange*, e pode ser representado pela equação:

$$V_{ee_X}[\rho] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.31)$$

onde  $\phi(\mathbf{r})$  representa os autoestados de uma partícula. Ainda na equação (2.29), temos o termo  $V_{ee_C}[\rho]$ , o potencial (ainda desconhecido) de correlação. Com esses termos podemos reescrever a energia total da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T_C[\rho] + V_{ee_H}[\rho] + V_{ee_X}[\rho] + V_{ee_C}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.32)$$

O termo  $V_{ne}[\rho]$  equivale a  $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ . O próximo passo é tentar uma simplificação da equação, agrupando em um só novo termo, agora denominado  $E_{XC}[\rho]$ , as energias de troca e

<sup>5</sup>Palavra de origem alemã que designa um palpite cuja precisão e/ou comprovação pode ser verificada pelos resultados obtidos por ele mesmo.

correlação, de modo que:

$$T_C[\rho] + V_{ee_X}[\rho] + V_{ee_C}[\rho] = E_{XC}[\rho], \quad (2.33)$$

fazendo com que agora a nossa energia total assuma a seguinte forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ee_H}[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.34)$$

Essa simplificação nos permite agrupar em único termo ( $E_{XC}[\rho]$ ) todos os outros termos que não tínhamos conhecimento, como ocorria na equação (2.32). O termo da energia cinética do sistema de elétrons não interagentes possui apenas uma forma conhecida [43] que é dada por:

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Todos os termos que envolvam os efeitos de troca e correlação estão de fato contidos em  $E_{XC}[\rho]$ . Não há uma expressão exata para esse termo.

Poderíamos encontrar a energia total e a densidade eletrônica do estado fundamental caso fosse conhecido o funcional da energia de troca e correlação (2.33). Para resolver esse problema, buscamos apoio nos teoremas de Hohenberg-Kohn: a energia do estado fundamental será obtida através da minimização de (2.33) em relação à densidade eletrônica, considerando a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (2.36)$$

Pelos multiplicadores de Lagrange, podemos minimizar a equação supracitada, de forma que:

$$\mathcal{L} = E[\rho] - \sum_i \varepsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.37)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Minimizar  $\mathcal{L}$  significa

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.38)$$

e assim:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta V_{ee_H}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] + \frac{\rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}, \quad (2.39)$$

onde a densidade eletrônica para o sistema auxiliar será dada por:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_j \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \delta \phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.40)$$

Paralelamente ao termo da energia cinética (equação (2.35)), temos:

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_j^*(\mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

onde o índice  $i$  refere-se a algum estado específico do sistema de elétrons não interagentes. Para obter essas expressões, basta aplicar as definições de derivada de um funcional<sup>6</sup>.

Seguindo para o termo em que se encontram os multiplicadores de Lagrange, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_j^*(\mathbf{r})} \left( \sum_i \varepsilon_i \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \delta \phi_j(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right) = \varepsilon_i \phi_r(\mathbf{r}). \quad (2.43)$$

Temos então da equação (2.37):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[ \frac{\delta V_{eeH}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \phi_r(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.44)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_r(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

onde  $v_H(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta V_{eeH}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ ,  $v(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$  e  $v_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ . Podemos agora calcular a densidade eletrônica de um sistema interagente em um potencial  $v(\mathbf{r})$  descrito pela equação de Schrödinger e pela solução da equação de um sistema não interagente num potencial  $v_S(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{XC}$ . Temos para o sistema não interagente:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_S(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocu} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.47)$$

As equações (2.46) e (2.47) são as **equações de Kohn-Sham**. Através delas, podemos obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes pela densidade eletrônica de um sistema de elétrons não interagentes que estejam submetidos à um potencial efetivo  $\rho_s = V_{KS}$  resolvendo as equações de Kohn-Sham. Obtendo  $\rho_0$ , a energia total será:

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + V_{neH}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0] \quad (2.48)$$

sendo

$$V_{ee}[\rho_0] = \int d^3 \mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

<sup>6</sup>vide Apêndice B.

$$= \int d^3\mathbf{r} [v_S(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) - v_{XC}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) = V_S[\rho_0] - \int d^3\mathbf{r} [v_H(\mathbf{r}) - v_{XC}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.50)$$

Assim a energia total será:

$$E_0 = \sum_i^{ocu} \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3\mathbf{r} [v_H(\mathbf{r}) - v_{XC}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) + E_{XC}[\rho_0], \quad (2.51)$$

onde a energia do sistema de elétrons não interagentes é:

$$E_S = \sum_i^{ocu} \varepsilon_i = T_S[\rho_0] + V_S[\rho_0]. \quad (2.52)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas por um ciclo autoconsistente, onde inicialmente supomos uma densidade eletrônica, para que através dela seja possível calcular o potencial  $v_S$  e resolver a equação (2.46). O próximo passo é calcular a densidade eletrônica pela equação (2.47). Por um critério de convergência para a densidade eletrônica, chega-se à uma densidade final para o sistema, e assim possibilitando a obtenção de todos os observáveis.

### 2.1.5 Aproximações e Funcionais

Como mencionamos na subseção anterior, problemas oriundos dos efeitos de muitos corpos se encontram agora em um único termo,  $E_{XC}$ , o que torna a sua determinação imprescindível para o funcionamento correto da DFT. Como não existe uma expressão bem definida para o termo de troca e correlação, utilizamos algumas aproximações para esse termo que se fazem necessárias.

#### A Aproximação LDA

Vista a necessidade de uma aproximação para o termo de troca e correlação, Kohn e Sham propuseram esta no artigo [38], baseado em um gás de elétrons. É uma aproximação simples e que tem sua motivação em um sistema físico. Apoiados em um trabalho anterior de Thomas e Fermi [40], a Aproximação da Densidade Local (LDA)<sup>7</sup> considera que cada região do espaço do sistema tenha um volume infinitesimal que possa ser tratado como um gás de elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) d^3\mathbf{r}, \quad (2.53)$$

---

<sup>7</sup>do inglês, *Local Density Approximation*.

onde  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho$ . O potencial de troca e correlação  $v_{XC}(\mathbf{r})$  agora passa a ser escrito como:

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}, \quad (2.54)$$

e a equação (2.47) é reescrita como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3(\mathbf{r}') + \varepsilon_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

A solução autoconsistente da equação (2.55) define a aproximação da densidade local de Kohn-Sham (KS-LDA), que é comumente denominada na literatura apenas por LDA. A LDA desvaloriza a energia de correlação, mas por outro ângulo, valoriza a energia de troca. Para sistemas em que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  não é completamente uniforme, a aproximação LDA não fornece resultados condizentes. Para equilibrar o problema, uma das soluções é expressar o funcional  $E_{XC}[\rho]$  também em termos do gradiente da densidade de carga total.

### A Aproximação GGA

Onde a densidade eletrônica não é uniforme, recorremos ao artifício de expressar o funcional de troca e correlação  $E_{XC}[\rho]$  em termos do gradiente da densidade eletrônica, de modo que o funcional carregue informações da inhomogeneidade da densidade eletrônica. Essa aproximação é conhecida também como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)<sup>8</sup>. O termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int f^{GGA}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla \rho^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla \rho^\downarrow) d^3\mathbf{r}. \quad (2.56)$$

O termo  $f^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r}))$  é calculado numericamente por parametrizações. Uma das parametrizações mais usadas na física. é o funcional PBE, proposto por John Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof [44], que foi o funcional usado nos cálculos presentes nesse trabalho.

### O Funcional PBE

Um funcional pode ser definido como sendo uma lei ou aplicação que leva uma função à um número [43]. Provavelmente o funcional PBE é o funcional GGA mais simples da literatura

<sup>8</sup>do inglês, *Generalized Gradient Approximation*.



[41] [45]. A forma do funcional que satisfaz as condições impostas em [44] é:

$$E_C^{GGA-PBE}[\rho(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_C(\mathbf{r}_s, \zeta) + H(\mathbf{r}_s, \zeta, t)] d^3\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

onde  $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho(\mathbf{r})}$  é a polarização do spin,  $\mathbf{r}_s$  é o valor local do parâmetro de densidade e  $t$  é o gradiente (adimensional) dado por  $\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\phi k_{TF}\rho(\mathbf{r})}$ . Aqui,  $\phi = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$ . A forma final de  $H$  é:

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (2.58)$$

onde o fator  $e^2/a_0$ , com  $a_0$  o raio de Bohr é o padrão de unidade em unidades atômicas,  $\beta$  e  $\gamma$  são números e valem respectivamente  $\simeq 0,066725$  e  $(1 - \ln 2)/\pi^2 \simeq 0,031091$ , e  $A$  vale:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \frac{-\varepsilon_C^{hom}}{\gamma \beta^3 \frac{e^2}{a_0}} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.59)$$

### Pseudopotenciais

Apesar de inúmeras facilidades para a execução dos cálculos, a DFT esbarra em uma complicação: o alto custo computacional para cálculos em sistemas com um grande número de átomos, especialmente para átomos com muitos elétrons. Como existem também inúmeros sistemas com muitos átomos, veio a necessidade de desenvolver um método para contornar esse problema. Aí surgiram os pseudopotenciais. Os pseudopotenciais levam em conta que apenas os elétrons da camada de valência participem das ligações, assim reduzindo a quantidade de elétrons que participará do cálculo.

Os elétrons são classificados nos pseudopotenciais como elétrons do *core*<sup>9</sup>, inerte, composto pelos elétrons das camadas internas e o núcleo, e elétrons de valência, sendo esses quem participam majoritariamente das propriedades de sólidos e moléculas, e dos cálculos da DFT, como adiantamos anteriormente. Assim como os elétrons, os pseudopotenciais também recebem classificações em grupos de acordo com sua obtenção. O primeiro grupo de pseudopotenciais são os potenciais empíricos, que foram obtidos através de parâmetros experimentais, e o segundo grupo de pseudopotenciais é composto por aqueles que foram obtidos por cálculos *ab-initio* pela solução da equação autoconsistente de ES.

Abrangendo a discussão para os pseudopotenciais de primeiros princípios, podemos incluir algumas subcategorias, como os pseudopotenciais de norma conservada [46], os pseudopotenciais suaves [47] e os pseudopotenciais ultra-suaves [48]. Também podemos incluir uma

<sup>9</sup>também descrito na literatura como elétrons do caroço

subcategorias conhecida como Projetor de Onda Aumentada (PAW)<sup>10</sup> [49, 50]. Não consideramos exatamente o método PAW como um pseudopotencial, pois este retém as informações do comportamento correto da função de onda  $\psi(\mathbf{r})$  que descrevem os elétrons do *core* e geram os pseudopotenciais. O método do projetor de onda aumentada é uma aproximação geral que introduz uma transformação linear entre as pseudo funções de onda (PS) e as funções de onda reais (AE), onde esta é a função de onda KS sem aproximações. Sua origem vêm das ideias de Slater [51], onde o espaço é dividido em duas regiões que apresentam comportamento distintos.

### O método PAW

Consideraremos então uma região da fronteira, na qual a função de onda  $\psi(\mathbf{r})$  apresenta um comportamento suave, e outra região mais próxima ao núcleo dos átomos, onde a função  $\psi(\mathbf{r})$  apresenta um comportamento perturbativo devido ao forte potencial nuclear atrativo. O que o método PAW faz na prática é transformar a função  $\psi(\mathbf{r})$  em uma função suave próximo às regiões onde ela sofre perturbação, introduzindo uma função de onda auxiliar  $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$  nessa região, para obter a função de onda  $\psi(\mathbf{r})$  através dela. Precisamos descrever corretamente a função de onda que vai nos auxiliar, para que possamos obter as funções compatíveis com a realidade. Utilizaremos o operador  $T$ , de modo que:

$$|\psi_i(\mathbf{r})\rangle = T|\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.60)$$

onde  $\psi_i$  representa a função de onda real e  $\tilde{\psi}_i$  representa a função de onda suave. O operador  $T$  é dado por:

$$T = 1 + \sum_R \hat{S}_R, \quad (2.61)$$

onde  $S_R$  é um termo de localidade aplicado na região de enclausuramento atômico de raio  $R$ . O operador  $T$  é composto por uma parte perfeitamente descrita por ondas planas, ademais de um termo local. Precisamos agora determinar a forma do operador  $S_R$  para dar continuidade ao problema. Sabemos que  $T$ , quando aplicado em funções suaves que buscam descrever orbitais do *core*  $|\Phi_i\rangle$ , nos retorna os próprios orbitais do *core*  $|\tilde{\Phi}_i\rangle$ , onde  $i$  representa o conjunto de números quânticos. Assim:

$$|\Phi_i\rangle = T|\tilde{\Psi}_i\rangle, \quad (2.62)$$

$$|\Phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\Psi}_i\rangle, \quad (2.63)$$

$$S_R|\tilde{\Psi}_i\rangle = |\Phi_i\rangle - |\tilde{\Psi}_i\rangle. \quad (2.64)$$

---

<sup>10</sup>do inglês, *Projector Augmented Wave*.

Como a transformação  $T$  deve ser linear, os coeficientes devem ser funções lineares da função de onda  $|\tilde{\Phi}_i\rangle$  e de outra função fixa chamada de *operador projetor* ( $\langle\tilde{P}_i|$ ), que seja nulo na região de fora do *core*, onde:

$$\langle\tilde{P}_i|\tilde{\Psi}_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (2.65)$$

Podemos reescrever a equação (2.64) como:

$$S_R|\tilde{\Psi}_i\rangle = \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle\tilde{P}_i|\tilde{\Phi}_j\rangle, \quad (2.66)$$

e aplicando na função de onda total, teremos:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle\tilde{P}_i|\tilde{\Psi}_j\rangle. \quad (2.67)$$

O operador projetor é o responsável por escrever corretamente o caráter local da função de onda. Tendo os projetores, podemos encontrar um jeito de descrever os operadores, de modo que possa representar corretamente os autovalores atuando em ondas planas suaves ao invés dos potenciais do *core*. Precisamos então calcular o valor esperado de um operador  $\hat{O}$ , analogamente à mudança entre as representações de Schrödinger e Heisenberg, pela transformação linear  $T$ :

$$\langle\psi_i|\hat{O}|\psi_i\rangle = \langle\tilde{\Psi}_i|T^\dagger \hat{O} T|\tilde{\Psi}_i\rangle. \quad (2.68)$$

Para facilitar os cálculos, usamos algumas aproximações para o regime próximo do potencial do núcleo. Consideraremos que:

$$\sum |\tilde{\Phi}_j\rangle \langle\tilde{P}_j| = 1, \quad (2.69)$$

e assim:

$$T = 1 + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\tilde{\Phi}_j\rangle) \langle\tilde{P}_j|, \quad (2.70)$$

$$T = 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle \langle\tilde{P}_j| - \sum_j |\tilde{\Phi}_j\rangle \langle\tilde{P}_j|, \quad (2.71)$$

$$T = 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle \langle\tilde{P}_j| - 1, \quad (2.72)$$

$$T = \sum_j |\Phi_j\rangle \langle\tilde{P}_j|. \quad (2.73)$$

Os orbitais do núcleo devem ser iguais à função suave fora da região de argumento, fazendo com que  $|\Phi_j\rangle = |\tilde{\Phi}_j\rangle$ , e assim,  $T = 1$ . Logo, essas condições nos levam a uma configuração

para o valor médio de um dado operador, que será dada por:

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{O} | \tilde{\psi}_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | T^\dagger \hat{O} T | \tilde{\psi}_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | \hat{O} | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_{j,k} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{P}_k \rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \tilde{\Phi}_j \rangle \langle \hat{P}_j | \tilde{\psi}_i \rangle), \quad (2.74)$$

de modo que:

$$\tilde{\hat{O}} = \hat{O} + \sum_{j,k} |\tilde{P}_k\rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \tilde{\Phi}_j \rangle \langle \hat{P}_j |). \quad (2.75)$$

Podemos incluir mais um termo devido à presença da região do *core* ( $\psi^c$ ), fazendo com que o valor esperado do operador seja dado por:

$$\langle \tilde{\psi}_i | T^\dagger \hat{O} T | \tilde{\psi}_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | \hat{O} | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_{j,k} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{P}_k \rangle (\langle \Phi_k | \hat{O} \Phi_j \rangle - \langle \tilde{\Phi}_k | \hat{O} | \tilde{\Phi}_j \rangle \langle \hat{P}_j | \tilde{\psi}_i \rangle) + \langle \psi^c | \hat{O} | \psi^c \rangle. \quad (2.76)$$

### Bases - Sistemas periódicos, ondas planas e energia de corte

O estado cristalino se caracteriza por uma repetição espacial de uma estrutura básica que pode conter um ou mais átomos ligados entre si [52, 53]. E essa repetição pode ocorrer em qualquer direção, permitindo reproduzir o sistema infinito na(s) direção(ões) desejada(s). A essa “unidade” de repetição damos o nome de *célula unitária* [54]. A principal facilidade de usarmos a célula unitária nos cálculos é que podemos considerar o potencial externo tal como:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.77)$$

onde  $\mathbf{R}$  é um vetor de translação da rede cristalina.

Segundo o *teorema de Bloch*, a função de onda de um elétron em um potencial periódico definido por (2.77) pode ser escrita como o produto de uma função de mesma periodicidade do potencial [55], como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}. \quad (2.78)$$

Pelo teorema (2.78), naturalmente introduzimos a ideia de ondas planas (PW)<sup>11</sup>. Os orbitais de KS  $\psi_{\mathbf{r}}$  devem ser escritos como uma expansão de um conjunto de PW, de maneira que formem um base completa e reproduzam a periodicidade da rede, segundo a equação (2.78), onde o termo  $u_{\mathbf{k}}$  se responsabiliza por descrever a periodicidade da rede, e  $k$  representa o número de onda. Logo a expansão de  $u_{\mathbf{k},j}$  em ondas planas assume a seguinte forma:

$$u_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},j}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{G},\mathbf{r}}, \quad (2.79)$$

<sup>11</sup>do inglês, *Plane Waves*.

onde  $C_{\mathbf{k},j}(\mathbf{G})$  são os coeficientes de Fourier e o índice  $j$  indica os diferentes autoestados, e assim:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},j}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.80)$$

Os vetores da rede recíproca estão representados por  $\mathbf{G}$ , e agora a soma dos orbitais de KS passa a ser feita no espaço dos momentos.

O teorema de Bloch implica que a função de onda pode ser expandida em uma base de ondas planas, conforme citamos anteriormente. Logo os  $\mathbf{G}$  vetores permitidos levam à uma rede recíproca com infinitos vetores que representem a função de onda com infinita acurácia, o que levaria a cálculos extremamente longos e inviáveis. Logo precisamos impor uma energia de corte para restringir a soma. Na prática, os coeficientes de Fourier diminuem enquanto o termo  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$  aumenta, o que permite que a expansão seja truncada em um número finito de termos. Ou seja, o valor máximo da energia cinética para um elétron do sistema será a energia de corte que é dada por:

$$E_{cut} > \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2. \quad (2.81)$$

Por razões históricas, é comum expressarmos a energia de corte não em unidades atômicas (u.a.), mas em rydberg (Ry), onde  $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV} = 0,5 \text{ u.a.} = 0,5 \text{ hartree}$ .

Ao Fazer a expansão das equações de KS em ondas planas, encontramos um termo para a energia cinética e um segundo termo para a energia potencial, que nos leva a encontrar os autovalores de energia. Fornecemos a energia de corte no cálculo para a obter os coeficientes da expansão dos orbitais de KS, e assim a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .

## 2.2 Código Computacional

### 2.2.1 VASP

Para a realização dos cálculos via DFT, o código usado nesse trabalho foi o *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP). A história do VASP teve início em 1991, entre 1994 e 1996 foram publicados os principais artigos referente à esse código [49, 56], e em 1999, foi implementada a última aproximação significativa, o método (PAW) [50]. O VASP é um programa de modelagem de materiais em escala atômica via cálculos de primeiros princípios. Esse software usa o ciclo de autoconsistência com correção de Pulay e um esquema de diagonalização de matrizes iterativo para calcular as equações de KS.

O VASP também é capaz de resolver problemas usando a aproximação de Hartree-Fock,

---

além de suportar funcionais híbridos que misturem a abordagem de HF com DFT (não utilizados nesse trabalho). Para este trabalho, o VASP utilizou a aproximação GGA-PBE.

## 3 *Resultados*

Neste capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos e seus significados. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos para as simulações das fases S0 e S1, que foram a base para a criação de heteroestruturas, dentre eles suas características geométricas, estrutura de bandas, e densidade de carga próxima ao nível de Fermi. Posteriormente, os resultados para as heteroestruturas formadas a partir das junções paralelas e transversais a direção de crescimento das estruturas. E ao final, algumas linhas que podem ser estudadas por este trabalho.

### 3.1 Fases S0 e S1

A primeira análise por cálculos via DFT feita sobre a célula unitária da fase S0 apresenta vetores de rede  $|a|$  e  $|b|$  respectivamente iguais à 1,67 Å e 2,89 Å, em concordância com os parâmetros já conhecidos da literatura [57, 58, 59]. Na direção  $\vec{z}$ , há região de vácuo de 15,0 Å, para evitar interações de imagem indesejadas devido à periodicidade do sistema. O sistema periódico está representado pela figura 3.1. Como já mencionado no capítulo 1, cada átomo de boro apresenta coordenação atômica 6, o comprimento das ligações é de 1,87 Å, e possui simetria de rotação do tipo C2 e duas simetrias de reflexão em relação aos eixos  $x$  e  $y$ ,  $M_x$  e  $M_y$ .

Semelhante ao que foi realizado na fase S0, a primeira análise por cálculos via DFT feita sobre a célula unitária da fase S1 apresenta vetores de rede  $|a|$  e  $|b|$  respectivamente iguais à 5,07 Å e 2,93 Å, também em acordo com os dados experimentais [10, 11] e teóricos [20, 22, 59] conhecidos na literatura.

Assim como feito para a fase S0, a região de vácuo na direção de  $\vec{z}$  corresponde a 15,0 Å. Os átomos 2 e 5 (extremidade inferior) fazem quatro ligações, enquanto os átomos 3 e 4 (extremidade superior) fazem cinco ligações e o átomo 1 (central) faz seis ligações, conforme indicado na figura (3.2b). Os comprimentos das ligações variam entre 1.65 e 1.71 Å. A densidade de vacância  $\eta$ , definida como a razão entre o número de vacâncias e a quantidade de

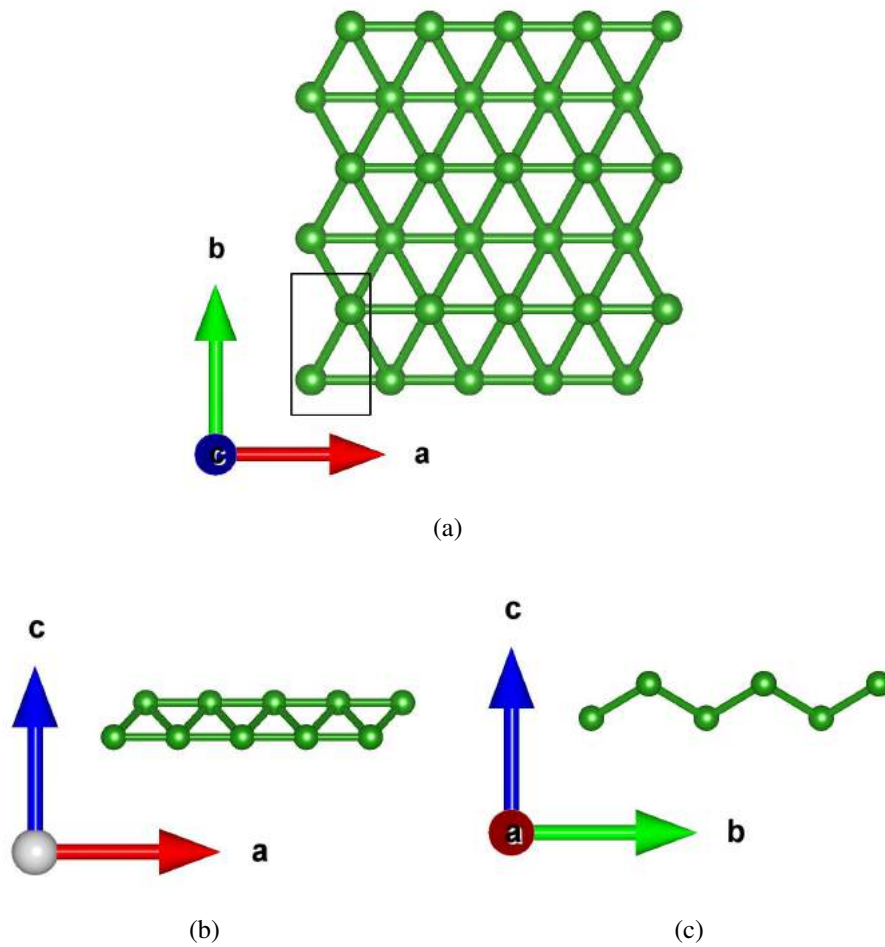


Figura 3.1: Rede da fase S0, por panoramas distintos.

