
**Simulação Computacional Aplicada à Sistemas
2D: Tricloreto de Metais de Transição em
Grafeno e Funcionalização de Eletrenos**

Pedro Henrique Souza



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Uberlândia
2022

Pedro Henrique Souza

**Simulação Computacional Aplicada à Sistemas
2D: Tricloreto de Metais de Transição em
Grafeno e Funcionalização de Eletrenos**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Uberlândia

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 Souza, Pedro Henrique, 1993-
2022 Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 2D:
Tricloreto de Metais de Transição em Grafeno e
Funcionalização de Eletrenos [recurso eletrônico] /
Pedro Henrique Souza. - 2022.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.632>
Inclui bibliografia.

1. Física. I. Miwa, Roberto Hiroki, 1964-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Física | | | | |
| Defesa de: | Defesa de Doutorado | | | | |
| Data: | Onze de Novembro de 2022 | Hora de início: | 15:00 | Hora de encerramento: | 18:00 |
| Matrícula do Discente: | 11823FIS002 | | | | |
| Nome do Discente: | Pedro Henrique Souza | | | | |
| Título do Trabalho: | Simulação computacional aplicada a sistemas 2D: Tricloreto de metais de transição em Grafeno e funcionalização de Eletrenos | | | | |
| Área de concentração: | Física | | | | |
| Linha de pesquisa: | Estrutura eletrônica e Simulações Computacionais | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 1D e 2D: Estabilidade Estrutural, Transporte Eletrônico, Fases Topológicas e a Interação com Superfícies Sólidas. | | | | |

Reuniu-se por meio de Videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: George Balster Martins - INFIS/UFU, Tomé Mauro Schmidt - INFIS/UFU, Igor Saulo dos Santos de Oliveira - UFLA, Mário Sérgio Mazzoni - UFMG e Roberto Hiroki Miwa - INFIS/UFU orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Roberto Hiroki Miwa, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Igor Saulo Santos de Oliveira, Usuário Externo**, em 16/11/2022, às 08:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **George Balster Martins, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/11/2022, às 10:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 16/11/2022, às 10:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tome Mauro Schmidt, Membro de Comissão**, em 17/11/2022, às 08:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Usuário Externo**, em 24/11/2022, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4066328** e o código CRC **D5E1E4F5**.

Agradecimentos

Ao Prof. Roberto Hiroki Miwa, pela orientação, paciência, ensinamentos, pela confiança depositada e pelos chopps no Überbräu.

Aos meus familiares, por todo apoio.

A minha esposa, Laíze, pelo companheirismo.

Aos meus amigos, Jack e Rafa, pela irmandade nestes 10 anos de amizade.

Aos amigos da 1x12, Gustavo, Emmanuel, Dominike e Felipe, pelos ensinamentos, troca de ideias e colaborações.

Aos órgãos de fomento, CAPES E FAPEMIG, pelos auxílios concedidos.

Aos centros computacionais CENAPAD-SP e LNCC-SDumont (ScafMat2)

E finalmente, a todos aqueles que de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboraram não somente com esta Tese, mas também por todos os passos que me trouxeram até aqui.

Resumo

A descoberta do grafeno impulsionou o estudo de materiais 2D, tendo em vista que estes materiais possuem uma vasta aplicabilidade no desenvolvimento de nanodispositivos. Isso torna a simulação computacional uma plataforma para predição de novos materiais, podendo até mesmo oferecer as direções experimentais. Sendo assim, esta Tese tem o interesse de utilizar a Teoria do Funcional da Densidade para investigar o processo de funcionalização dos eletrenos, via oxidação e formação de heteroestruturas laterais, e os tricloreto de metais de transição, RuCl_3 e OsCl_3 , e suas heteroestruturas Van der Waals com grafeno. Primeiramente, analisamos o processo de oxidação da monocamada e bicamada de um conjunto de eletrenos, onde a estabilidade estrutural é mantida apenas para os nitretos de Ca, Sr e Ba e o Y_2C . Nestes sistemas, observamos uma transição estrutural de hexagonal para tetragonal, formando estruturas do tipo $(\text{AOAN})^t$ e $(\text{AO}(\text{AN})_2\text{AO})^t$, para $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba , podendo ser capturada por simulação de XANES¹. A estrutura de banda revela a formação de estados *half-metals* localizados nos átomos de Nitrogênio que possuem um momento magnético de $\sim 1\mu_B$. Sendo assim, temos a formação de canais spin-polarizados nas camadas AN protegidos pelas camadas oxidadas AO. Ainda mantendo o estudo dos eletrenos e sabendo que o processo de hidrogenação ou fluorinação do Ca_2N induz momento magnético localizado nos Nitrogênio com a formação de estados *half-metals*, propomos a formação de uma heteroestrutura lateral formada por Ca_2N primitivo intercalado por Ca_2N hidrogenado ou fluorinado. Observamos uma transferência de carga da região primitiva para a hidrogenada (fluorinada), onde maior parte das cargas é recebida pelos Nitrogênios próximos da interface. A estrutura de banda e a densidade de spin revelam a formação de estados NFE² spin-polarizados com confinamento 1D na região primitiva, já na região hidrogenada (fluorinada) temos a presença de momento magnético localizado nos átomos de Nitrogênio. Cálculos da probabilidade de transmissão e corrente eletrônica evidenciam a presença de um transporte spin-polarizado na direção perpendicular à região hidrogenada (fluorinada). Por fim, utilizando a abordagem de

¹ Do Inglês X-ray absorption near edge structure

² Do Inglês Nearly free electron

DFT+U+SOC, estudamos os efeitos da presença do grafeno (Gr) nos tricloreto de Rutenio e Ôsmio, RuCl_3 e OsCl_3 . A diferença da função trabalho induz uma transferência de carga do Gr para os tricloreto de metais de transição na ordem de $10^{13}e/\text{cm}^2$ que é distribuída de forma não-homogênea. Analisando as propriedades eletrônicas, os sistemas isolados são isolantes de Mott, porém, com a presença do grafeno as cargas transferidas ocupam os estados Ru-4d e Os-5d levando à um caráter metálico. Constatamos que a ocupação destes estados podem ser manipulados com a aplicação de um campo elétrico externo, de tal modo a controlar uma transição metal-isolante nestes sistemas. Dando atenção para as propriedades magnéticas, constatamos a fase antiferromagnética zigzag (ZZ-AFM) e ferromagnética (FM) como estado fundamental com eixo fácil de magnetização *out-of-plane* e *in-plane* para o RuCl_3 e OsCl_3 , respectivamente. Na presença do grafeno a fase ZZ-AFM e o eixo fácil de magnetização do RuCl_3 se mantém. Em contrapartida, o OsCl_3 vai de FM para ZZ-AFM com o grafeno, se mantendo *in-plane*. Observamos que via dopagem ou aplicação de um campo elétrico externo, a energia de anisotropia magnética nestes sistemas pode ser controlada. Sendo assim, esta Tese apresenta dois tipo de materiais que por meio da interação com outros elementos e a formação de heteroestruturas se tornam plataformas interessantes para aplicações em dispositivos spintrônicos.

Palavras-chave: Materiais 2D, eletrenos, heteroestruturas, metais de transição, grafeno.

Abstract

The discovery of graphene boosted the study of 2D materials, considering that these materials have wide applicability in the development of nanodevices. This makes computer simulation a platform for predicting new materials and can even offer experimental directions. Therefore, this work has an interest in using the Density Functional Theory to investigate the functionalization of electrenes through the oxidation and formation of lateral heterostructures, and the transition metal trichlorides, RuCl_3 and OsCl_3 , and their heterostructures Van der Waals with graphene. First, we analyzed the oxidation process on the monolayer and bilayer of an electrenes set, in which the stability structural is preserved only for the nitrides of Ca, Sr, and Ba, and the Y_2C . A structural transition is observed from hexagonal to tetragonal forming structures as $(\text{AOAN})^t$ and $(\text{AO}(\text{AN})_2\text{AO})^t$, for $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba , that can be captured with XANES simulations. The spin-polarized band structure reveals a formation of half-metal states localized in the Nitrogen atoms with a magnetic moment of $\sim 1\mu_B$. Therefore, these systems are characterized by spin-polarized channels in the AN layers protected by AO oxidized layers. Following the study of electrenes and knowing that the hydrogenation and fluorination process of Ca_2N induce magnet moment localized in the Nitrogen atoms with the formation of half-metal states, we propose the formation of lateral structures formed by primitive Ca_2N intercalated by hydrogenated (fluorinated) Ca_2N . We notice a charge transfer from primitive regions to hydrogenated (fluorinated) regions, in which most part of the charge is received by the Nitrogen atoms nearest the interface. The spin-polarized band structure and the spin density reveal the formations of NFE states with 1D confinement in the primitive regions intercalated by magnetic moment localized in the Nitrogen atoms. The transmission probability and electronic current reinforce the presence of spin-polarized transport in the perpendicular direction of the hydrogenated (fluorinated) regions. Finally, following the DFT+U+SOC approach, we studied the consequences of the presence of graphene (Gr) in the Ruthenium and Osmium trichlorides, RuCl_3 and OsCl_3 . The work function differences between these systems induce a charge transfer from the Gr to RuCl_3 and OsCl_3 of the order of $10^{13}e/\text{cm}^2$ that is distributed

in a way non-homogeneous. Analyzing the electronic properties, the isolated systems are Mott insulators, however, with the graphene presence, the charges transferred occupy the Ru-4*d* and Os-5*d* states leaving a metallic character. The occupancy of these states can be manipulated by the application of an external electric field, in such a way can control a metal-insulator. We found a zigzag antiferromagnetic (ZZ-AFM) and ferromagnetic (FM) ground state phase with magnetization easy axis out-of-plane and in-plane for the RuCl₃ and OsCl₃, respectively. In the graphene presence, the ZZ-AFM phase and the magnetization easy axis of RuCl₃ are preserved. In contrast, the OsCl₃ changes the ground state magnetization from FM to ZZ-AFM with the graphene presence, but the in-plane easy axis is preserved. Our results show that charge doping and the application of an external electric field can control the magnetic anisotropy energies. Therefore, this Thesis shows two types of materials that through interaction with other elements and the formations of heterostructures become interesting platforms for applications in spintronics devices.

Keywords: 2D materials, electrenes, heterostructures, transition metals, graphene.

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Densidade parcial de carga de 12 <i>electrides</i> . A densidade eletrônica é obtida integrando do E_F até $E_F - 1.0$ eV [1]. | 20 |
| Figura 2 – Modelo estrutural da monocamada de TMCl_3 , onde TM=Ru ou Os e suas possíveis magnetizações; em amarelo temos os átomos de Cloro, verde e vermelhos representam o spin up ou down dos metais de transição e suas respectivas fases magnéticas: (a) ferromagnética (FM), (b) antiferromagnética (AFM), (c) antiferromagnética na direção zigzag (ZZ-AFM) e (d) Stripy [2]. | 22 |
| Figura 3 – Modelo estrutural dos tricloreto de metais de transição em grafeno. Em azul temos os metais de transição, vermelho os Cloros e em cinza os átomos de carbono do grafeno [3]. | 23 |
| Figura 4 – Análise da função ϕ em função do parâmetro adimensional D e de alguns valores assimétricos δ [4]. | 28 |
| Figura 5 – Energia total em função da constante de rede do óxido de Níquel (por unidade de NiO) calculada utilizando LSDA e LSDA+U para dois valores de U [5] | 31 |
| Figura 6 – (a) Parte radial da função de onda radial do átomo de Si utilizando DFT/LDA, função completa dada por $\psi_{nl}(\mathbf{r}) = r^{-1}u_{nr}(r)Y_{lm}(\mathbf{r}/r)$, onde Y_{lm} é o harmônico esférico com número quântico angular l e azimutal m . (b) Densidade de carga dos elétrons do core e de valência. O núcleo está localizado em $r = 0$ [6]. | 33 |
| Figura 7 – Representação ciclo auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham | 37 |
| Figura 8 – Representação dos máximos e mínimos de densidades de carga de dois átomos. Onde o mínimo de densidade é separado por uma superfície. | 37 |

- Figura 9 – (a) Trajetórias que buscam a máxima densidade de carga em uma malha de pontos. (b) Dois volumes de Bader com seus respectivos pontos máximos de densidade de carga, m_1 e m_2 , separados pela superfície de mínima densidade de carga, linha vermelha. [7] 38
- Figura 10 – Modelo estrutural dos *electrides* A_2B , (a) visão lateral, e densidade parcial de carga dentro de um intervalo de $E_F \pm 0,5$ eV. Visão lateral (b) e superior (c) dos eletrenos A_2B . Estrutura de bandas do (d) Ca_2N -ML e do (e) Ca_2N -BL 46
- Figura 11 – Modelo estrutural do eletreno hexagonal adsorvido com oxigênio, com a concentração (n) de 0,25 (a1), 0,50 (a2) e 0,75 (a3) 47
- Figura 12 – (a) Energia de formação dos eletrenos A_2B oxidados e (b) a diferença da energia total em função ângulo planar (γ) formado pelos vetores de rede \mathbf{a} e \mathbf{b} dos eletrenos totalmente oxidados O/A_2B , com $\gamma = 120^\circ$ para fase hexagonal (h) e $\gamma = 90^\circ$ para fase tetragonal (t) 47
- Figura 13 – Modelo estrutural (a1) Hexagonal e (b1) Tetragonal da monocamada dos eletrenos totalmente oxidados de um lado da superfície; Modelo estrutural (a2) Hexagonal e (b2) Tetragonal da bicamada dos eletrenos totalmente oxidados de ambos os lado da superfície. Os átomos de oxigênio são simbolizados pelas esferas vermelhas. 49
- Figura 14 – Modelo estrutural de cristais de AO (a) e cristais de AN (b), para $A=Ca, Sr, e Ba$. Esferas vermelhas simbolizam o Oxigênio, as cinzas o Nitrogênio e as verdes os átomos de A 50
- Figura 15 – Espectro de XANES da monocamada primitiva do eletreno Ca_2N para polarizações (a1) perpendicular, $\hat{\varepsilon}^\perp$, (b1) paralelo, $\hat{\varepsilon}^\parallel$, à superfície do eletreno. Espectro de XANES do O/Ca_2N para $\hat{\varepsilon}^\perp$ (c1), $\hat{\varepsilon}^\parallel$, (d1) e a densidade de estados do $(CaOCaN)^t$ projetada dos orbitais $N-2p_z$ (c2), $Ca-4p_z$ (c3), $N-2p_{x,y}$ (d2) e $Ca-4p_{x,y}$ (d3). Espectro de XANES do $O/(Ca_2N)_2/O$ para $\hat{\varepsilon}^\perp$ (e1), $\hat{\varepsilon}^\parallel$ (f1) e densidade de estados do $(CaO(CaN)_2CaN)^t$ projetado nos orbitais $N-2p_z$ (e2), $Ca-4p_z$ (e3), $N-2p_{x,y}$ (f2) e $Ca-4p_{x,y}$ (f3). O espectro de XANES da fase tetragonal (hexagonal) são indicadas linhas sólidas (pontilhadas). Os canais de de spin-down e spin-up são indicados por linhas sólidas rosas e pretas . . . 51
- Figura 16 – Forma esquemática da ocupação dos orbitais do $(AOAN)^t$ (a) nas camadas de AO e AN ao longo da direção de empilhamento, (b) nas camadas de AN na direção perpendicular ao empilhamento, plano $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$. (c) Ocupação dos orbitais do $(AO(AN)_2AN)^t$ ao longo da direção de empilhamento. Polarização de spin FM/AFM (d) intracamadas e (e) intercamadas. (f) Densidade de spin da fase FM dos sistemas $(AO(AN)_2AN)^t$. *Isosurface* de $0,004 e/\text{\AA}^3$ 53

- Figura 17 – Estrutura de banda e distribuição eletrônica próximo do nível de Fermi ($E_F \pm 0.1$ eV) das monocamadas oxidadas $(AOAN)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a1), Sr (b1) e Ba (c1), e das bicamadas oxidadas $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a2), Sr (b2) e Ba (c2). *Isosurface* de $0,002 e/\text{\AA}^3$. Linhas rosas e pretas indicam os canais de spin-up e spin-down, respectivamente. . . . 55
- Figura 18 – (a) Visão superior do modelo estrutural da configuração utilizada na simulação do cálculo de transporte eletrônico ao longo da direção **b**. Probabilidade de transmissão do eletrenos oxidados $(AOAN)^t$, para $A = \text{Ca}$ (b1), Sr (b2) e Ba (b3), e $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A = \text{Ca}$ (c1), Sr (c2) e Ba (c3). 56
- Figura 19 – Modelo estrutural do $\text{Ca}_2\text{N-ML}$ (a1), $\text{Ca}_2\text{N-H}$ (b1) e $\text{Ca}_2\text{N-F}$ (c1); suas respectivas estruturas de bandas (a2-b2-c2) e a projeção das bandas de energia em orbitais atômicos (a3-b3-c3). As esferas em azul representam o átomos de Cálcio, as cinzas os Nitrogênios, as rosas Hidrogênio e as verdes o Flúor. 58
- Figura 20 – Modelo estrutural da supercélula hidrogenada na direção zigzag visão superior (a) e lateral (b); supercélula hidrogenada na direção armchair visão superior (c) e lateral (d); a parte sombreada demonstra as 3 células unitárias do Ca_2N hidrogenada. 60
- Figura 21 – Estrutura de bandas dos sistemas hidrogenados na direção armchair para $n = 3$ (a1), 4 (c1) e 5 (e1); Estrutura de bandas dos sistemas hidrogenados na direção zigzag para $n = 3$ (b1), 4 (d1) e 5 (f1); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região hidrogenadas na direção armchair para $n = 3$ (a2), 4 (c2) e 5 (e2) e da região primitiva para $n = 3$ (a3), 4 (c3) e 5 (e3); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região hidrogenadas na direção zigzag para $n = 3$ (b2), 4 (d2) e 5 (f2) e da região primitiva para $n = 3$ (b3), 4 (d3) e 5 (f3). 62
- Figura 22 – Diferença da densidade de carga para cada orientação de spin ($\Delta\rho_{spin}$). *Isosurface* de $0,001 e/\text{\AA}^3$ 63
- Figura 23 – (a) Modelos estrutural utilizado na simulação do transporte eletrônico ao longo da direção perpendicular à hidrogenação na direção armchair para $n = 3$; (b) Probabilidade de transmissão eletrônica e (c) corrente eletrônica do sistema hidrogenado na direção armchair para $n = 3$. . . 64
- Figura 24 – (a) Modelo estrutural da monocamada de RuCl_3 e OsCl_3 ; (b) Configurações magnéticas associadas aos momentos magnéticos localizados no átomo de Ru (Os); Densidade de spin correspondente a (c) fase ZZ-AFM do RuCl_3 e a (d) fase FM do OsCl_3 68

- Figura 25 – Estrutura de banda e densidade de estados projetado dos tricloreto de metais de transição: (a)-(b) RuCl_3 (ZZ-AFM), (c)-(d) OsCl_3 (FM) e (e)-(f) OsCl_3 (ZZ-AFM). As linhas vermelhas representam os estados Ru-4*d* (Os-5*d*). As regiões sombreadas em (b), (d) e (f) corresponde a densidade de estado total. 70
- Figura 26 – (a) Modelo estrutural do RuCl_3/Gr and OsCl_3/Gr . (b) Densidade de spin correspondente a fase FM do OsCl_3/Gr . (c) Vista lateral da estrutura otimizada, onde a distância intercadas $d=3,6$ Å. (d) Densidade de spin correspondente a fase ZZ-AFM do RuCl_3/Gr 71
- Figura 27 – Plano de $\Delta\rho$ associado às cargas transferidas do grafeno para o (a) RuCl_3 e para o (b) OsCl_3 . As linhas brancas pontilhadas representam a célula unitária do nosso sistema e as linhas pretas pontilhadas representam a rede hexagonal formada pelos átomos de Ru e Os. . . . 72
- Figura 28 – Estrutura de banda resolvida por orbital e densidade de estados projetada do (a)-(b) RuCl_3/Gr e do (c)-(d) OsCl_3/Gr . As linhas vermelhas representam os estados Ru-4*d* (Os-5*d*) e as verdes os estados C-*p*. . . . 73
- Figura 29 – MAE resolvido por orbital em meV/átomo de TM para o (a) RuCl_3 , (b) RuCl_3/Gr (c) OsCl_3 , (d) OsCl_3/Gr . Cada quadrado representa um elemento de matriz. 74
- Figura 30 – Transferência de carga em função do campo elétrico externo para o (a1) RuCl_3/Gr e (b1) OsCl_3/Gr . Energia de anisotropia magnética em função do campo elétrico externo para o (a2) RuCl_3/Gr e (b2) OsCl_3/Gr . As regiões de magnetizações paralelas (\parallel) e perpendicular (\perp) à superfície do material são indicadas. 75
- Figura 31 – Estrutura de banda do (a) RuCl_3/Gr e do OsCl_3/Gr na presença de um campo elétrico externo de $-0,8$ eV/Å e $-0,5$ eV/Å, respectivamente. As bandas em preto (vermelho) representam a estrutura de banda calculada sem (com) aplicação do campo elétrico externo. 75
- Figura 32 – Espectro de fônons dos eletrenos O/A_2B hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2) 93
- Figura 33 – Flutuação da energia total dos eletrenos O/A_2B hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2), em função do tempo. Os modelos estruturais na figura foram obtidos após 15 ps da simulação de dinâmica molecular à 300K. 94
- Figura 34 – Espectro de fônons das bicamadas eletrenos $\text{O}/(A_2\text{N})_2/\text{O}$ hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2) 94

- Figura 35 – Flutuação da energia total dos eletrenos $O/(A_2N)_2/O$ hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2), em função do tempo. Os modelos estruturais na figura foram obtidos após 15 ps da simulação de dinâmica molecular à 300K. 95
- Figura 36 – Densidade de estado eletrônico projetado nos orbitais N-2p do $(ANAO)^t$ (a1)-(c1) e $(AO(AN)_2AO)^t$ (a2)-(c2) 95
- Figura 37 – Corrente eletrônica do $(ANAO)^t$, para $A= Ca$ (a1), Sr (b1) e Ba (c1), e do $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A= Ca$ (a2), Sr (b2) e Ba (c2). 96
- Figura 38 – Densidade parcial de carga no intervalo de $E_F \pm 0.2$ eV do $Ca_2N-(Ca_2N-H)_3-Ca_2N$ hidrogenado na direção armchair; isosurface de $0.001 \text{ eV}/\text{Å}^3$ 97
- Figura 39 – Estrutura de banda da fluorinação na direção armchair para $n = 3$ (a1), 4 (c1) e 5 (e1); Estrutura de banda da fluorinação na direção zigzag para $n = 3$ (b1), 4 (d1) e 5 (f1); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada na direção armchair para $n = 3$ (a2), 4 (c2) e 5 (e2); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada na direção zigzag para $n = 3$ (b2), 4 (d2) e 5 (f2); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região não-fluorinada na direção armchair para $n = 3$ (a3), 4 (c3) e 5 (e3); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região não-fluorinada na direção zigzag para $n = 3$ (b3), 4 (d3) e 5 (f3) 98

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Detalhes da geometria de equilíbrio do electride A_2B e monocamada de eletrenos, constante de rede a , o comprimento de ligação A–B (em Å) e a energia de ligação entre camadas, E^b (em J/m ²) com/sem inclusão de interações de vdW. | 45 |
| Tabela 2 – Diferença de energia total (em eV/O-átomo) entre o adatom de oxigênio alinhado com o sítio de A da superfície oposta da monocamada de A_2B , $[E(i)]$, alinhado com átomo B , $[E(ii)]$, e alinhado com A da mesma superfície, $[E(iii)]$. $\Delta E(ii) = E(i) - E(ii)$, e $\Delta E(iii) = E(i) - E(iii)$. | 46 |
| Tabela 3 – Energia de formação (E^f em eV/1x1), para $n=1$ da fase hexagonal da monocamada (O/A_2B) e bicamada ($O/(A_2B)_2/O$) oxidadas. Diferença de energia da transição estrutural hexagonal \rightarrow tetragonal (ΔE^{h-t} em eV/O). Constante de rede (a) e distância vertical (d e h Figura 13) em Å. Em parenteses são as constantes de rede do electrene A_2B hexagonal. | 48 |
| Tabela 4 – Diferença de energia entre as fases magnéticas e não-magnéticas (em meV/N), $\Delta E^{mag} = E^{mag} - E^{non-mag}$, e entre as fases FM e AFM para interação intracamadas ($\Delta E_{intra}^{FM-AFM}$), e intercamadas ($\Delta E_{inter}^{FM-AFM}$), de forma esquemática pode ser visto na Figura 16(d) e (e), respectivamente. | 54 |
| Tabela 5 – Diferença da energia total (ΔE) entre DAC e DZZ para cada valor de n . | 61 |
| Tabela 6 – Estabilidade energética relativa ΔE (meV/átomo de TM) e o <i>band gap</i> E_{gap} (eV) das diferentes configurações magnéticas da monocamada de $RuCl_3$ e $OsCl_3$ | 68 |
| Tabela 7 – Carga de Bader (em unidade de $e/célula$ unitária ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)) do $RuCl_3$ ($OsCl_3$) isolados e com o grafeno. δ representa a diferença de carga entre as monocamadas isoladas e com grafeno. | 72 |

Sumário

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 | Eletrenos | 20 |
| 1.2 | Tricloreto de metais de transição em Grafeno | 21 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 24 |
| 2.1 | A energia do estado fundamental | 24 |
| 2.1.1 | Teoremas de Hohenberg-Kohn | 24 |
| 2.2 | Equações de Kohn-Sham | 25 |
| 2.3 | Aproximação da densidade local - LDA | 26 |
| 2.4 | Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA | 27 |
| 2.5 | Funcionais de van der Waals | 27 |
| 2.6 | Inclusão do Spin no DFT | 28 |
| 2.7 | Sistemas correlacionados: DFT+U | 30 |
| 2.8 | Pseudopotenciais | 32 |
| 2.9 | Método PAW | 33 |
| 2.9.1 | Operador Transformação: Determinando as funções de onda reais | 34 |
| 2.9.2 | Obtendo a densidade eletrônica | 35 |
| 2.10 | Resolvendo as Equações de Kohn-Sham | 36 |
| 2.11 | Carga de Bader | 37 |
| 2.12 | Energia de Anisotropia Magnética | 39 |
| 2.12.1 | Teorema de Força e a Energia de Anisotropia Magnética | 39 |
| 2.12.2 | Energia de Anisotropia Magnética Resolvida por Orbital | 40 |
| 3 | FUNCIONALIZAÇÃO DE ELETRENOS | 42 |
| 3.1 | Transição Estrutural de Electrides 2D via Oxidação | 42 |
| 3.1.1 | Métodos Computacionais | 43 |
| 3.1.2 | Monocamada e Bicamada de A_2B | 44 |
| 3.1.3 | Oxidação dos Eletrenos | 46 |

| | | |
|-------------------------|---|-----------|
| <i>LISTA DE TABELAS</i> | 17 | |
| 3.1.4 | Caracterização estrutural dos eletrenos oxidados via XANES | 50 |
| 3.1.5 | Propriedades eletrônicas e magnéticas | 52 |
| 3.2 | Canais Magnéticos na Monocamada de Ca_2N a partir de Hidrogenação e Fluorinação | 56 |
| 3.2.1 | Métodos computacionais | 57 |
| 3.2.2 | Hidrogenação e Fluorinação da monocamada de Ca_2N | 58 |
| 3.2.3 | Trilhas Hidrogenados e Fluorinadas na monocamada de Ca_2N | 59 |
| 4 | TRICLORETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM GRAFENO | 65 |
| 4.1 | Métodos Computacionais | 66 |
| 4.2 | Propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada de RuCl_3 e OsCl_3 dentro da DFT+U+SOC | 67 |
| 4.3 | Efeitos do grafeno no RuCl_3 e OsCl_3 | 70 |
| 4.4 | Transição metal-semicondutor induzida por campo elétrico e controle da anisotropia magnética | 74 |
| 5 | CONCLUSÃO | 77 |
| | REFERÊNCIAS | 80 |
| | APÊNDICES | 90 |
| | APÊNDICE A – TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN | 91 |
| A.1 | Teorema 1 | 91 |
| A.2 | Teorema 2 | 92 |
| | APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ADICIONAIS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DOS ELETRENOS | 93 |
| B.1 | Espectro de Fônons dos eletrenos $\text{O}/\text{A}_2\text{B}$ | 93 |
| B.2 | Dinâmica Molecular dos eletrenos $\text{O}/\text{A}_2\text{B}$ | 94 |
| B.3 | Espectro de Fônons das bicamadas dos eletrenos $\text{O}/(\text{A}_2\text{N})_2/\text{O}$ | 94 |
| B.4 | Dinâmica Molecular das bicamadas dos eletrenos $\text{O}/(\text{A}_2\text{N})_2/\text{O}$ | 95 |
| B.5 | Densidade de estados eletrônicos dos sistemas tetragonais | 95 |
| B.6 | Corrente eletrônica dos eletrenos oxidados | 96 |
| | APÊNDICE C – INFORMAÇÕES ADICIONAIS DAS TRILHAS HIDROGENADAS (FLUORINADAS) NO Ca_2N | 97 |
| C.1 | Densidade parcial de carga do $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-H})_3-\text{Ca}_2\text{N}$ | 97 |

| | | |
|------------|--|----|
| C.2 | Estrutura de bandas das trilhas fluorinadas e projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada e não-fluorinada | 98 |
| APÊNDICE D | – ARTIGOS VINCULADOS À TESE | 99 |

Introdução

Com a descoberta do grafeno, nas últimas décadas materiais bidimensionais (2D) se tornaram objeto de intensivo estudo, tendo em vista suas aplicabilidades em dispositivos eletrônicos, magnéticos e magnetoeletrônicos [8].

Com a minimização dos dispositivos eletrônicos, onde um dos objetivos é a redução da espessura dos materiais em escalas atômicas, presume-se que a superfície desempenhe um papel importante nas características eletrônicas, como por exemplo um transporte eletrônico que ocorra acima da superfície, ou seja, livre de dispersão nuclear [9]. Um tipo peculiar de material, que possui essas características, são os *electrides*, que consistem em compostos iônicos nos quais elétrons em excesso são localizados em cavidades ou canais da estrutura, se comportando como ânions [10]. Os *electrides* podem ser formados por alcalinos terrosos pnictogênios (Ca_2N , Sr_2N , Ba_2N , Sr_2P , Ba_2P , Ba_2As) e sub-carbonetos de terras raras (Y_2C , Gd_2C , Tb_2C , Dy_2C). Estes materiais possuem um caráter estrutural onde observa-se um empilhamento de camadas conectadas por interações vdW, o que permite a redução da dimensionalidade por meio de exfoliação. A densidade de elétrons aniônicos fica localizada entre às camadas e sobre a superfície, favorecendo um transporte eletrônico com baixa dispersão [11].

Além disso, observa-se que materiais 2D, em sua maioria, não são magnéticos, limitando assim uma aplicação em spintrônica. Portanto, existe uma certa demanda de materiais que se enquadrem nas condições necessárias para tais aplicações que, basicamente, é a presença do ferromagnetismo em temperatura ambiente e total polarização de spin [12]. Desde então, alguns compostos têm sido propostos e sintetizados, como é o caso da monocamada de CrBr_3 e CrI_3 , no qual pode-se observar ferromagnetismo intrínseco, ou seja, natural do material, sem indução [13, 14]. Além de monocamadas, algumas heteroestruturas van der Waals (vdW) foram propostas, combinando materiais magnéticos e não magnéticos, como grafeno e dicalcogenetos de metais de transição [15].

A partir disso, nesta tese será apresentado um estudo, via cálculo de primeiros princípios, do processo de oxidação em monocamada (ML) e bicamada (BL) para vários eletrônicos, além da formação de heteroestruturas laterais formadas por Ca_2N hidrogenado

ou fluorinado, intercalados por Ca_2N primitivo. Também iremos estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas das heteroestruturas vdW dos tricloreto de metais de transição, RuCl_3 e OsCl_3 , em grafeno.

1.1 Eletrenos

Electrides são cristais iônicos que no lugar dos ânions tradicionais, como no caso do Cl^- , possuem um único elétron formando o ânion, por exemplo, a formação do *electride* $[\text{Ba}_2\text{N}]^+$ é feita com a junção dos elementos $2\text{Ba}^{2+} + \text{N}^{3-}$. Muitos destes materiais cristalizam em camadas e estes elétrons aniônicos ficam localizados entre estas camadas. [16]. Na Figura 1, podemos ver a densidade parcial de carga de uma série de *electrides* e observamos que os elétrons aniônicos estão localizados entre as camadas, formando um gás de elétrons bidimensional.

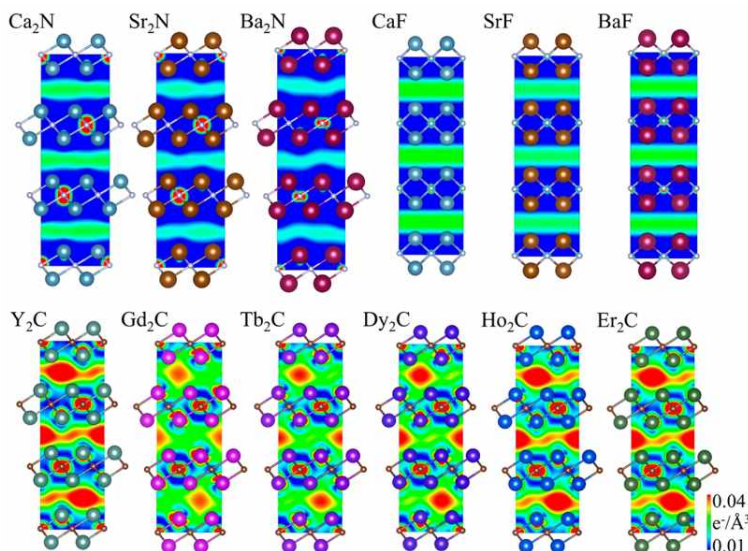


Figura 1 – Densidade parcial de carga de 12 *electrides*. A densidade eletrônica é obtida integrando do E_F até $E_F - 1.0$ eV [1].

Este tipo de estrutura é um indicador para síntese de *electrides* 2D, que por meio de técnicas de exfoliação é possível reduzir sua dimensionalidade. Temos como exemplo do Ca_2N que parte do seu estado *bulk* para 2D, mantendo o caráter metálico, o que demonstra a presença do gás de elétrons bidimensional, ou seja, a redução da dimensionalidade preserva os elétrons aniônicos dos *electrides* [17, 18].

Apoderando da nomenclatura dos materiais bidimensionais, denomina-se os *electrides* 2D como *eletrenos* [19]. Esta nova classe de materiais possui interessantes propriedades físicas, como baixa função trabalho, alta mobilidade eletrônica e uma superfície quimicamente reativa, possibilitando aplicações em baterias e dispositivos fotônicos [20].

Além disso, a funcionalização destes materiais pode proporcionar efeitos não característicos de seus estados primitivos. Resultados recentes demonstram que ao hidrogenar a

monocamada de Ca_2N , de um lado da superfície, o material perde seu caráter metálico e apresenta uma fase semicondutora sem a presença do gás de elétrons, no entanto, ao hidrogenar ambos os lados da superfície do material verifica-se a presença de uma fase magnética, com a localização eletrônica nos nitrogênios, formando uma rede triangular cuja fase ferromagnética é energeticamente mais estável e, além disso, próximo do nível de Fermi observa-se uma polarização de spin metálica e a de sentido oposto semicondutora, formando os chamados *half-metal*¹ [21]. A transição metal-semicondutor também pode ser observada ao inserir OH em ambos os lados da superfície da monocamada de Y_2C e Ca_2N , onde temos um gap direto de 0.72 eV e indireto de 1.51 eV, respectivamente [22]. Demonstrando assim, que a funcionalização de eletrenos é uma maneira de atingir propriedades físicas que podem ser aplicadas em nanodispositivos eletrônicos e spintrônicos.

Portanto, os eletrenos são uma das classes de materiais no qual esta tese tem o interesse de investigar. Tendo como objetivo a análise dos efeitos de oxidação na ML e BL de uma série de eletrenos e da formação de trilhas hidrogenadas e fluorinadas no eletreno Ca_2N , permitindo a formação de heteroestruturas laterais.

1.2 Tricloreto de metais de transição em Grafeno

Compostos de metais de transição em camadas, como tricloreto de metais de transição e nitreto de metais de transição, tem tido bastante atenção devido a presença de ferromagnetismo intrínseco e suas aplicações em dispositivos nanoeletrônicos. Além disso, utilizando o método de exfoliação, monocamadas desses materiais podem ser facilmente sintetizados [23]. Basicamente, tricloreto de metais de transição tem uma fórmula geral dada por TMCl_3 , sendo TM^2 um metal de transição, por exemplo Ti, V, Cr, Ru e Os.

Nosso interesse é o estudo da monocamadas de dois tricloreto de metais de transição, o RuCl_3 e o OsCl_3 . A estrutura destes materiais pode ser vista na Figura 2, onde a geometria permite a formação de diferentes fases magnéticas, como ferromagnética (FM), antiferromagnética (AFM), antiferromagnética na direção zigzag (ZZ-AFM) e Stripy, Figura 2(a)-(d). A forte correlação entre os orbitais d destes metais de transição faz com que seja necessário o método de simulação de DFT+ U , onde os parâmetros Coulombiano U e de troca J podem ser combinados em um único parâmetro, $U_{eff}=U-J$ [24]. Analisando diferentes valores de U_{eff} na monocamada de RuCl_3 é possível observar uma competição de estabilidade entre as fases FM e ZZ-AFM, com uma diferença de energia de aproximadamente 0.5 meV por átomo de Rutênio [25].

Por outro lado, observa-se a necessidade de um rigoroso mapeamento da zona de Brillouin para estes sistemas, uma vez que podemos ter diferentes fases magnéticas do estado fundamental para diferentes mapeamentos [2, 26]. No caso do OsCl_3 , variando

¹ Do inglês meio-metal, em resumo o material é metálico para uma orientação de spin e semicondutora para outra

² Do inglês Transitions Metals

o valor de U_{eff} num intervalo de 0 eV a 2 eV a fase FM se mantém estável com a magnetização direcionada no plano do material, além de ser metálica para um dado canal de spin [27].

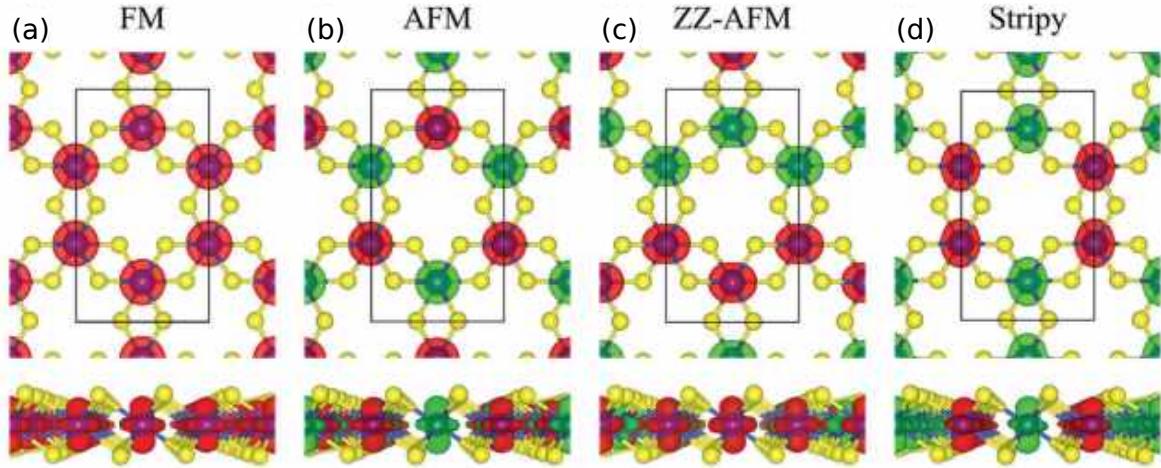


Figura 2 – Modelo estrutural da monocamada de $TMCl_3$, onde $TM=Ru$ ou Os e suas possíveis magnetizações; em amarelo temos os átomos de Cloro, verde e vermelhos representam o spin up ou down dos metais de transição e suas respectivas fases magnéticas: (a) ferromagnética (FM), (b) antiferromagnética (AFM), (c) antiferromagnética na direção zigzag (ZZ-AFM) e (d) Stripy [2].

Heteroestruturas vdW formadas por grafeno e metais de transição permitem a criação de diversos dispositivos com propriedades únicas quando comparadas aos dispositivos semicondutores convencionais. A manipulação da função trabalho dos constituintes da heteroestrutura permite a formação de um contato ôhmico, sendo um tipo exclusivo de transistor por tunelamento vertical [28]. Na interface da heteroestrutura vdW de grafeno e CrI_3 pode-se observar a hibridização do ponto de Dirac com os orbitais d do Cr, induzindo uma magnetização no grafeno pela fase FM do CrI_3 e, além disso, aplicando uma pressão na direção perpendicular da heteroestrutura é possível controlar a magnetização no grafeno [29]. Também é observado a hibridização de estados do grafeno quando a heteroestrutura é formada com $RuCl_3$, possibilitando a transferência de elétrons provenientes do grafeno, ou seja, elétrons que estavam em estados originalmente ocupados no cone de Dirac com spin degenerado são transferidos para estados spin polarizados da fase ZZ-AFM do $RuCl_3$, fase esta que pode sofrer transição por efeitos de proximidade na interface [30, 31]

A transferência de carga, devido a diferença da função trabalho, observada nas heteroestruturas de metais de transição e grafeno podem ser manipuladas com agentes externos. Uma vez que sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade quando são submetidos a um campo elétrico externo, ou dopantes eletrostáticos, alteram a população eletrônica, consequentemente a ocupação dos orbitais, levando a modificação dos parâmetros de troca e anisotropias magnéticas, tornando possível o controle do magnetismo nestes materiais [32].

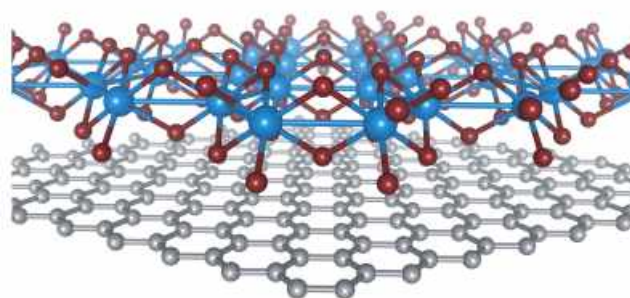


Figura 3 – Modelo estrutural dos tricloreto de metais de transição em grafeno. Em azul temos os metais de transição, vermelho os Cloros e em cinza os átomos de carbono do grafeno [3].

Sendo assim, esta tese propõem analisar os efeitos eletrônicos e magnéticos promovidos nas heteroestruturas formadas por grafeno e os tricloreto de metais de transição, RuCl_3 e OsCl_3 . Uma representação desta heteroestrutura vdW pode ser vista na Figura 3. Queremos analisar efeitos como transferência de carga, transição metal-semicondutor, estabilidades magnéticas e energia de anisotropia magnética. Possibilitando assim, entender melhor estes materiais de tal forma a contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico.

Fundamentação Teórica

Diversas propriedades de materiais podem ser determinadas a partir de equações fundamentais dos elétrons constituintes, fornecendo novos conceitos sobre problemas críticos em física, química e ciência de materiais. Além disso, com os avanços teóricos e computacionais, cálculos de estrutura eletrônica tem se tornado uma ferramenta fundamental para compreensão e predição de diversas características de materiais [33].

Com o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹) implementado em algoritmos foi possível realizar os cálculos de estrutura eletrônica nos materiais estudados. Além da parte eletrônica, a energia total, obtida através desse formalismo (DFT), nos permite discutir a estabilidade estrutural dos materiais. Sendo assim, neste capítulo será apresentado os conceitos fundamentais da DFT.

2.1 A energia do estado fundamental

Em geral, a energia de um estado quântico é dada como funcional da sua função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, onde N é o número de elétrons. No estudo de materiais, estamos num regime de muitos corpos, o que torna o problema de $3N$ variáveis algo complicado de se resolver. Por outro lado, o conceito básico do DFT, observado por Hohenberg e Kohn (1964), consiste no fato da energia do estado fundamental do sistema ser um funcional apenas da densidade eletrônica [6]:

$$E = F[n]. \quad (1)$$

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A indicação de que a energia do estado fundamental de um sistema de muitos corpos é um funcional da densidade eletrônica foi demonstrada como teorema por Hohenberg e Kohn, no qual a prova é justificada a partir de três premissas [6]:

¹ Do inglês *Density Functional Theory*

1. A densidade eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r})$ é determinada unicamente pelo potencial externo no núcleo V_n : $n(\mathbf{r}) \rightarrow V_n$.
2. Em qualquer estado quântico o potencial externo V_n determina exclusivamente a função de onda Ψ , que descreve os elétrons do sistema: $V_n \rightarrow \Psi$.
3. Em qualquer estado quântico a energia total, E , é um funcional da função Ψ de muitos corpos, através da equação:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int dr_1 \dots dr_N \Psi^*(r_1, \dots, r_N) \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (2)$$

Com essas premissas podemos afirmar que a densidade eletrônica determina unicamente a energia total, $n(\mathbf{r}) \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$, indicando a energia total como funcional da densidade $E = F[n]$. A primeira premissa, descrita acima, é conhecida como o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn. O segundo teorema nos diz que se conseguirmos minimizar a energia em relação a densidade eletrônica, esta será a energia do estado fundamental [34]. A prova dos teoremas pode ser visto no Apêndice A.

2.2 Equações de Kohn-Sham

Por mais valioso que seja o teorema de Hohenberg e Kohn, ele não deixa claro qual é o formato do funcional. Para isso, partimos do fato de que o operador Hamiltoniano de um sistema pode ser escrito como a soma dos operadores de energia cinética (\hat{T}), energia potencial (\hat{U}) e o potencial externo (\hat{V}), $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, e que o potencial externo pode ser escrito em termos da densidade eletrônica da seguinte forma:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}), \quad (3)$$

com isso podemos reescrever a equação (2) da seguinte maneira:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle. \quad (4)$$

Observa-se que a parte do potencial externo é funcional da densidade eletrônica. Porém, o termo cinético e Coulombiano não possuem dependência nítida.