átomos na célula unitária é igual a  $1/6$ . Sua estrutura apresenta simetria de inversão  $I$  e também duas simetrias de reflexão em relação aos eixos  $x$  e  $y$ ,  $M_x$  e  $M_y$ , que se relacionam por  $I = M_x M_y$ . A simetria  $D6h$ , presente nas estruturas do tipo *honeycomb*, como no grafeno, não é presente na estrutura da fase S1 [11].

A estrutura de bandas da fase S0 revela a forte anisotropia da estrutura, vide figura 3.3b, indicando caráter metálico das direções YS e  $X\Gamma$  compostos por orbitais  $p_y$  e  $p_z$ , sendo que para vetores de onda da primeira direção (YS), a banda metálica é composta apenas por orbital  $p_z$ , enquanto na segunda direção ( $X\Gamma$ ) as bandas são formadas por orbitais  $p_y$  e  $p_z$ . A dependência direcional das propriedades eletrônicas da fase S0 é evidenciada também pela densidade parcial de cargas em um intervalo de  $\pm 0,5 E_F$  (figura 3.3a).

A anisotropia não se mostra tão forte na estrutura de bandas da fase S1, onde o caráter metálico é evidenciado em todas as direções, em acordo com a figura 3.3d. É possível ver que as bandas metálicas são formadas por orbitais  $p_x$  e predominantemente  $p_z$ , localizados nos átomos



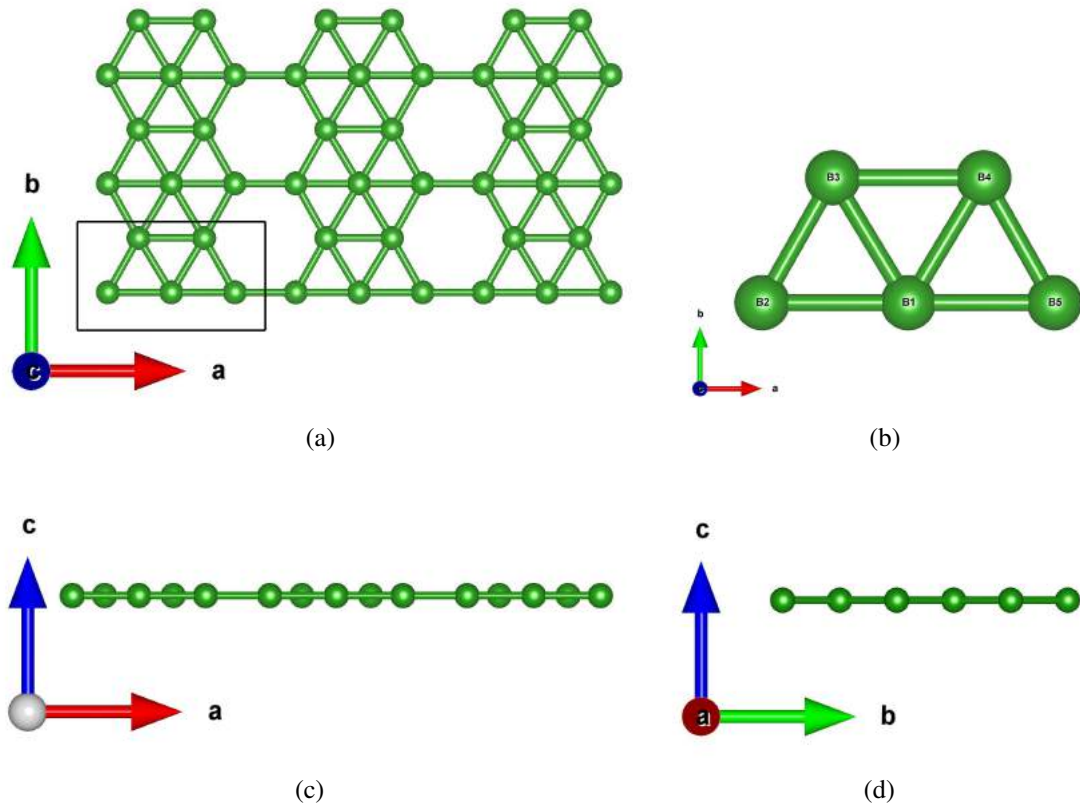


Figura 3.2: Rede da fase S1, por panoramas distintos.

das extremidades (2,5) que fazem cinco ligações. Esses estados aparecem mais localizados nesse sítio devido à grande contribuição o orbital  $p_z$  na banda de energia localizada na direção YS (figura 3.3c). O mapeamento da Zona de Brillouin (BZ) está representado pela figura 3.4

É possível saber sobre a estabilidade energética das células através da energia de coesão ( $E^c$ ). A energia de coesão é dada por:

$$E^c[f] = E[B] - E[f], \quad (3.1)$$

onde  $E^c[f]$  é a energia de coesão da fase,  $E[B]$  é a energia do átomo isolado de B e  $E[f]$  é a razão entre a energia da fase e a quantidade de átomos de boro, obtida pelos cálculos via DFT. Estruturas com maior energia de coesão são mais estáveis; energias negativas indicam que a estrutura é instável. Para as fases S0 e S1, foi obtidos energias de coesão iguais à 6,21 e 6,25 eV/átomo, respectivamente, o que mostra a preferência energética é fase S1 em relação à fase S0 [9].

A geometria da fase S0 apresentou *buckling* (figura 3.1), com grau de *grau de buckling* (distância entre as subcamadas) igual à 0.86 Å, enquanto a geometria fase S1 se mostrou planar, com cadeias de buracos separados por linhas hexagonais (figura 3.2), devido à presença

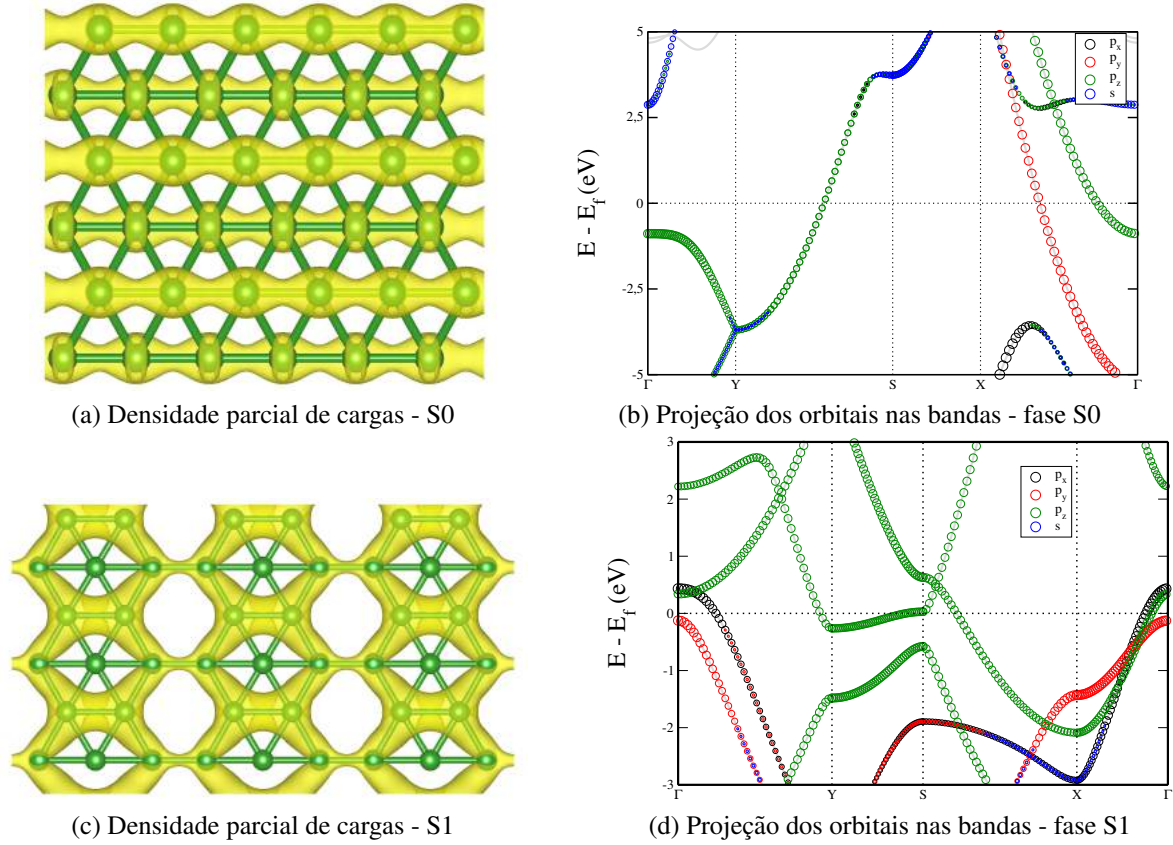


Figura 3.3: Densidades de cargas e projeção dos orbitais na estrutura de bandas das fases S0 e S1. Nas figuras 3.3a e 3.3c, estão representadas as densidades parciais de cargas das fases S0 e S1, respectivamente em um range de energia de  $\pm 0,5$  eV do nível de Fermi, e nas figuras 3.3b e 3.3d, as projeções dos orbitais na estrutura de bandas das fases S0 e S1, respectivamente. As circunferências representadas nas projeções dos orbitais indicam o percentual da contribuição do orbital em cada ponto K nas bandas de energia.

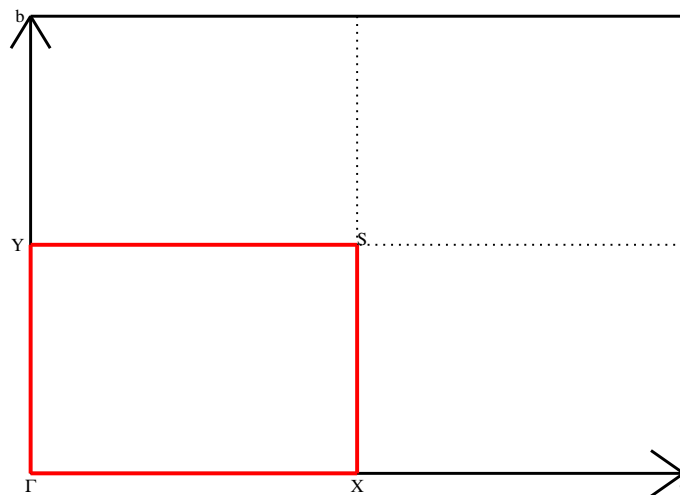


Figura 3.4: Mapeamento da Zona de Brillouin para as fases de borofeno.

das vacâncias. Os resultados da literatura corroboram com os resultados obtidos nesse trabalho [10, 11, 57, 58, 20, 22, 59]. As estruturas de bandas conhecidas na literatura [59] (figura 3.5)

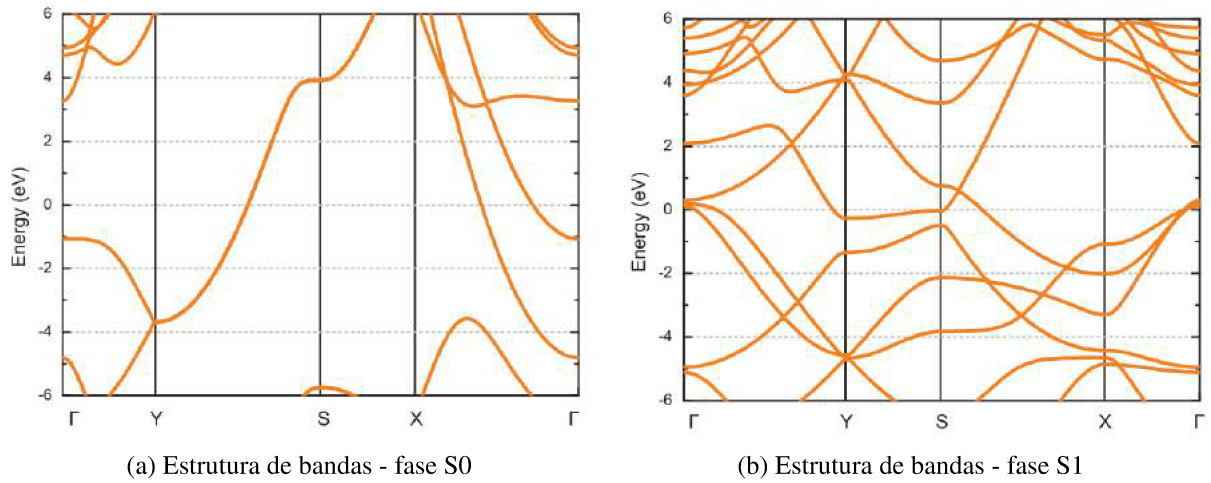


Figura 3.5: Estrutura de bandas das fases S0 (3.5a) e S1 (3.5b) [21].

estão em acordo com as bandas das duas fases (figuras 3.3b e 3.3d), assim como a dependência direcional do transporte eletrônico [58]. Nas seções seguintes serão exploradas essas propriedades para heteroestruturas formadas a partir da junção de fitas de ambas as fases em diferentes proporções, e observado o comportamento dessas heteroestruturas.

## 3.2 Heteroestruturas

Experimentalmente, é possível obter as folhas de borofeno pela deposição ou evaporação de átomos de Boro em substratos de Ag(111) ou Au(111) em condições específicas, conforme mencionado no capítulo 1. Heterojunções entre semicondutores 3D com diferentes *gaps* de bandas são a base para a construção de certos tipos de diodos e *transistors* [60]. Os avanços no desenvolvimento das heterojunções 3D seguiu até os materiais 2D, e estudos recentes mostraram a síntese de heteroestruturas entre materiais semicondutores e metais de transição [30, 31, 32]. Conhecendo as diferenças entre as fases S0 e S1 do borofeno, heterojunções compostas por essas fases em uma nova célula unitária apresentam propriedades estruturais e eletrônicas relevantes e distintas das mesmas apresentadas pelos sistemas prístinos.

O principal objetivo deste trabalho é avaliar como se comportam as mudanças de caráter eletrônico e geométrico das superredes criadas de dois modos diferentes, a partir das junções das fases conhecidas S0 e S1 em uma única célula unitária. A primeira maneira consiste alterar as proporções das fases na célula, assim alterando a quantidade de vacâncias na célula, “ligando-as” lado a lado, de maneira que a região de interface entre as duas fases na heteroestrutura seja perpendicular à direção de crescimento  $\hat{j}$  (ou seja, no sentido de  $\hat{x}$ ), conforme mostra a figura

3.6a. Essas estruturas, daqui em diante serão referenciadas somente como “perpendiculares”.

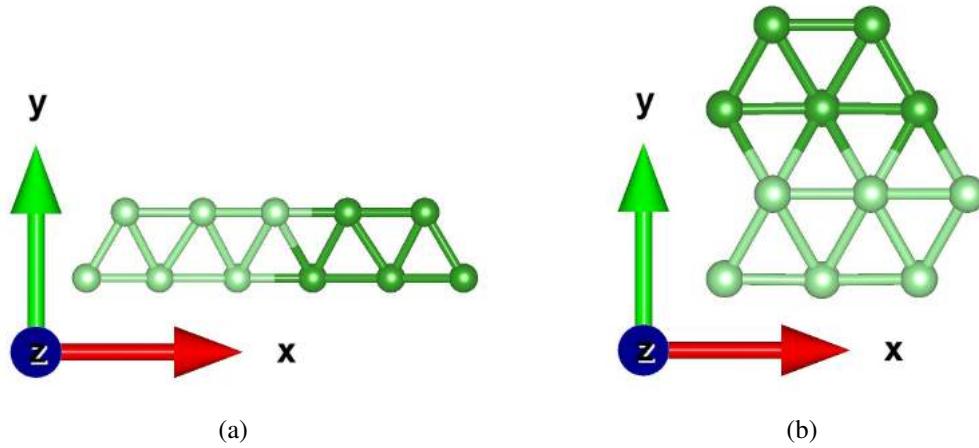


Figura 3.6: Direção de crescimento das supercélulas. Os diferentes tons de verde sinalizam as duas fases, sendo o verde claro indicando a fase S0 e o verde escuro a fase S1. Na figura 3.6a a interface entre as fases é perpendicular ao eixo  $x$  enquanto figura 3.6b a interface é paralela ao eixo  $x$ .

A segunda maneira é bastante semelhante à primeira maneira, pois ambas seguem a receita de alterar as proporções das fases na célula, mas ao invés de fazer a “costura” lado a lado na direção  $\vec{y}$ , esta será feita na direção paralela à  $\vec{x}$ , conforme mostra a figura 3.6b. Essas estruturas serão referenciadas apenas como “paralelas” daqui em diante. Iniciaremos a discussão explorando as células perpendiculares, e em seguida as paralelas. Os detalhes sobre a construção das células, bem como suas propriedades de interesse serão detalhados a seguir.

### 3.3 Perpendiculares

A primeira maneira escolhida para confeccionar as células foi agrupando-as perpendicularmente na direção  $\vec{x}$  em uma única célula unitária, variando as proporções das fases S0 e S1. As células otimizadas foram confeccionadas com o auxílio do software MOLDEN [61, 62], a partir das fases S0 e S1 prístinos.

As simulações levaram em conta cálculos de força, do tensor de stress, das posições do átomo e da forma e volume da célula unitária. As heteroestruturas construídas apresentam a forma  $(S0)_m(S1)_n$  e serão denominadas em diante por  $(m,n)_x$ , onde  $m,n$  representam as proporções das fitas das fases S0 e S1 respectivamente na célula unitária, e  $x$  indica a direção de crescimento das fitas. Neste trabalho foram até o momento simuladas algumas heteroestruturas perpendiculares, sendo discutidos nesse trabalho apenas as estrutura  $(1,1)_x$  e  $(1,3)_x$ .

### 3.3.1 $(1, 1)_x$

A primeira célula a ser confeccionada foi a célula  $(1, 1)_x$ . Sua construção foi relativamente a mais simples, pois envolveu apenas a união das duas fases pristinas em uma nova célula, com 7 átomos (a ser relaxada) e vetores de rede iguais à  $|a| = |a|_{S0} + |a|_{S1} = 6,74 \text{ \AA}$  e  $|b| = 2,86 \text{ \AA}$ , mantendo o ângulo  $\alpha = 90,0^\circ$ . Foi mantida uma região com vácuo com  $15,0 \text{ \AA}$  na direção  $\vec{z}$ .

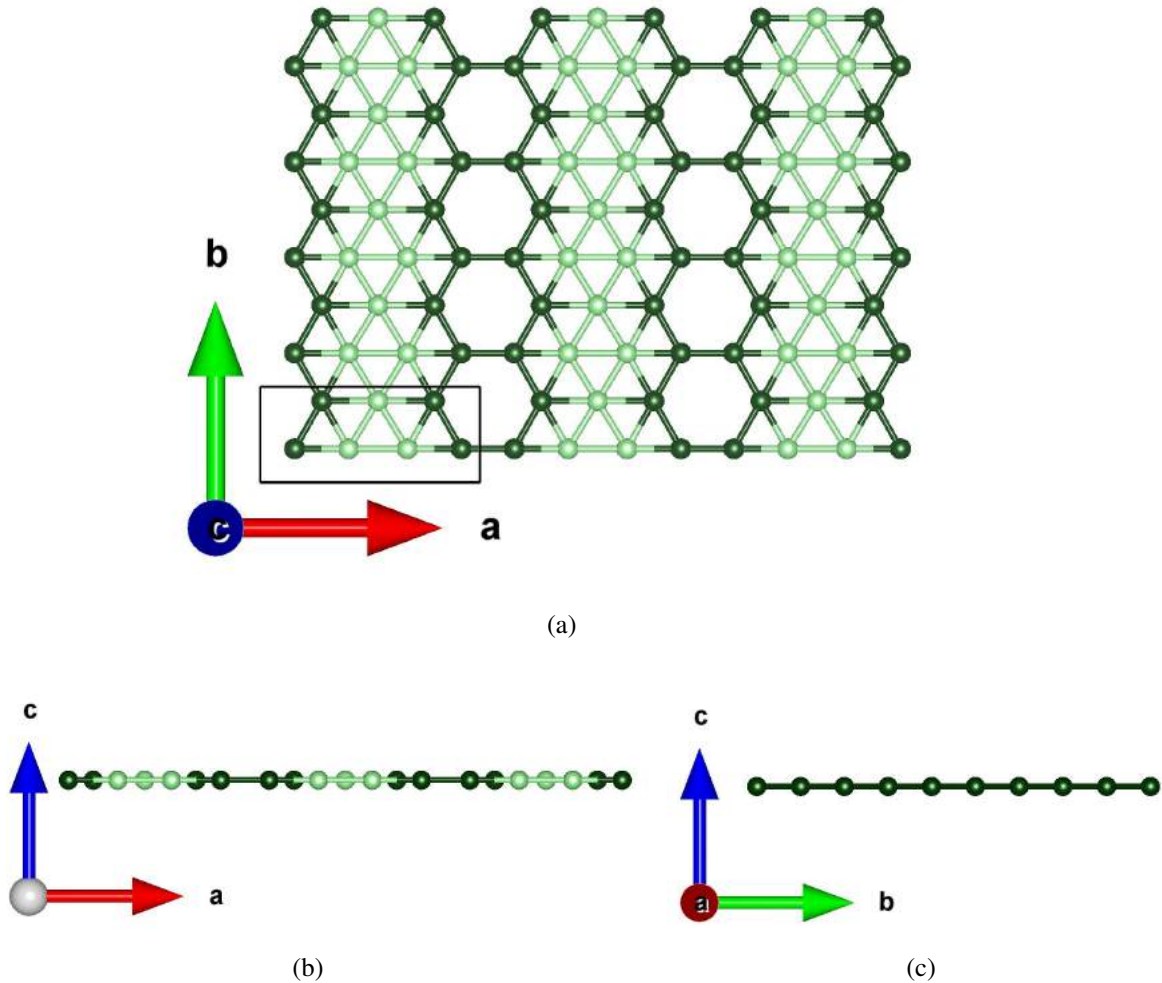


Figura 3.7: Rede da estrutura  $(1, 1)_x$ , por panoramas distintos.

Após a relaxação da estrutura, é notado que a heteroestrutura sofre algumas mudanças quando há a interação entre as fases S0 e S1 em uma célula unitária. As distâncias entre as ligações B-B agora estão entre  $1,65$  e  $1,8 \text{ \AA}$ . Os vetores de rede aumentam para  $|a| = 6,74$  e  $|b| = 2,93 \text{ \AA}$ . Pode ser notado também que a interação entre uma fita de cada uma das fases S0 e S1 leva ao desaparecimento do *buckling* presente na fase S0, tornando a heteroestrutura plana (figura 3.7). A densidade de vacância  $\eta$  para a estrutura  $(1, 1)_x$  é igual a  $1/7$ .