Em 1965, Kohn e Sham explicitaram um *ansatz* no qual consiste em separar a parte não-interagente da interagente no Hamiltoniano e supor que a densidade eletrônica é a mesma para ambos [35]. Com isso podemos escrever a energia como funcional da densidade eletrônica, em unidades atômicas, de tal forma:

$$E = F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n] \quad (5)$$

Os três primeiros termos da equação (5) são referentes a parte independente dos elétrons. O primeiro termo é devido ao potencial externo, o segundo termo é a energia

cinética de cada elétron, por isso a soma sobre todos os elétrons, o terceiro termo é conhecido como energia de Hartree, que nada mais é que a interação clássica entre duas nuvens eletrônicas. Por fim, o último termo é conhecido como energia de troca e correlação, na prática, toda informação desconhecida é colocada neste termo. Sendo assim, sabendo a energia de troca e correlação podemos calcular a energia do sistema no estado fundamental. Deste modo, o desafio é calcular a densidade eletrônica do estado fundamental, que nada mais é que a função que minimiza a energia total do sistema. Propriedade esta, conhecida como *princípio variacional de Hohenberg-Kohn* [6]:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \quad (6)$$

A expressão acima leva à uma equação de funções de onda, $\phi_i(r)$, funções essas que podem ser usadas para escrever a densidade eletrônica e considerando sua ortonormalidade levam as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Os três primeiros termos são, respectivamente, a energia cinética, potencial externo do núcleo e o potencial de Hartree, o quarto termo, é chamado de potencial de troca e correlação, que é dado por:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (8)$$

Sendo assim, o problema se resume na construção de aproximações de $E_{XC}[n]$ já que sabemos que existe um funcional de troca e correlação que nos leva a energia e densidade exata do estado fundamental. A formulação desta teoria fez com que Walter Kohn ganhasse junto com John A. Pople o prêmio Nobel de química em 1998.

2.3 Aproximação da densidade local - LDA

A aproximação da densidade Local (LDA²) é uma das aproximações para energia de troca e correlação $E_{XC}[n]$ e, basicamente, considera-se que em cada elemento infinitesimal de densidade $n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, a energia de troca e correlação é dada pela densidade de um *gás de elétrons uniforme*, $n = n(\mathbf{r})$ [36]. Portanto temos,

$$E_{XC}[n] = \int dr n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})), \quad (9)$$

onde $\varepsilon_{XC}(n)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás uniforme de densidade n . Em geral, podemos escrever a energia de troca-correlação separando o termo de troca

² Do inglês Local Density Approximation

e de correlação, $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$, onde a parte de troca é obtida de forma exata para um gás de elétrons homogêneo

$$\varepsilon_X(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left[\frac{6}{\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (10)$$

e a parte de correlação pode ser calculada utilizando processos estocásticos [37].

2.4 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Sistemas cuja a densidade eletrônica possui leve variações a aproximação LDA apresenta bons resultados, apesar de demonstrar alguns erros na descrição de elétrons próximos ao núcleo e átomos carregados em moléculas [38]. Uma maneira de tentar corrigir o método descrito pela aproximação LDA é realizar uma expansão na energia de troca-correlação, chamado de aproximação de expansão gradiente (GEA³),

$$E_{XC}^{GEA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r})) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) B_{XC} |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots, \quad (11)$$

onde B_{XC} é a parte de troca-correlação de segunda ordem no termo de expansão de energia em potências do operador gradiente [39]. Com o uso do GEA observa-se uma melhoria nas energias de troca, obtida a partir de uma expansão exata do coeficiente de troca B_X , porém a inclusão da correlação na expansão leva a energias menos precisas que no LDA [40].

As limitações vistas pelos métodos LDA e GEA levou à introdução das *Aproximações de Gradiente Generalizado* (GGA⁴), onde numa forma genérica pode ser escrito como

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|, \nabla^2 n(\mathbf{r})). \quad (12)$$

O funcional GGA apresenta uma boa descrição de diversos sistemas, aperfeiçoando as energias totais dos átomos, como energia de ligação, frequências vibracionais e distâncias de ligação [40]

2.5 Funcionais de van der Waals

Para descrição de moléculas e materiais utilizando DFT é necessária a aplicação de funcionais de densidade local ou semi-local. Em sistemas cuja densidade é aproximadamente homogênea, como semicondutores, a LDA é apropriada para representar os efeitos de interação. Por outro lado, em sistemas não-homogêneos como metais de transição, metais compostos, superfícies, interfaces e cristais iônicos, aproximações semi-locais são

³ Do inglês Gradient Expansion Approximation

⁴ Do inglês Generalized Gradient Approximations

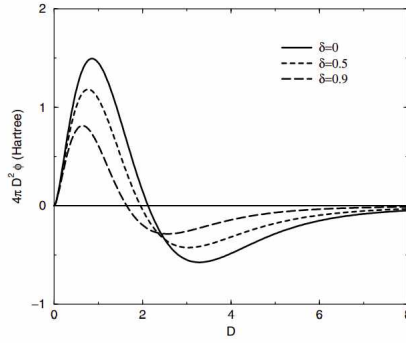


Figura 4 – Análise da função ϕ em função do parâmetro adimensional D e de alguns valores assimétricos δ [4].

mais apropriadas, como GGA. No entanto, sistemas dispersos, como biomoléculas, materiais *moles* e materiais formados em camadas, as interações não-locais e de longo alcance como van der Waals (vdW) são fundamentais [4].

Basicamente, funcionais de vdW são correções não locais na energia de correlação, E_C . Podemos escrever este funcional, na sua forma genérica, como

$$E_C[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (13)$$

onde $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é uma função que depende de $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ e da densidade n nas proximidades de \mathbf{r} e \mathbf{r}' . Com isso, a energia de troca-correlação pode ser escrita como

$$E_{XC}[n] = E_X^{ZY}[n] + E_C^{LDA}[n] + E_C, \quad (14)$$

o primeiro termo é o funcional de troca com melhor aproximação, descrito por Zhang e Yang [41], o segundo termo, já conhecido, funcional de correlação na aproximação LDA e por último o termo de correlação não local.

A Figura 4 apresenta a função ϕ da equação (13) em termos dos parâmetros d e d' definidos como $d = D(1 + \delta)$ e $d' = D(1 - \delta)$, onde D é a distância entre duas regiões com densidade $n(\mathbf{r})$ e $n(\mathbf{r}')$ e δ as diferentes respostas entre essas duas regiões. Podemos observar que para pequenas distâncias temos interações repulsivas e grandes distâncias atrativas, retratando o que é esperado para interações do tipo vdW [4].

2.6 Inclusão do Spin no DFT

Em 1973, Rajagopal e Callway, formularam o DFT a partir da equação de Dirac e provaram que a energia total de um sistema de elétrons no seu estado fundamental é um funcional único da quadri-corrente relativística, $J_\mu(\mathbf{r})$, que por sua vez contém três quantidades, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, a densidade de spin $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ e a densidade de corrente de elétron, onde esta última pode ser negligenciada quando se trata de cálculos

DFT para materiais magnéticos, esta quantidade pode ser tratada separadamente quando o interesse são os efeitos diamagnéticos ou polarização elétrica [6].

Sendo assim, a extensão do teorema de Hohenberg-Kohn pode ser resumida, de forma esquemática da seguinte maneira:

$$\square \text{ Sem magnetismo : } n(\mathbf{r}) \xrightarrow{F} E \quad E=F[n(\mathbf{r})]$$

$$\square \text{ Com magnetismo: } n(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r}) \xrightarrow{G} E \quad E=G[n(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})]$$

Sabendo que a densidade eletrônica é dada pela soma da densidade de elétrons independentes, podemos realizar uma generalização deste conceito para a densidade de carga e spin como a soma de spinores independentes,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (15)$$

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{S}(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (16)$$

onde a soma percorre todos os spinores de menor energia e todos os elétrons. E podemos representar o spinor na notação escalar/vetor como

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}; 1) \chi_\uparrow + \phi_i(\mathbf{r}; 2) \chi_\downarrow. \quad (17)$$

Além disso, podemos escrever as quantidades $n(\mathbf{r})$ e $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ em uma forma compacta chamada *matriz densidade*, uma função matricial definida como:

$$n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}; \alpha) \phi_i(\mathbf{r}; \beta) \quad (18)$$

onde α e β assumem valores 1 ou 2 para identificar as componentes do spinor χ_\uparrow e χ_\downarrow . Assim, utilizando a álgebra das matrizes de Pauli, as densidades de spin e de carga podem ser reescritas como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \sigma_{\alpha\beta}, \quad (19)$$

sendo $\sigma_{\alpha\beta}$ indica os elementos (α, β) das matrizes de Pauli. Com essa nova definição podemos dizer que a energia total dos elétrons no estado fundamental é um funcional da matriz densidade, ou seja, $E = G[n_{\alpha\beta}]$. Portanto, basta derivar as equações de Kohn-Sham utilizando a propriedade cuja a matriz densidade no seu estado fundamental, $n_{\alpha\beta}^0$, minimiza o funcional, análogo a equação (6):

$$\left. \frac{\delta G[n_{\alpha\beta}]}{\delta n_{\alpha\beta}} \right|_{n_{\alpha\beta}^0} = 0 \quad (20)$$

Desta forma, as equações de Kohn-Sham com a inclusão do spin podem ser escritas como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + \mu_B\sigma \cdot \mathbf{B}_{XC}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (21)$$

O termo \mathbf{B}_{XC} é dado como um campo magnético efetivo e chamado de *campo magnético de troca e correlação* que pode alinhar o spin dos elétrons conduzindo à uma ordem magnética [6].

2.7 Sistemas correlacionados: DFT+U

Como foi visto na seção (2.2), as aproximações de interações elétron-elétron é descrita como a soma das interações Coulombianas clássicas, chamada energia de Hartree. As correções devido interações desconhecidas ficam ao encargo do potencial de troca-correlação. Além disso, como descrito na seção (2.3), uma maneira de descrever o potencial de troca-correlação é considerar uma aproximação de que cada infinitesimal de densidade é um gás de elétrons homogêneo, porém essa aproximação é falha para sistemas não-homogêneos, cujo os efeitos de correlações são necessários para descrição do estado fundamental do sistema, efeitos estes no qual as propriedades físicas do sistema são mediadas por interações eletrônicas controladas por termos de muitos corpos [42].

Uma aproximação que melhor descreve estes sistemas é conhecida como LDA+U, que consiste em corrigir os funcionais LDA, L(S)DA⁵ ou GGA. Baseado no modelo de *Hubbard*, a ideia principal é a descrição de elétrons "correlacionados", tipicamente localizados nos orbitais *d* e *f*, ao passo de que os elétrons de valência são tratados com os funcionais já conhecidos do DFT. Sendo assim, a energia total descrita pelo LDA+U pode ser escrita como [42]:

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{l\sigma}\}] - E_{dc}[n^{l\sigma}] \quad (22)$$

O primeiro termo é a aproximação padrão LDA do DFT, o segundo termo é o funcional de correção que contém a Hamiltoniana de Hubbard e devido à natureza aditiva da correção é necessário retirar a parte de energia de interação ainda contido em E_{LDA} , esse papel é realizado pelo funcional chamado *funcional de contagem dupla*, $E_{dc}[n^{l\sigma}]$ ⁶. Estes funcionais de correção dependem do termo $n_{mm'}^{l\sigma}$, que é definido como o número de ocupações localizadas nos orbitais do sítio *l* com estado *m* e spin σ .

⁵ Do inglês Local Spin Density Approximation

⁶ Do inglês "double-counting"

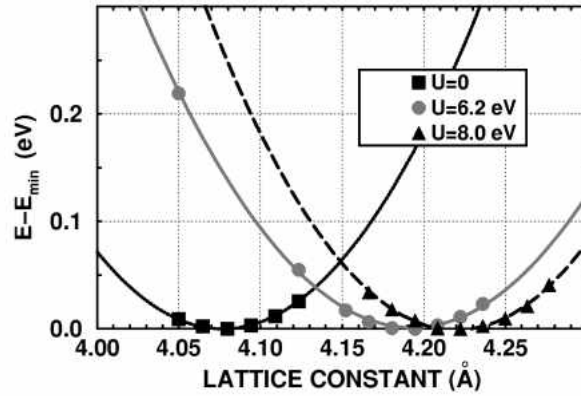


Figura 5 – Energia total em função da constante de rede do óxido de Níquel (por unidade de NiO) calculada utilizando LSDA e LSDA+U para dois valores de U [5]

Alguns autores propõem diferentes funcionais para aproximação LDA+U. Por exemplo, Dudarev et. al. (1998) que descreve da seguinte forma [5] :

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{mm'}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} \hat{n}_{m,m'}^{\sigma} \hat{n}_{m',m}^{\sigma} \right) \right] \quad (23)$$

Na expressão acima, temos a presença do parâmetro Coulombiano U, de Hubbard, e o parâmetro de troca J que caracterizam a interação Coulombiana efetiva entre elétrons dos orbitais d . A soma é feita nas projeções do momento angular orbital ($m, m' = -2, -1, \dots, 2$, para o caso de orbitais d), o operador $\hat{n} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ são os conhecidos operadores de criação e aniquilação cujo autovalor pode ser 0 ou 1, onde podemos interpretar como níveis ocupados ou desocupados nos orbitais correlacionados e $n_{mm'}^{\sigma}$ é o número de ocupação destes orbitais.

Na Figura (5) é possível observar os efeitos da inserção da aproximação descrita por Dudarev no cálculo do parâmetro de rede do óxido de Níquel, onde experimentalmente é dado por 4.17 Å. Ao utilizar apenas a aproximação LSDA encontra-se algo em torno de 4.07 Å e com LSDA+U, para diferentes valores de U, observa-se uma acurácia no valor, dado que para U=6.2 eV a constante de rede é 4.19 Å e com U=8.0 eV temos 4.21 eV [5].

Outra aproximação para descrever estes sistemas correlacionados, foi descrita por Liechtenstein et. al. (1995) dado por [43]:

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_U[\{n_m^{\sigma}\}] - E_{dc}[\{n_m^{\sigma}\}]. \quad (24)$$

Onde o primeiro termo é a aproximação LDA já conhecida, o segundo é descrito a partir

de teoria de campo médio, podendo ser escrito como

$$E_U[\{n_m^\sigma\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}^\sigma} \{ \langle m, m' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma + \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle \} n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \quad (25)$$

onde V_{ee} são interações coulombianas mapeadas entre os n elétrons e $n_{mm'}^\sigma$ é a matriz densidade e seus elementos podem ser representados como $n_{mm'}^\sigma = n_m^\sigma \delta_{mm'}$. Já o último termo da equação (24) é dado por

$$E_{dc}[\{n^\sigma\}] = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} [n^\uparrow (n^\uparrow - 1) + n^\downarrow (n^\downarrow - 1)] \quad (26)$$

onde temos $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ e $n^\sigma = Tr(n_{mm'}^\sigma)$. Podemos observar que o parâmetro coulombiano U e o parâmetro de troca J não estão acoplados e possuem pesos diferentes nesta aproximação de Liechtenstein.

2.8 Pseudopotenciais

Como visto nas seções anteriores, para a descrição de átomos e moléculas é necessária a construção dos potenciais que constituem o sistema. Porém, a descrição exata destes potenciais envolve complexas interações dos constituintes, fazendo com que seja necessário o uso de aproximações. Uma das aproximações, consiste em considerar apenas os elétrons que estão nas camadas de valência, esta construção parte de um dos conceitos mais importantes da química, no qual apenas os elétrons de valência são ativos quimicamente, ao contrário dos elétrons mais próximos ao núcleo, [44]. Na Figura (6a) é possível perceber que os elétrons dos orbitais 1s, 2s e 2p (*elétrons do core*) estão mais ligados ao núcleo do Si, enquanto os elétrons de valência, orbitais 3s e 3p, tendem a se localizar mais próximos do outro Si ligante. Na Figura (6b), observamos que a densidade de carga dos elétrons de valência possui seu máximo em regiões cuja distância radial é aproximadamente metade da distância de ligação, ao contrário dos elétrons do core que podem ser negligenciados neste ponto [6].

A partir disso, é plausível assumir uma aproximação esférica para o potencial como solução da equação radial de Kohn-Sham [45]:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H[n(r); r] + V_{XC}[n(r)] \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (27)$$

Para construção de pseudopotenciais algumas condições devem ser satisfeitas:

- A pseudo-função de onda radial (P) com momento angular l é igual a função de onda real (R) normalizada a partir do raio de corte (r_c) escolhido,

$$R_l^P(r) = R_l^R(r) \quad r > r_c \quad (28)$$

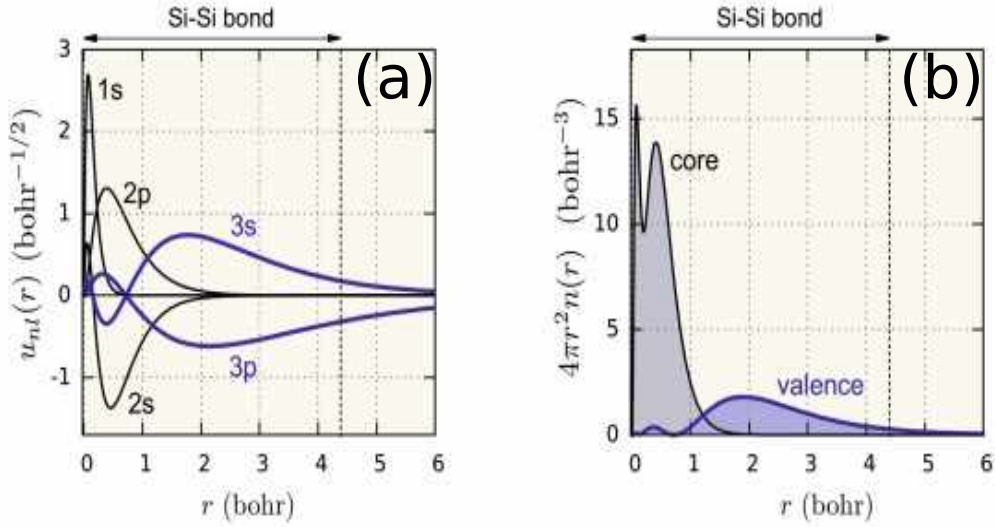


Figura 6 – (a) Parte radial da função de onda radial do átomo de Si utilizando DFT/LDA, função completa dada por $\psi_{nl}(\mathbf{r}) = r^{-1}u_{nr}(r)Y_{lm}(\mathbf{r}/r)$, onde Y_{lm} é o harmônico esférico com número quântico angular l e azimutal m . (b) Densidade de carga dos elétrons do core e de valência. O núcleo está localizado em $r = 0$ [6].

- As cargas contidas dentro do raio de corte são iguais para ambas as funções de onda,

$$\int_0^{r_c} |R_l^P(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^R(r)|^2 r^2 dr \quad (29)$$

- Por fim, o auto-estado da pseudo função de onda deve ser igual da função de onda real,

$$\varepsilon_l^P = \varepsilon_l^R \quad (30)$$

Pseudopotenciais que satisfazem as condições acima são comumente chamados de *pseudopotenciais normconserving*⁷. Visto que a pseudo função de onda é obtida, o pseudopotencial é descrito a partir da inversão da equação (27):

$$V_l^P(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^P(r)} \frac{d^2}{dr^2} r R_l^P(r). \quad (31)$$

2.9 Método PAW

Como foi visto na seção anterior, uma aproximação para descrição da estrutura eletrônica de um sistema é considerar apenas os elétrons da valência, o que faz as informações contidas nas funções de onda próximas ao núcleo serem negligenciadas. A desvantagem dessa aproximação é que algumas informações são perdidas, como por exemplo, *shifts* e *splittings* de energia devido à interações de estados do núcleo com estados dos elétrons, chamados parâmetros hiperfinos. Uma diferente abordagem é conhecida como APW⁸,

⁷ Do inglês: Que conservam a norma

⁸ Do inglês Augmented-plane-waves

no qual o espaço é dividido em esferas centradas no átomo, ou seja, o potencial atômico possui simetria esférica, como resultado a solução da equação de Schrödinger para cada esfera é dada por uma onda plana e, por fim, podemos construir uma função de onda como combinação linear destas ondas planas [46].

Um tratamento mais abrangente foi proposto por P. E. Blöchl em 1994, conhecido como método PAW⁹, que consiste numa generalização das aproximações de pseudopotenciais de APW [47]. Nas seções a seguir vamos descrever a construção deste método.

2.9.1 Operador Transformação: Determinando as funções de onda reais

Sabemos que as funções de onda possuem comportamentos diferentes em diferentes regiões do espaço atômico, nas regiões das ligações temos funções suaves e o contrário acontece nas regiões próximas ao núcleo, onde as funções de onda apresentam intensas oscilações. Isso faz com que seja necessário uma representação numérica para essas funções [46]. Podemos começar inserindo uma transformação linear, \hat{T} , que leva pseudo-funções de onda suaves, $|\tilde{\psi}_n\rangle$, nas funções de onda reais de todos os elétrons $|\psi_n\rangle$,

$$|\psi_n\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (32)$$

Como as funções de onda são iguais em um certo raio de corte, então podemos definir o operador transformação como:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}^a \quad (33)$$

Onde a é um índice do átomo no qual a transformação \hat{T}^a ocorre, para regiões que estão dentro do raio de corte, r_c^a . Nestas regiões, conseguimos expandir a função de onda real em termo de ondas parciais,

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle, \quad (34)$$

que por sua vez, pode também ser escrita uma transformação linear que leve uma pseudo-função parcial na função real parcial,

$$|\phi_i^a\rangle = 1 + \sum_a T^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle, \quad (35)$$

de modo que as pseudo-funções parciais são expansões da pseudo-função,

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle. \quad (36)$$

Deste modo podemos escrever a função real como,

$$|\psi_n\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle \quad (37)$$

⁹ Do inglês Projector Augmented-wave

Observe que os coeficientes P_{ni}^a são iguais em ambas as expansões, mas isso só é válido nas regiões dentro do raio de corte e, além disso, esses coeficientes, pela expressão acima, devem ser funcionais de $|\tilde{\psi}_n\rangle$ [46]. Tal que,

$$P_{ni}^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (38)$$

onde $|\tilde{p}_i^a\rangle$ são funções fixas denominadas projetores e devem satisfazer a relação

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1, \quad (39)$$

de tal forma que esta relação de completeza deve produzir corretamente os coeficientes P_{ni}^a das expansões. Além disso, os projetores devem ser ortonormais às pseudo-funções parciais dentro do raio de corte, ou seja, $\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

Inserindo a relação de completeza na equação (33) e com o uso da equação (35), o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a T^a = 1 + \sum_a \sum_i T^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (40)$$

Aplicando o operador transformação da expressão acima na equação (32) e sabendo que $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle$ conseguimos obter a função de onda real de Kohn-Sham,

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (41)$$

Podemos observar que a determinação da função de onda real leva em conta três quantidades, (i) a função de onda parcial $|\phi_i^a\rangle$, (ii) a pseudo-função de onda parcial $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ e (iii) o projetor $|\tilde{p}_i^a\rangle$.

2.9.2 Obtendo a densidade eletrônica

Sabemos que a densidade eletrônica é uma quantidade fundamental nos cálculos de DFT, tendo em vista que as grandezas físicas são descritas como funcionais da densidade.

Para obter a densidade eletrônica podemos fazer uso do operador projeção no espaço real [46],

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle = \sum_n f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (42)$$

onde f_n é o número de ocupação. Com esta expressão e com uso a equação (41) que descreve a função de onda real, podemos escrever a densidade como

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + \sum_a (n^a(\mathbf{r}) - \tilde{n}^a(\mathbf{r})), \quad (43)$$

onde

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})|^2 + \tilde{n}_c(\mathbf{r}) \quad (44)$$

$$n^a(\mathbf{r}) = \sum_{ij} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_n \rangle \phi_i^a(r) \phi_j^a(r) + n_c^a(\mathbf{r}) \quad (45)$$

$$\tilde{n}^a(\mathbf{r}) = \sum_{ij} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_n \rangle \tilde{\phi}_i^a(r) \tilde{\phi}_j^a(r) + \tilde{n}_c^a(\mathbf{r}) \quad (46)$$

2.10 Resolvendo as Equações de Kohn-Sham

As soluções das equações de Kohn-Sham são dependentes da consistência do potencial do sistema e da densidade eletrônica, com isso utiliza-se um processo de solução numérica no qual realiza sucessivas alterações no potencial e na densidade resultando numa solução auto-consistente [6]. O processo inicia-se postulando uma densidade eletrônica do sistema, um *chute* inicial, no qual é utilizada para calcular o potencial efetivo do sistema, $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$, que por sua vez será utilizado para calcular o Hamiltoniano do sistema e resolver as equações de Kohn-Sham. Com as funções de onda encontradas, resolvendo o Hamiltoniano, constrói-se uma nova densidade eletrônica. Em geral, exceto em uma solução exata, o potencial e a densidade eletrônica de entrada e saída não coincidem um com o outro [48]. Por meio de uma combinação linear entre as densidades eletrônicas de entrada e saída, constrói-se uma nova densidade eletrônica [33]

$$n_{i+1}^{entrada} = \alpha n_i^{saída} + (1 - \alpha) n_i^{entrada}, \quad (47)$$

onde i é o passo da iteração do ciclo auto-consistente. Com essa nova densidade o ciclo se repete até que um critério de convergência seja satisfeito que, em geral, é baseado na diferença de energias totais entre dois ciclos. Uma representação do ciclo auto-consistente pode ser visto na Figura 7.

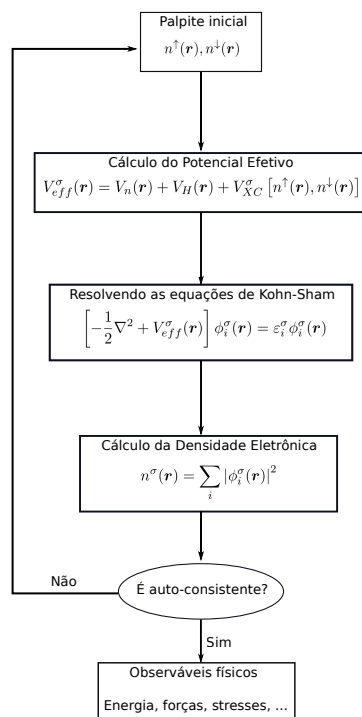


Figura 7 – Representação ciclo auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham

2.11 Carga de Bader

Uma maneira para realizar a análise de cargas de átomos e moléculas é o uso da Teoria de Bader. A ideia, basicamente, é dividir o espaço nos chamados *volumes de Bader*, contido nestes volumes temos um máximo de densidade de carga e nas interfaces destes volumes, regiões de ligações atômicas, encontra-se uma superfície, chamada de *superfície de fluxo zero*, no qual temos um mínimo de densidade de carga [7]. Uma representação esquemática pode ser vista na Figura (8).

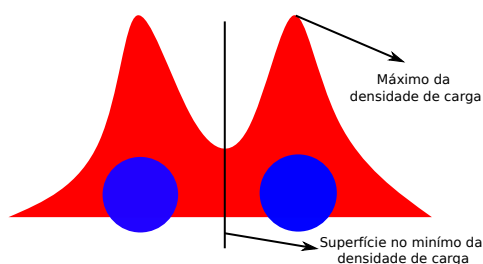


Figura 8 – Representação dos máximos e mínimos de densidades de carga de dois átomos. Onde o mínimo de densidade é separado por uma superfície.

Em 2005, G. Henkelman, A. Arnaldsson e H. Jónsson propõem um algoritmo para descrição da carga de Bader a partir da densidade eletrônica calculada por DFT com uma base de ondas planas [49]. As etapas a seguir resumem a aplicação do método [7]:

- Dado um conjunto de pontos que formam uma malha, um ponto é escolhido e a partir dele um caminho ao longo do gradiente da densidade de carga é percorrido passando pelos pontos vizinhos. Isso é uma maneira de associar o caminho com o volume de Bader.
- Para cada ponto do caminho, a projeção do gradiente de densidade de carga é calculada ao longo da direção de cada rede vizinha:

$$\nabla\rho(i, j, k) \cdot \hat{r}(i, j, k) = \frac{\Delta\rho}{|\Delta\hat{r}|} \quad (48)$$

$\Delta\rho$ é a diferença na densidade de carga na vizinhança do caminho e $\Delta\hat{r}$ é a distância dos pontos vizinhos.

- Um ponto da vizinhança do caminho é escolhido e um novo caminho é estabelecido a partir deste novo ponto. Este ponto deve maximizar o gradiente projeção, caso não maximize então ele é um ponto de máxima densidade de carga.
- Para cada novo máximo encontrado é atribuído um valor inteiro correspondente à ordem em que foi encontrado. A trajetória termina quando encontramos um ponto de máximo no qual todos os caminhos convergem para ele. Sendo assim, o valor atribuído a este máximo é distribuído para todos os pontos da malha, de forma que todos os pontos sejam associados com um volume de Bader.
- Como mostra a Figura 9 (a) cada ponto da malha é analisado e o caminho finaliza quando encontramos um máximo de densidade de carga. Na Figura 9 (b), dois pontos de máxima densidade de carga, m_1 e m_2 , são encontrados e seus valores são distribuídos aos outros pontos de suas respectivas trajetórias, verde ou azul, no qual associa-se a eles um volume de Bader. Por fim, dois volumes de Bader são separados por uma superfície de mínima densidade de carga, linha vermelha.
- A carga total de cada região de Bader é encontrada integrando a densidade de carga sobre os pontos associados à malha de cada região.

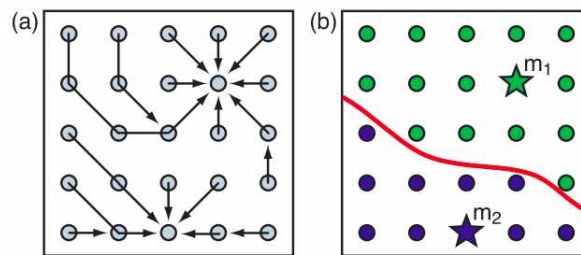


Figura 9 – (a) Trajetórias que buscam a máxima densidade de carga em uma malha de pontos. (b) Dois volumes de Bader com seus respectivos pontos máximos de densidade de carga, m_1 e m_2 , separados pela superfície de mínima densidade de carga, linha vermelha. [7]

Sendo assim, com esse formalismo é possível utilizar resultados do DFT para realizar análise de cargas de Bader em diversos sistemas.

2.12 Energia de Anisotropia Magnética

As interações de troca entre os spins de materiais ferromagnéticos dão origem a uma magnetização espontânea que, em geral, são isotrópicas e podem estar orientadas em qualquer direção do cristal sem alterar a energia interna. Contudo, a magnetização espontânea possui um (ou vários) eixo fácil, no qual conduz a magnetização à uma direção preferencial [50].

O termo *anisotropia magnética* é utilizado para descrever a dependência da energia interna de um sistema na direção da magnetização espontânea e, em termos gerais, a anisotropia magnética é uma mudança na energia interna do material magnético com uma mudança na direção de magnetização [50].

2.12.1 Teorema de Força e a Energia de Anisotropia Magnética

Em um sistema de elétrons uma dada "mudança" na energia total pode ser calculada em primeira ordem via Teorema de Força [51], que basicamente, descreve a alteração da energia total de um sistema de elétrons através de uma perturbação de primeira ordem. De forma relativamente similar, dentro da abordagem de primeiros princípios, o acoplamento de spin-órbita é tratado como uma perturbação no sistema.

O cálculo da energia de anisotropia magnética (MAE¹⁰) é realizado analisando a diferença de energia das bandas de duas direções de magnetização com a inclusão do acoplamento spin-órbita (SOC¹¹) nas equações de Kohn-Sham, utilizando o mesmo potencial escalar-relativístico autoconsistente [52].

Sendo assim, podemos escrever a energia do estado fundamental de um cálculo autoconsistente spin polarizado (SP) com densidade de carga $\rho_0(\mathbf{r})$ e densidade de spin $m_0(\mathbf{r})$ como,

$$E^{SP}[\rho_0, m_0] = T^{SP}[\rho_0, m_0] + U[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0, m_0] + E_{ext}[\rho_0] \quad (49)$$

onde, depois da igualdade, temos os termos de energia cinética, interação Coulombiana, energia de troca-correlação e a contribuição externa.

Vamos assumir agora um cálculo autoconsistente spin polarizado acrescido do acoplamento spin-órbita (SP+SOC), nossa energia passa a ser

$$E^{SP+SOC}[\rho, m] = T^{SP+SOC}[\rho, m] + U[\rho] + E_{xc}[\rho, m] + E_{ext}[\rho]. \quad (50)$$

¹⁰ Do inglês Magnetic Anisotropy Energy

¹¹ Do inglês Spin-orbit Coupling

Sendo assim, podemos escrever a energia induzida pelo acoplamento spin-órbita como,

$$E^{SP+SOC}[\rho, m] - E^{SP}[\rho_0, m_0]. \quad (51)$$

Podemos reorganizar os termos da equação acima da seguinte maneira,

$$\{E^{SP+SOC}[\rho, m] - E^{SP+SOC}[\rho_0, m_0]\} + \{E^{SP+SOC}[\rho_0, m_0] - E^{SP}[\rho_0, m_0]\}. \quad (52)$$

Definindo $\delta\rho = \rho - \rho_0$, $\delta m = m - m_0$ e pelo caráter variacional da energia total, o primeiro termo da equação (52) se torna

$$E^{SP+SOC}[\rho, m] - E^{SP+SOC}[\rho_0, m_0] = \mathcal{O}[(\delta\rho)^2, (\delta m)^2] \quad (53)$$

e o segundo termo da equação (52) é a diferença das energias das bandas com e sem acoplamento spin-órbita,

$$E^{SP+SOC}[\rho_0, m_0] - E^{SP}[\rho_0, m_0] = \sum_{i,\mathbf{k}} \epsilon_i(\hat{\mathbf{m}}, \mathbf{k}) - \sum_{i,\mathbf{k}} \epsilon_i(\mathbf{k}). \quad (54)$$

Sendo assim, a diferença de energia entre duas direções de magnetização resulta no MAE, dado por,

$$MAE = \sum_{i,\mathbf{k}} \epsilon_i(\hat{\mathbf{m}}_1, \mathbf{k}) - \sum_{i,\mathbf{k}} \epsilon_i(\hat{\mathbf{m}}_2, \mathbf{k}). \quad (55)$$

2.12.2 Energia de Anisotropia Magnética Resolvida por Orbital

O acoplamento spin-órbita de um sistema pode ser descrito via teoria da perturbação, onde o Hamiltoniano é escrito da seguinte forma [53],

$$H = H^0 + H^{SOC} = H^0 + \xi(r) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}, \quad (56)$$

onde $\xi(r)$ é a amplitude do SOC, $\boldsymbol{\sigma}$ é o operador de Pauli e \mathbf{L} o operador de momento angular. Para termos de segunda ordem, a energia total associada ao SOC pode ser escrita como,

$$E^{SOC} = - \sum_o \sum_u \frac{|\langle o | H^{SOC} | j \rangle|^2}{\delta\epsilon_{ou}} = - (\xi)^2 \sum_{o,u} \frac{|\langle o | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} | u \rangle|^2}{\delta\epsilon}, \quad (57)$$

onde o representa estados ocupados, u os desocupados e $\delta\epsilon_{ou} = \epsilon_o - \epsilon_u$, a diferença de energia entre estados ocupados e desocupados. Além disso, quando temos o acoplamento entre estados de spin-up e spin-down, a energia do SOC é aproximadamente a soma da energia de cada estado,

$$E^{SOC} \sim E^{dd}(\boldsymbol{\sigma}) + E^{ud}(\boldsymbol{\sigma}). \quad (58)$$

onde dd e ud representam dois tipos acoplamento e cada termo pode ser escrito como,

$$E^{dd}(\boldsymbol{\sigma}) = -(\xi)^2 \sum_{o^-, u^-} \frac{|\langle o^- | L_\sigma | u^- \rangle|^2}{\delta \epsilon_{u^- o^-}}, \quad (59)$$

$$E^{ud}(\boldsymbol{\sigma}) = -(\xi)^2 \sum_{o^+, u^-} \frac{|\langle o^+ | L_\sigma^- | u^- \rangle|^2}{\delta \epsilon_{u^- o^+}}, \quad (60)$$

onde o^+ (u^+) e o^- (u^-) representam estados de spin-up e spin-down ocupados (desocupados).

A partir disso, podemos assumir que a diferença de energia do SOC para duas direções de magnetização contém os termos das equações (59) e (60), ou seja,

$$\Delta E^{SOC} \sim E^{SOC}(\boldsymbol{\sigma}) - E(\boldsymbol{\sigma}') \sim \Delta E^{dd} + \Delta E^{ud}. \quad (61)$$

Se definirmos duas direções de magnetização perpendiculares, por exemplo, x e z , a partir da equação (57) podemos escrever os termos da equação (61) como

$$\Delta E^{dd} = E^{dd}(x) - E^{dd}(z) = (\xi)^2 \sum_{o^-, u^-} \frac{|\langle o^- | L_z | u^- \rangle|^2 - |\langle o^- | L_x | u^- \rangle|^2}{\epsilon_{u^-} - \epsilon_{o^-}}, \quad (62)$$

$$\Delta E^{ud} = E^{ud}(x) - E^{ud}(z) = (\xi)^2 \sum_{o^+, u^-} \frac{|\langle o^+ | L_x | u^- \rangle|^2 - |\langle o^+ | L_z | u^- \rangle|^2}{\epsilon_{u^-} - \epsilon_{o^+}}. \quad (63)$$

Podemos observar que se não existe uma anisotropia direcional, as diferenças de energia das equações (62) e (63) se cancelam. Sendo assim, havendo anisotropia, com essas expressões, podemos calcular a contribuição dos orbitais na energia de anisotropia magnética.

Funcionalização de Eletrenos

3.1 Transição Estrutural de Electrises 2D via Oxidação

Electrides são cristais iônicos que cristalizam em camadas, nos quais elétrons servem como ânions. A estrutura cristalina destes materiais possibilita a redução da sua dimensionalidade, partindo de um regime 3D para 2D, *electrides* bidimensionais são denominados como eletrenos. Um destes materiais é o Ca_2N , que pode ser sintetizado por meio da redução do composto Ca_3N_2 ou por reação de Ca dissolvido em sódio líquido com gás de nitrogênio [54]. Como a cristalização deste material é feita em camadas, por meio de exfoliação líquida é possível isolar essas camadas de Ca_2N [55]. A estrutura do Ca_2N é formada por planos de nitrogênio sanduichados com cálcio, formando ligações do tipo Ca-N-Ca, e suas camadas são empilhadas na direção [001] ligadas por interações vdW. Como temos formação de Ca^{2+} com N^{3-} , cada unidade é positivamente carregada $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ e para manter a estabilidade eletrostática do sistema, os elétrons aniônicos, ocupam as regiões entre as camadas deste material formando um gás de elétrons bidimensional quase-livre (NFE¹) [56].

Os estados NFE são parcialmente ocupados proporcionando bandas metálicas com vetores de onda no plano, estes estados são mantidos na monocamada (ML²) de Ca_2N e se localizam em ambos os lados da superfície do material [9], tornando-a quimicamente reativa. Uma das maneiras para minimizar a reatividade química destes materiais é encapsular em materiais 2D, como grafeno, monocamadas de nitreto de Boro e grafano [57]. Em contrapartida, possuir uma superfície quimicamente reativa pode ser uma vantagem dos eletrenos quando o objetivo é a funcionalização. Por exemplo, a ML de Ca_2N e Y_2C ao serem funcionalizadas com OH perdem o caráter metálico e passam a ser semicondutoras, além de serem propostos como novos materiais 2D com aplicações em baterias [22].

¹ Do inglês Near free electron

² Do inglês Monolayer

Além disso, o processo de hidrogenação da ML de Ca_2N também apresenta uma transição metal-semicondutor com os elétrons localizados nos átomos de nitrogênio, isso ocorre quando o processo de hidrogenação é realizado apenas de um lado da superfície. Em contrapartida, a hidrogenação de ambos os lados faz com que o Ca_2N apresente uma fase magnética, com apenas uma orientação de spin próximo do nível de Fermi, uma assinatura de estados *half-metals* [21].

Sendo assim, a partir de cálculos de DFT, iremos realizar uma investigação sistemática da estabilidade energética, estrutural e das propriedades eletrônicas e magnéticas de uma classe de eletrenos que iremos definir como A_2B , onde podemos ter as combinações com $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba para $B = \text{N}$; $A = \text{Sr}$ e Ba para $B = \text{P}$ e os eletrenos Y_2C e Ba_2As . Consideramos uma total oxidação em um lado da superfície da ML dos eletrenos (O/A_2B) e de ambos os lados da bicamada (BL) dos eletrenos ($\text{O}/(A_2B)_2/\text{O}$). Os resultados de energia total revelam uma transição estrutural hexagonal (h) para tetragonal (t) com ausência de uma barreira de energia, originando camadas tetragonais, no qual nomeamos como $(\text{AOAB})^t$ e $(\text{AO}(\text{AB})_2\text{AO})^t$. Examinamos a estabilidade estrutural e dinâmica destes sistemas através de simulações de espectro de fônons e dinâmica molecular. Realizamos uma análise estrutural das geometrias tetragonais por meio de simulações de espectroscopia por absorção de raio-x com energias próximas da borda de absorção (XANES³). Por fim, analisando as propriedades eletrônicas e magnéticas, observamos que as estruturas tetragonais oxidadas apresentam uma preferência energética para a fase ferromagnética e a presença de canais *half-metallic* ao longo das camadas de AN protegidas pelas camadas oxidadas AO.

3.1.1 Métodos Computacionais

Os cálculos de DFT foram implementados no código computacional *Quantum-Espresso* (QE) [58] e *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [59]. Utilizamos a aproximação GGA implementada por Perdew - Burke - Ernzerhof [60] para os funcionais de troca-correlação e as interações elétron-íon foram descritas utilizando pseudopotenciais de norma conservada [61] e PAW [47], nos códigos QE e VASP, respectivamente.

A ML e BL foram descritas em supercélulas com superfícies periódicas $1 \times 1, \sqrt{2} \times \sqrt{2}$ e uma região de vácuo de 18 e 22 Å, respectivamente. As geometrias finais, com suas respectivas energias foram obtidas usando o QE, onde os orbitais de Kohn-Sham são expandidos em uma base de ondas planas com uma energia de corte de 70 Ry, uma energia de corte de 353 Ry foi utilizada para a convergência da densidade de carga total auto-consistente. Para o mapeamento da zona de Brillouin foi utilizada uma malha de $8 \times 8 \times 1$ pontos k . As posições atômicas relaxaram até as forças residuais convergirem numa ordem de 5 meV/Å, também foi permitido a relaxação estrutural, onde a célula unitária tem liberdade para variar, seguindo um critério de convergência de pressão de

³ Do Inglês X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

0,05 Kbar. As interações de vdW foram realizadas utilizando a aproximação de vdW-DF [4].

As caracterizações estruturais foram realizadas através de cálculos de simulações de espectro de absorção de raio-x por meio da combinação dos códigos QE e Xspectra [62–64]. Consideramos o espectro na borda K dos átomos de Nitrogênio e para eliminar as interações entre os buracos do carço e suas imagens periódicas, utilizamos uma distância de $\sim 7 \text{ \AA}$ entre elas.

Os resultados de estrutura eletrônica e estabilidade estrutural foram realizados utilizando o código VASP, onde foi considerado uma energia de corte de 500 eV para uma base de ondas planas, a zona de Brillouin foi mapeada com uma malha de $15 \times 15 \times 1$ pontos k . A estabilidade estrutural foi verificada analisando a dispersão de fônons utilizando o código PHONOPY [65] e a estabilidade térmica foi verificada por simulação de dinâmica molecular *ab initio* em 300K com um intervalo de tempo de 1fs usando a abordagem de banho térmico de Nosé [66].

O cálculo da probabilidade de transmissão eletrônica foi realizado baseado no formalismo de funções de Green fora do equilíbrio implementado nos códigos SIESTA e TranSiesta [67,68]. Para o mapeamento da zona de Brillouin foi utilizada uma malha de $1 \times 10 \times 200$ e $1 \times 20 \times 500$ pontos k , de acordo com as instruções de transporte eletrônico.

A partir da probabilidade de transmissão eletrônica, utilizando a fórmula de Landauer-Büttiker, calculamos a corrente eletrônica (I), dada por [69]

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (64)$$

onde $f(\epsilon)$ é a distribuição de Fermi-Dirac para energia ϵ e $\mu_{L(R)}$ é o potencial eletroquímico do eletrodo esquerdo (direito). Consideramos uma aproximação de zero-bias, $T(E, V) \approx T(E, 0)$, para o cálculo da corrente eletrônica no limite de baixas voltagens.

3.1.2 Monocamada e Bicamada de A_2B

Os eletrenos estudados possuem a mesma geometria, que consiste em átomos B intercalados por átomos A , formando uma rede como mostra a Figura 10(a). Neste materiais as interações entre camadas são mediadas por forças Coulombianas atrativas entre as camadas A_2B , positivamente carregadas, e os elétrons aniônicos, além de forças repulsivas entre as camadas A_2B . Tais interações são consideravelmente mais fracas quando comparadas com as interações ditadas pelas ligações químicas iônicas nas camadas de A_2B [9, 11, 17]. Podemos observar na Figura 10(b) o exemplo da geometria da monocamada destes electrides e uma visão superior pode ser vista na Figura 10(c), onde também é descrito os vetores de rede que formam uma estrutura hexagonal.

Com o objetivo de fornecer uma análise quantitativa das forças de ligação entre as camadas, calculamos a energia de ligação entre camadas (E^b), definida como [70],

$$E^b = \frac{1}{S} (E[A_2B]_{ML} - E[A_2B]_{Bulk}), \quad (65)$$

onde $E[A_2B]_{ML}$ e $E[A_2B]_{Bulk}$ correspondem a energia total das monocamadas e do bulk de A_2B , respectivamente, e S é área da superfície normal ao empilhamento das camadas de A_2B . Na Tabela 1, pode ser visto a constante de rede (a), o comprimento de ligação $A-B$ e a energia de ligação entre camadas, com e sem inclusão de interações de vdW, tanto para o bulk quanto para as monocamadas de A_2B . Nossos resultados estão de acordo com o que já foi apresentado na literatura [11].