Nas figuras indicadas em (3.7), os átomos da interface estão representados pela tonalidade



mais escura de verde. O desaparecimento do *buckling* é atribuído à sobressalência dos orbitais  $p_z$  na rede (figura 3.8b). A energia de coesão para essa heteroestrutura se mostrou maior que as energias de coesão das fases S0 e S1, onde foi obtido  $E^c[(1,1)_x] = 6.26$  eV/átomo.

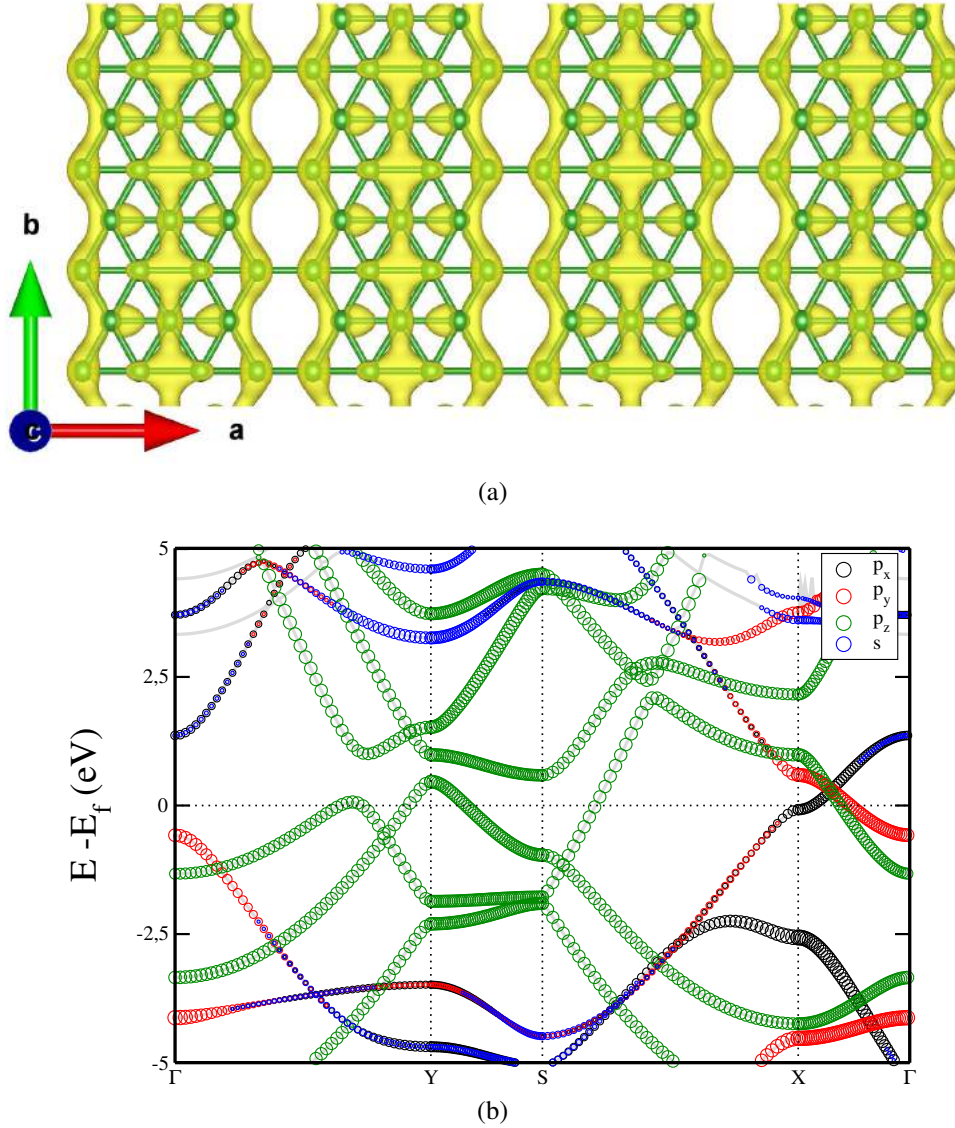
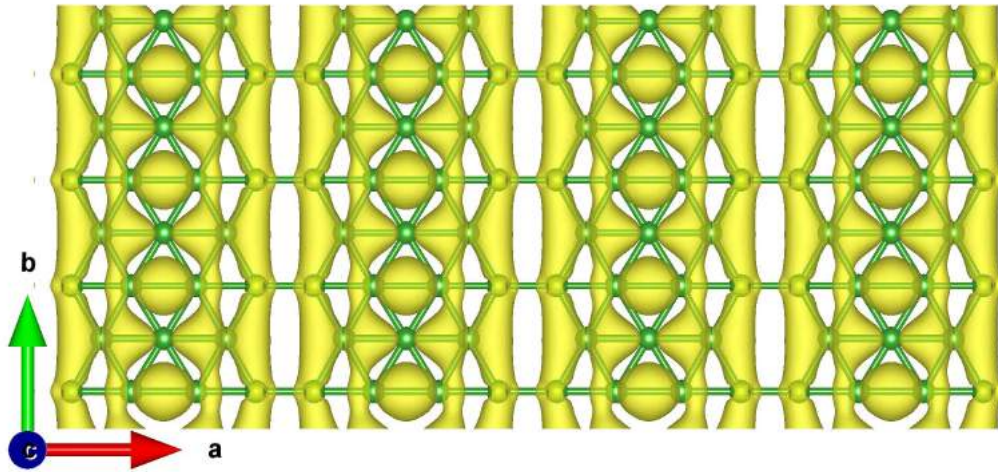


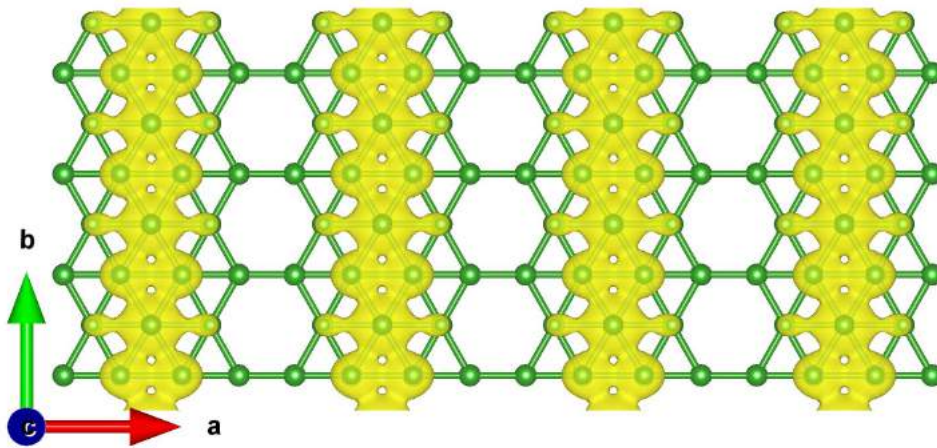
Figura 3.8: Informações eletrônicas da rede  $(1,1)_x$ . Na figura 3.8a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(1,1)_x$  em uma range de energia de  $\pm 0,5$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.8b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(1,1)_x$ .

A figura 3.8b apresenta a estrutura de bandas da heteroestrutura  $(1,1)_x$ . A anisotropia é presente, mesmo não se revelando tão forte quando comparada à outras heteroestruturas, e é possível observar o caráter metálico da superrede. Próximos ao nível de Fermi ( $\pm 0.5$  eV), nas direções  $\Gamma Y$  e  $YS$ , os orbitais  $p_z$  da banda encontram-se com pouca dispersão enquanto para a direção  $SX$  a dispersão é maior. Na direção  $X\Gamma$  há a presença dos orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Pela densidade parcial de cargas ( $\pm 0,5$  eV do nível de Fermi ( $E_F$ )) é observado o *overlap* entre os

átomos da região de interface entre as fases S0 e S1, e também entre os átomos da região interna da célula. Esse *overlap* leva à formação canais condutores na direção  $\vec{y}$ .



(a)



(b)

Figura 3.9: Densidades parciais de carga da rede  $(1,1)_x$ . A figura 3.9a indica a densidade entre os dois pontos K do orbital  $p_z$  que cruzam o nível de Fermi, na direção  $X\Gamma$ . A figura 3.9b indica a densidade entre os dois pontos K que cruzam o nível de Fermi na direção SX.

Os canais condutores localizados nas bordas do hexágono com a vacância são formados pela contribuição do orbital  $p_x$ , enquanto o canal condutor localizado nos átomos internos é formado pela contribuição do orbital  $p_z$ , através da análise figura 3.9. A figura 3.9a mostra a densidade parcial de cargas para a banda projetada no orbital  $p_x$  (direção  $X\Gamma$ ), enquanto a figura 3.9b mostra a densidade parcial de cargas para a banda projetada no orbital  $p_z$  com maior dispersão, na direção SX.

### 3.3.2 $(1,3)_x$

A próxima heteroestrutura que foi estudada é composta pela união horizontal de uma fita proveniente da fase S0 com três fitas provenientes da fase S1, totalizando 17 átomos de boro. Inicialmente foi proposto vetores  $|a| = 16,89 \text{ \AA}$  e  $|b| = 2,91 \text{ \AA}$  nas direções  $\hat{i}$  e  $\hat{j}$  respectivamente, e ângulo  $\alpha = 90,0^\circ$ . Também foi inserida região de vácuo (direção  $\hat{z}$ ) de  $15,0 \text{ \AA}$  para evitar interações de imagem periódica. Nas figura 3.10, os átomos da interface entre as fases estão representados pela tonalidade mais escura de verde, enquanto as fitas da fase S1 estão em tonalidade intermediária e a porção de S0 em tonalidade mais clara.

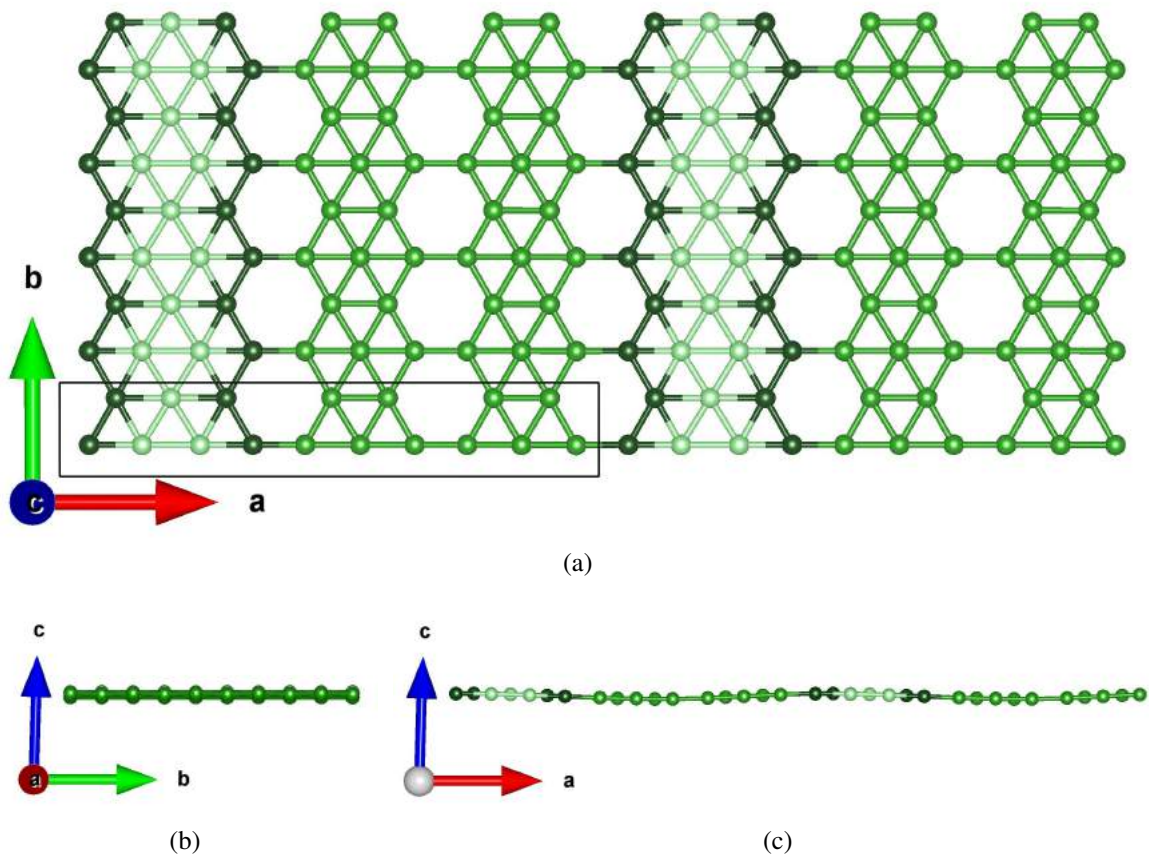


Figura 3.10: Rede da estrutura  $(1,3)_x$ , por panoramas distintos.

A célula após o relaxamento passa a apresentar vetores com  $|a| = 16,88 \text{ \AA}$  e  $|b| = 2,93 \text{ \AA}$ , e agora o ângulo  $\alpha$  entre os vetores é iguais à  $88,3^\circ$ . Os comprimentos das ligações variam entre  $1,63$  e  $1,81 \text{ \AA}$ . O aumento da proporção das fitas de S1 na heteroestrutura induziu o aparecimento de um pequeno *buckling* na rede (vide 3.10c), diferente da estrutura anterior, que prevaleceu a geometria plana. Essa característica se torna mais forte na região de interface entre as fases. O surgimento do *buckling* é atribuído à contribuição de um orbital  $p_y$  com



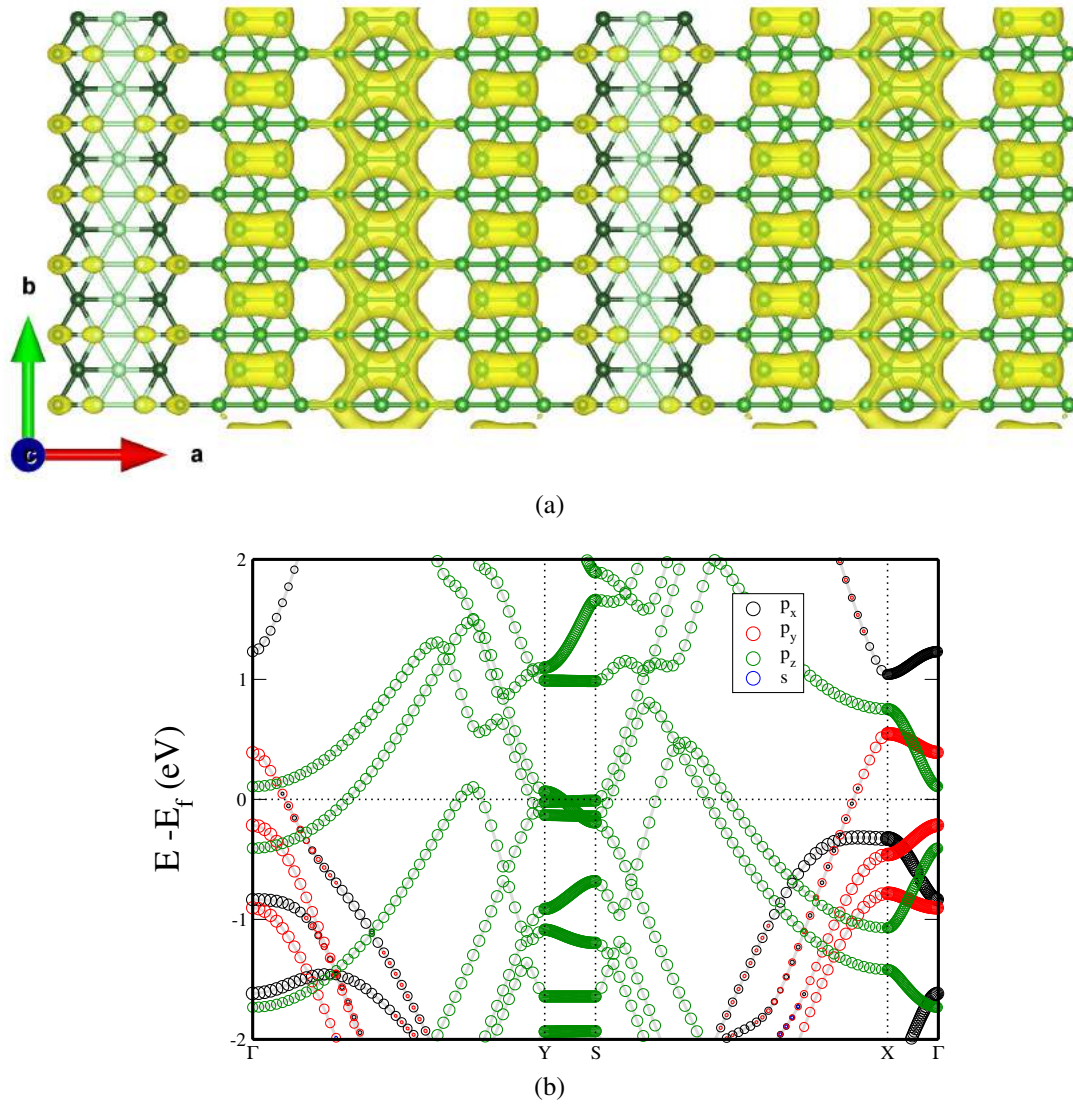


Figura 3.11: Informações eletrônicas da  $(1,3)_x$ . Na figura 3.11a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(1,3)_x$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.11b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(1,3)_x$ .

grande dispersão na estrutura de bandas (figura 3.11b). O grau de *buckling* (distância entre as subcamadas) é igual a  $0,27 \text{ \AA}$ . A densidade de vacância  $\eta$ , é igual a  $3/17$ . Para essa superrede foi obtida energia de coesão  $E^c[(1,3)_x] = 6,26 \text{ eV/átomo}$ , revelando que essa heteroestrutura apresenta maior estabilidade energética quando comparada às demais.

Comparando as figuras 3.8b e 3.11b (estrutura de bandas das heteroestruturas  $(1,1)_x$  e  $(1,3)_x$ ), pode-se notar que o aumento da periodicidade das superredes evidencia o aumento da formação de bandas metálicas. A anisotropia é perceptível ao analisar a estrutura de bandas. Para essa estrutura, nas direções  $\Gamma Y$  e  $SX$  as bandas de energia apresentam grande dispersão, enquanto na direção  $YS$  as bandas estão fortemente localizadas próximas ao  $E_F$ , e na direção

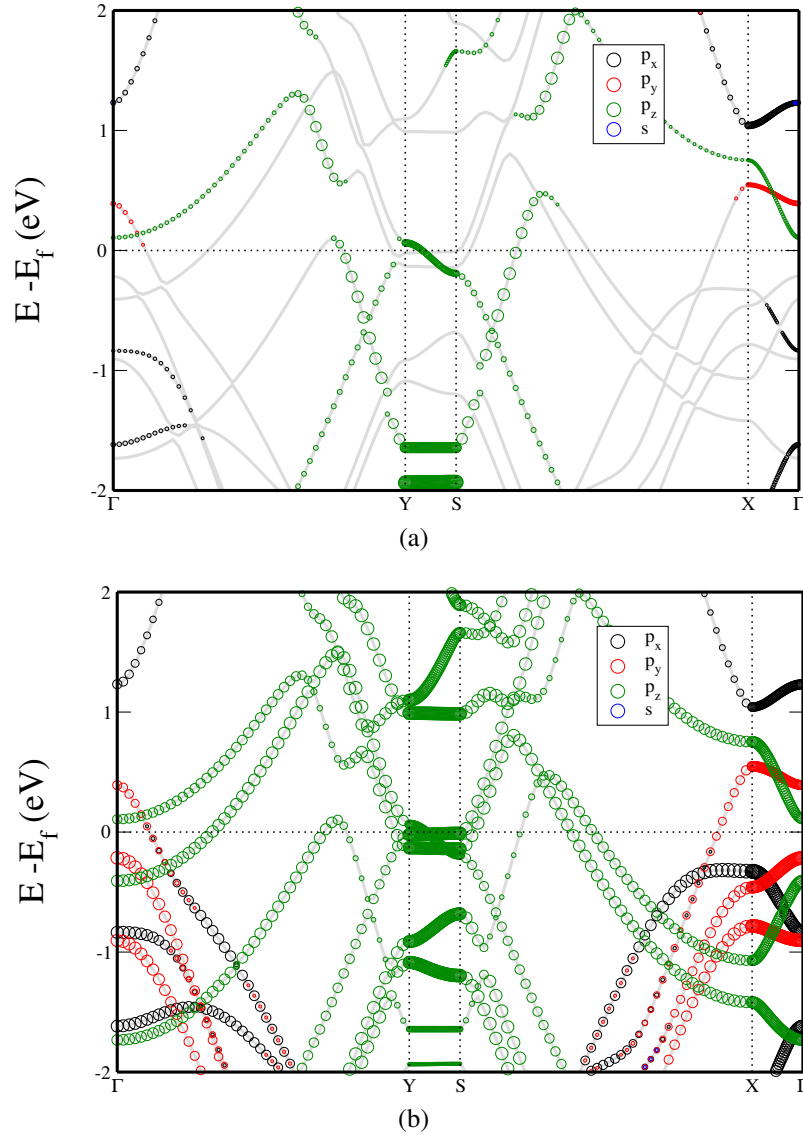


Figura 3.12: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(1,3)_x$ . Na figura 3.12a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.12b a mesma representação é para a fase S1.

$X\Gamma$  não há bandas metálicas. A densidade parcial de cargas (figura 3.11a) em um intervalo de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi apresenta muitos estados localizados nas fitas provenientes da fase S1 e poucos estados localizados nas fitas originários da fase S0. A projeção dos orbitais nas fases S0 e S1 (figuras 3.12a e 3.12b, respectivamente) confirmam que os estados localizados são provenientes da fase S1, visto que apresentam maior contribuição de bandas localizadas nas regiões próximas ao  $E_F$  na direção YS.