Tabela 1 – Detalhes da geometria de equilíbrio do electride A_2B e monocamada de eletrenos, constante de rede a , o comprimento de ligação $A-B$ (em Å) e a energia de ligação entre camadas, E^b (em J/m²) com/sem inclusão de interações de vdW.

| A_2B | bulk | | | monolayer | |
|--------------------|------|-------|-----------|-----------|-------|
| | a | $A-B$ | E^b | a | $A-B$ |
| Ba ₂ As | 4,64 | 3,21 | 0,41/0,48 | 4,65 | 3,22 |
| Ba ₂ P | 4,65 | 3,18 | 0,44/0,51 | 4,64 | 3,17 |
| Sr ₂ P | 4,45 | 3,01 | 0,59/0,64 | 4,43 | 3,00 |
| Y ₂ C | 3,61 | 2,47 | 1,60/1,73 | 3,50 | 2,45 |
| Ca ₂ N | 3,60 | 2,42 | 0,97/1,02 | 3,61 | 2,43 |
| Sr ₂ N | 3,84 | 2,60 | 0,78/0,83 | 3,85 | 2,61 |
| Ba ₂ N | 4,02 | 2,76 | 0,58/0,64 | 4,00 | 2,75 |

Uma das características destes materiais é a formação de bandas parabólicas para vetores de onda paralelo ao plano do material. Bandas parabólicas são assinaturas de elétrons livres, porém, sabemos que a solução das equações de Kohn-Shan leva em conta os potenciais efetivos. Sendo assim, podemos nomear esses elétrons, que apresentam uma dispersão eletrônica parabólica, como elétrons quase-livres (NFE). Para exemplificar, nas Figura 10(c) e 10(d), pode ser visto a estrutura de bandas do Ca₂N-ML e BL, respectivamente, e a projeção no espaço real destas bandas parabólicas dentro de um intervalo de $\pm 0,5$ eV, tendo como referência o nível de Fermi, Figura 10(a-b), revela a formação de estados de NFE espalhados na superfície da monocamada destes materiais, além de estarem presentes entre as camadas do *bulk*.

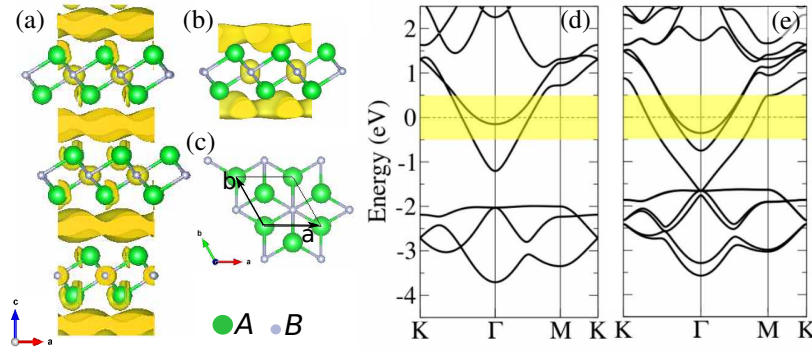


Figura 10 – Modelo estrutural dos *electrides* A_2B , (a) visão lateral, e densidade parcial de carga dentro de um intervalo de $E_F \pm 0,5$ eV. Visão lateral (b) e superior (c) dos eletrenos A_2B . Estrutura de bandas do (d) Ca_2N -ML e do (e) Ca_2N -BL

3.1.3 Oxidação dos Eletrenos

Primeiramente, buscamos encontrar uma posição preferencial para o adatom⁴ de oxigênio na superfície da ML dos eletrenos. Em uma célula 2×2 consideramos (i) o oxigênio alinhado com o átomo A oposto ao lado da superfície da monocamada do A_2B , (ii) alinhado com o átomo B e (iii) alinhado com o átomo A da mesma superfície. Na Tabela 2 apresentamos a diferença de energia $\Delta E(ii)$, onde definimos como $\Delta E(ii) = E(i) - E(ii)$, e $\Delta E(iii)$, onde definimos como $\Delta E(iii) = E(i) - E(iii)$. Podemos observar que para todos os eletrenos o oxigênio tem uma preferência energética de se manter alinhado com o sítio A da superfície oposta.

Tabela 2 – Diferença de energia total (em eV/O-átomo) entre o adatom de oxigênio alinhado com o sítio de A da superfície oposta da monocamada de A_2B , $[E(i)]$, alinhado com átomo B , $[E(ii)]$, e alinhado com A da mesma superfície, $[E(iii)]$. $\Delta E(ii) = E(i) - E(ii)$, e $\Delta E(iii) = E(i) - E(iii)$

| O/ A_2B | $\Delta E(ii)$ | $\Delta E(iii)$ |
|-------------|----------------|-----------------|
| O/ Ca_2N | -0,12 | -2,82 |
| O/ Sr_2N | -0,19 | -2,77 |
| O/ Ba_2N | -0,34 | -2,60 |
| O/ Y_2C | -0,33 | -2,91 |
| O/ Ba_2As | -0,12 | -2,82 |
| O/ Sr_2P | -0,15 | -3,37 |
| O/ Ba_2P | -0,19 | -2,75 |

Além disso, inferimos a estabilidade energética dos eletrenos oxidados através do cálculo da energia de formação E^f ,

$$E^f = E [O_n/A_2B] - E [A_2B] - 2nE [O_2], \quad (66)$$

⁴ Um átomo que se encontra sobre a superfície de um cristal

onde $E[O_n/A_2B]$ e $E[A_2B]$ são as energias totais dos eletrenos A_2B oxidados e primitivos, respectivamente, $E[O_2]$ é a energia total da molécula de O_2 , n é a concentração de adatom de oxigênio na superfície de uma célula 2×2 , como mostra a Figura 11(a1)-(a3). As energias totais foram calculadas permitindo uma total relaxação das posições atômicas e dos vetores de rede **a** e **b**.

Nossos resultados da energia de formação indicam que o processo de oxidação é exotérmico e E^f proporcional a taxa de concentração. Na Figura 12(a) pode ser visto E^f em função da concentração de oxigênio na superfície do A_2B para $B=N$ e podemos notar que a total oxidação da superfície do A_2N ($n=1$) é energeticamente mais estável. Na Tabela 3 pode ser visto a energia de formação e a constante de rede de equilíbrio do O/A_2B .

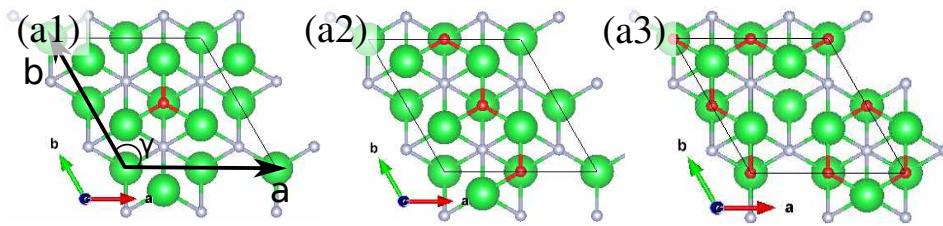


Figura 11 – Modelo estrutural do eletreno hexagonal adsorvido com oxigênio, com a concentração (n) de 0,25 (a1), 0,50 (a2) e 0,75 (a3)

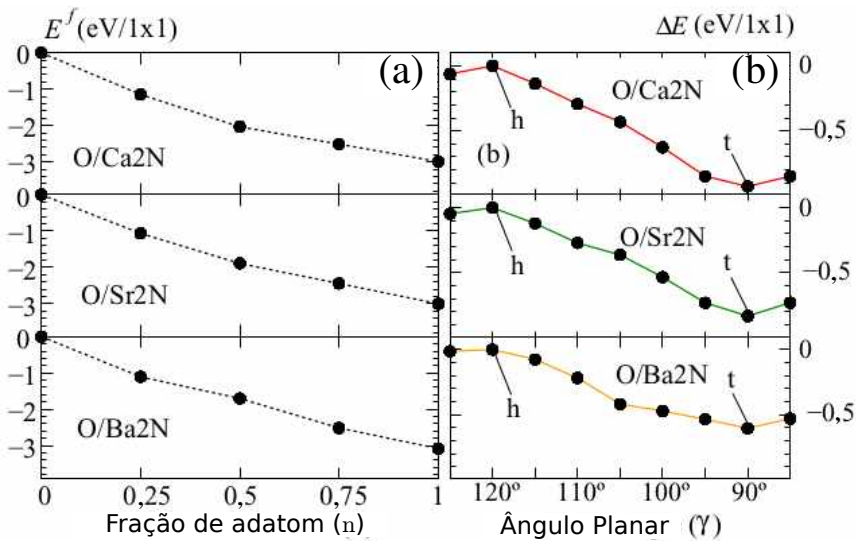


Figura 12 – (a) Energia de formação dos eletrenos A_2B oxidados e (b) a diferença da energia total em função ângulo planar (γ) formado pelos vetores de rede **a** e **b** dos eletrenos totalmente oxidados O/A_2B , com $\gamma = 120^\circ$ para fase hexagonal (h) e $\gamma = 90^\circ$ para fase tetragonal (t)

Embora nossos resultados da energia de formação apresente valores negativos, o cálculo do espectro de fônons (Apêndice B.1) revela frequências imaginárias para todas as estruturas hexagonais ($O/(A_2B)^h$) exceto para o $O/(Y_2C)^h$. Estes resultados indicam que

a fase hexagonal destes eletrenos é dinamicamente instável. Além disso, também verificamos a estabilidade estrutural através de simulações de dinâmica molecular, o que reforçou a instabilidade de todas as estruturas hexagonais, exceto para $O/(Y_2C)^h$ (Apêndice B.2).

Tabela 3 – Energia de formação (E^f em eV/1x1), para $n=1$ da fase hexagonal da monocamada (O/A_2B) e bicamada ($O/(A_2B)_2/O$) oxidadas. Diferença de energia da transição estrutural hexagonal \rightarrow tetragonal (ΔE^{h-t} em eV/O). Constante de rede (a) e distância vertical (d e h Figura 13) em Å. Em parênteses são as constantes de rede do electrene A_2B hexagonal.

| O/A_2B | hexagonal | | \rightarrow | tetragonal | |
|----------------|-----------|-------------|------------------|------------|------|
| A_2B | E^f | a | ΔE^{h-t} | a | h |
| Ca_2N , | -2,99 | 3,85 (3.61) | -0,90 | 3,36 | 2,40 |
| Sr_2N , | -3,00 | 4,11 (3.85) | -0,80 | 3,59 | 2,54 |
| Ba_2N , | -3,08 | 4,35 (4.00) | -0,57 | 3,83 | 2,61 |
| Y_2C , | -5,46 | 3,64 (3.50) | -0,20 | 3,40 | 2,58 |
| Ba_2As , | -1,79 | 4,07 (4.65) | -0,51 | 3,75 | 2,80 |
| Ba_2P , | -2,08 | 4,42 (4.64) | -0,63 | 4,18 | 2,64 |
| Sr_2P , | -2,21 | 4,33 (4.43) | -0,76 | 3,92 | 2,50 |
| $O/(A_2B)_2/O$ | hexagonal | | \rightarrow | tetragonal | |
| A_2B | E^f | a | ΔE^{h-t} | a | d |
| Ca_2N , | -3,04 | 3,92 | -1,68 | 3,40 | 2,57 |
| Sr_2N , | -3,07 | 4,19 | -1,27 | 3,63 | 2,85 |
| Ba_2N , | -3,02 | 4,33 | -1,10 | 3,86 | 3,22 |

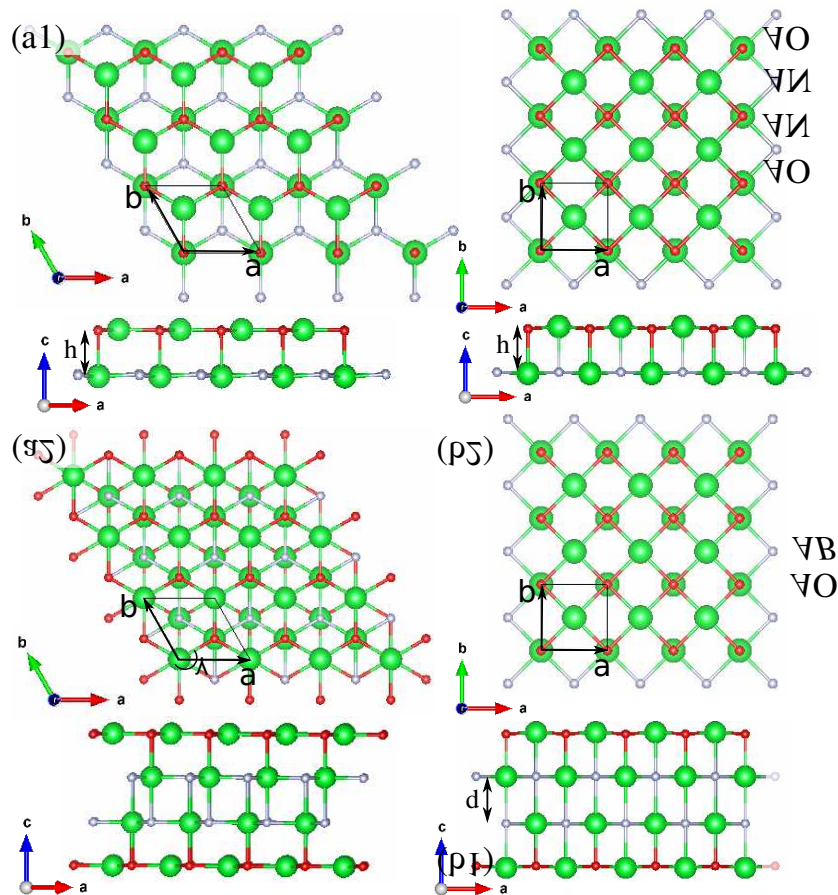
A partir disso, realizamos uma busca por estruturas de O/A_2B dinamicamente e estruturalmente estáveis alterando o ângulo planar (γ) formado pelos vetores de rede \mathbf{a} e \mathbf{b} . Nossos resultados indicam que as geometrias hexagonais, $\gamma = 120^\circ$ (Figura 13(a1)), correspondem a uma configuração metaestável, no qual a estabilidade energética é dada pela geometria tetragonal, $\gamma = 90^\circ$ (Figura 13(b1)), caracterizada pela formação de camadas AO/AB , que iremos nomear por $(AOAB)^t$. Como exemplo, para $B=N$, na Figura 12, observamos que existe uma transição estrutural ($h \rightarrow t$) livre de barreira.

O ganho de energia para transição $h \rightarrow t$ é dado pela diferença de energia entre as duas fases, ou seja, $\Delta E^{t-h} = E^t - E^h$. Nossos resultados de ΔE^{t-h} , descritos na Tabela 3, demonstram que a fase tetragonal $(AOAB)^t$ é energeticamente mais favorável para todos os O/A_2B . Porém, o espectro de fônons (Apêndice B.1) das fases hexagonais e tetragonais dos eletrenos oxidados, demonstra uma estabilidade estrutural apenas para a geometria tetragonal da classe nos nitretos, $B=N$, formando estruturas do tipo $(AOAN)^t$ e para o carboneto de Ítrio. Além disso, a estabilidade estrutural de ambos os sistemas, $(AOAN)^t$ e $YOYC)^t$, é confirmada a partir de cálculos de dinâmica molecular (Apêndice B.2).

Em seguida, analisamos o processo de oxidação na bicamada dos nitretos, $(A_2N)_2$, onde o modelo estrutural pode ser visto na Figura 13(a2). De forma similar ao que ocorreu nas monocamadas oxidadas, as estruturas das bicamadas oxidadas $O/(A_2N)_2/O$ são energeticamente estáveis, apresentando valores negativos de E^f , como pode ser visto

na Tabela 3. Além disso, também apresentam uma transição estrutural $h \rightarrow t$, com valores de ΔE^{t-h} de quase duas vezes quando comparado com O/A_2N . Ao analisar o espectro de fônons (Apêndice B.3) e simulações de dinâmica molecular (Apêndice B.4), observamos uma estabilidade estrutural e dinâmica apenas da fases tetragonal, formando uma geometria do tipo $(AO(AN)_2AO)^t$, como mostra a Figura 13(b2). Sendo assim, podemos dizer que a fase tetragonal é caracterizada por camadas de AN, sanduichadas por camadas de AO, e valor da distância intercamadas (d) por ser vista Tabela 3.

A estrutura das geometrias tetragonais dos eletrenos oxidados correspondem a imitações dos cristais de AO (Figura 14(a)) e AN (Figura 14(b)), como CaO, SrO e BaO [71–74] e CaN, SrN e BaN [74]. Esses cristais são estequiometricamente equivalentes e energeticamente estáveis



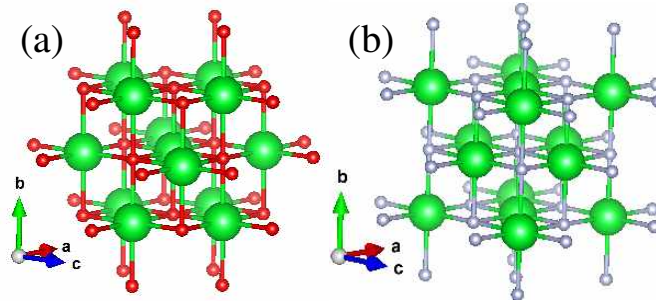


Figura 14 – Modelo estrutural de cristais de AO (a) e cristais de AN (b), para $A=\text{Ca}$, Sr, e Ba. Esferas vermelhas simbolizam o Oxigênio, as cinzas o Nitrogênio e as verdes os átomos de A.

3.1.4 Caracterização estrutural dos eletrenos oxidados via XANES

Com o objetivo de um obter uma análise estrutural mais completa dos sistemas oxidados e fornecer um suporte teórico para futuros experimentos, foi realizado simulações de espectro de absorção de raio-x do Nitrogênio na borda- K dos sistemas primitivos ($A_2\text{N}$), e oxidados $\text{O}/A_2\text{N}$, $\text{O}/(A_2\text{N})_2/\text{O}$. Como a geometria dos nitretos de alcalinos terrosos (Ca, Ba e Sr) são semelhantes, e o fato do Ca_2N ser o único sintetizado na fase monocristalina, vamos apresentar os resultados de XANES para o $\text{O}/\text{Ca}_2\text{N}$.

Primeiramente, analisamos a monocamada do Ca_2N , onde na Figura 15(a1) e 15(b1), pode ser visto os espectro de absorção para vetores de polarização perpendicular ($\hat{\varepsilon}^\perp$) e paralelo ($\hat{\varepsilon}^\parallel$) à superfície, respectivamente. Na monocamada primitiva, as absorções de borda e próximo da borda são ditadas por transições eletrônicas de orbitais N-1s ocupados para orbitais desocupados N-2 p_z e N-2 $p_{x,y}$ para ($\hat{\varepsilon}^\perp$) e ($\hat{\varepsilon}^\parallel$), respectivamente. O fato do confinamento eletrônico ser normal à superfície do eletreno faz com que o alargamento das linhas de absorção, a partir do nível de Fermi (E_F) até ~ 6 eV, seja levemente menor quando comparado com ($\hat{\varepsilon}^\parallel$). Por outro lado, para os sistemas oxidados, o alargamento das linhas de absorção para $\hat{\varepsilon}^\parallel$ [Figuras 15(d1) e 15(f1)] são significativamente mais largos comparado com $\hat{\varepsilon}^\perp$ [Figuras 15(c1) e 15(e1)], o que indica a redução (aumento) do confinamento eletrônico ao longo da direção paralela (perpendicular) com respeito ao plano da amostra, o que pode ser uma consequência da formação das camadas planares de CaO e CaN após a oxidação.

Uma identificação adicional das estruturas oxidadas podem ser feitas comparando as posições de energia das bordas de absorção (BA). Por exemplo, comparando as BA da fase tetragonal com as BA do Ca_2N , observamos a formação de linhas próximo ao nível de Fermi na Figura 15(a1), enquanto as BA da fase tetragonal se inicia em torno de $E_F + 4$ eV, indicadas pelas linhas sólidas da Figura 15(c1), o que indica um aumento das energias de ligação (EL) do N-1s nos sistemas oxidados. De fato, ao analisar a carga total dos átomos de Nitrogênio do eletreno oxidado $\text{O}/\text{Ca}_2\text{N}$ [$\text{O}/(\text{Ca}_2\text{N})_2/\text{O}$] observamos

uma redução de 0,34 [0,42] e/N quando comparado com o Ca_2N primitivo. Sendo assim, podemos dizer que o aumento da EL do N-1s é devido a redução da triagem eletrônica no núcleo do Nitrogênio dos Ca_2N oxidado.

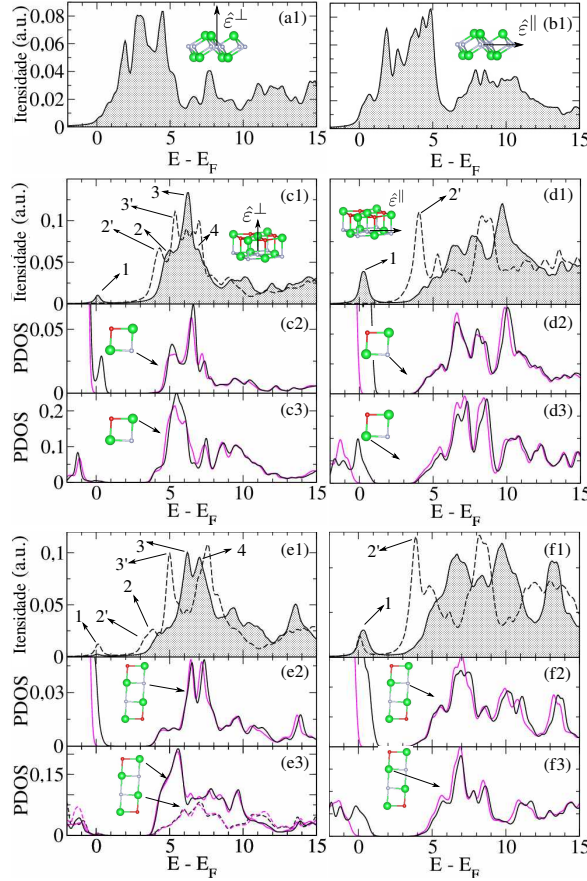


Figura 15 – Espectro de XANES da monocamada primitiva do eletreno Ca_2N para polarizações (a1) perpendicular, $\hat{\epsilon}^\perp$, (b1) paralelo, $\hat{\epsilon}^\parallel$, à superfície do eletreno. Espectro de XANES do $\text{O}/\text{Ca}_2\text{N}$ para $\hat{\epsilon}^\perp$ (c1), $\hat{\epsilon}^\parallel$, (d1) e a densidade de estados do $(\text{CaO}\text{CaN})^t$ projetada dos orbitais N-2p_z (c2), Ca-4p_z (c3), N-2p_{x,y} (d2) e Ca-4p_{x,y} (d3). Espectro de XANES do $\text{O}/(\text{Ca}_2\text{N})_2/\text{O}$ para $\hat{\epsilon}^\perp$ (e1), $\hat{\epsilon}^\parallel$ (f1) e densidade de estados do $(\text{CaO}(\text{CaN})_2\text{CaN})^t$ projetado nos orbitais N-2p_z (e2), Ca-4p_z (e3), N-2p_{x,y} (f2) e Ca-4p_{x,y} (f3). O espectro de XANES da fase tetragonal (hexagonal) são indicadas linhas sólidas (pontilhadas). Os canais de de spin-down e spin-up são indicados por linhas sólidas rosas e pretas

Em seguida, analisamos o espectro de XANES do Nitrogênio na borda- K dos sistemas oxidados tetragonais com auxílio da densidade de estados projetados. A projeção dos orbitais N-2p_z e Ca-4p_z, Figura 15(c2) e 15(c3), indica que os picos de absorção 2, 3 e 4 da Figura 15(c1), são regidos por transições eletrônicas para estados desocupados N-2p_z, de maior contribuição, hibridizados com estados vizinhos de Ca-4p_z, de menor contribuição. Vale ressaltar que os picos 2 e 3 para $\hat{\epsilon}^\perp$ da fase tetragonal, também estão presentes no espectro de absorção da fase hexagonal, nomeados como 2' e 3' nas linhas pontilhadas da Figura 15(c1). Estes picos estão deslocados para energia mais baixas,

cerca 1 eV, quando comparados com os picos 2 e 3, o que nos leva a concluir que nas fases tetragonais ocorre um aumento da energia de ligação dos elétrons N-1s.