Ao analisar a figura 3.11a, é perceptível a formação de um canal condutor na direção  $\vec{y}$ , em uma ds fitas originárias da fase S1. Embora não esteja explícito, existem outros canais

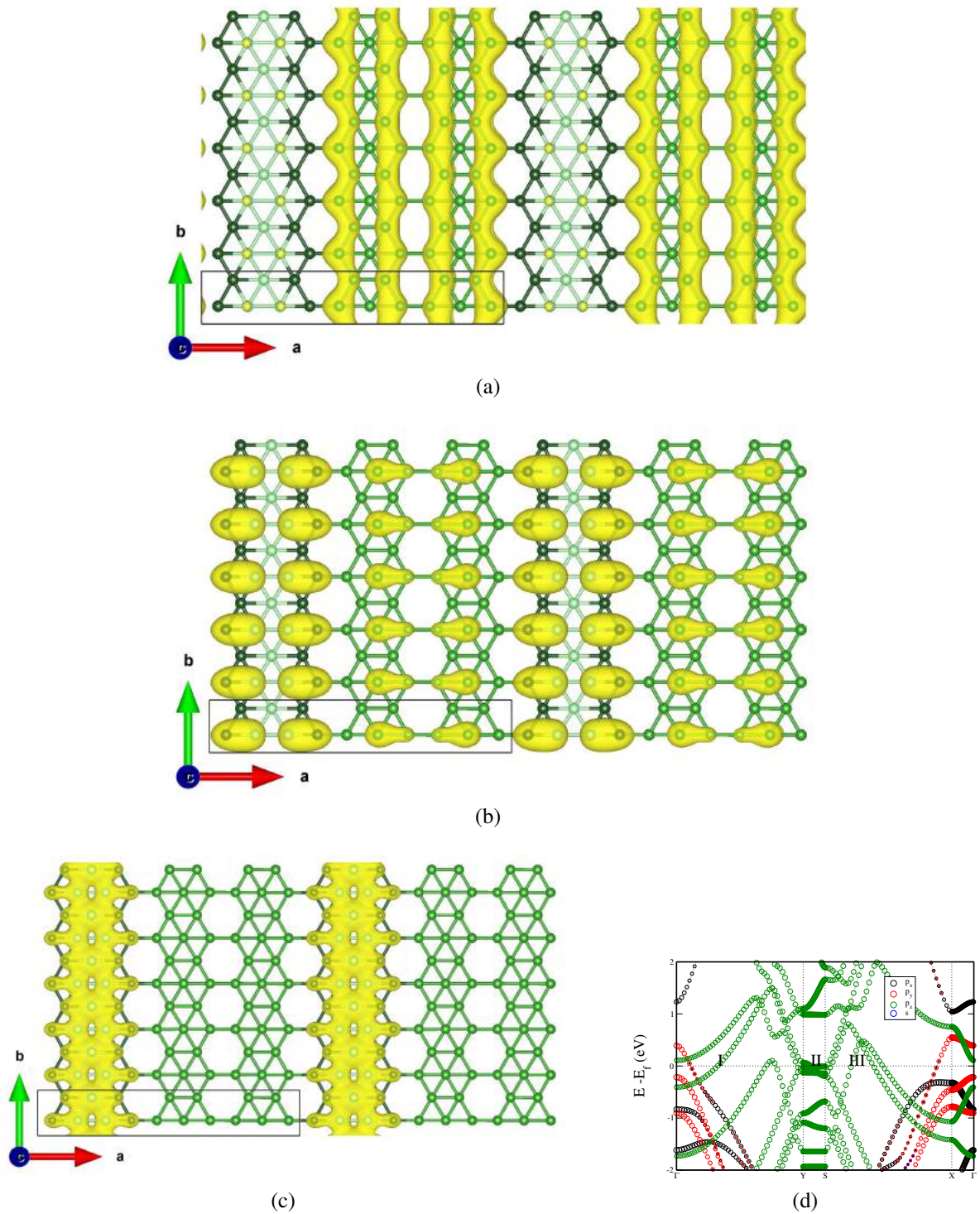


Figura 3.13: Informações eletrônicas da  $(1,3)_x$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.13a, 3.13b e 3.13c foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I, I' e III na figura 3.13d.

condutores na célula, majoritariamente oriundos do orbital  $p_z$ . Conforme indicado pela estrutura de bandas (figura 3.11b), esses canais com grande dispersão se localizam nas direções  $\Gamma Y$  e



SX. As figuras 3.13a, 3.13b e 3.13c mostram a densidade parcial de cargas em três pontos K distintos, que atravessam o nível de Fermi (esses pontos estão indicados por I, II e III na figura 3.13d) em cada uma das direções que possui bandas metálicas.

As densidades de carga das figuras 3.13a e 3.13b indicam canais condutores na direção  $\vec{y}$  e majoritariamente na fase S1 em 3.13a e com maior contribuição de S0 em 3.13b, em acordo com a estrutura de bandas. Na direção  $\vec{x}$ , é possível observar os estados localizados, com contribuição maior de S1 comparado à S0.

### 3.3.3 $(4,3)_x$

Contando com 23 átomos na célula unitária, sendo 8 originários da fase S0 pristina e 15 da fase S1 pristina, a heteroestrutura perpendicular  $(4,3)_x$  relaxada apresentou vetores de rede  $|a| = 21,64 \text{ \AA}$  e  $|b| = 2,91 \text{ \AA}$ , e ângulo  $\alpha = 90,0^\circ$ . Foi mantido vácuo (na direção  $\vec{z}$ ) de  $15,0 \text{ \AA}$ . A estrutura apresentou o maior grau de *buckling* dentre as estruturas estudadas, sendo este igual à  $1,22 \text{ \AA}$ . As distâncias das ligações entre os átomos de boro apresentam valores entre  $1,61$  e  $2,03 \text{ \AA}$ , também sendo a única estrutura que apresentou comprimentos de ligações maiores que  $2,00 \text{ \AA}$ . A densidade de vacância  $\eta$  para a estrutura  $(4,3)_x$  é igual a  $3/23$ .

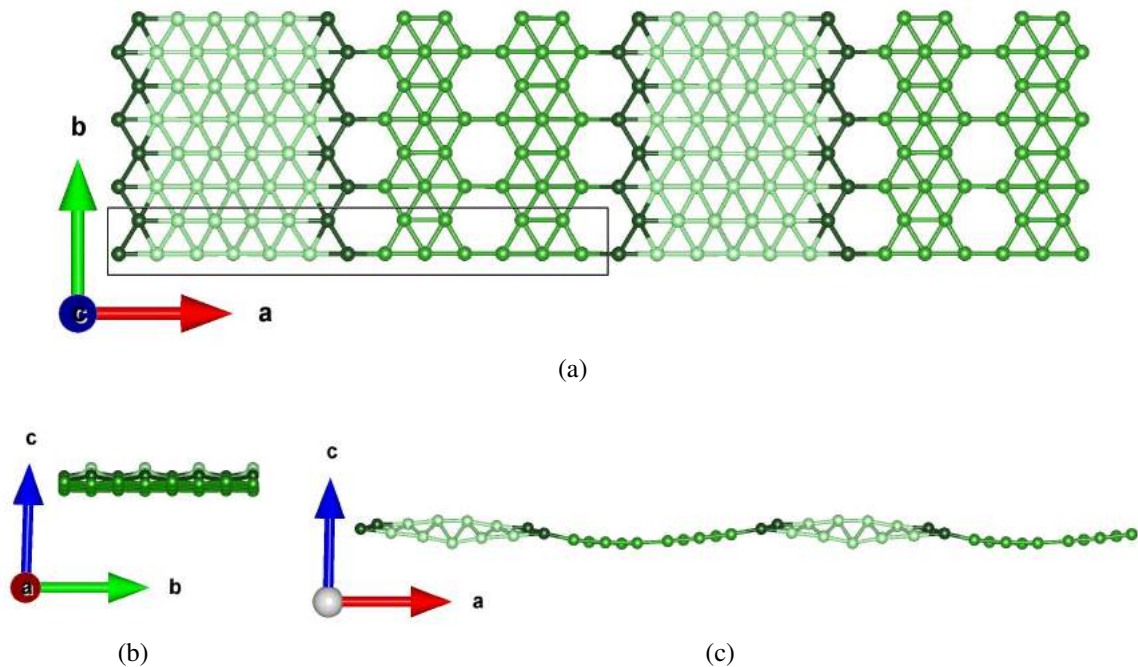


Figura 3.14: Rede da estrutura  $(4,3)_x$ , por panoramas distintos.

Na figura 3.14, os átomos da interface entre as fases estão marcados pela tonalidade mais escura de verde, enquanto os da fase S0 estão representados pela tonalidade mais clara de verde

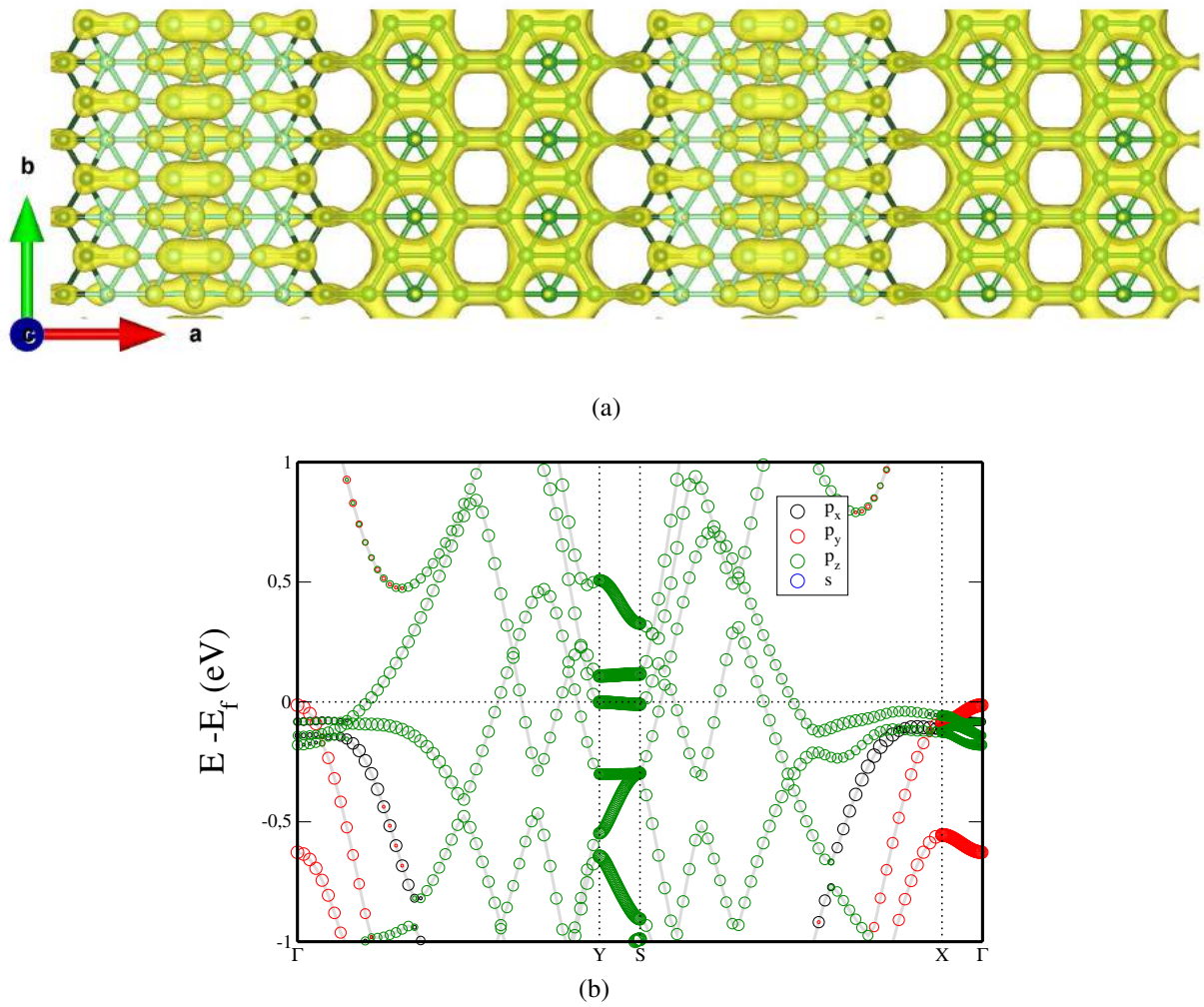


Figura 3.15: Informações eletrônicas da  $(4,3)_x$ . Na figura 3.15a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(4,3)_x$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.15b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(4,3)_x$ .

e os da fase S1 pela tonalidade intermediária de verde. Quanto à estabilidade energética, a estrutura se mostrou estável, porém a menos estável das estruturas perpendiculares, apresentando  $E^c[(4,3)_x] = 6,23$  eV/átomo.

A figura 3.15b revela a aparição das propriedades anisotrópicas nessa estrutura, evidenciando bandas metálicas nas direções  $\Gamma Y$ ,  $YS$  e  $SX$ . Nas direções  $\Gamma Y$  e  $SX$ , as bandas apresentam maior dispersão, enquanto na direção  $YS$  os estados se encontram localizados próximos ao nível de Fermi. Pela figura 3.15a, a formação de canais condutores aparece na direção  $\vec{y}$ , e predominantemente nos átomos da fase S1. A densidade parcial de cargas foi extraída em um intervalo de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi.

A contribuição dos orbitais em cada uma das fases está representado pela figura 3.16.É

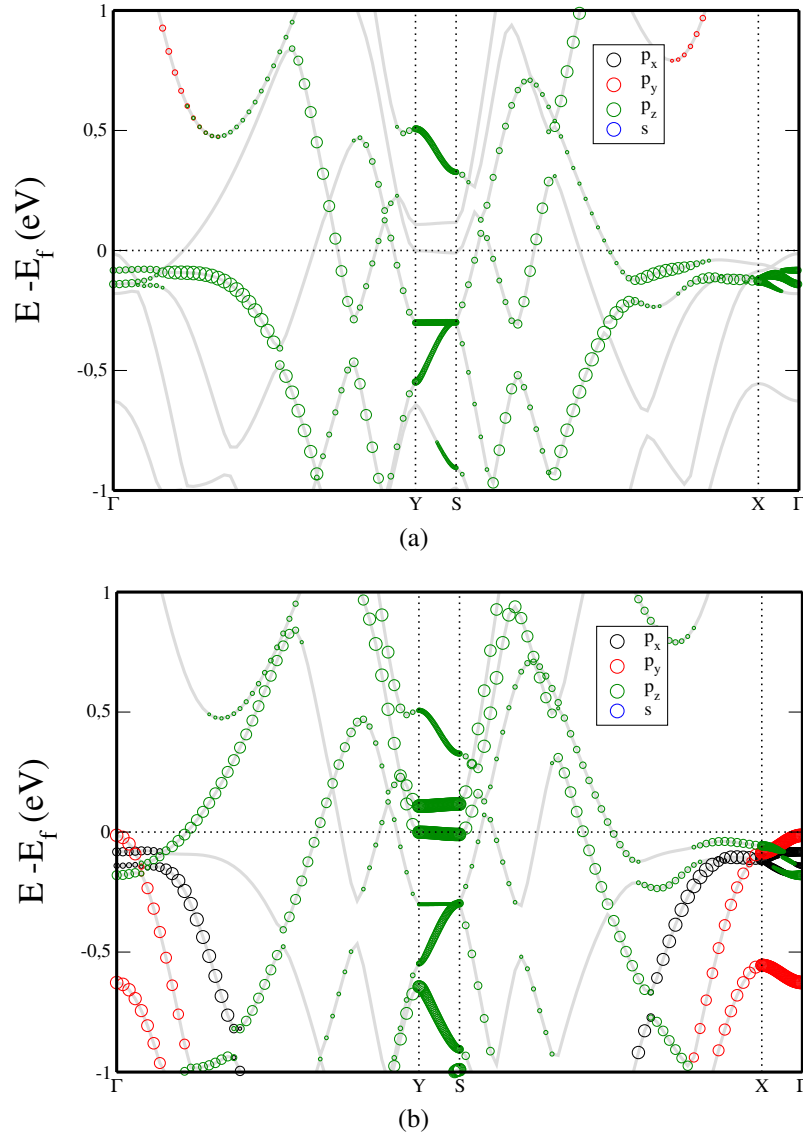


Figura 3.16: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(4,3)_x$ . Na figura 3.16a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.16b a mesma representação é para a fase S1.

possível observar que a fase S1 ligeiramente tem maior contribuição para o caráter metálico comparada à fase S0, o que também é reforçado pela figura (3.17). Nas densidades de cargas da figura 3.17, as densidades parciais de cargas foram obtidas para duas bandas e dois pares de pontos K distintos na direção  $\Gamma Y$  e para a última banda que cruza o nível de Fermi na direção  $SX$ , nos pontos indicados por I, II e III da figura 3.17d.

Nas figuras 3.17a e 3.17b, na direção  $\Gamma Y$ , encontramos maior contribuição dos átomos da fase S1. Nas figuras, é possível notar que as cargas se mostram localizadas no contorno dos hexágono (vacância) central e nas bordas dos hexágonos vizinhos para a figura 3.17a. Na figura



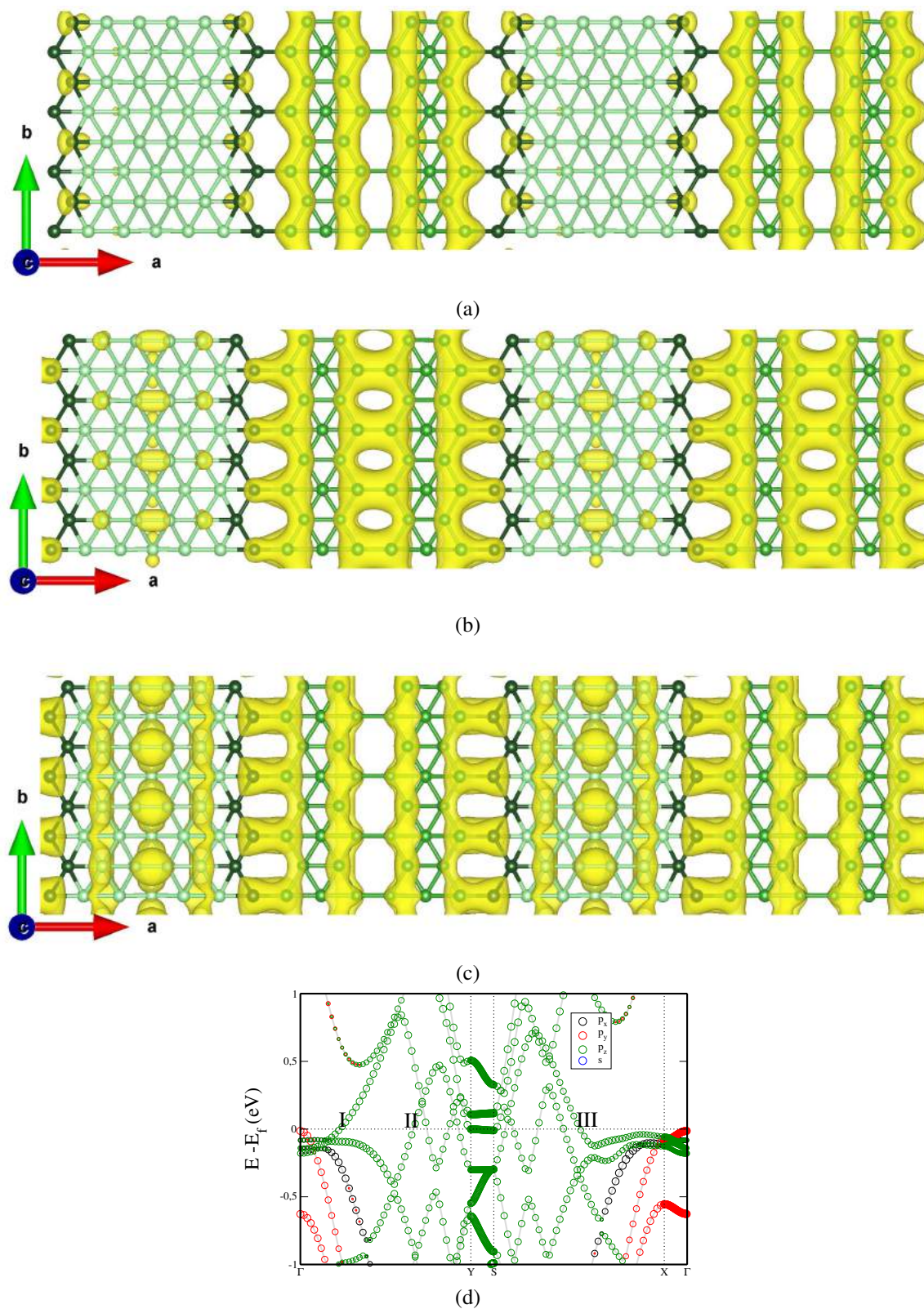


Figura 3.17: Informações eletrônicas da  $(4,3)_X$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.17a e 3.17b foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I, II e III na figura 3.17d.

3.17b, existe a formação de canais condutores nos átomos da fase S1, assim como na figura 3.17a, nas bordas do hexágono, enquanto na figura 3.17c, os canais condutores estão presentes nos átomos das duas fases, sendo menos intenso na fase S0. Os canais condutores apresentaram-se todos na direção  $\vec{y}$ .

### 3.3.4 $(5,2)_x$

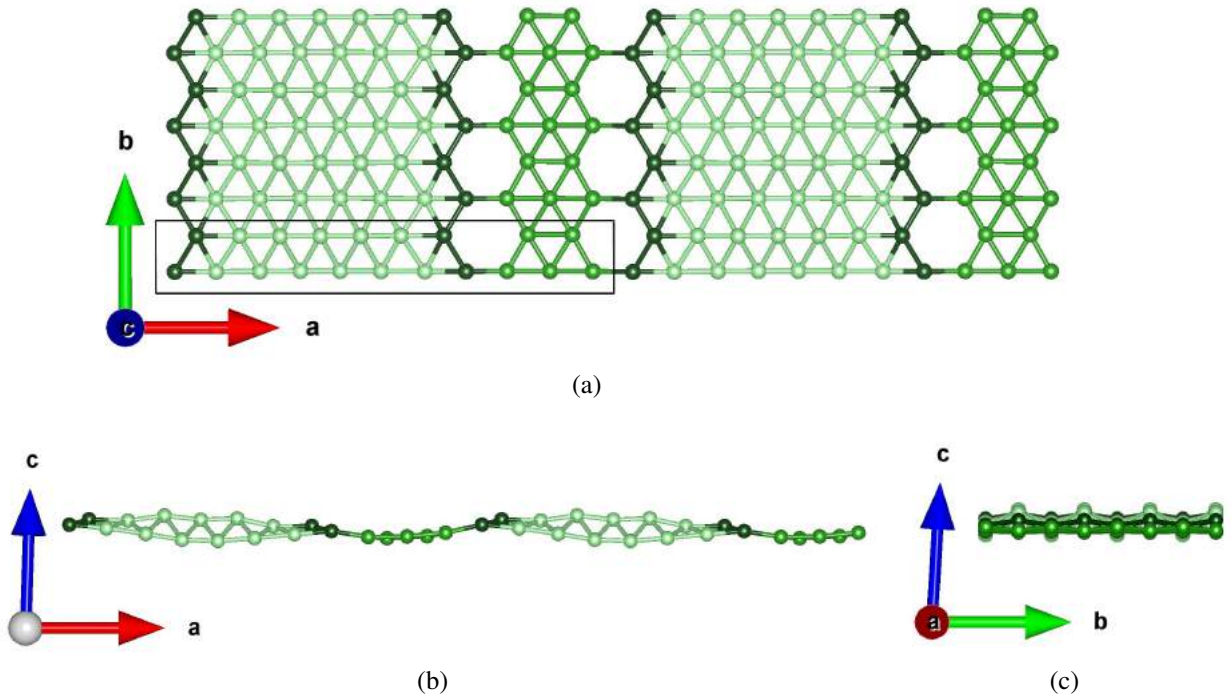


Figura 3.18: Rede da estrutura  $(5,2)_x$ , por panoramas distintos.

Com 20 átomos na célula unitária, sendo 10 de cada fase, a heteroestrutura  $(5,2)_x$  foi composta pela junção de cinco fitas da fase S0 e duas fitas da fase S1. O relaxamento da estrutura levou à alteração dos vetores de rede para  $|a| = 18,23 \text{ \AA}$  e  $|b| = 2,90 \text{ \AA}$ , e  $\alpha = 86,6^\circ$ . O comprimento das ligações varia entre 1,58 e 1,96  $\text{\AA}$ . Pela figura 3.18b, é possível notar o *buckling* entre os átomos internos à interface que são provenientes da fase S0 pristino (representados pela tonalidade mais clara de verde), devido à ausência de vacâncias nessa região. O grau de *buckling* dessa estrutura é igual a 1,12  $\text{\AA}$ . Com relação à estabilidade energética da heteroestrutura, a rede  $(5,2)_x$  apresentou valor ligeiramente menor que o da rede anterior, sendo  $E^c[(5,2)_x] = 6,24 \text{ eV/átomo}$ . A densidade de vacância  $\eta$  para a estrutura  $(5,2)_x$  é igual a 1/10.

A estrutura de bandas revela o caráter metálico da heterojunção. As bandas metálicas são compostas apenas por orbitais  $p_z$ . Essa estrutura possui apenas uma banda de energia que corta o nível de Fermi em dois pontos K na direção SX.