Do mesmo modo, a fase tetragonal de $O/(Ca_2N)_2/O$, como mostra na Figura 15(e1)-15(e3), demonstra que as transições do espectro de XANES na direção $\hat{\varepsilon}^\perp$ é regido por estados desocupados N- p_z , de maior contribuição, hibridizados com estados Ca- $4p_z$, de menor contribuição. Além disso, também observados um deslocamento de cerca de 1 eV dos picos da fase hexagonal quando comparamos com a fase tetragonal, indicando um incremento na energia de ligação dos elétrons N-1s.

Nas Figuras 15(d) e 15(f), podem ser vistos os espectros de XANES para vetores de polarização paralelos ao plano do O/Ca_2N e $O/(Ca_2N)_2/O$, e a densidade de estados projetados nos orbitais N- $2p_{x,y}$ e Ca- $4p_{x,y}$ da fase tetragonal. Ao comparar o espectro de absorção nas direções $\hat{\varepsilon}^\perp$ e $\hat{\varepsilon}^\parallel$, observamos que as absorções próximas da borda de energia (pico 1) que são atribuídas as hibridizações dos orbitais spin-down N- $2p_{x,y}$ e Ca- $4p_{x,y}$ parcialmente ocupados, são mais intensos para direções paralelas ao plano do material. Tais absorções podem ser consideradas uma assinatura da formação de canais *half-metallic* ao longo das camadas de CaN, isso será discutido a seguir. Além disso, o pico de absorção 2', presente na fase hexagonal, praticamente desaparece na fase tetragonal, o que indica que a diferença entre as fases hexagonal e tetragonal pode ser capturado analisando picos de absorção para vetores de polarização paralelos ao plano do material.

3.1.5 Propriedades eletrônicas e magnéticas

Os nitretos de eletrenos A_2N são caracterizados por bandas metálicas parabólicas que dão origem aos estados NFE, localizados na superfície do material. Por outro lado, com a formação das camadas oxidadas AO, os estado NFE se tornam desocupados e observamos a emergência de momento magnético nas camadas de AN, que podemos inferir baseando nos estados de oxidação e na eletronegatividade dos átomos envolvidos [75]. Além disso, existe uma transferência de carga de dois elétrons de cada átomo de A (menos eletronegativo) para os átomos de O e N (mais eletronegativos), resultando em A^{2+} , O^{2-} e N^{2-} , Figura 16(a). A configuração do estado fundamental é caracterizado por uma camada oxidada AO paralela à camada AN, com orbitais N- $2p$ parcialmente ocupados, Figura 16(b). De forma similar, na bicamada $(AO(AN)_2AN)^t$, temos camadas de AN, com orbitais N- $2p$ parcialmente ocupados, sanduichadas por camadas de AO. De acordo com a regra de Hund, cada átomo de Nitrogênio irá apresentar um momento magnético de $1 \mu_B$ e, dentro da abordagem utilizada GGA-PBE, encontramos um momento magnético de $0.8 \mu_B$. A densidade de estados eletrônicos projetada nos orbitais N- $2p$ do $(AOAN)^t$ e $(AO(AN)_2AN)^t$ (Apêndice B.5) revela que parte significativa da polarização é proveniente de orbitais planares N- $2p_{x,y}$.

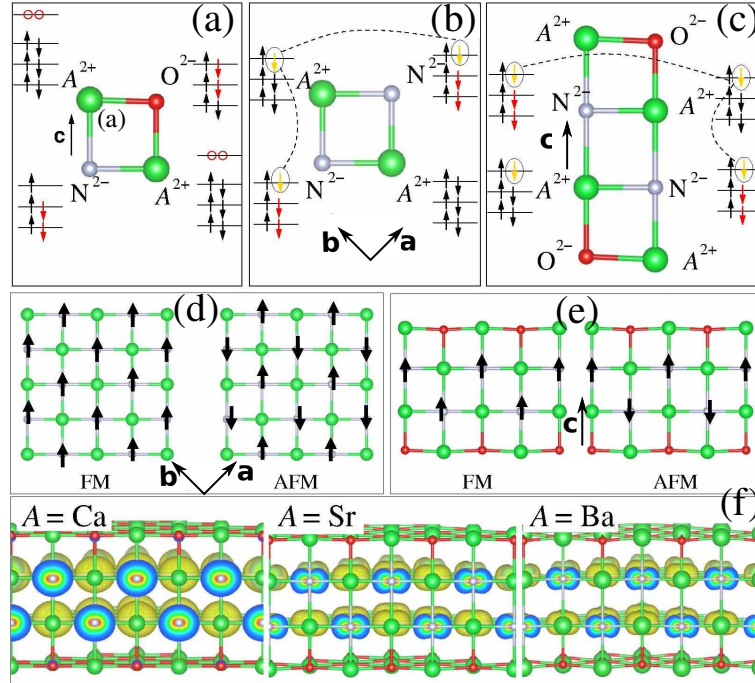


Figura 16 – Forma esquemática da ocupação dos orbitais do $(AOAN)^t$ (a) nas camadas de AO e AN ao longo da direção de empilhamento, (b) nas camadas de AN na direção perpendicular ao empilhamento, plano $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$. (c) Ocupação dos orbitais do $(AO(AN)_2AN)^t$ ao longo da direção de empilhamento. Polarização de spin FM/AFM (d) intracamadas e (e) intercamadas. (f) Densidade de spin da fase FM dos sistemas $(AO(AN)_2AN)^t$. *Isosurface* de $0,004 e/\text{\AA}^3$.

A diferença de energia entre as fases magnética e não-magnética, $\Delta E^{mag} = E^{mag} - E^{nomag}$, corrobora com a preferência energética para os sistemas spin-polarizados, uma vez que os valores de ΔE^{mag} são negativos, como pode ser visto na Tabela 4. A força das interações magnéticas entre os átomos de Nitrogênio foi analisada comparando a diferença de energia entre as fases ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) de acoplamentos intracamadas ($\Delta E_{intra}^{FM-AFM}$) e intercamadas ($\Delta E_{inter}^{FM-AFM}$), como pode ser visto de forma esquemática na Figura 16(d) e 16(e), respectivamente. O acoplamento intracamadas ocorre entre os átomos de N da mesma camada AN, Figura 16(d), enquanto o acoplamento intercamadas ocorre entre os átomos que estão em camadas diferentes de AN do $(AO(AN)_2AN)^t$, Figura 16(e). Nossos resultados revelam que ambos os sistemas, $(AOAN)^t$ e $(AO(AN)_2AN)^t$, apresentam uma preferência energética para a fase FM, tanto para acoplamento intracamadas como intercamadas. Vale ressaltar que as interações FM intercamadas do $(CaO(CaN)_2CaO)^t$, $\Delta E_{inter}^{FM-AFM} = -36,5 \text{ meV/N}$, é significativamente maior que para os outros sistemas, além de observarmos um fortalecimento da fase FM nas interações intracamadas, $\Delta E_{intra}^{FM-AFM} = -8,5 \rightarrow 22,8 \text{ meV/N}$. Em contraste, encontramos valores relativamente baixos de $\Delta E_{inter}^{FM-AFM}$ para $(SrO(SrN)_2SrO)^t$ e $(BaO(BaN)_2BaO)^t$, o que pode ser justificado por terem maior distância intercamadas (d), indicado na Figura 13(b2) e na Tabela 3. Na Figura 16(f), apresentamos a distri-

buição de densidade de spin das intercamadas e intracamadas FM de $(AO(AN)_2AN)^t$, para $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba , onde podemos verificar a localização dos momentos magnéticos nos átomos de Nitrogênio. A projeção da densidade de estados dos orbitais N-2p do $(\text{CaO}(\text{CaN})_2\text{CaO})^t$ deixa evidente uma maior interação intercamada, ditada por orbitais N-2p_z quando comparamos com as outras bicamadas oxidadas (Apêndice B.5). Além disso, a preferência energética da fase FM dos sistemas oxidados pode ser atribuída às interações de super-troca entre os ânions de N²⁻ mediados pelos cátions de A²⁺, uma vez que as ligações entre N²⁻-A²⁺-N²⁻ formam um ângulo de 90°, satisfazendo a regra de Goodenough-Kanamori [76, 77]

Tabela 4 – Diferença de energia entre as fases magnéticas e não-magnéticas (em meV/N), $\Delta E^{mag} = E^{mag} - E^{non-mag}$, e entre as fases FM e AFM para interação intracamadas ($\Delta E_{intra}^{FM-AFM}$), e intercamadas ($\Delta E_{inter}^{FM-AFM}$), de forma esquemática pode ser visto na Figura 16(d) e (e), respectivamente.

| | ΔE^{mag} | $\Delta E_{intra}^{FM-AFM}$ | $\Delta E_{inter}^{FM-AFM}$ |
|--|------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $(\text{CaOCaN})^t$ | -67 | -8, 5 | - |
| $(\text{SrOSrN})^t$ | -135 | -18, 7 | - |
| $(\text{BaOBaN})^t$ | -92 | -1, 9 | - |
| $(\text{CaO}(\text{CaN})_2\text{CaO})^t$ | -83 | -22, 8 | -36, 5 |
| $(\text{SrO}(\text{SrN})_2\text{SrO})^t$ | -127 | -12, 9 | -1, 0 |
| $(\text{BaO}(\text{BaN})_2\text{BaO})^t$ | -93 | -4, 4 | -0, 5 |

A estrutura de banda do $(AOAN)^t$ e do $(AO(AN)_2AO)^t$, Figura 17, revela que estes sistemas são *half-metals*. Os canais metálicos são caracterizados por spin-down (linhas rosas), enquanto as bandas de spin-up (linhas pretas) são semicondutoras com o máximo da banda de valência em torno de 0.2 eV abaixo do nível de Fermi para $A = \text{Ca}$ [Figuras 17(a1) e 17(a2)] e para $A = \text{Sr}$ e Ba , em torno de 0,5 eV abaixo do nível de Fermi, Figuras 17(b1), 17(b2), 17(c1) e 17(c2). Os estados desocupados, entre aproximadamente 1 eV e 2 eV, apresentam degenerescência de spin e são caracterizados por bandas parabólicas de estados NFE, localizados nas superfícies oxidadas, como pode ser visto na Figura 17. Além disso, a projeção espacial dos estados eletrônicos próximos do nível de Fermi, $E_F \pm 0, 1$ eV demonstram que as bandas *half-metallic* são regidas por orbitais planares N-2p localizados nas camadas de AN dos $(AOAN)^t$, Figuras 17(a1)-17(c1). De forma similar, nas bicamadas oxidadas as bandas *half-metallic* estão nas camadas de AN e, nos $(AO(AN)_2AO)^t$, estes canais estão sanduichados por camadas de AO [17(a2)-17(c2)]. Sendo assim, as camadas oxidadas exercem uma proteção nos canais *half-metallic* contra as condições do ambiente, uma propriedade atraente para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos 2D.

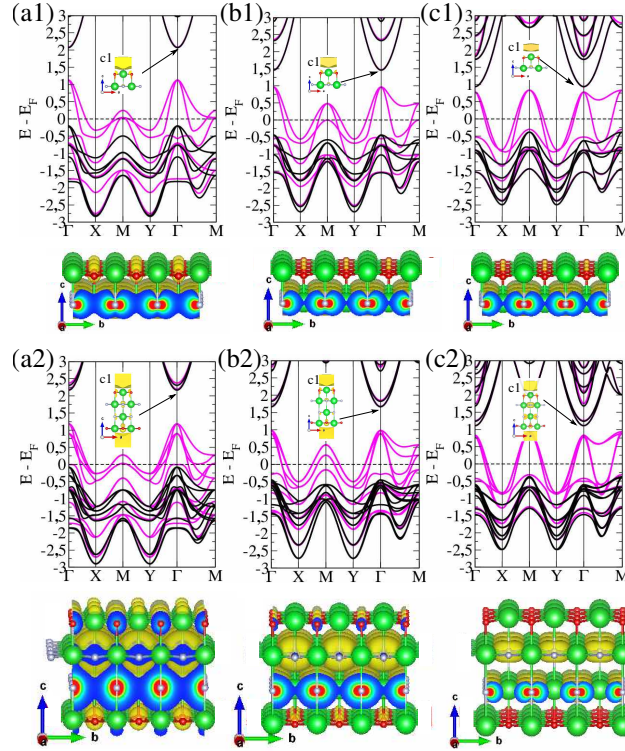


Figura 17 – Estrutura de banda e distribuição eletrônica próximo do nível de Fermi ($E_F \pm 0.1$ eV) das monocamadas oxidadas $(AOAN)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a1), Sr (b1) e Ba (c1), e das bicamadas oxidadas $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a2), Sr (b2) e Ba (c2). *Isosurface* de $0,002 e/\text{\AA}^3$. Linhas rosas e pretas indicam os canais de spin-up e spin-down, respectivamente.

Com o objetivo de fornecer um análise quantitativa da emergência de uma corrente eletrônica spin polarizada nos eletrenos oxidados, foi calculado a probabilidade de transmissão $T(E)$ e a corrente eletrônica $I(V)$ dos sistemas $(AOAN)^t$ e $(AO(AN)_2AO)^t$. Na Figura 18(a), pode ser visto a configuração utilizada na simulação do cálculo do transporte eletrônico ao longo da direção \mathbf{b} , onde temos dois eletrodos (esquerdo e direito) conectados por uma região de espalhamento. Nossos resultados de $T(E)$, apresentados nas Figuras 18(b1)-18(b3) e 18(c1)-18(c3), revelam que próximo do nível de Fermi ($|E_F| \leq 0,1$) a probabilidade de transmissão é formada apenas por canais de spin-down, em concordância com a estrutura de banda. Os canais de transmissão estão localizados nas camadas de AN regidos por orbitais planares N-2p hibridizados com os átomos vizinhos de A . Para $A = \text{Ca}$, encontramos valores mais elevados de $T(E)$ e de corrente eletrônica (Apêndice B.6) quando comparado com os outros sistemas de $(AOAN)^t$ e $(AO(AN)_2AO)^t$, Figura 23(b1) e 23(c1). Também calculamos a probabilidade de transmissão e corrente eletrônica na direção diagonal entre os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} , porém encontramos praticamente os mesmo valores próximo do nível de Fermi.

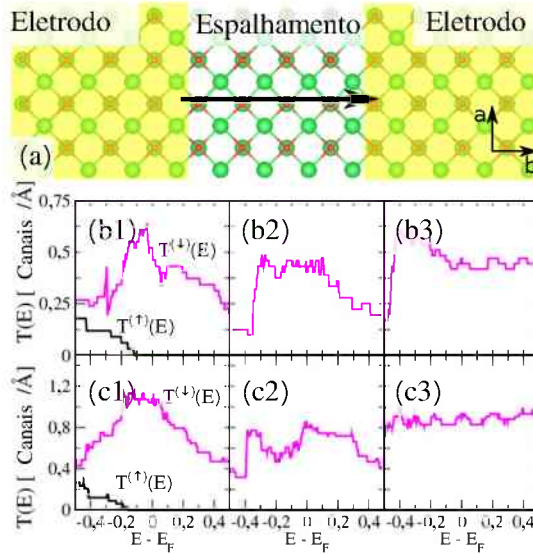


Figura 18 – (a) Visão superior do modelo estrutural da configuração utilizada na simulação do cálculo de transporte eletrônico ao longo da direção **b**. Probabilidade de transmissão do eletrenos oxidados $(AO(AN))^t$, para $A = Ca$ (b1), Sr (b2) e Ba (b3), e $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A = Ca$ (c1), Sr (c2) e Ba (c3).

3.2 Canais Magnéticos na Monocamada de Ca_2N a partir de Hidrogenação e Fluorinação

Diversos estudos demonstram que os eletrídeos são materiais que possuem diversas propriedades físicas, como fases topológicas [78–82], transição metal-semicondutor sob pressão [83], efeitos de dopagem em heteroestrutura vdW com grafeno [84,85] e aplicações tecnológicas, por exemplo, servindo como ânodos para baterias [86–88].

A presença dos elétrons aniônicos na superfície dos eletrenos e sua estrutura do tipo MXenes propícia o processo de funcionalização, podendo oferecer diferentes propriedades eletrônicas e magnéticas quando comparadas com as estruturas primitivas [89, 90]. Na Seção 3.1, observamos um processo de funcionalização a partir da oxidação da monocamada e bicamada de eletrenos, o que resultou em uma transição estrutural, emergência de momentos magnéticos e estados *half-metal*. A emergência do magnetismo também é observada no processo de hidrogenação da monocamada de Ca_2N , onde a hidrogenação em um lado da superfície do Ca_2N , resulta em uma fase semicondutora, ao contrário do Ca_2N em seu estado primitivo, e os estados de NFE desaparecem. Por outro lado, com uma total hidrogenação, em ambos os lados da superfície, observa-se uma fase magnética, cujo estado fundamental é ferromagnético, induzido pelos orbitais p do Nitrogênio e a estrutura eletrônica revela estados *half-metal* [21]. Sendo assim, o processo de funcionalização possibilita algumas aplicações, como em baterias, a partir de adsorção de hidroxilas na superfície dos eletrenos [91].

Uma outra maneira de manipular as propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais 2D é através de formação de heteroestruturas laterais. Por exemplo, é possível criar canais 1D de MoS₂ embebidos em WSe₂, utilizando uma rota de síntese denominada catálise por deslocamento, onde por consequências da diferença de concentração entre os materiais e seus potenciais químicos, nas regiões de interface os átomos de Mo e S se deslocam para longe da interface, formando assim trilhas 1D [92].

A capacidade de construção de redes conforme determinada necessidade, que resultam na valorização e exploração das propriedades dos materiais, tem sido recorrente. Por exemplo, é possível ter o controle sobre a formação da estrutura de uma determinada rede por meio da técnica de STM⁵ de forma à imprimir átomo por átomo em uma superfície sólida [93].

A partir disso, neste trabalho, pretendemos analisar os efeitos da formação de trilhas hidrogenadas e fluorinadas em supercélulas de Ca₂N, para diferentes concentrações de Hidrogênio e Flúor, que podem ser realizadas nas direções zigzag e armchair do eletreno. Como consequência, observamos a formação de estado NFE spin-polarizados nas regiões primitivas, intercalados por estados magnéticos localizados no Nitrogênio das regiões hidrogenadas (fluorinadas). Cálculos de transporte eletrônico revelam a formação de canais spin-polarizados próximo do nível de Fermi.

3.2.1 Métodos computacionais

Os cálculos de DFT foram implementados no código computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* [59, 59] e *Quantum Espresso* (QE) [58]. Utilizamos a aproximação GGA implementada por Perdew-Burke-Ernzerhof [60] para os funcionais de troca-correlação. As posições atômicas e energias totais dos sistemas primitivos e totalmente hidrogenados (fluorinados) foram obtidas utilizando o QE, onde os orbitais de Kohn-Sham [35] e as densidades de carga auto-consistente foram expandidas em um conjunto de ondas planas com energia de corte de 70 e 353 Ry, respectivamente. Para o mapeamento da zona de Brillouin foi utilizada uma malha de 8x8x1 pontos k . As posições atômicas foram relaxadas até que as forças atingissem um critério de convergência de 5 meV/Å e a relaxação estrutural foi realizada com a convergência da pressão de 0.05 Kbar. As supercélulas foram descritas utilizando o VASP com uma região de vácuo de 12 Å. Consideramos uma energia de corte de 500 eV para a base de ondas planas e para o mapeamento da zona de Brillouin foi utilizado uma malha de 6x9x1 e 9x6x1 pontos k , para as direções zigzag e armchair, respectivamente. As interações de vdW foram descritas utilizando a abordagem de vdW-DF [4]. Para o cálculo da probabilidade de transmissão eletrônica e da corrente, utilizamos os mesmos métodos descritos da seção 3.1.

⁵ Do Inglês Scanning Tunneling Microscope

3.2.2 Hidrogenação e Fluorinação da monocamada de Ca_2N

Inicialmente, realizamos uma análise estrutural e das propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada de Ca_2N primitivo (Ca_2N -ML) [Figura 19(a1)], totalmente hidrogenado (Ca_2N -H) [Figura 19(b1)] e totalmente fluorinado (Ca_2N -F) [Figura 19(c1)], onde os parâmetros de rede são $|\mathbf{a}| = 3,55 \text{ \AA}$, $|\mathbf{b}| = 6,17 \text{ \AA}$; $|\mathbf{a}| = 3,50 \text{ \AA}$, $|\mathbf{b}| = 6,06 \text{ \AA}$ e $|\mathbf{a}| = 3,48 \text{ \AA}$, $|\mathbf{b}| = 6,03 \text{ \AA}$, respectivamente. Uma vez que as estruturas de equilíbrio foram obtidas, calculamos a energia de formação das estruturas hidrogenadas e fluorinadas a partir da expressão,

$$E_f = \left(E_{\text{Ca}_2\text{N-X}} - E_{\text{Ca}_2\text{N}} - n \left(\frac{E_{X_2}}{2} \right) \right) / n, \quad (67)$$

onde $X = \text{H}$ ou F , $E_{\text{Ca}_2\text{N-X}}$ é a energia do Ca_2N totalmente hidrogenado (fluorinado), $E_{\text{Ca}_2\text{N}}$ é a energia da estrutura primitiva, E_{X_2} é a energia da molécula isolada de X_2 e n o número de átomos de X . Obtivemos uma energia de formação de $-2,7 \text{ eV/H}$ e $-5,12 \text{ eV/F}$, para suas respectivas estruturas. Os valores negativos demonstram que os processos de hidrogenação e fluorinação são exotérmicos.

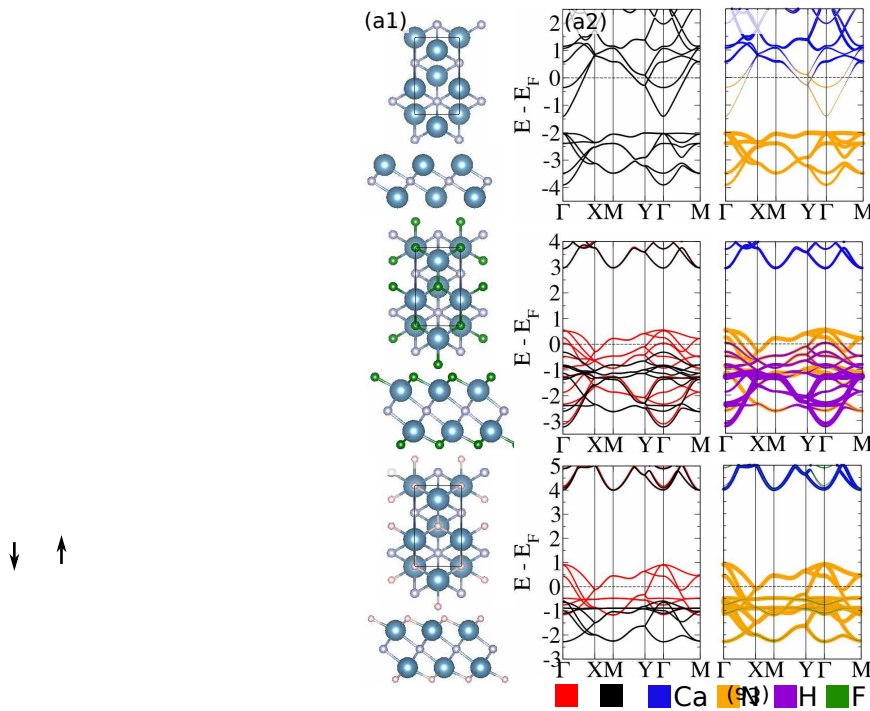


Figura 19 (a1) Modelo estrutural do Ca_2N -ML (a1), Ca_2N -H (b1) e Ca_2N -F (c1); suas respectivas estruturas de bandas (a2-b2-c2) e a projeção das bandas de energia em orbitais atômicos (a3-b3-c3). As esferas em azul representam os átomos de Cálcio, as cinzas os Nitrogênios, as rosas Hidrogênio e as verdes o Flúor.

Para verificar a emergência da fase magnética do Ca_2N -H e Ca_2N -F, comparamos a energia total não magnética (E^{NM}) e magnética (E^{Mag}), sendo $\Delta E^{Mag} = E^{NM} - E^{Mag}$. Nossos resultados, demonstram que o Ca_2N -ML não apresenta magnetização, por outro

lado, o $\text{Ca}_2\text{N-H}$ e $\text{Ca}_2\text{N-F}$, apresentam um ganho magnético de $\Delta E^{Mag} = 0,2$ e $1,7$ eV/Fórmula Unitária, respectivamente. O momento magnético é regido pelos átomos de Nitrogênio, onde as interações magnéticas foram analisadas comparando a energia total das fases ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM), no qual encontramos uma preferência energética para a fase FM de $0,1$ eV/N. Em ambos os casos, $\text{Ca}_2\text{N-H}$ e $\text{Ca}_2\text{N-F}$, os átomos de Nitrogênio possuem um momento magnético de $\sim 1\mu_B$.

Dando atenção para a estrutura eletrônica dos sistemas, a estrutura de bandas do $\text{Ca}_2\text{N-ML}$ [Figura 19(a2)] e sua projeção das bandas em orbitais atômicos [Figura 19(a3)], demonstra que as bandas parabólicas próximo do nível de Fermi são desocupadas, uma assinatura de estados NFE. Por outro lado, a estrutura de banda spin-polarizada do $\text{Ca}_2\text{N-H}$ [Figura 19(b2)] e sua projeção das bandas em orbitais atômicos [Figura 19(b3)], apresenta estados *half-metallic* cruzando o nível de Fermi, estados estes que estão localizados nos átomos de Nitrogênio. Observamos também o desaparecimento das bandas parabólicas desocupadas, ou seja, os estados NFE são suprimidos pelo processo de hidrogenação. Resultados semelhantes são encontrados no $\text{Ca}_2\text{N-F}$, como pode ser visto nas Figuras 19(c2)-19(c3).

Uma outra consequência do processo de hidrogenação e fluorinação é o aumento da função trabalho (Φ). O $\text{Ca}_2\text{N-ML}$ possui uma função trabalho de aproximadamente $3,6$ eV, enquanto para o $\text{Ca}_2\text{N-H}$ e $\text{Ca}_2\text{N-F}$ encontramos $\Phi = 5,44$ eV e $\Phi = 5,91$ eV, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com trabalhos já publicados [21, 94].

A partir disso, estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas de trilhas periódicas de Ca_2N hidrogenado (fluorinado), intercalado por Ca_2N , formando uma estrutura do tipo $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-X})-\text{Ca}_2\text{N}$ para $X= \text{H}$ ou F . Além disso, analisamos o efeitos de diferentes concentração de células hidrogenadas (fluoriadas), $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-X})_n-\text{Ca}_2\text{N}$ onde $n= 3, 4$ ou 5 células hidrogenadas (fluorinadas).

3.2.3 Trilhas Hidrogenados e Fluorinadas na monocamada de Ca_2N

Para o estudo do efeito da formação de canais hidrogenados (fluorinadas) na monocamada Ca_2N , partimos de uma configuração onde temos 3 células unitárias retangulares hidrogenadas (fluorinadas) e 6 primitivas, formando uma estrutura do tipo $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-X})_3-\text{Ca}_2\text{N}$. A parte hidrogenada (fluorinada) das células está representada nas regiões sombreadas da Figura 20. Além disso, a geometria do Ca_2N permite o processo de hidrogenação (fluorinação) na direção armchair (DAC), Figura 20(a), e na direção zigzag (DZZ) Figura 20(b).

As diferentes concentrações de célula primitiva e hidrogenada (fluorinada) proporcionam um parâmetro de rede da supercélula diferente das células unitárias separadas. Para contornar este problema realizamos uma média ponderada conforme a concentração de

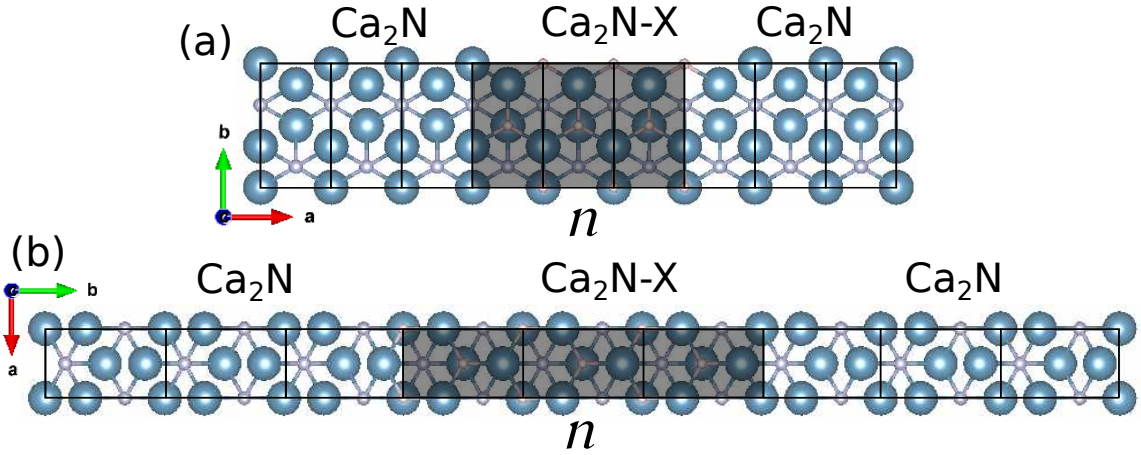


Figura 20 – Modelo estrutural da supercélula hidrogenada na direção zigzag visão superior (a) e lateral (b); supercélula hidrogenada na direção armchair visão superior (c) e lateral (d); a parte sombreada demonstra as 3 células unitárias do Ca_2N hidrogenada.

Ca_2N primitivo e hidrogenado (fluorinado). Podemos então definir os novos parâmetros de rede como,

$$\begin{aligned} M^a &= P_X a_X + P_p a_p \\ M^b &= P_X b_X + P_p b_p, \end{aligned} \quad (68)$$

onde M^a e M^b são os valores dos parâmetros de $|\mathbf{a}|$ e $|\mathbf{b}|$ resultantes da média, as taxas de concentração das células hidrogenadas (fluorinadas) e primitiva são representadas por P_X e P_p , com seus respectivos parâmetros a_X , b_X e a_p , b_p , respectivamente. Por exemplo, na Figura 20 temos seis unidades de célula primitiva e três hidrogenadas (fluorinadas) o que resulta em $M^a = 3,53 \text{ \AA}$ e $M^b = 6,14 \text{ \AA}$ ($M^a = 3,52 \text{ \AA}$ e $M^b = 6,12 \text{ \AA}$). Neste trabalho, iremos manter fixo o número de células primitivas, com uma concentração de seis células unitárias.

Com o intuito de analisar uma preferência direcional de hidrogenação (fluorinação) entre DAC e DZZ, calculamos a diferença de energia total entre cada direção, $\Delta E = E_{DZZ} - E_{DAC}$. Na Tabela 5 pode ser visto os valores de ΔE para cada valor de concentração n . Os valores positivos demonstram uma preferência de hidrogenação (fluorinação) na direção armchair. O aumento da concentração (n) faz com que os valores de ΔE tendem a zero, que pode ser justificado como sendo uma tendência para uma total hidrogenação (fluorinação) e a preferência direcional passa a não ter mais significado.

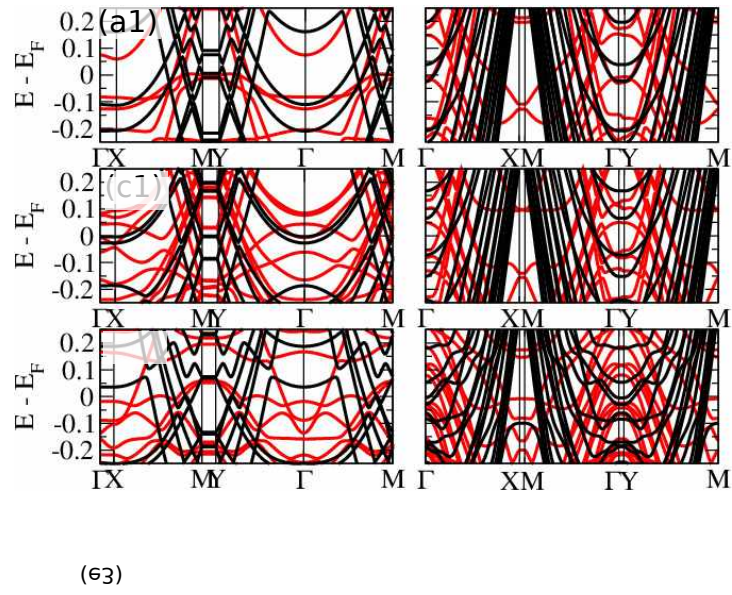
Além disso, a diferença da função trabalho entre a região primitiva e a região hidrogenada (fluorinada) sugere uma transferência de carga que pode ser mensurada através do cálculo da carga de Bader. Nossos resultados demonstram que a região primitiva fornece $17,587 \times 10^{13} e^- / \text{cm}^2$ na DZZ e $11,004 \times 10^{13} e^- / \text{cm}^2$ na DAC. A maior parte dessas cargas são transferidas para os átomos de Nitrogênio, por efeitos de proximidade com a

Tabela 5 – Diferença da energia total (ΔE) entre DAC e DZZ para cada valor de n .

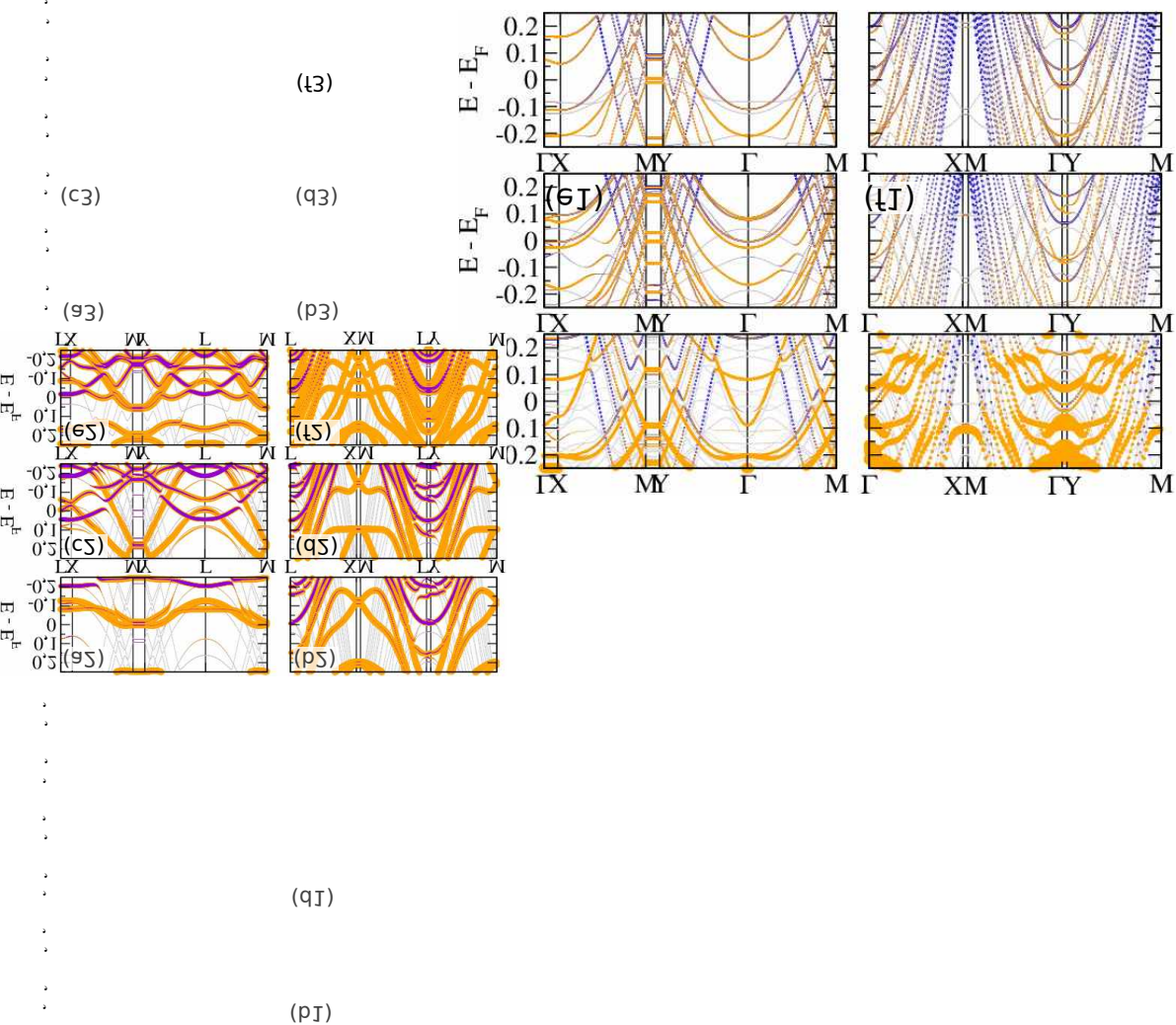
| ΔE | |
|----------------------|------------|
| Concentração (n) | |
| 3 | 0,144 eV/H |
| 4 | 0,101 eV/H |
| 5 | 0,073 eV/H |
| Concentração (n) | |
| 3 | 0,136 eV/F |
| 4 | 0,103 eV/F |
| 5 | 0,069 eV/F |

interface entre Ca_2N e $\text{Ca}_2\text{N-X}$. Para tais regiões hidrogenadas (fluorinadas), o Nitrogênio próximo à interface e seu vizinho mais próximo receberam cerca de 40% e 30% de toda a carga transferida, respectivamente. Vale ressaltar que o nível de concentração e o tipo de funcionalização (H ou F) não influenciam no valor da carga transferida, isso pode ser justificado pelo valor aproximado da função trabalho do $\text{Ca}_2\text{N-H}$ e $\text{Ca}_2\text{N-F}$, e pelo fato da região doadora de carga se manter fixa, com seis células unitárias de Ca_2N .

Na Figuras 21(a1), 21(c1) e 21(e1), pode ser visto a estrutura de banda spin-polarizada da DAC para cada nível de concentração, $n = 3, 4$ ou 5 , respectivamente. Para a DZZ, a estruturas de banda spin-polarizada para cada nível de concentração, pode ser visto nas Figuras 21(b1), 21(d1) e 21(f1). A Figura 21(a2) corresponde a projeção das bandas de energia da Figura 21(a1) nos orbitais atômicos da região hidrogenada e a Figura 21(a3) nos orbitais atômicos da região primitiva. Seguindo o raciocínio, a Figura 21(b2) corresponde a projeção das bandas de energia da Figura 21(b1) nos orbitais atômicos da região hidrogenada e a Figura 21(b3) nos orbitais atômicos da região primitiva. O mesmo vale para as projeções das bandas de energia nos orbitais atômicos da região hidrogenada das Figuras 21(c2), 21(d2), 21(e2) e 21(f2) e da região primitiva das Figuras 21(c3), 21(d3), 21(e3) e 21(f3). Podemos observar que a região hidrogenada é caracterizada por estados spin-polarizados do Nitrogênio que cruzam o nível de Fermi, resultando em estados *half-metals*. Além disso, próximo do ponto Γ existem bandas parabólicas desocupadas e spin-polarizadas, uma possível evidência de estados NFE spin-polarizados.



● ↓ ● ↑ ● C⁹ ● H ● H



Com a intenção de compreender a localização dos estados magnéticos nestes sistemas, calculamos a diferença da densidade de carga para cada orientação de spin, definimos como $\Delta\rho_{spin} = \rho_{up} - \rho_{down}$. Na Figura 22, podemos ver que na região hydrogenada o momento magnético está localizados nos átomos de Nitrogênio, com momento magnético de $\sim 1\mu_B/N$. Por outro lado, nas regiões de Ca_2N primitivo, observamos a formação de uma nuvem eletrônica spin-polarizada acima da superfície do material. Sendo assim, temos uma heteroestrutura lateral onde estados NFE spin-polarizados estão intercalados por estados magnéticos localizados. No Apêndice C.1, pode ser visto a densidade parcial de carga em um intervalo de $E_F \pm 0.2$ eV da estrutura de banda da Figura 21(a1), o que corrobora com a presença de estados NFE spin-polarizados intercalados por estados magnéticos localizados no Nitrogênio e, de maneira geral, para todos os níveis de concentração e para ambas as direções de funcionalização o efeito é o mesmo. A estrutura de bandas e as bandas de energia projetadas em orbitas atômicas dos sistemas funcionalizados com Flúor podem ser vistas no Apêndice C.2, os resultados são os mesmos.

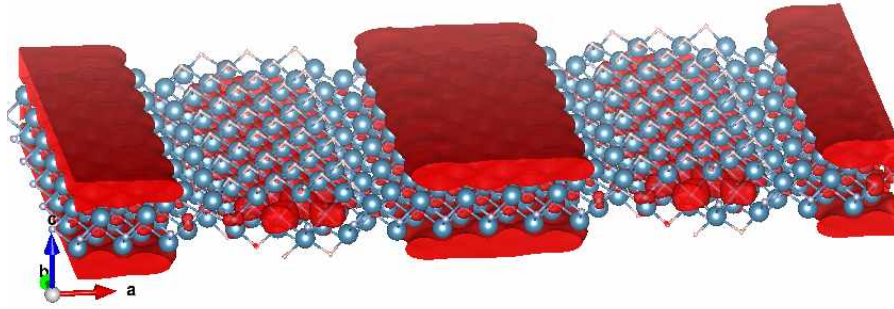


Figura 22 – Diferença da densidade de carga para cada orientação de spin ($\Delta\rho_{spin}$). *Isosurface* de $0,001 e/\text{\AA}^3$.

A fim de compreender de forma quantitativa a formação dos canais spin-polarizados nos sistemas hydrogenados (fluorinados), calculamos a probabilidade de transmissão eletrônica $T(E)$ e a corrente eletrônica $I(V)$. Uma vez que o nível de concentração, a direção e o tipo de funcionalização não alteram a característica de formação de estados NFE spin-polarizados intercalados por estados magnéticos localizados, limitamos nossos cálculos para o $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-X})_3-\text{Ca}_2\text{N}$ na direção armchair. Na Figura 23(a) está representado o modelo estrutural utilizado na simulação do transporte eletrônico, onde temos eletrodos formados pela região primitiva de Ca_2N e o centro espalhador a região hydrogenada. O transporte é feito na direção perpendicular à direção de hydrogenação e, como resultado [Figura 23(b)], observamos que próximo do nível de Fermi ($|E_F| \leq 0,25$ eV) a probabilidade de transmissão é governada por um canal de spin. Além disso, calculamos a corrente eletrônica para baixas voltagens utilizando a fórmula de Landauer, Equação 64. Como esperado, na Figura 23(c), podemos ver que a maior contribuição da corrente é dada por um canal de spin, de maneira consistente com a probabilidade de transmissão.

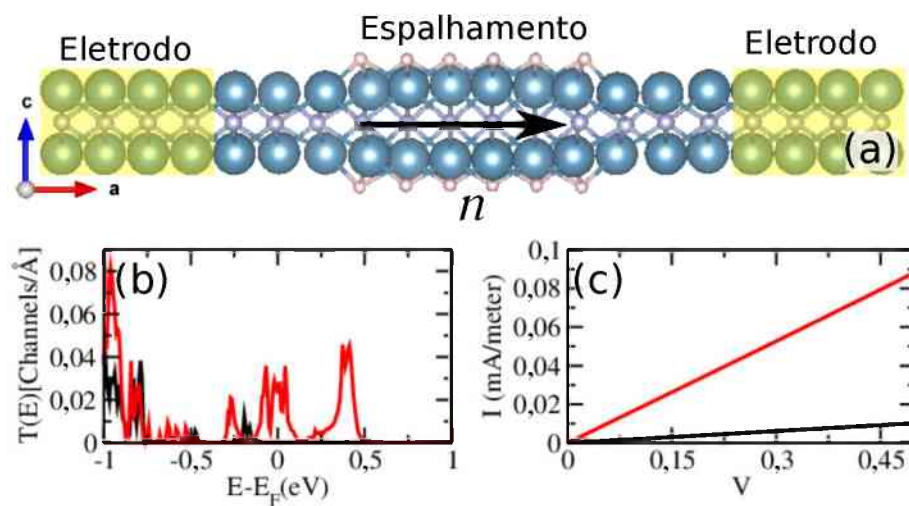


Figura 23 – (a) Modelos estrutural utilizado na simulação do transporte eletrônico ao longo da direção perpendicular à hidrogenação na direção armchair para $n = 3$; (b) Probabilidade de transmissão eletrônica e (c) corrente eletrônica do sistema hidrogenado na direção armchair para $n = 3$.