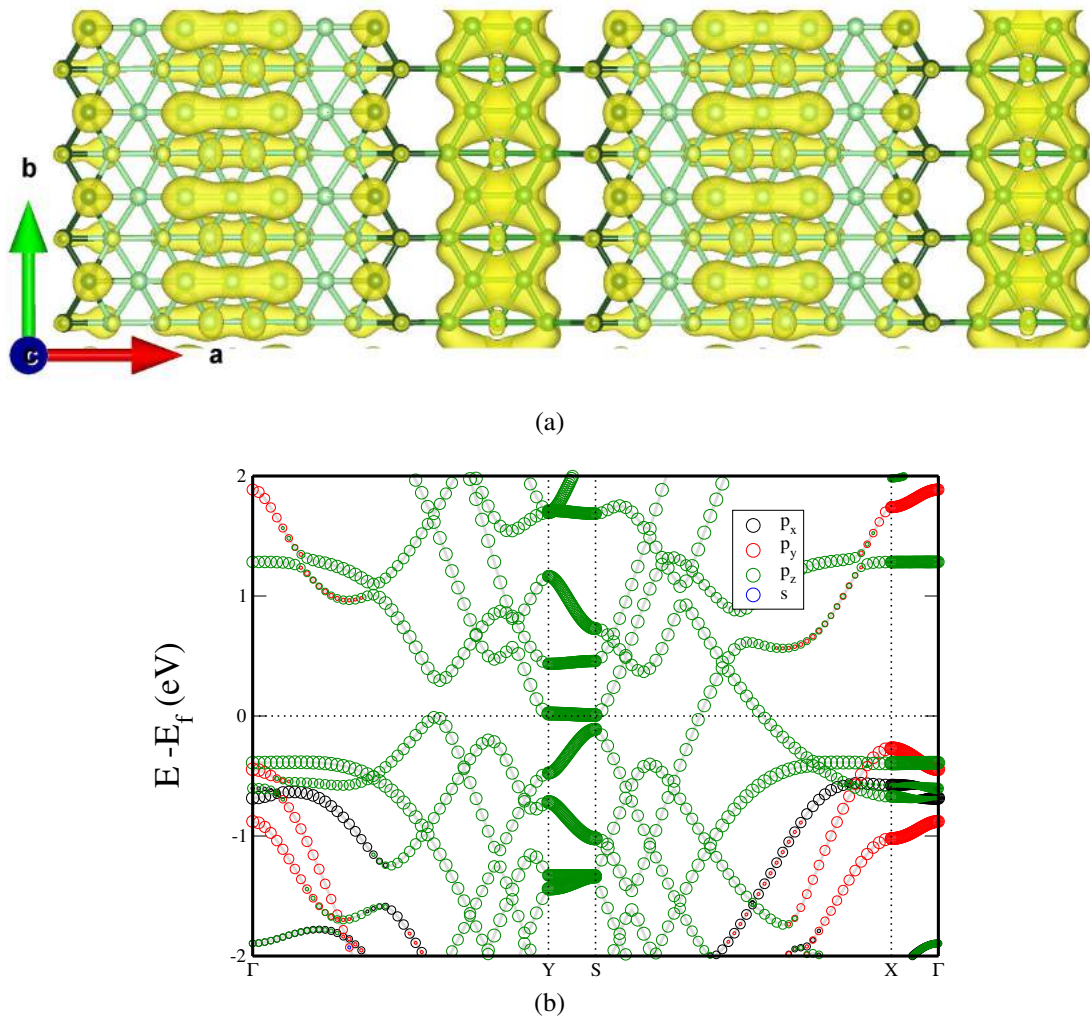


Figura 3.19: Informações eletrônicas da  $(5,2)_x$ . Na figura 3.19a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(5,2)_x$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.19b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(5,2)_x$ .

A projeção dos orbitais na estrutura de bandas separadas por fases estão representadas pela figura 3.20, sendo a contribuição de S0 representada na figura 3.20a e a contribuição da fase S1 pela figura 3.20b. As figuras 3.21a e 3.21b mostram as densidades parciais de cargas referentes aos dois pontos K que cortam o nível de Fermi indicados por I e II na figura 3.21c na direção SX. A primeira banda referida indica contribuição dos átomos da fase S0, indicando que a banda encontra localizada, sem formação de canais condutores. A segunda banda, possui contribuição apenas da fase S1, com dispersão e formação de canais condutores na direção  $\vec{y}$ .

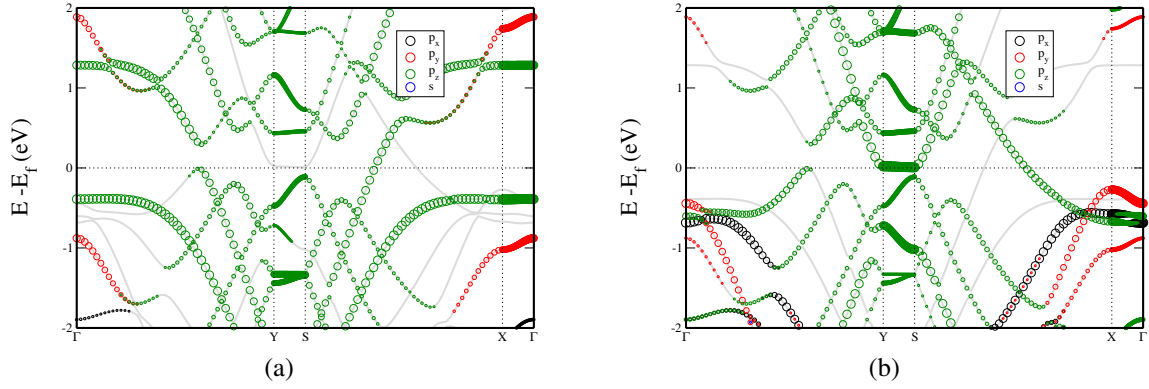


Figura 3.20: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases no  $(5,2)_x$ . Na figura 3.20a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.20b a mesma representação é para a fase S1.

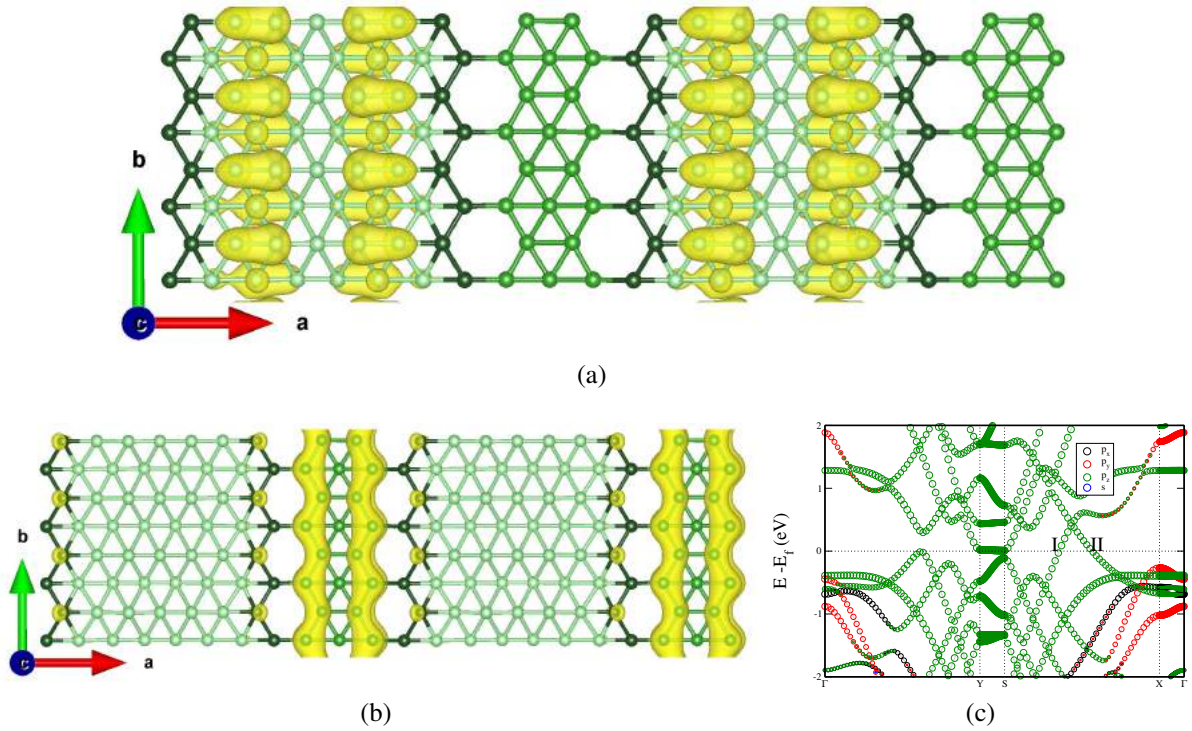


Figura 3.21: Informações eletrônicas da  $(5,2)_x$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.21a e 3.21b foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I e II na figura 3.21c.

### 3.4 Paralelas

O principal ponto para a confecção das supercélulas é a equivalência do módulo do vetor de rede relativo à direção de acoplamento das fases. Na confecção das superredes paralelas, o vetor em comum é o vetor  $\vec{a}$ , na direção  $\hat{x}$ , cujo módulos do vetor para as fases S0 e S1 são

1,67 Å e 5,07 Å respectivamente. Essa considerável diferença força a inserir não apenas uma fita da fase S0 na superrede, mas sim três fitas, assim levando à um módulo equivalente à  $|3a|$ , resultante da soma de três células unitárias da fase S0, agora mais próximo ao módulo do vetor  $\vec{a}$  da fase S1 (em vista que teríamos 1,67 Å caso fosse colocado apenas uma molécula da fase S0, ao invés de  $\approx 5,01$  Å das três moléculas), assim evitando alguma distorção indesejada nas posições dos átomos de Boro presentes nas heteroestruturas.

Como consequência imediata, as heteroestruturas paralelas apresentam a forma  $(S0)_{3m}-S1_n$  e serão denominadas daqui em diante apenas como  $(3m,n)_y$ . Assim como na construção das células perpendiculares, as simulações levaram em conta cálculos de força, do tensor de stress, das posições do átomo e da forma da célula unitária. Para este trabalho, foram simuladas algumas heteroestruturas paralelas, sendo elas  $(3,1)_y$ ,  $(6,1)_y$ ,  $(9,2)_y$  e  $(12,4)_y$ .

### 3.4.1 $(3,1)_y$

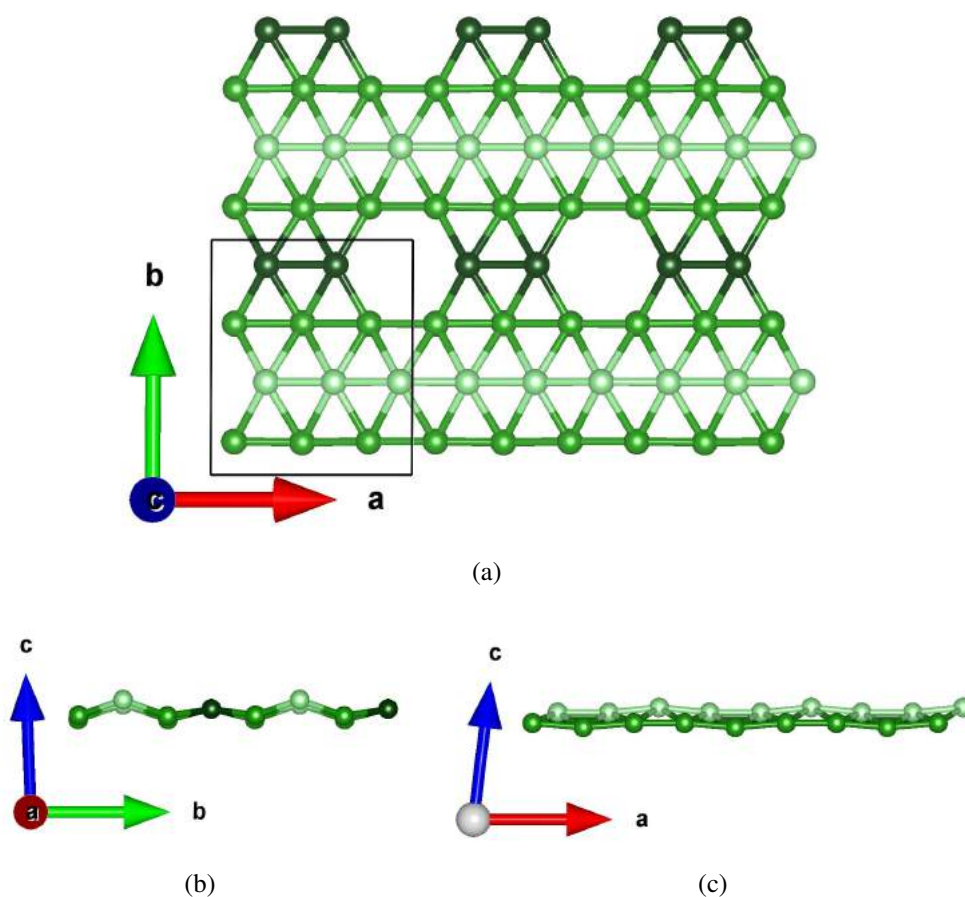
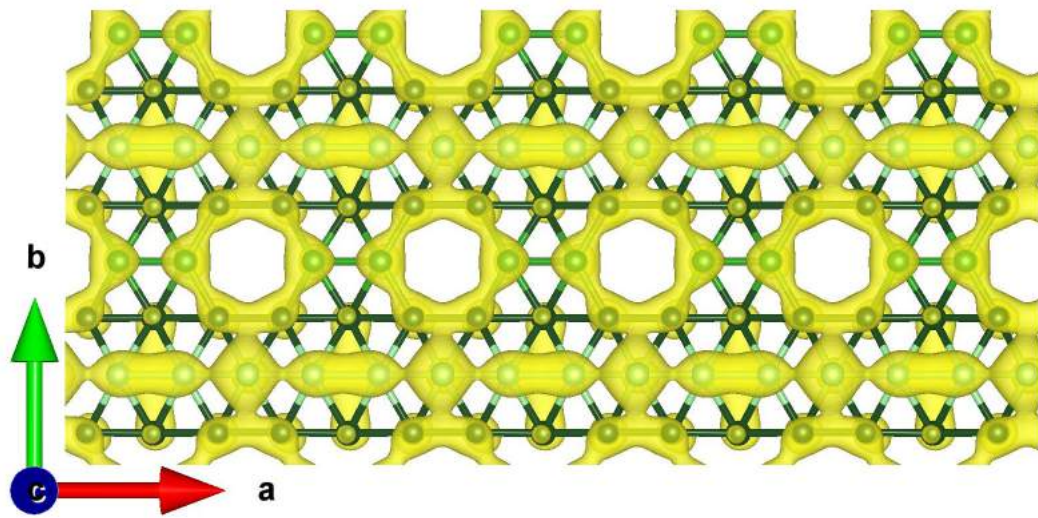


Figura 3.22: Rede da estrutura  $(3,1)_y$ , por panoramas distintos.

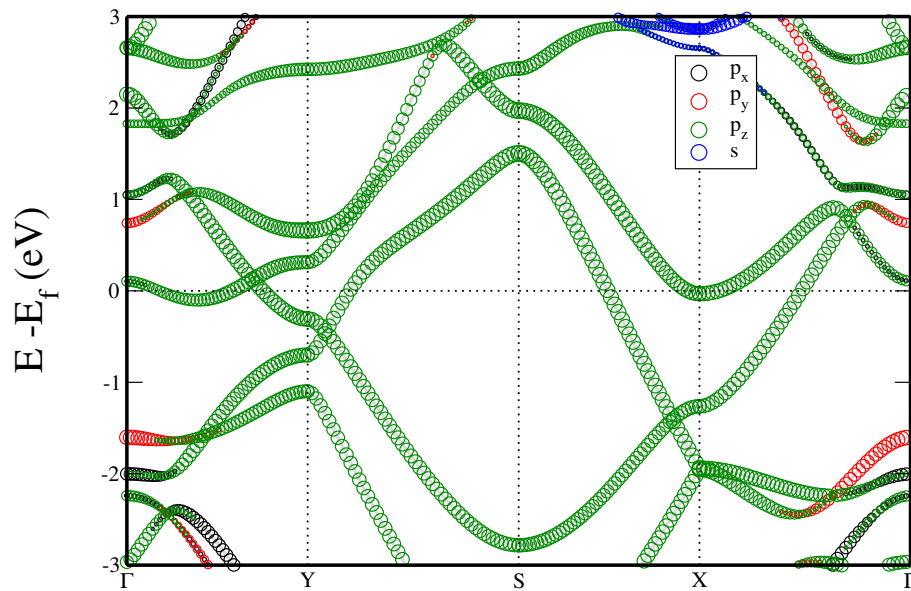
Conforme mencionado acima, a primeira rede paralela confeccionada foi a estrutura  $(3,1)_y$ .



Agora as maiores alterações nos módulos dos vetores aparecerão em  $|b|$ , visto que nas heteroestruturas anteriores essa alteração era maior em  $|a|$ . Primeiramente foi necessário multiplicar três vezes a fase S0 na direção  $\hat{j}$ , para que assim fosse obtido o módulo do vetor  $|b|$  da contribuição de S0 mais próximo ao módulo do vetor equivalente de S1. Os vetores da rede direta da superrede anterior ao relaxamento apresentam módulos iguais a  $|a| = 5,00 \text{ \AA}$  e  $|b| = 5,78 \text{ \AA}$  para uma estrutura que contém 11 átomos na célula unitária, sendo 6 provenientes da fase S0 e 5 da fase S1.



(a)



(b)

Figura 3.23: Informações eletrônicas da  $(3,1)_y$ . Na figura 3.23a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(3,1)_y$  em uma range de energia de  $\pm 0,25 \text{ eV}$  do nível de Fermi, e na figura 3.23b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(3,1)_x$ .

Após o relaxamento da célula, os vetores da rede apresentam módulo  $|a| = 5,02$ ,  $|b| = 5,82$  e ângulo  $\alpha = 92,0^\circ$ . O comprimento das ligações entre os átomos varia entre 1,67 e 1,77 Å. A estrutura  $(3,1)_y$  é estável, e apresentou energia de coesão  $E^c[(3,1)_y] = 6,24$  eV/átomo, e a estrutura nesse momento apresenta ligeira redução do *buckling*, sendo que o grau de *buckling* é igual à 0,66 Å. As estruturas paralelas apresentam menores densidade de vacância, sendo  $\eta$  para a estrutura  $(3,1)_y$  igual a 1/11. Pode-se notar pela estrutura de bandas da figura 3.23b que a superrede possui caráter metálico, apresentando bandas com grande dispersão nas quatro direções da BZ, geradas apenas por orbitais  $p_z$ . A redução do *buckling* novamente é atribuída à ausência da hibridização  $p_y$  das bandas metálicas. Pela densidade parcial de cargas ( $\pm 0,25$  eV em relação à  $E_F$ ) da figura 3.23a, é possível enxergar a formação de canais condutores nas direções  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$ .

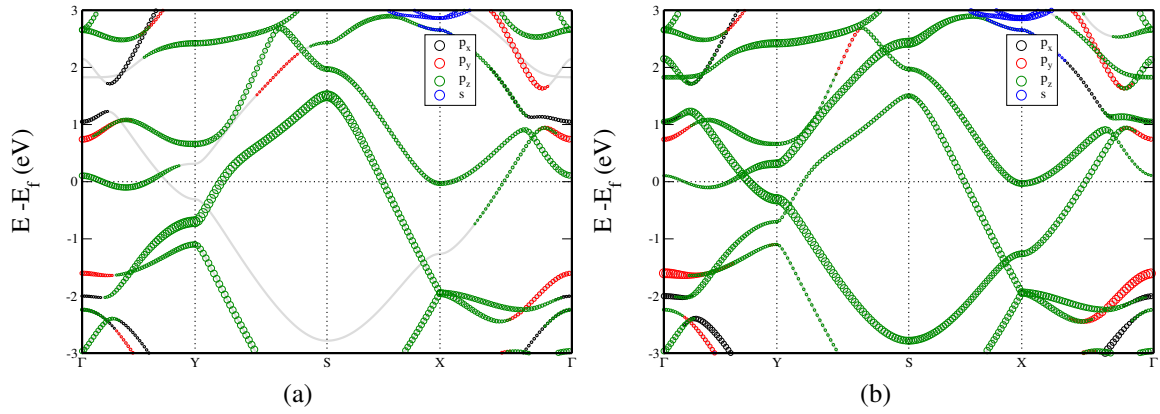


Figura 3.24: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(3,1)_y$ . Na figura 3.24a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.24b a mesma representação é para a fase S1.

A figura 3.24 mostra as estruturas de bandas da contribuição das fases S0 e S1 da supercélula. Ao comparar as figuras 3.24a e 3.24b, nota-se que ambas as fases contribuem para a aparição dos canais nas direções  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$ .

As figuras 3.25a e 3.25d representam as densidades parciais de cargas nos pontos K que cortam  $E_F$  apontados na figura 3.25e por I e IV, respectivamente. Fazendo uma análise conjunta das figuras 3.25a e 3.25d (densidades parciais) com 3.24a e 3.24b (bandas das contribuições das fases S0 e S1), é possível notar a separação das bandas metálicas com a localização dos canais condutores.

A presença de canais condutores na direção  $\vec{x}$  é devida aos orbitais  $p_z$  oriundos das fitas da fase S1, enquanto o canal condutor presente na direção  $\vec{y}$  é atribuído aos orbitais  $p_z$  oriundos das fitas da fase S0. As figuras 3.25b e 3.25c, que são as densidades parciais nos pontos K indicados

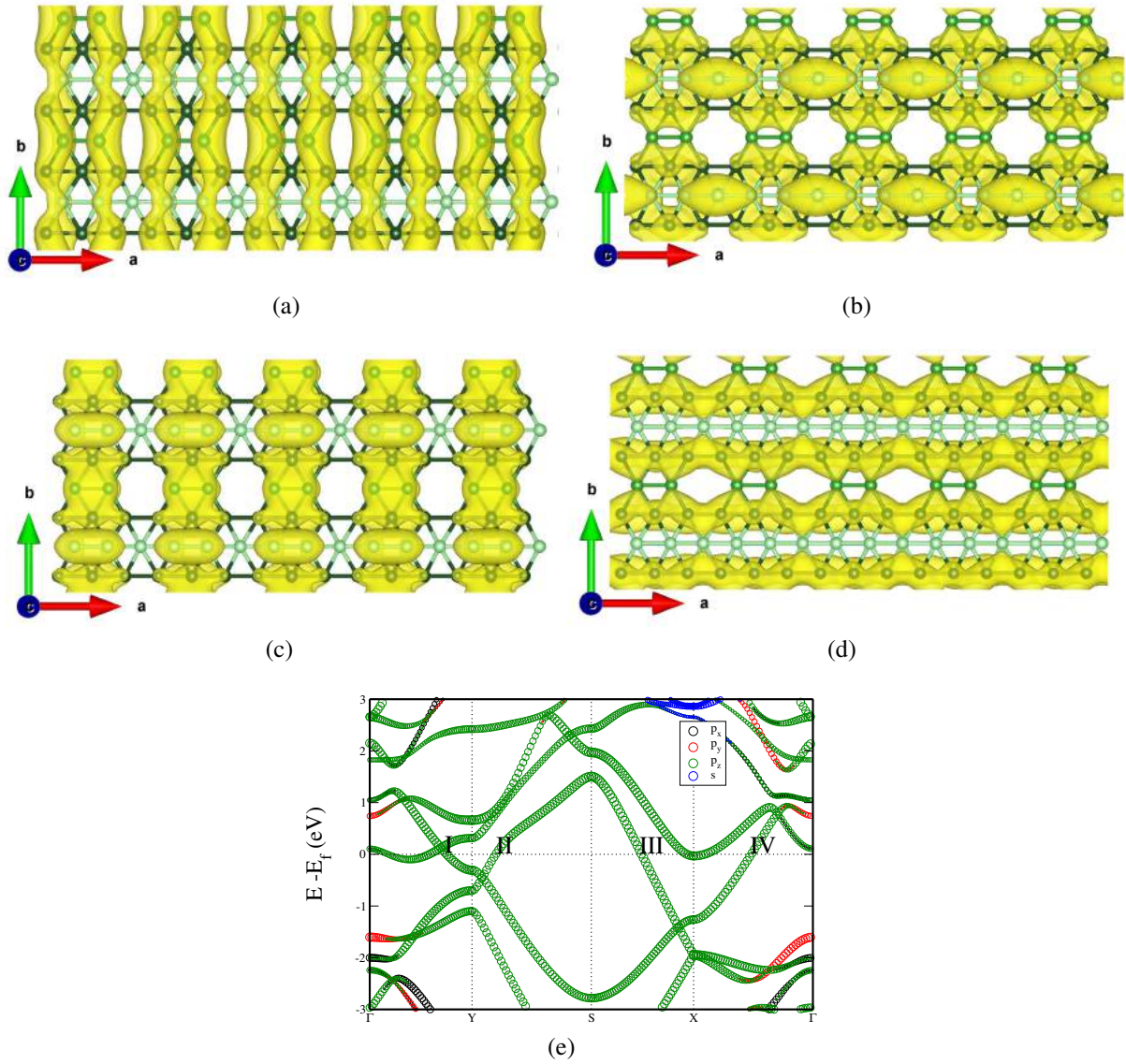


Figura 3.25: Informações eletrônicas da  $(3,1)_y$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.25a, 3.25b, 3.25c e 3.25d foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I, I, III e IV na figura 3.25e.

por II e III na estrutura de bandas mostram as densidades de cargas em átomos das duas fases, confirmando as figuras 3.24a e 3.24b, que indicam contribuições de ambas as fases.

### 3.4.2 $(6,1)_y$

Com 17 átomos na célula unitária, doze da fase S0 cinco da fase S1 prístinos, a heteroestrutura  $(6,1)$  foi composta pela junção de seis fitas da fase S0 e uma fita da fase S1. A célula unitária antes do relaxamento apresenta vetores de rede  $|a| = 5,00 \text{ \AA}$  e  $|b| = 8,76 \text{ \AA}$ , e ângulo



$$\alpha = 90,0^\circ.$$

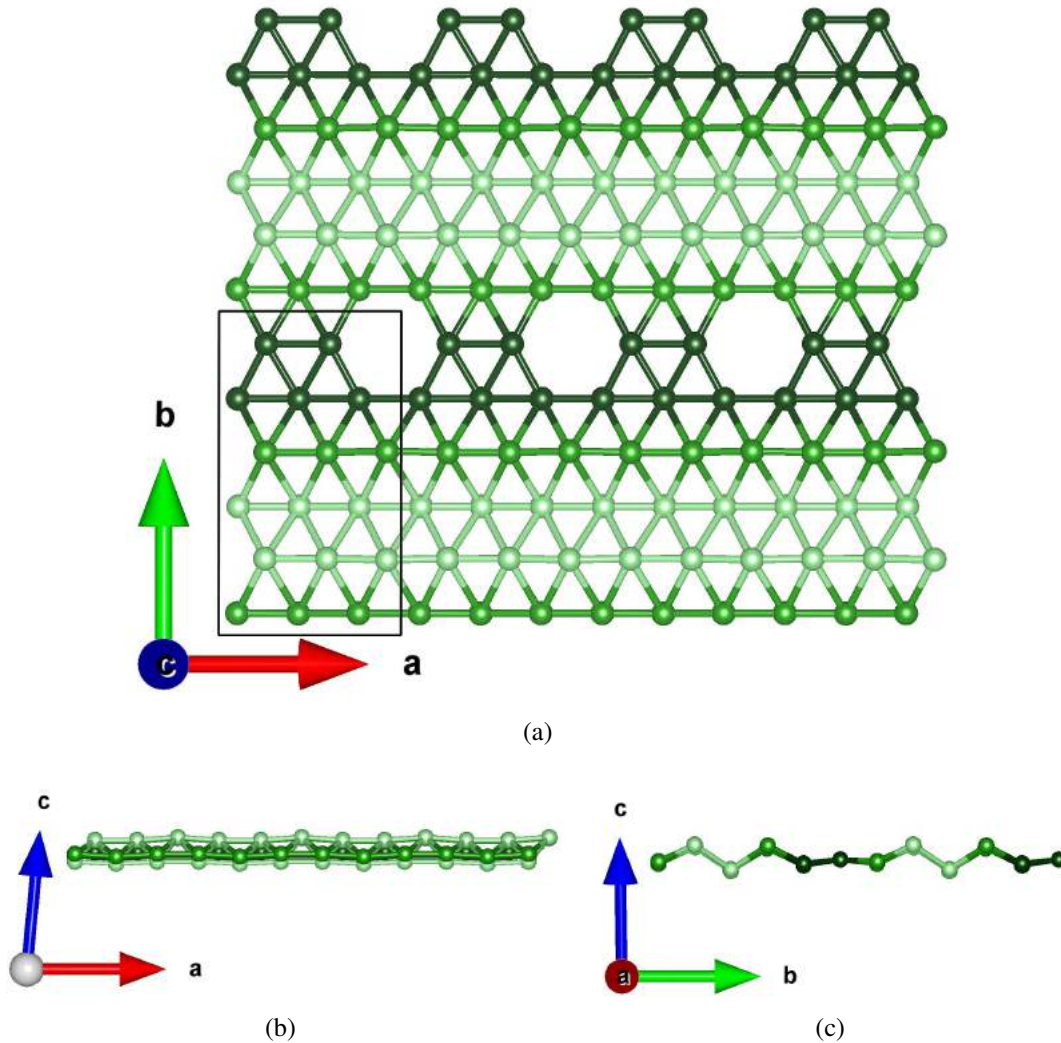


Figura 3.26: Rede da estrutura  $(6,1)_y$ , por panoramas distintos.

O relaxamento da estrutura levou à alteração dos vetores de rede para  $|a| = 4,92 \text{ \AA}$  e  $|b| = 8,70 \text{ \AA}$ , e  $\alpha = 90,9^\circ$ . O comprimento das ligações varia entre 1,65 e 1,92  $\text{\AA}$ . Pela figura 3.26b, é possível notar o *buckling* entre os átomos internos à interface que são provenientes da fase S0 pristino (representados pela tonalidade mais clara de verde), devido à contribuição dos orbitais de  $p_y$ , com grau de *buckling* igual à 1,06  $\text{\AA}$ . A densidade de vacância  $\eta$  é igual a 1/17.

A estrutura de bandas revela o caráter metálico da heterojunção, com mais bandas metálicas de energia que a estrutura anterior  $(3,1)_y$ . As bandas metálicas são compostas por orbitais  $p_y$  e  $p_z$ . Com relação a estabilidade energética da heteroestrutura, a rede  $(6,1)_y$  apresentou menor valor das redes apresentadas, sendo sua  $E^c[(6,1)_y] = 6,21 \text{ eV/átomo}$ .

A projeção dos orbitais na estrutura de bandas separadas por fases estão representadas pela

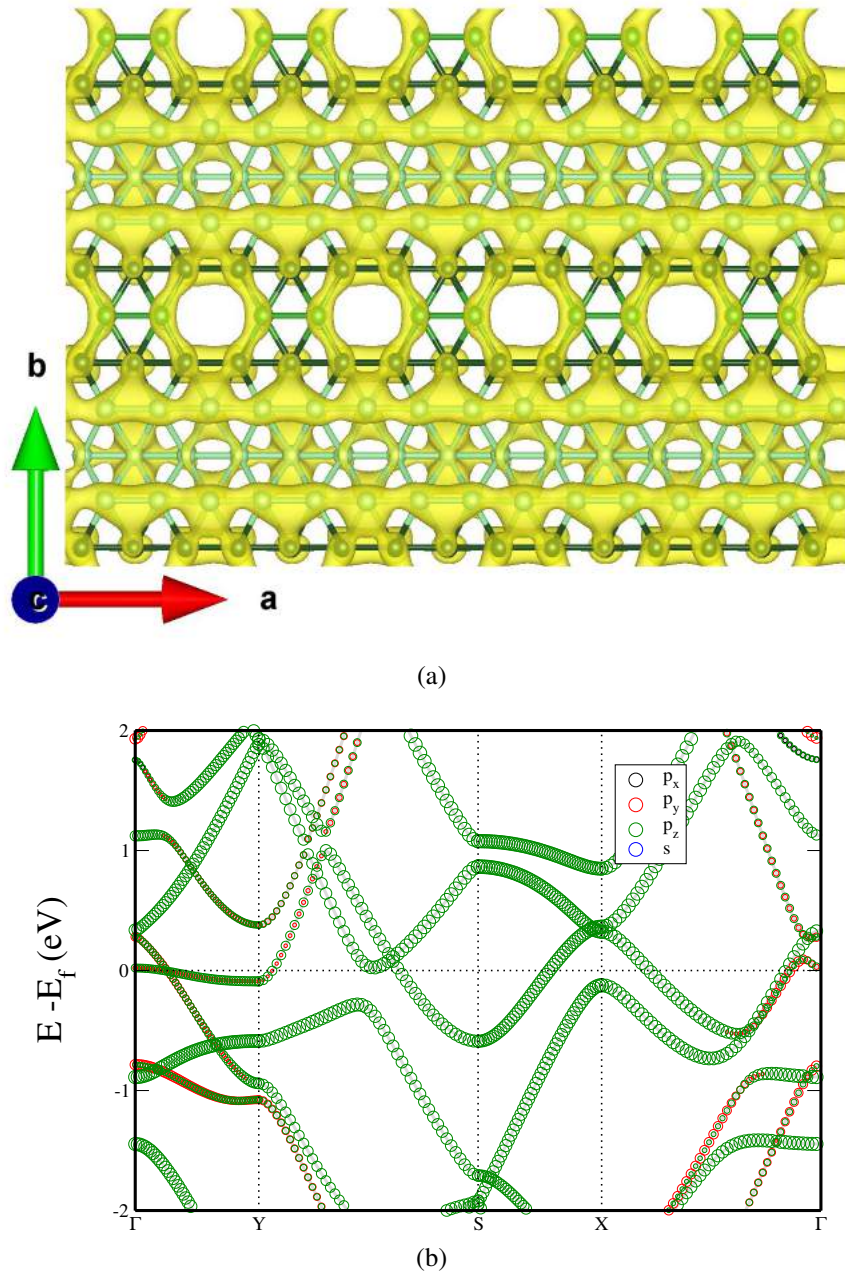


Figura 3.27: Informações Eletrônicas da  $(6,1)_y$ . Na figura 3.27a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(6,1)_y$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.27b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(6,1)_y$ .

figura 3.28, sendo a contribuição de S0 representada na figura 3.28a e a contribuição da fase S1 pela figura 3.28b. As figuras 3.29a e 3.29a mostram a densidade parcial de cargas referentes aos pontos K que cortam o nível de Fermi indicados por I e II na figura 3.29d. Na direção SX, é possível ver os estados localizados nos átomos da fase S1 e em uma parcela da fase S0. Já na direção X $\Gamma$ , é possível identificar canais condutores na fase S0 e na região de interface S0/S1, em conformidade com as estruturas de bandas das figuras 3.28a e 3.28a.



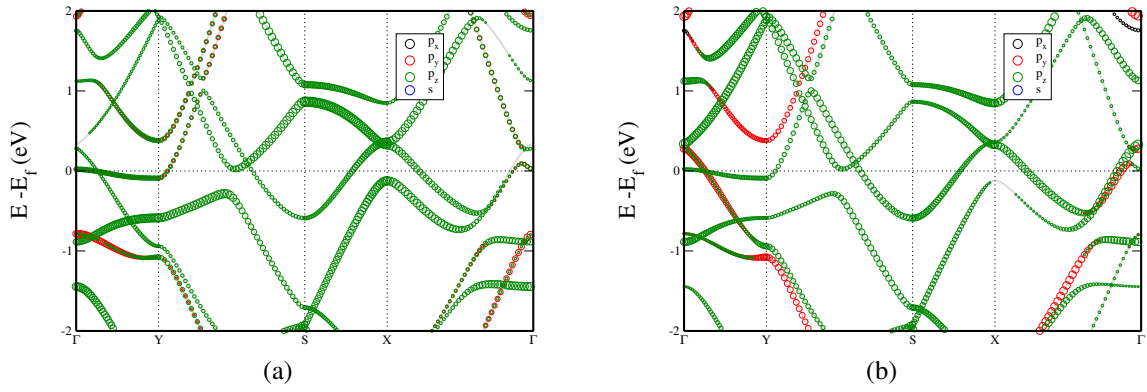


Figura 3.28: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(6,1)_y$ . Na figura 3.28a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.28b a mesma representação é para a fase S1.

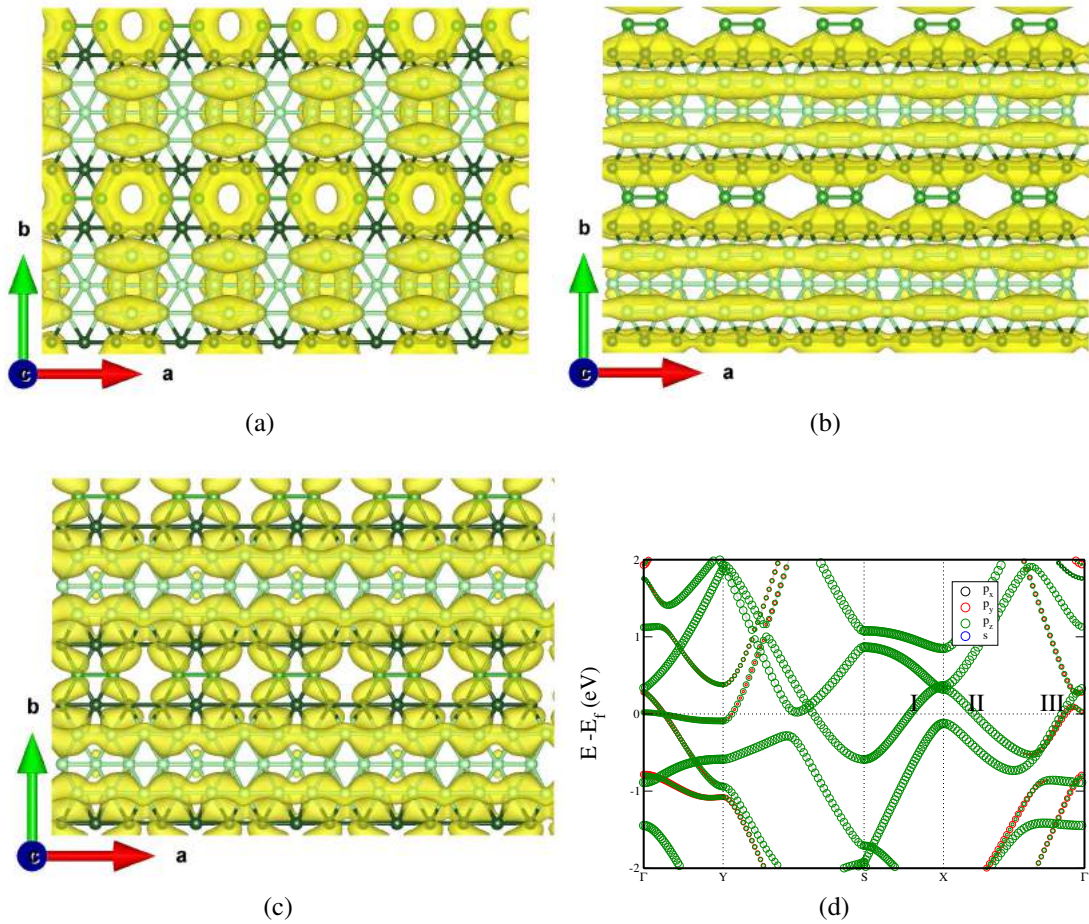


Figura 3.29: Informações Eletrônicas da  $(6,1)_y$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.29b e 3.29c foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I, II e III na figura 3.29d.

A formação dos canais condutores pôde ser percebida pelas densidades parciais de cargas, tanto próximas ao nível de Fermi (figura 3.27a) e mais perceptível pela densidade entre pontos K que cruzam o nível de Fermi (figura 3.29b). Os canais mostraram-se unânimes na direção  $\vec{x}$ .

### 3.4.3 $(9,2)_y$

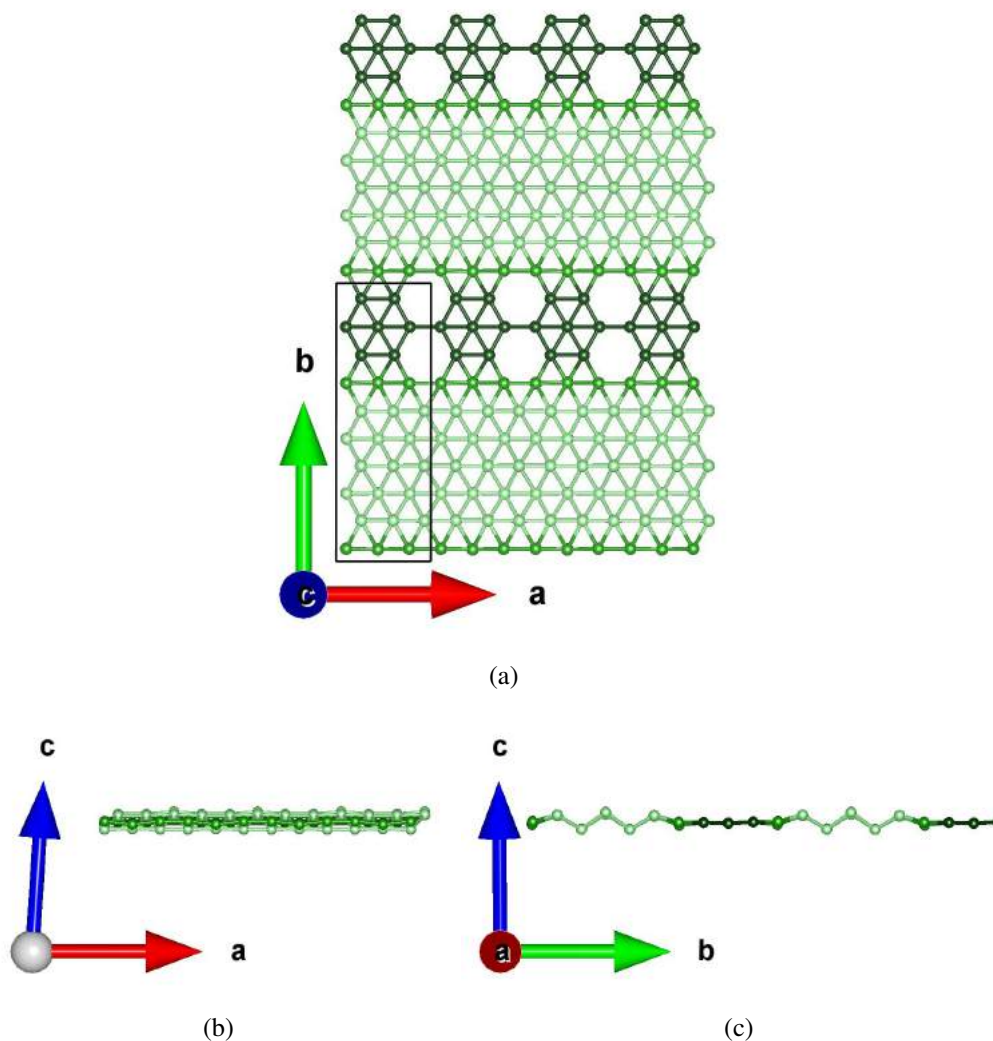


Figura 3.30: Rede da estrutura  $(9,2)_y$ , por panoramas distintos.

Para esta heteroestrutura, aumentamos as proporções das fitas tanto da fase S0 como da fase S1, analisando agora 9 fitas da fase S0 e duas da fase S1. A superrede possui 28 átomos na célula unitária, sendo 18 provenientes da fase S0 e 10 da fase S1. Após o relaxamento da célula, a heteroestrutura apresentou vetores de rede iguais a  $|a| = 4,95$  e  $|b| = 14,52$  Å. O ângulo  $\alpha$  apresentou leve alteração para  $90,5^\circ$ . O comprimento das ligações varia entre 1,65 e 1,87 Å. Pela figura 3.30c, é possível notar o *buckling* entre os átomos internos à interface

que são provenientes da fase S0 pristino (representados pela tonalidade mais clara de verde). A redução do número de vacâncias leva ao aumento do grau de *buckling*, que para essa estrutura é igual à 1,02 Å. A densidade de vacância  $\eta$  é igual a 1/14.

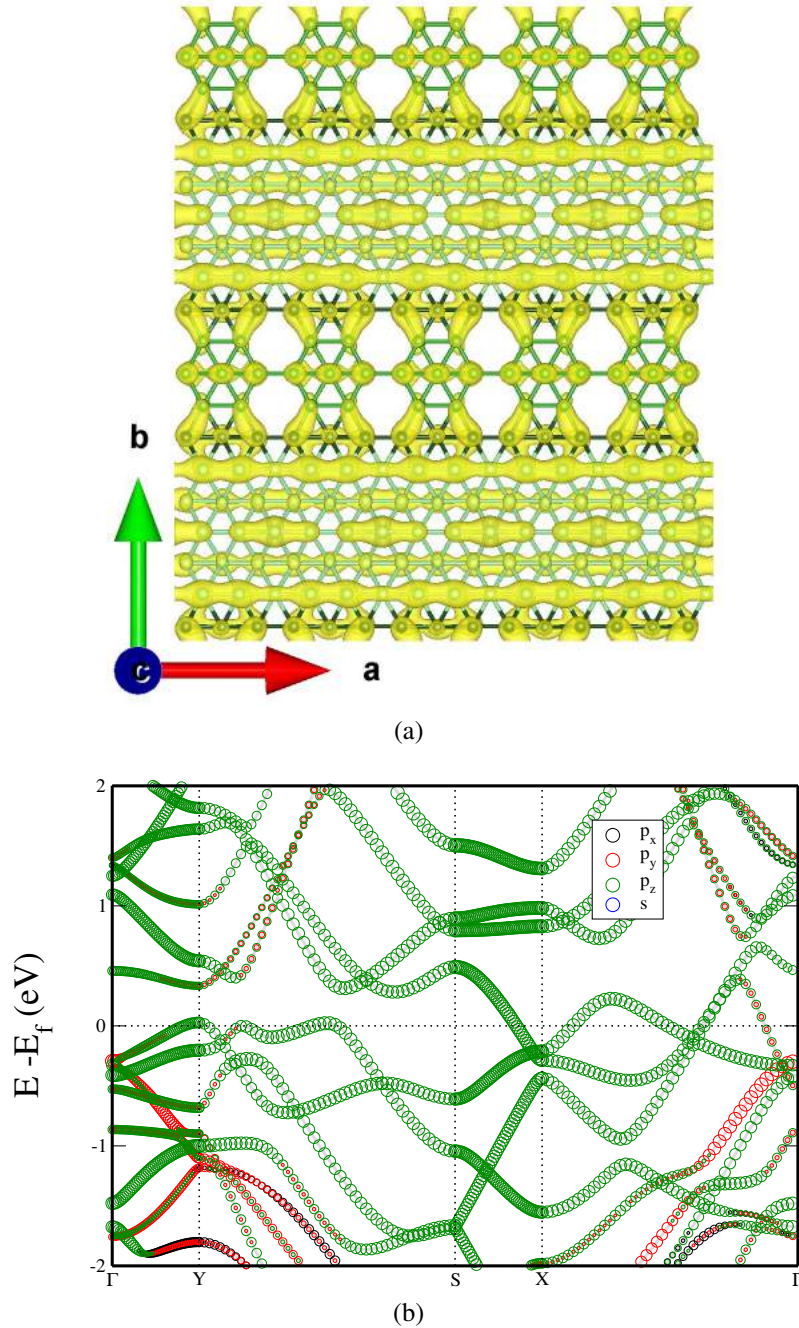


Figura 3.31: Informações Eletrônicas da  $(9,2)_y$ . Na figura 3.31a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(9,2)_y$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.31b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(9,2)_y$ .

A energia de coesão para a superrede  $(9,2)_y$  é igual a  $E^c[(9,2)_y] = 6,23$  eV/átomo, mostrando que a estrutura é estável. Embora tenha aumentado o número de bandas de energia, apenas



duas bandas contribuem para o caráter metálico da estrutura. Pela figura 3.31a é possível notar a presença de canais condutores formados na direção  $\vec{x}$ , e predominantemente nos átomos de boro da fase S0. Esta densidade parcial de cargas foi obtida numa janela de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi.

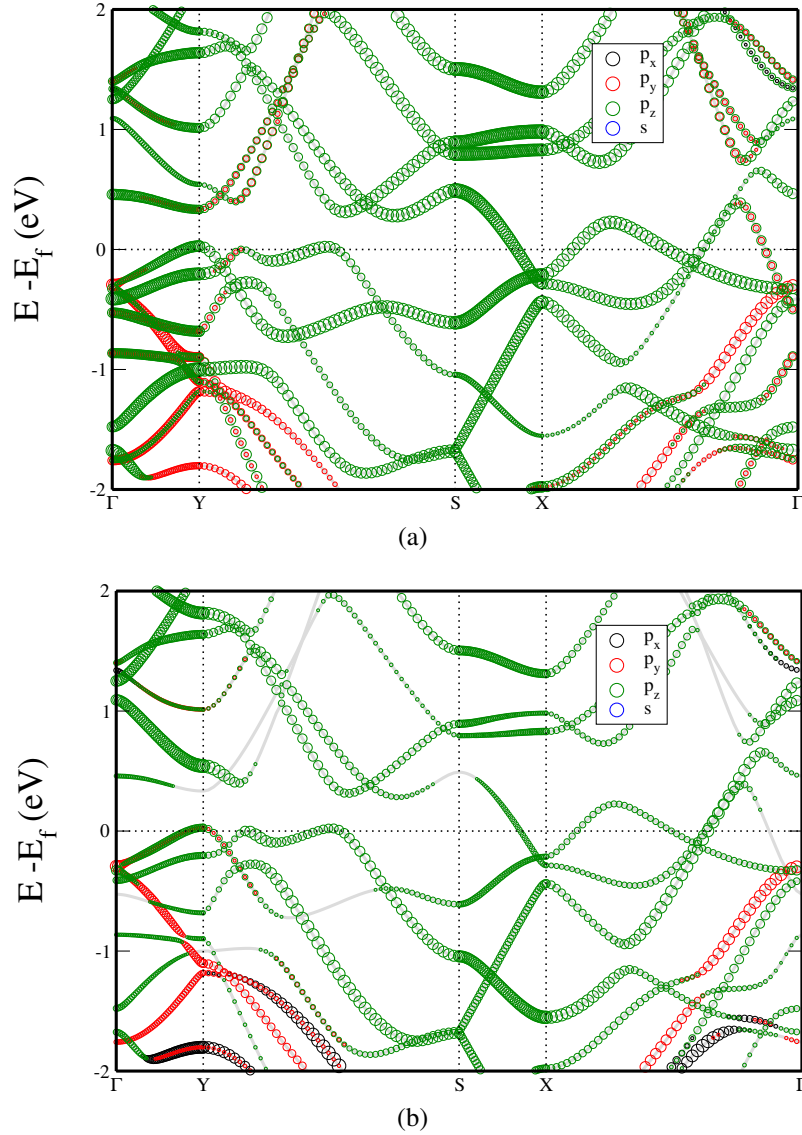


Figura 3.32: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(9,2)_y$ . Na figura 3.32a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.32b a mesma representação é para a fase S1.

Analisando a figura 3.31b, pode-se notar a forte presença da anisotropia. Para as direções  $\Gamma Y$  e  $SX$ , apenas uma banda com orbital  $p_z$  cruza o nível de Fermi, enquanto nas direções  $YS$  e  $X\Gamma$  existem vários pontos K que cruzam o nível de Fermi, para orbitais do tipo  $p_y$  e  $p_z$ . As figuras representam algumas densidades parciais de cargas extraídas entre pontos K especiais. É possível, através da figura observar onde se localizam essas densidades de carga. A figura

representa a contribuição dos átomos originários de S0 e a figura representa a contribuição dos átomos da fase S1.

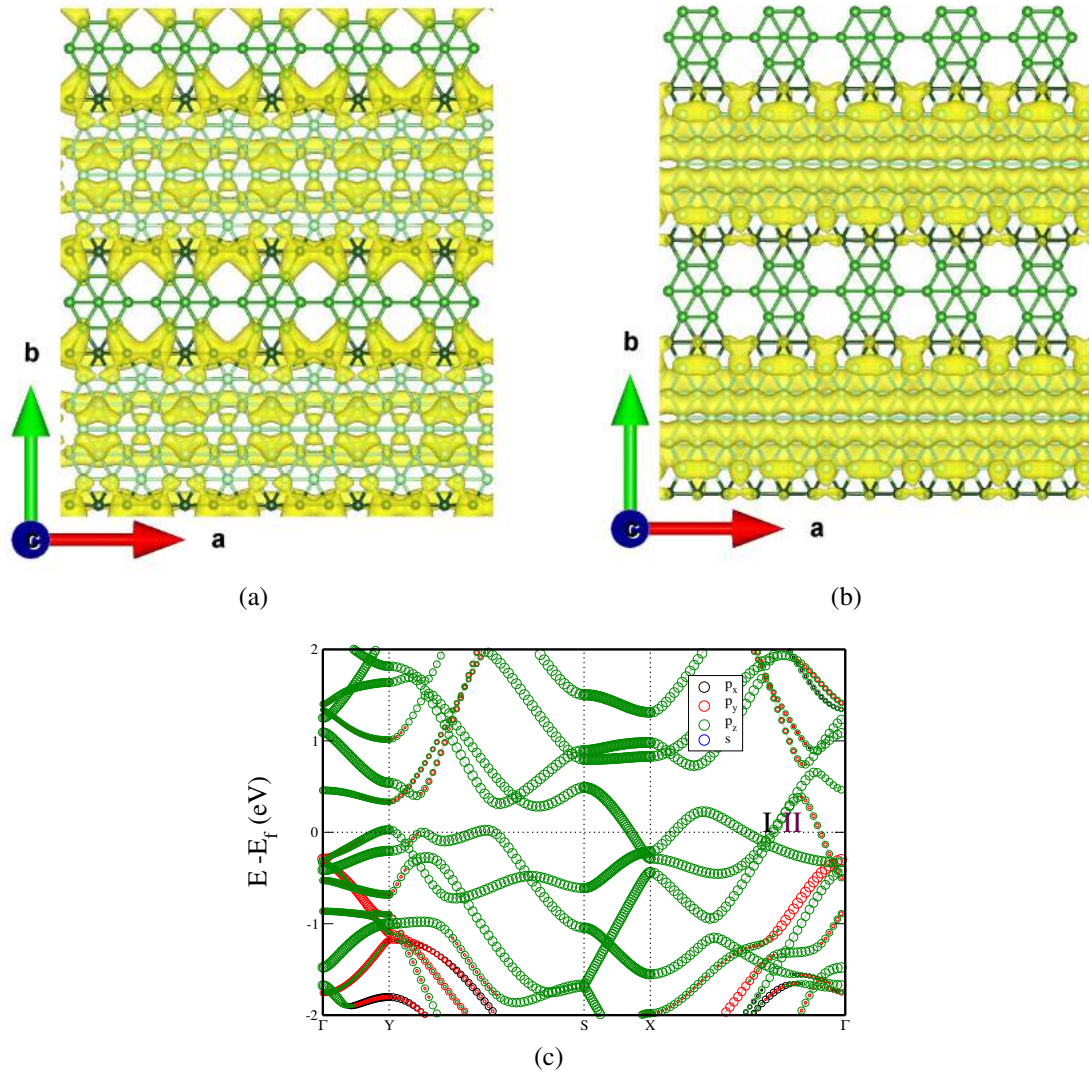


Figura 3.33: Informações Eletrônicas da  $(9,2)_y$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.33a e 3.33b foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I e II na figura 3.33c.

As figuras 3.33a e 3.33b confirmam a preferência por átomos da fase S0 para a formação dos canais condutores. Na fase S1, pela figura 3.33b, é possível ver a banda nas bordas do hexágono, mas apenas na região de interface entre as duas fases.

#### 3.4.4 $(12,4)_y$

Aumentando ainda mais a proporção das fitas da fase S0 e S1 nas superredes, agora temos uma heteroestrutura formada por 12 fitas provenientes da fase S0, contribuindo com 24 átomos

para a célula unitária, e 4 fitas provenientes da fase S1, contribuindo com mais 20 átomos para a acélula unitária, e assim totalizando 44 átomos, sendo esta heteroestrutura a com maior número de átomos apresentada neste estudo. Após o relaxamento, a estrutura apresentou vetores de rede iguais a  $|a| = 4,96$  e  $|b| = 23,24$  Å, enquanto o ângulo  $\alpha$  aumentou para  $94,7^\circ$ .

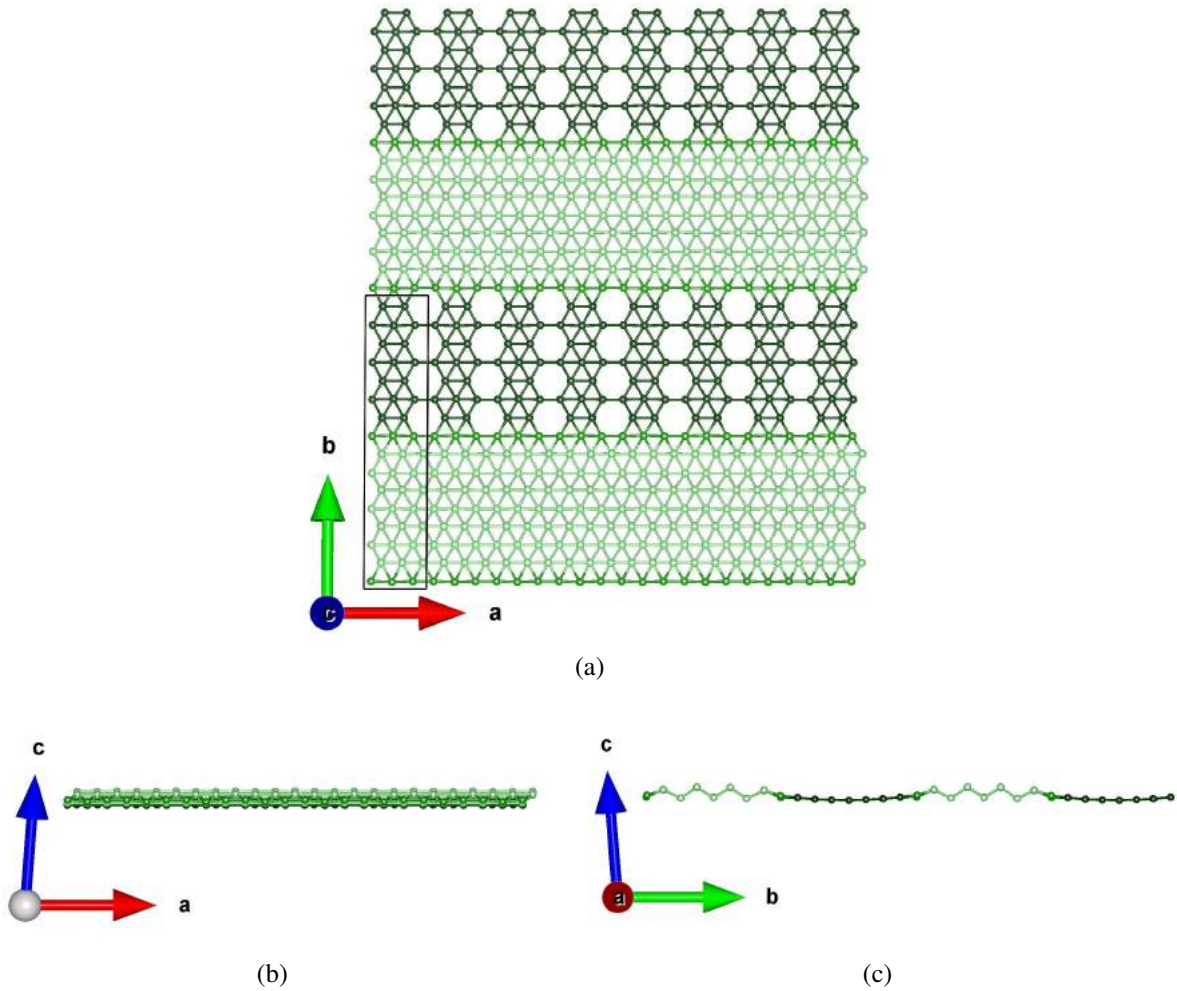


Figura 3.34: Rede da estrutura  $(12,4)_y$ , por panoramas distintos.

Na figura 3.34, os átomos da interface entre as fases estão marcados pela tonalidade mais escura de verde, enquanto os da fase S0 estão representados pela tonalidade mais clara de verde e os da fase S1 pela tonalidade intermediária de verde. O comprimento entre as ligações varia entre 1,65 Å e 1,90 Å. O *buckling* está presente na estrutura, sendo mais forte nas regiões mais afastadas das vacâncias. A densidade de vacância  $\eta$  para a estrutura  $(4,3)_x$  é igual a  $1/11$ . O grau de *buckling* aferido foi de 1,12 Å, assim como o da estrutura perpendicular  $(5,2)_x$ . A estrutura se mostrou estável, aumentando sua estabilidade quando comparada à estrutura anterior,  $(9,2)_y$ , apresentando  $E^c[(12,4)_y] = 6,23$  eV/átomo.

A figura 3.35b revela a aparição da anisotropia nessa estrutura, evidenciando bandas metálicas



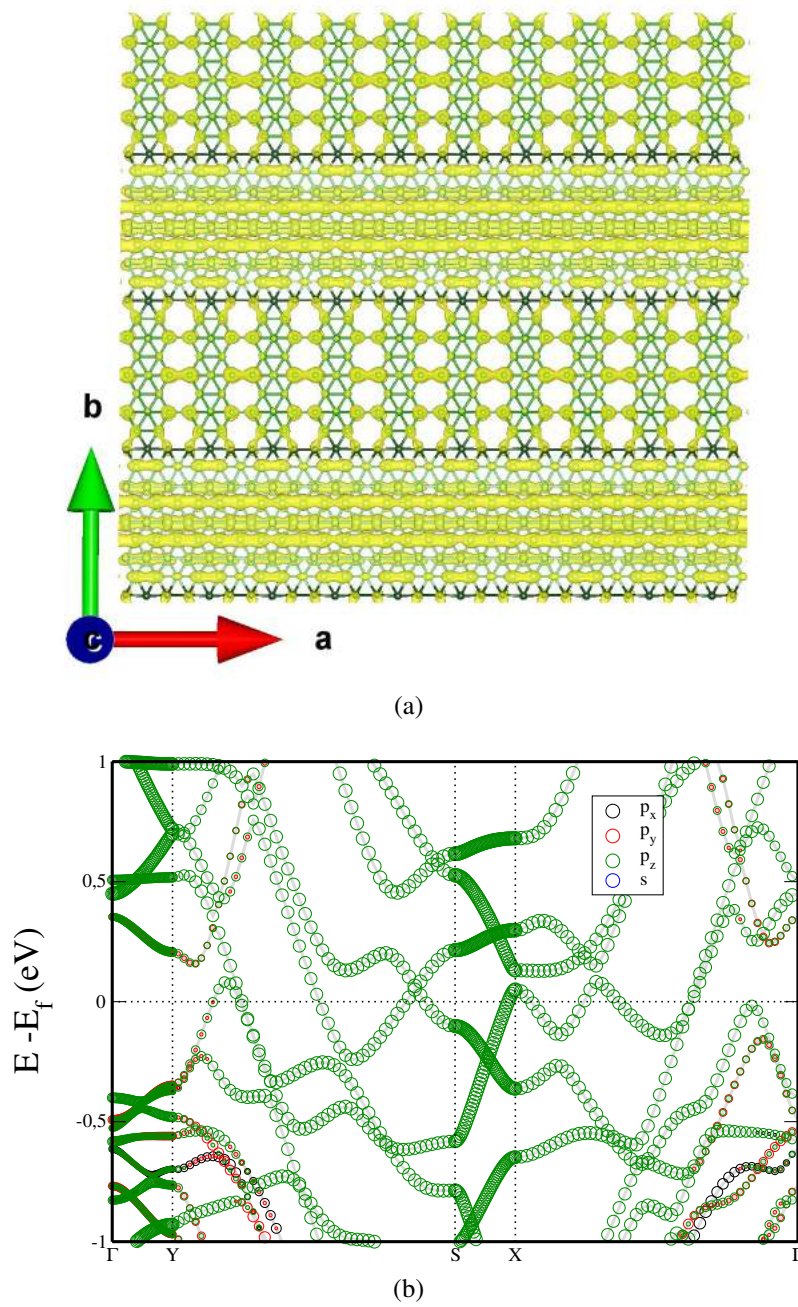


Figura 3.35: Informações eletrônicas da  $(12,4)_y$ . Na figura 3.35a, está representada a densidade parcial de cargas da rede  $(12,4)_y$  em uma range de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi, e na figura 3.35b, está plotada a projeção dos orbitais na estrutura de bandas da rede  $(12,4)_y$ .

nas direções YS, SX e X $\Gamma$ . Nas direções YS e X $\Gamma$ , as bandas apresentam maior dispersão, enquanto na direção SX os estados se encontram localizados. Pela figura 3.35a, a formação de canais condutores aparece na direção  $\vec{x}$ , e predominantemente nos átomos da fase S0. A densidade parcial de cargas foi extraída em um intervalo de energia de  $\pm 0,25$  eV do nível de Fermi.

A contribuição dos estados em cada uma das fases está representado pela figura 3.36, onde

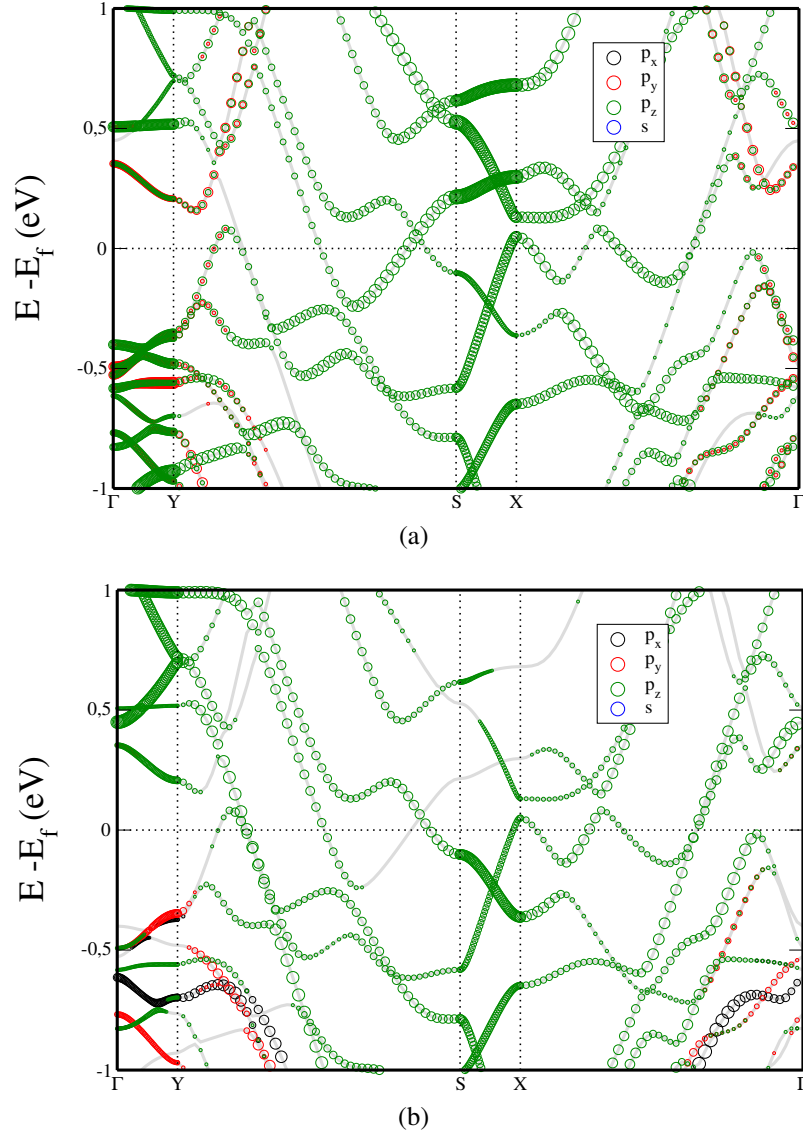


Figura 3.36: Projeção dos orbitais na estrutura de bandas de cada uma das fases na  $(12,4)_y$ . Na figura 3.36a, está representada a contribuição dos orbitais da fase S0 enquanto na figura 3.36b a mesma representação é para a fase S1.

é possível perceber que ambas as fases contribuem para o caráter metálico, porém com maior contribuição da fase S0 (figura 3.36a). Nas densidades de cargas da figura 3.37, as densidades parciais de cargas foram obtidas entre os mesmos dois pontos K, porém em bandas distintas para as figuras 3.37b e 3.37b, nos pontos indicados por I e II da figura 3.37e, e 3.37c e 3.37d nos pontos indicados por III e IV da figura 3.37e.

Nas figuras 3.37a e 3.37b, na direção YS, encontramos maior contribuição dos átomos da fase S1. Nas duas figuras, é possível perceber que as cargas se mostram localizadas nas bordas dos hexágonos próximos às vacâncias. Na figura 3.37a, existe a formação de canais



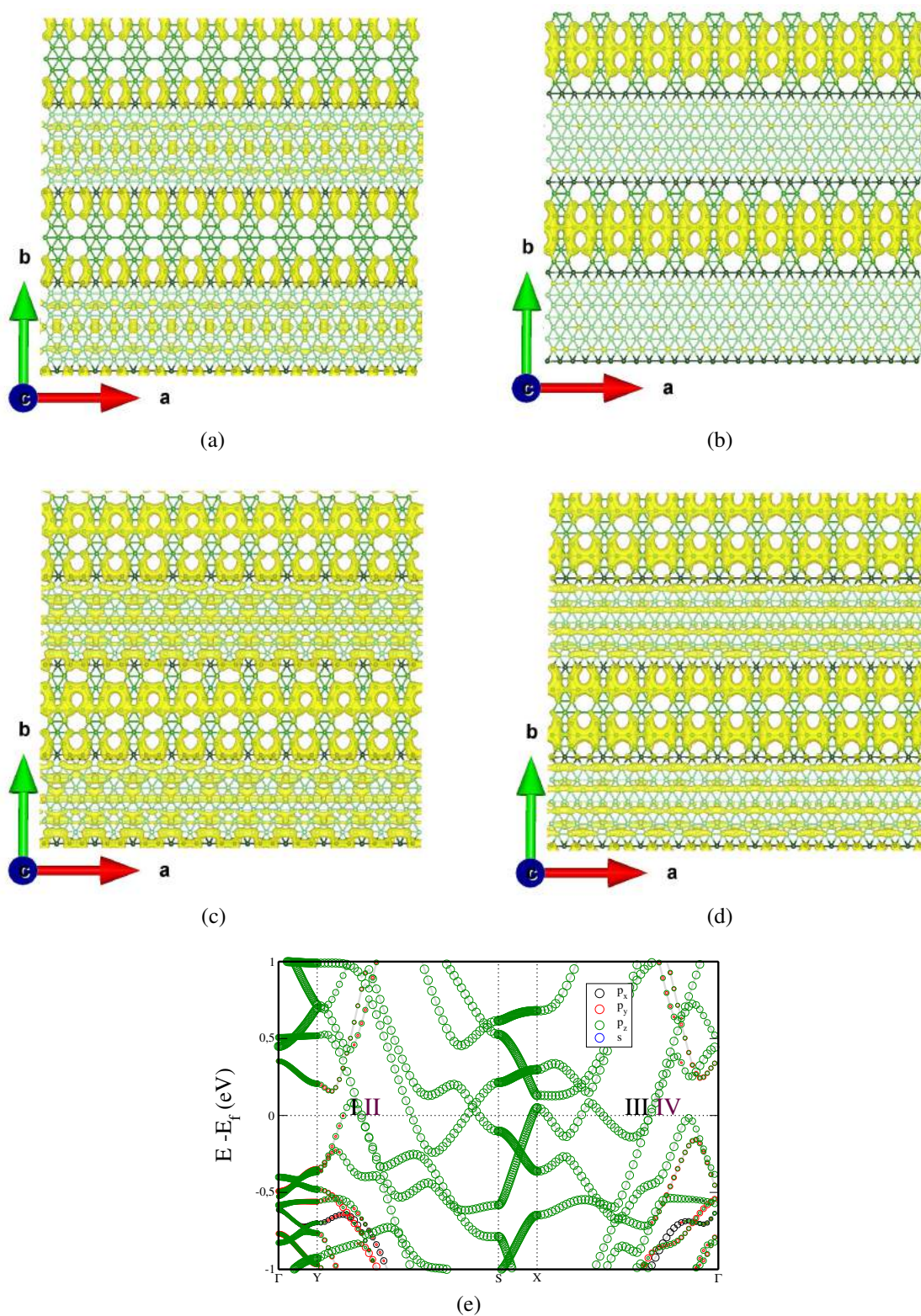


Figura 3.37: Informações eletrônicas da  $(12,4)_y$ . As densidades de cargas representadas nas figuras 3.37a e 3.37b foram calculadas entre os dois pontos que cortam o nível de Fermi, indicados respectivamente por I, II, III e IV na figura 3.37e.

condutores nos átomos da fase S0 enquanto na figura 3.37b, os canais condutores estão presentes nos átomos da fase S1. Na direção  $X\Gamma$ , as figuras 3.37c e 3.37d mostram que a contribuição das duas fases são equivalentes. Os estados da fase S1 ainda se concentram nas bordas do hexágono, com a formação de canais condutores nos átomos da região de interface, em alguns átomos da fase S1 e na fase S0 na figura 3.37c. Na figura 3.37d, o comportamento é semelhante, porém a formação dos canais condutores em ambas as fases se dão em átomos diferentes.

A tabela (3.1) apresenta brevemente as principais informações sobre as fases estudadas neste trabalho. Nela estão indicados a quantidade de átomos na célula unitária, a densidade de vacâncias, o grau de *buckling* e a energia de coesão para cada superrede (e para as fases S0 e S1 prístinos).

Estrutura	Célula unitária	$\eta$	Grau de <i>buckling</i> (Å)	$E^c$ (eV/átomo)
S0	2	—	0,86	6,21
S1	5	1/6	—	6,25
$(1,1)_x$	7	1/7	—	6,26
$(1,3)_x$	17	3/17	0,27	6,26
$(4,3)_x$	23	3/23	1,22	6,23
$(5,2)_x$	20	1/10	1,12	6,23
$(3,1)_y$	11	1/11	0,66	6,23
$(6,1)_y$	17	1/17	1,06	6,21
$(9,2)_y$	28	1/14	1,02	6,23
$(12,4)_y$	44	1/11	1,12	6,23

Tabela 3.1: Densidades de vacâncias, grau de *buckling* e energia de coesão das superredes.

## 4 *Conclusões*

Partindo de cálculos de primeiros princípios, baseado na DFT, foi estudado o comportamento de propriedades mecânicas e eletrônicas em simulações de heterojunções 2D formadas pelas fases S0 e S1 do Borofeno. Dentre essas propriedades, foi observado mudanças estruturais na rede das células, e foi investigados a separação dos estados próximo ao nível de Fermi e o comportamento da formação de canais condutores nas heteroestruturas. Primeiramente foi feita a simulação das fases S0 e S1 para calibre e *kickstart* para a montagem das novas heteroestruturas compostas pelas mesmas fases. As células virtuais foram montadas de duas maneiras distintas, perpendiculares e paralelas à direção  $\hat{j}$ , totalizando oito superredes simuladas, das quais quatro heteroestruturas foram montadas perpendicularmente, aumentando a proporção de fitas da fase S1 na célula unitária e outras quatro foram montadas paralelamente aumentando a proporção de fitas da fase S0 na célula unitária.

As células perpendiculares estudadas foram montadas com rede retangular anterior à relaxação estrutural. Após a relaxação, as células passaram a mostrar diferenças na rede. A heteroestrutura que menos apresentou alteração na rede foi a superrede  $(1,1)_x$ , com pequenas alterações no comprimento entre as ligações. A superrede  $(4,3)_x$  apresentou a maior alteração, indicando o maior grau de *buckling* dentre todas as estruturas estudadas, igual a 1.22 Å, e comprimento entre ligações superiores a 2 Å. O *buckling* presente na fase S0 pristina desapareceu na primeira estrutura, mas voltou a ser presente na segunda, devido à hibridização de orbitais tipo  $p_y$  com grande dispersão, e se mostrou inversamente proporcional às densidades de vacâncias: quanto menor a densidade de vacâncias, maior o grau de *buckling*.

As células paralelas sofreram considerável alteração no comprimento das ligações, quando comparadas às perpendiculares. O *buckling* se fez presente em todas as estruturas devido aos orbitais  $p_y$ , nas regiões distantes das vacâncias hexagonais, presente em todas as heteroestruturas.

Com relação à estabilidade energética, todas as superredes à base de borofeno são estáveis, o que pode incentivar a síntese das superredes, e foi notada que a preferência energética para

estruturas perpendiculares em relação às paralelas. Entre as perpendiculares, foi indicada preferência energética para estrutura com mais fitas de fase S1 na célula unitária. Entre as paralelas, a foi indicada preferência energética para estrutura com menos fitas de fase S0 na célula unitária, o que indica que devido à menor estabilidade da fase S0, superredes que contenham maior proporção de fitas da fase S0 tendem à menor estabilidade energética e superredes com maior proporção de fitas da fase S1 tendem à maior estabilidade.

Todas as células mantiveram caráter metálico. A formação de bandas metálicas aumentou proporcionalmente ao aumento das fitas das fases na célula unitária, tanto para as células perpendiculares como para as paralelas. Os canais condutores até então apresentaram-se unânimes na direção  $\vec{y}$ , indicando para essas heteroestruturas dependência direcional das propriedades de transporte. Para as estruturas paralelas, também foi notada a formação de canais condutores, na direção  $\vec{x}$  e preferencialmente por átomos da fase S0, exceto na superrede  $(3,1)_y$ , onde a formação dos canais condutores se deu nas direções  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$ . Tais resultados levam à conclusão de que os canais condutores surgem nas direções perpendiculares à direção de crescimento das superredes. As densidades de carga foram calculadas em um *range* de energia entre  $\pm 0.5$  eV do nível de Fermi para as fases S0 e S1 pristinas e para a estrutura  $(1,1)_x$  e  $\pm 0.25$  eV de cada nível de Fermi das estruturas restantes. Devido à formação dos canais condutores, serão analisadas as propriedades de transporte eletrônico das superredes aqui estudadas.

## ***APÊNDICE A – A Aproximação de Born-Oppenheimer***

A ideia principal por trás da aproximação de Bohr-Oppenheimer [63, 64, 65] está em considerar a razão entre as massas do elétron e do núcleo sejam suficientemente pequenas, tal que os núcleos não consigam acompanhara rápida mudança dos elétrons, e assim, sejam considerados fixos. Dentro da aproximação, o termo da energia cinética nuclear,  $\hat{T}_n = \sum_{A=1}^m - \left( \frac{1}{2} \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \right)$  é muito menor que os outros termos. Então, para  $m_A \rightarrow \infty$  temos:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_n \implies \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_n = \hat{H}_T \quad (\text{A.1})$$

onde  $\hat{H}_T$  é o hamiltoniano total do sistema. O Hamiltoniano  $\hat{H}_T$  será dado então por:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e + \hat{V}_n, \quad (\text{A.2})$$

onde o hamiltoniano eletrênico é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (\text{A.3})$$

que é o mesmo hamiltoniano da equação (2.3).

Existem alguns casos onde a aproximação não é válida, como em cruzamento entre curvas de potencial, pois leva forte acoplamento. Porém a grande maioria dos estudos teóricos utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer.

## APÊNDICE B – Derivadas de Funcionais

Um funcional pode ser definido como uma aplicação que associa à  $f(x)$  o número  $F$ , e  $f(x)$  é dita ser a função argumento do funcional [66]. Para qualquer função  $f(x)$  que sofra alguma variação  $dx$  em seu domínio, temos:

$$f(x+dx) = f(x) + \frac{df}{dx}dx + \frac{d^2f}{dx^2}dx^2 + \dots \quad (\text{B.1})$$

Para um funcional, procedemos da mesma maneira, tal que:

$$F[f(x) + \delta f(x)] = F[f(x)] + \int s(x)\delta f(x)dx + \dots, \quad (\text{B.2})$$

onde  $s(x) \equiv \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)}$  é a derivada do funcional  $F[f]$ . A derivada de um funcional é essencial no estudo da análise funcional e de métodos/teorias que envolvam funcionais nos cálculos, como a DFT.

Podemos indicar uma expressão geral para a obtenção da derivada de um funcional  $F[n] = \int f(n, n', n'', \dots; x)dx$ , onde  $n = n(x)$  e  $n^i$  a  $i$ -ésima derivada em relação a  $x$ , que será dada por:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} - \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial n''} + \dots \quad (\text{B.3})$$

Um exemplo de funcional clássico na física é funcional ação analisado na mecânica clássica:

$$S = \int L(q, q', q'', \dots, t)dt, \quad (\text{B.4})$$

onde o Lagrangeano de um sistema dinâmico está representado por  $L(q, q', q'', \dots, t)$ . O Lagrangeano desse sistema é uma função das coordenadas e velocidades generalizadas, e do tempo, enquanto  $s$  é um número inteiro, o que faz do Lagrangeano um funcional.

Utilizando a equação (B.3) para o Lagrangeano, a equação que descreve a evolução do sistema dinâmico será dada quando se maximizar a ação, então:

$$\frac{\delta S[q]}{\delta q(t)} = \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial q'} = 0. \quad (\text{B.5})$$



Logo, a equação (B.5) é a equação de Lagrange que será a equação de movimento quando a lagrangeana do sistema for determinada.

## APÊNDICE C – Princípio Variacional

Através do princípio variacional, podemos obter um limite superior muito próximo ao valor exato da energia do estado fundamental  $E_0$  [67]. Ao escolhermos uma função de onda tentativa  $\Psi_t$  tal que

$$\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1, \quad (\text{C.1})$$

o princípio variacional nos garante que sempre teremos que:

$$E_0 \leq \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \equiv \langle \hat{H} \rangle. \quad (\text{C.2})$$

Na equação (C.2),  $\langle \hat{H} \rangle$  representa o valor esperado do hamiltoniano em algum estado excitado. Se  $\Psi_t$  for solução de algum estado excitado  $n$ , teremos que

$$E_n = \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \geq E_0. \quad (\text{C.3})$$

Como sabemos que as autofunções  $\Psi_n$  que são as soluções do Hamiltoniano  $\hat{H}$  formam um conjunto completo de soluções, podemos escrever qualquer função  $\Psi_t$  como combinação linear das autofunções, ou seja,

$$\Psi_t = \sum_n C_n \Psi_n, \quad (\text{C.4})$$

onde  $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ . Se a função de onda tentativa  $\Psi_t$  está normalizada, podemos reescrever a equação (C.1) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_t | \Psi_t \rangle &= 1 \\ \langle \sum_m C_m \Psi_m | \sum_n C_n \Psi_n \rangle &= 1 \\ \sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle &= 1 \\ \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{mn} &= 1 \\ \sum_n |C_n|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

O valor esperado para o Hamiltoniano em outro estado excitado é dado por

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle &= \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \\
 &= \langle \sum_m C_m \Psi_m | \hat{H} | \sum_n C_n \Psi_n \rangle = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle \Psi_m | \hat{H} | \Psi_n \rangle \\
 &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle \Psi_m | E_n | \Psi_n \rangle = \sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle \\
 &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n E_n \delta_{mn} \\
 \langle H \rangle &= \sum_n |C_n|^2 E_n.
 \end{aligned} \tag{C.6}$$

Sabemos que energia de qualquer estado excitado será sempre maior que a energia do estado fundamental. Matematicamente falando, sabemos que  $E_n \geq E_0$ . Isso nos permite escrever a equação (C.5) da seguinte forma:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \geq \sum_n |C_n|^2 E_0. \tag{C.7}$$

Como vimos pela equação (C.5), a equação (C.7) pode ser reescrita como

$$\langle \hat{H} \rangle = E_n \geq E_0. \tag{C.8}$$

Logo, conseguimos demonstrar que o valor esperado do Hamiltoniano em um estado qualquer é sempre maior ou igual à energia do estado fundamental, ou seja:

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0. \tag{C.9}$$

## ***APÊNDICE D – Detalhes Computacionais***

Neste trabalho foi usado apenas o código VASP para a execução dos cálculos via DFT. A seguir, segue alguns detalhes técnicos presentes nas simulações estudadas.

O VASP utiliza o formalismo da DFT conjunto ao método PAW e ondas planas. O termo de troca e correlação utilizado foi descrito utilizando a GGA com a parametrização PBE (seção 2.1.5). A expansão em ondas planas dos orbitais de KS foram até 400.000 eV. Para o relaxamento das estruturas, a BZ foi mapeada utilizando o método de Monkhorst-Pack [68], utilizando malha 12 x 12 x 1. Foram testados diversos mapeamentos e este (12 x 12 x 1) apresentou resultados condizentes com a literatura. As geometrias foram relaxadas até que as forças atômicas fossem menores que 0.025 eV/átomo. Para o cálculo da estrutura bandas e densidades parciais de carga, o mapeamento da Zona de Brillouin foi feito utilizando 50 pontos K em cada direção, conforme o esquema da figura 3.4.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] H. Gleiter, “Nanostructured materials: basic concepts and microstructure,” *Acta materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 1–29, 2000.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.  
[https://doi.org/10.1142/9789814287005\\_0002](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002)
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature materials*, vol. 6, no. 3, p. 183, 2007.  
[https://doi.org/10.1142/9789814287005\\_0002](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002)
- [4] NobelPrize.org, “The Nobel Prize in Physics 2010,” 2018.
- [5] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, and D. Akinwande, “Silicene field-effect transistors operating at room temperature,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 227, 2015.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325> 10.1038/nnano.2014.325
- [6] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.-C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, “Continuous germanene layer on Al (111),” *Nano letters*, vol. 15, no. 4, pp. 2510–2516, 2015.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00085>
- [7] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, “Black phosphorus field-effect transistors,” *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 5, p. 372, 2014.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35> 10.1038/nnano.2014.35
- [8] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, “Polymorphism of two-dimensional boron,” *Nano letters*, vol. 12, no. 5, pp. 2441–2445, 2012.  
<https://doi.org/10.1021/nl3004754>
- [9] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang, and X. C. Zeng, “Two-dimensional boron monolayer sheets,” *ACS nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7443–7453, 2012.  
<https://doi.org/10.1021/nn302696v>
- [10] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, *et al.*, “Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs,” *Science*, vol. 350, no. 6267, pp. 1513–1516, 2015.  
<https://doi.org/10.1126/science.aad1080>

- [11] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, and K. Wu, "Experimental realization of two-dimensional boron sheets," *Nature chemistry*, vol. 8, no. 6, p. 563, 2016.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.2491> 10.1038/nchem.2491
- [12] H. Jiang, Z. Lu, M. Wu, F. Ciucci, and T. Zhao, "Borophene: a promising anode material offering high specific capacity and high rate capability for lithium-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 23, pp. 97–104, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.013>
- [13] B. Mortazavi, A. Dianat, O. Rahaman, G. Cuniberti, and T. Rabczuk, "Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: a first-principle study," *Journal of Power Sources*, vol. 329, pp. 456–461, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>
- [14] F. Ma, Y. Jiao, G. Gao, Y. Gu, A. Bilic, Z. Chen, and A. Du, "Graphene-like two-dimensional ionic boron with double dirac cones at ambient condition," *Nano letters*, vol. 16, no. 5, pp. 3022–3028, 2016.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05292>
- [15] F. Meng, X. Chen, S. Sun, and J. He, "Electronic and magnetic properties of pristine and hydrogenated borophene nanoribbons," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 91, pp. 106–112, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.04.014>
- [16] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, R. Zhang, and H. Zhu, "The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 16, pp. 3592–3598, 2016.  
<https://doi.org/10.1039/C6TC00115G>
- [17] V. Wang and W.-T. Geng, "Lattice defects and the mechanical anisotropy of borophene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 18, pp. 10224–10232, 2017.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02582>
- [18] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [19] G. Briggs and A. J. Fisher, "STM experiment and atomistic modelling hand in hand: individual molecules on semiconductor surfaces," *Surface science reports*, vol. 33, no. 1-2, pp. 1–81, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00004-1)
- [20] Y. Liu, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, "Probing the Synthesis of Two-Dimensional Boron by First-Principles Computations," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 11, pp. 3156–3159, 2013.  
<https://doi.org/10.1002/ange.201207972>



- [21] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Z. Ning, Y. Xu, G. Ni, H. Lu, D. W. Zhang, and H. Zhu, "Stability and strength of atomically thin borophene from first principles calculations," *Materials Research Letters*, vol. 5, no. 6, pp. 399–407, 2017.  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1298539>
- [22] Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao, and B. I. Yakobson, "Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 44, pp. 13022–13026, 2015.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201505425>
- [23] L.-C. Xu, A. Du, and L. Kou, "Hydrogenated borophene as a stable two-dimensional Dirac material with an ultrahigh Fermi velocity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 39, pp. 27284–27289, 2016.  
<https://dx.doi.org/10.1039/C6CP05405F>
- [24] S. H. Mir, S. Chakraborty, P. C. Jha, J. Wärnå, H. Soni, P. K. Jha, and R. Ahuja, "Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction," *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 5, p. 053903, 2016.  
<https://doi.org/10.1063/1.4960102>
- [25] R. Zhang, Z. Li, and J. Yang, "Two-Dimensional Stoichiometric Boron Oxides as a Versatile Platform for Electronic Structure Engineering," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 18, pp. 4347–4353, 2017.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01721>
- [26] L. Wang, X. Chen, H. Du, Y. Yuan, H. Qu, and M. Zou, "First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene," *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 1030–1037, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>
- [27] W. Zhang, V. Carravetta, Z. Li, Y. Luo, and J. Yang, "Oxidation states of graphene: insights from computational spectroscopy," *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 24, p. 244505, 2009.  
<https://doi.org/10.1063/1.3276339>
- [28] N. K. Jena, R. B. Araujo, V. Shukla, and R. Ahuja, "Borophane as a Benchmark of Graphene: A Potential 2D Material for Anode of Li and Na-Ion Batteries," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 19, pp. 16148–16158, 2017.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b01421>
- [29] H. Chen, W. Zhang, X.-Q. Tang, Y.-H. Ding, J.-R. Yin, Y. Jiang, P. Zhang, and H. Jin, "First principles study of P-doped borophene as anode materials for lithium ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 198–205, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.178>
- [30] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, *et al.*, "Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayers," *Nature materials*, vol. 13, no. 12, p. 1135, 2014.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4091>

- [31] X. Ling, Y. Lin, Q. Ma, Z. Wang, Y. Song, L. Yu, S. Huang, W. Fang, X. Zhang, A. L. Hsu, *et al.*, “Parallel stitching of 2D materials,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 2322–2329, 2016.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201505070>
- [32] C. Huang, S. Wu, A. M. Sanchez, J. J. Peters, R. Beanland, J. S. Ross, P. Rivera, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, “Lateral heterojunctions within monolayer MoSe 2–WSe 2 semiconductors,” *Nature materials*, vol. 13, no. 12, p. 1096, 2014.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4064>
- [33] R. Peierls, “Quelques proprietes typiques des corps solides,” *Ann. IH Poincare*, vol. 5, pp. 177–222, 1935.
- [34] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [35] E. Fermi, “A statistical method for determining some properties of the atoms and its application to the theory of the periodic table of elements,” *Z. Phys*, vol. 48, pp. 73–79, 1928.
- [36] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom,” in *Proc. Cambridge Philos. Soc*, vol. 26, pp. 376–385, 1931.
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [38] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [39] NobelPrize.org, “The Nobel Prize in Chemistry 1998,” 2018.
- [40] R. G. PARR and W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [41] R. M. MARTIN, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [42] P. J. H. Denteneer, *The pseudopotential-density-functional method applied to semiconducting crystals*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, 1987.
- [43] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, pp. 1318–1343, 2006.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

- [45] J. P. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *International journal of quantum chemistry*, vol. 57, no. 3, pp. 309–319, 1996.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002>
- [46] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [47] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- [48] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [49] G. Kresse and J. Hafner, “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 40, p. 8245, 1994.  
<https://stacks.iop.org/0953-8984/6/i=40/a=015>
- [50] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- [51] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [52] I. S. Oliveira and V. L. De Jesus, *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [53] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [54] D. J. Chadi and M. L. Cohen, “Special points in the Brillouin zone,” *Physical Review B*, vol. 8, no. 12, p. 5747, 1973.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>
- [55] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [56] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [57] X.-F. Zhou, X. Dong, A. R. Oganov, Q. Zhu, Y. Tian, and H.-T. Wang, “Semimetallic two-dimensional boron allotrope with massless Dirac fermions,” *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 8, p. 085502, 2014.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.085502>

- [58] J. E. Padilha, R. H. Miwa, and A. Fazzio, “Directional dependence of the electronic and transport properties of 2D borophene and borophane,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 36, pp. 25491–25496, 2016.  
<https://dx.doi.org/10.1039/C6CP05092A>
- [59] Y. Huang, S. N. Shirodkar, and B. I. Yakobson, “Two-Dimensional Boron Polymorphs for Visible Range Plasmonics: A First-Principles Exploration,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 47, pp. 17181–17185, 2017.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b10329>
- [60] H. Morkoc and S. N. Mohammad, “High-luminosity blue and blue-green gallium nitride light-emitting diodes,” *Science*, vol. 267, no. 5194, pp. 51–55, 1995.  
<https://doi.org/10.1126/science.267.5194.51>
- [61] G. Schaftenaar and J. H. Noordik, “Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures,” *Journal of computer-aided molecular design*, vol. 14, no. 2, pp. 123–134, 2000.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008193805436>
- [62] G. Schaftenaar, E. Vlieg, and G. Vriend, “Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins,” *Journal of computer-aided molecular design*, vol. 31, no. 9, pp. 789–800, 2017.  
<https://doi.org/>
- [63] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.  
<https://doi.org/10.1007/s10822-017-0042-5>
- [64] G. Herzberg, “Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules,” *New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966*, 1966.
- [65] C. Ballhausen and A. E. Hansen, “Electronic spectra,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 23, no. 1, pp. 15–38, 1972.
- [66] J. D. M. VIANNA, A. FAZZIO, and S. CANUTO, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [67] J. J. Sakurai and J. Napolitano, *Modern quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2017.
- [68] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>