Tricloreto de metais de transição em grafeno

O sucesso atingido no processo de síntese de materiais 2D impulsionou o desenvolvimento de uma nova classe de nanodispositivos de alto desempenho eletrônico, no qual o mecanismo principal é realizado a partir da formação de heteroestruturas entre metais e semicondutores [95]. Mais especificamente, quando se trata de dispositivos spintrônicos, o fruto de interesse são materiais 2D ferromagnéticos que possuam polarização de spin e estabilidade magnética, fornecida por altas temperaturas de Curie (T_c), o que em muitos casos não é possível encontrar [96]. Interações magnéticas são responsáveis pelo surgimento de diversas propriedades em materiais correlacionados, como nos isolantes de Mott, cujas interações dos elétrons nos orbitais d podem dar origem a um estado fundamental antiferromagnético [97] e a dopagem eletrônica de buracos proporcionar efeitos de supercondutividade [98]. Porém, para que sistemas magnéticos possuam ordens magnéticas de longo alcance é necessário uma anisotropia, cuja origem vem de efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC¹) [99]. Os trihaletos de metais de transição são possíveis candidatos à corresponder tais necessidades, uma vez que possuem ordenamento magnético emergentes dos orbitais $5d$, sendo assim, largo acoplamento spin-órbita [100].

A formação dos trihaletos de metais de transição é dada por TMH_3 , onde temos um metal de transição ($TM^2 = Ru, Os, Ti, V, Cr, Fe, Mo, Ir$) e três haletos ($H = F, Cl, Br, I$). Em particular, o $RuCl_3$ tem atraído bastante interesse, por ser um possível candidato para formação de um líquido de spin do tipo Kitaev [101]. Em baixas temperaturas é um isolante de Mott e apresenta a fase antiferromagnética como estado fundamental [102]. Embora dados de espalhamento de raio-X demonstrem termos ferromagnéticos de Kitaev [103], cálculos de DFT+ U +SOC apresentam que a fase antiferromagnética zigzag é mais estável que a ferromagnética para intervalos de U entre 1 eV e 3.5 eV [104, 105]. Segundo Winter *et al.* [106], o rico diagrama de fase da ML de $RuCl_3$ é regido por interações

¹ Do Inglês Spin-orbit Coupling

² Do Inglês Transition Metal

Coulombianas, cinéticas, spin-órbita e interações de longo alcance que, por sua vez, é sensível à detalhes estruturais. De forma similar, outro material cujas fases magnéticas tem sido exploradas é o OsCl_3 , sendo um possível candidato para aplicações do efeito Hall quântico anômalo, embora as interações Coulombianas favoreçam características de um isolante de Mott [27].

Uma outra propriedade magnética destes materiais bidimensionais é a energia de anisotropia magnética (MAE). No caso do RuCl_3 , a partir de cálculos de DFT+ U , a referência [26] reporta o estado fundamental para a magnetização ferromagnética *in-plane* e um MAE de $\sim 18\text{meV/Ru}$, por outro lado, a referência [2] encontra um MAE de $\sim 0,80\text{meV/Ru}$ e o estado fundamental antiferromagnético zigzag, o que demonstra uma inconsistência entre os trabalhos. A principal diferença entre as referências é o mapeamento da zona de Brillouin e sabemos a necessidade da inclusão do SOC nos cálculos com estes materiais.

Além disso, existem maneiras para manipular as propriedades magnéticas destes magnetos 2D. No caso do RuCl_3 , transições de fase magnética podem ser induzidas aplicando tensões mecânicas no material ou via excitações de carga acionadas opticamente [2, 107, 108]. Uma outra maneira pode ser através de interações de interface com grafeno, por exemplo, observa-se uma transferência de carga do grafeno para o RuCl_3 podendo acentuar as interações de Kitaev do Rutênio [29, 109].

Neste trabalho, iremos estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada (ML) de RuCl_3 e OsCl_3 na presença do grafeno (Gr), formando heteroestruturas do tipo RuCl_3/Gr e OsCl_3/Gr . Observamos uma transferência de carga do grafeno para os tricloreto de metais de transição com uma magnitude de $10^{13} e/\text{cm}^2$ e distribuída de forma não-homogênea na superfície do RuCl_3 e do OsCl_3 , fazendo com que as bandas Ru-4*d* e Os-5*d* fiquem parcialmente ocupadas dando origem a fases metálicas correlacionadas. Mais que isso, demonstramos que o grafeno e a aplicação de um campo elétrico externo (CEE) podem ser usados para controlar a ocupação das bandas Ru-4*d* (Os-5*d*). Portanto, podemos induzir uma transição metal-isolante e incrementar o MAE em ambos materiais, fazendo do grafeno um reservatório de elétrons/buracos.

4.1 Métodos Computacionais

Os cálculos de DFT foram implementados no código computacional Vienna Ab initio Simulation Package [59, 110]. Utilizamos a aproximação GGA implementada por Perdew-Burke-Ernzerhof [60], para os funcionais de troca-correlação. A otimização estrutural foi realizada incluindo correções de vdW (vdW-DF) [4], cujas forças nos átomos devem estar dentro de um limite de $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$. Foi adotada uma energia cinética de corte de 500 eV e um mapeamento da zona de Brillouin de $15 \times 15 \times 1$ e $31 \times 31 \times 1$ para o cálculo da energia total e da densidade de estados, respectivamente. As ML do RuCl_3 e OsCl_3 foram simuladas utilizando uma célula 2×2 com oito átomos de Ru ou Os por célula unitária e

uma região de vácuo de 20 Å. Para o tratamento dos elétrons correlacionados dos orbitais d dos metais de transição, utilizando a abordagem de DFT+ U de Dudarev [5] com $U=1,5$ eV para o Ru e $U=1$ eV para o Os. Também foi incluído acoplamento spin-órbita em nossas contas e, portanto, nossa simulação está dentro da abordagem de DFT+ U +SOC.

4.2 Propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada de RuCl₃ e OsCl₃ dentro da DFT+ U +SOC

A monocamada de RuCl₃ e OsCl₃ possuem uma estrutura onde os átomos de Ru (Os) formam uma rede do tipo favo de mel, como pode ser visto na Figura 24(a), permitindo a formação das fases ferromagnéticas (FM), antiferromagnética (AFM), antiferromagnética zigzag (ZZ-AFM) e antiferromagnética stripy (S-AFM), ilustradas esquematicamente na Figura 24(b).

Na Tabela 6, apresentamos a diferença de energia total (ΔE) com respeito a configuração de menor energia e o band gap (E_{gap}) de cada configuração magnética. No caso da ML de RuCl₃, encontramos a fase ZZ-AFM semicondutora como estado fundamental, onde a densidade de spin, $\Delta\rho^{spin} = \rho_{up} - \rho_{down}$, Figura 24(c), apresenta um formato de orbitais d_{xy} . Encontramos um momento magnético de $\sim 0,9 \mu_B/\text{Ru}$, que está de acordo com referências anteriores [2,26], embora nossa fase magnética do estado fundamental seja diferente. Nossos resultados demonstram a fase ZZ-AFM sendo mais estável que a FM por uma diferença de energia de 4,5 meV/Ru e, para as fases S-AFM e AFM, encontramos 9 e 12 meV/Ru, respectivamente. Os pequenos valores na diferença de energia, dentro da nossa abordagem, demonstram a competição energética das fases na ML de RuCl₃. A natureza isolante destes sistemas é mantida e a fase ZZ-AFM apresenta um band gap de ~ 200 meV mais largo que a fase FM.

A preferência energética da orientação magnética foi calculada a partir da energia de anisotropia magnética (MAE). Para a fase ZZ-AFM da ML de RuCl₃ encontramos uma preferência de orientação *out-of-plane* com MAE=0,163 meV/Ru, enquanto para a fase FM a orientação mais estável é *in-plane* com MAE=-1,77 meV/Ru. Estudos anteriores apresentam uma preferência energética para a orientação *in-plane* com por 18,88 meV/Ru [26] e 0,95 meV/Ru [2] para a fase FM e 0,80 meV/Ru [2] para a fase ZZ-AFM.

A geometria de equilíbrio tem um papel importante nas propriedades magnéticas do RuCl₃. De fato, encontramos uma relação entre as posições atômicas e a orientação preferencial do momento magnético. Examinamos seis estruturas com ligeiras diferenças nas posições atômicas, nossos resultados demonstram que (i) as estruturas que apresentam um comprimento de ligação Ru-Cl (d_{Ru-Cl}) com distribuição quase uniforme, um desvio padrão ($\sigma_{d_{Ru-Cl}}$) de aproximadamente 0,006 Å, possuem a orientação magnética *in-plane* (MAE<0), por outro lado, (ii) estruturas com orientações magnéticas *out-of-plane* (MAE>0) possuem uma menor uniformidade na d_{Ru-Cl} , com $\sigma_{d_{Ru-Cl}} \approx 0,017$ Å. Em todos

os casos, encontramos energias de (i) mais baixas por ~ 30 meV/Ru, quando comparamos com (ii), o que demonstra uma preferência energética para magnetização *out-of-plane* do RuCl_3 .

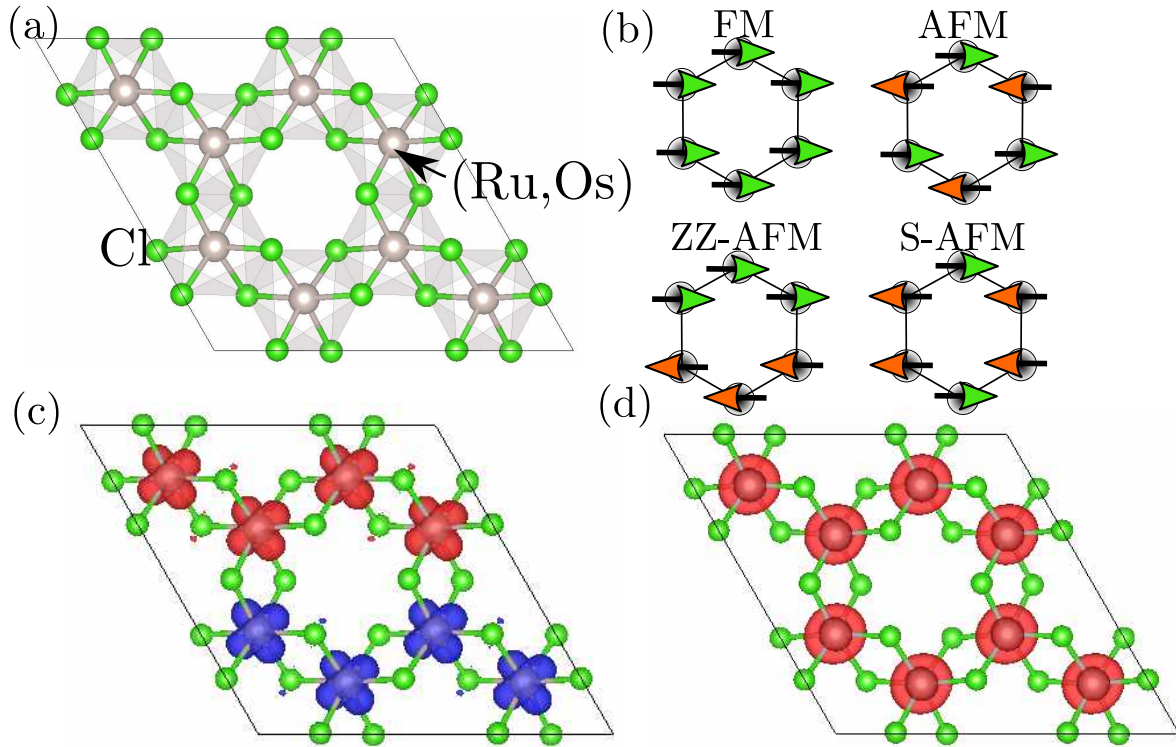


Figura 24 – (a) Modelo estrutural da monocamada de RuCl_3 e OsCl_3 ; (b) Configurações magnéticas associadas aos momentos magnéticos localizados no átomo de Ru (Os); Densidade de spin correspondente a (c) fase ZZ-AFM do RuCl_3 e a (d) fase FM do OsCl_3 .

Tabela 6 – Estabilidade energética relativa ΔE (meV/átomo de *TM*) e o *band gap* E_{gap} (eV) das diferentes configurações magnéticas da monocamada de RuCl_3 e OsCl_3 .

| RuCl_3 | ΔE | E_{gap} |
|-----------------|------------|------------------|
| ZZ-AFM | 0,0 | 0,74 |
| FM | 4,5 | 0,50 |
| S-AFM | 8,6 | 0,66 |
| AFM | 11,6 | 0,80 |
| OsCl_3 | ΔE | E_{gap} |
| ZZ-AFM | 3,0 | 0,77 |
| FM | 0,0 | 0,54 |
| S-AFM | 12,5 | 0,62 |
| AFM | 5,13 | 0,75 |

Em contraste com o RuCl_3 , o OsCl_3 possui a magnetização do estado fundamental FM seguida da ZZ-AFM, por uma diferença de energia de 3 meV/Os. Ambas as fases apresentam uma preferência da orientação magnética *in-plane*, com MAE de $-27,68$ meV/Os

para a fase FM e $-17,71$ meV/Os para a fase ZZ-AFM, estes valores estão de acordo com a literatura [27]. A densidade de spin da fase FM do OsCl_3 pode ser vista na Figura 24(d), onde os momentos magnéticos estão localizados no átomos de Os e possuem $0,9 \mu_B/\text{Os}$. Além disso, o estado fundamental FM apresenta um *band gap* de $0,54$ meV, enquanto para a fase ZZ-AFM temos $0,77$ meV.

A estrutura de banda e a densidade projetada de estados das MLs de RuCl_3 e OsCl_3 , podem ser vistas na Figura 25. A densidade projetada de estados revela que no intervalo de $-1,6$ até $1,2$ eV, temos estados essencialmente dos orbitais $\text{Ru(Os)-}d$, que devido as interações Coulombiana e de SOC contribuem para a abertura do *gap* nestes isolantes de Mott. Vale ressaltar que no caso do OsCl_3 FM, se negligenciarmos o termo de Hubbard U , temos a formação de estados isolantes Hall quântico anômalo [27]. Caso desconsideramos o SOC no OsCl_3 observamos a formação de estados *half-metallic*, sendo assim, fica claro a importância da inclusão das interações Coulombianas e de SOC.

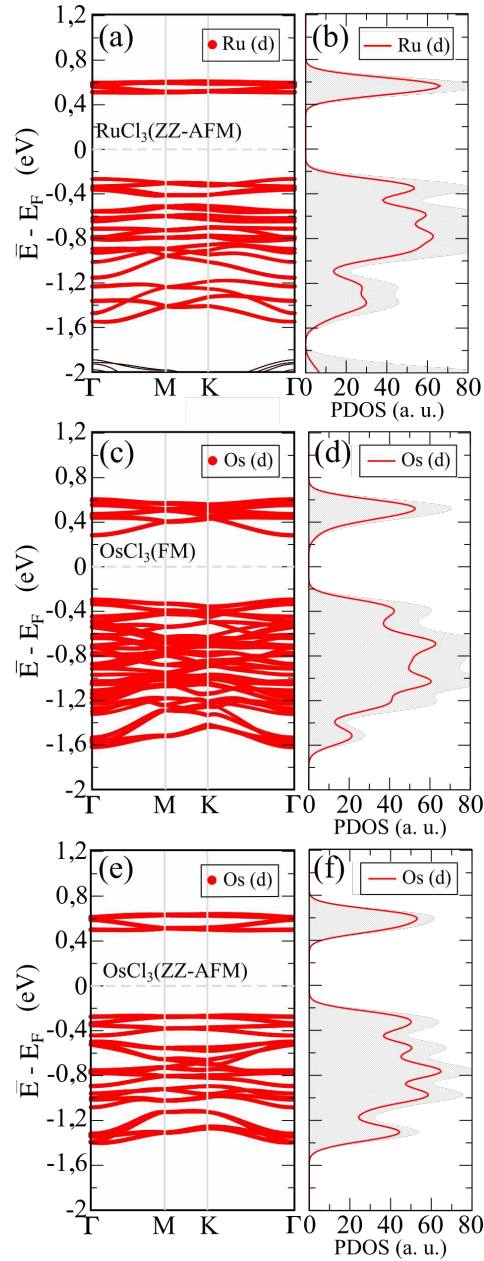


Figura 25 – Estrutura de banda e densidade de estados projetado dos tricloreto de metais de transição: (a)-(b) RuCl_3 (ZZ-AFM), (c)-(d) OsCl_3 (FM) e (e)-(f) OsCl_3 (ZZ-AFM). As linhas vermelhas representam os estados Ru-4d (Os-5d). As regiões sombreadas em (b), (d) e (f) corresponde a densidade de estado total.

4.3 Efeitos do grafeno no RuCl_3 e OsCl_3

Heteroestruturas vdW são plataformas que podem ser utilizadas para manipular as propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais que as constituem. A partir disso, iremos abordar os efeitos do grafeno nos tricloreto de Rutênio e Ósmio. Para isso, realizamos uma otimização estrutural, onde foi considerado uma supercélula hexagonal com parâmetros de rede $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, como mostra a Figura 26(a). Nas estruturas otimizadas

o parâmetro de rede do grafeno sofre uma expansão de 0,84 % e 1,68 %, ao interagir com o RuCl_3 e o OsCl_3 , respectivamente. Como ilustrado na Figura 26(b), encontramos uma distância intercamadas (d) de aproximadamente 3,6 Å. Além disso, calculamos a energia de ligação entre os as monocamadas e o grafeno, utilizando a expressão

$$E_b = \frac{E(TM\text{Cl}_3/\text{Gr}) - E(TM\text{Cl}_3) - E(\text{Gr})}{\text{Área}}, \quad (69)$$

onde $TM = \{\text{Ru}, \text{Os}\}$, $E(TM\text{Cl}_3/\text{Gr})$ a energia total das estruturas otimizadas, $E(TM\text{Cl}_3)$ a energia total da monocamada de RuCl_3 (OsCl_3) e $E(\text{Gr})$ a energia total do grafeno. Nossos resultados revelam uma energia de ligação de $-17,45 \text{ meV}/\text{Å}^2$ e $-16,47 \text{ meV}/\text{Å}^2$ para o RuCl_3/Gr and OsCl_3/Gr , respectivamente. Vale ressaltar que a energia de ligação entre duas camadas de grafeno é de aproximadamente $-16,8 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [111], o que demonstra a natureza da interação vdW entre os tricloreto de metais de transição e o grafeno.

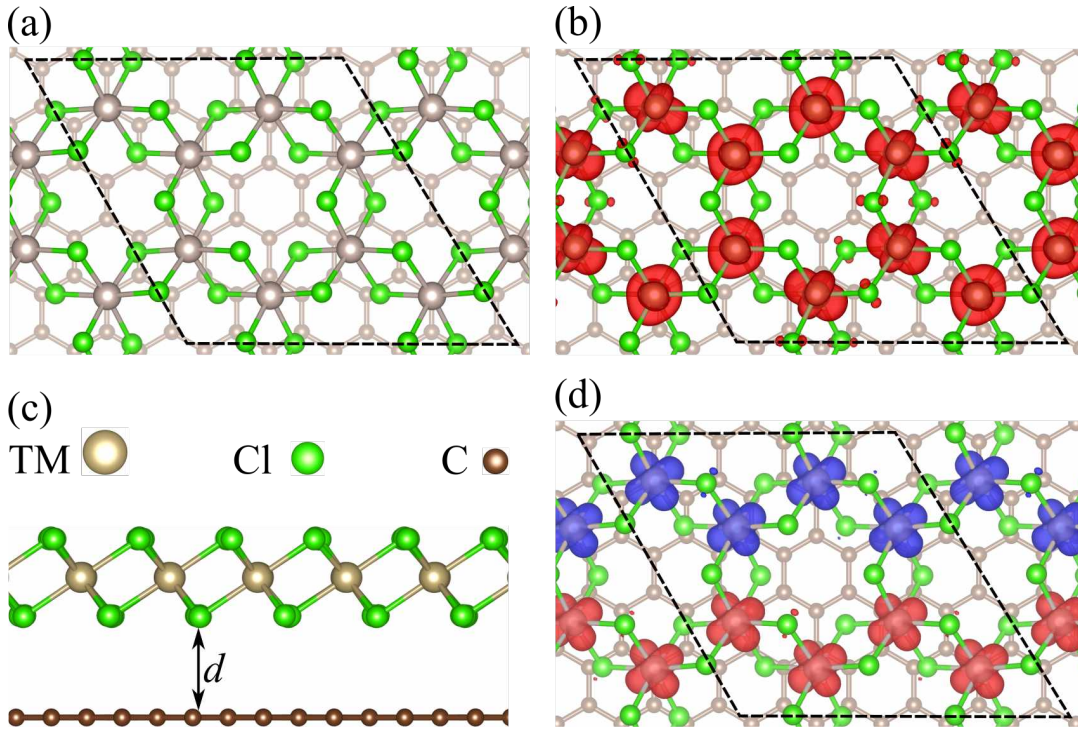


Figura 26 – (a) Modelo estrutural do RuCl_3/Gr and OsCl_3/Gr . (b) Densidade de spin correspondente a fase FM do OsCl_3/Gr . (c) Vista lateral da estrutura otimizada, onde a distância intercamadas $d=3,6$ Å. (d) Densidade de spin correspondente a fase ZZ-AFM do RuCl_3/Gr .

A diferença entre a função trabalho do grafeno ($\Phi=4,6 \text{ eV}$) e dos tricloreto de Rutênio ($\Phi=6,1 \text{ eV}$) e Ósmio ($\Phi=5,51 \text{ eV}$) induz uma transferência de carga do grafeno para os tricloreto. De acordo com nossos resultado do cálculo da carga de Bader, o grafeno fornece $3,2 \times 10^{13} \text{ e}/\text{cm}^2$ para o RuCl_3 e $2,1 \times 10^{13} \text{ e}/\text{cm}^2$ para o OsCl_3 .

Na Figura 27, pode ser visto o mapa da transferência de carga para um plano que intercepta os metais de transição. O mapeamento da transferência de carga foi realizado

através da expressão $\Delta\rho = \rho[TMCl_3/Gr] - (\rho[TMCl_3] + \rho[Gr])$, com $TM = \{Ru, Os\}$. Uma dopagem do tipo- n , proveniente da interação entre o grafeno e o $RuCl_3$, foi observada experimentalmente e por cálculos de primeiros princípios [3, 112–114]. Mais que isso, nossos resultados demonstram uma dopagem eletrônica não-homogênea, em ambos os tricloreto de Ru e Os, que pode ser justificada pelos diferentes acoplamentos de orbitais dos $TMCl_3$ e os orbitais π do grafeno. De fato, medidas de transporte eletrônico revelam a existência de regiões de alta e baixa dopagem no $RuCl_3/Gr$ [30].

Tabela 7 – Carga de Bader (em unidade de $e/célula$ unitária ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)) do $RuCl_3$ ($OsCl_3$) isolados e com o grafeno. δ representa a diferença de carga entre as monocamadas isoladas e com grafeno.

| Átomo | Carga (isolado) | Carga (com grafeno) | δ |
|----------|-----------------|---------------------|----------|
| $RuCl_3$ | | | |
| Ru | 53,73 | 53,88 | 0,15 |
| Cl | 178,18 | 178,45 | 0,27 |
| $OsCl_3$ | | | |
| Os | 52,91 | 53,00 | 0,09 |
| Cl | 179,01 | 179,19 | 0,18 |

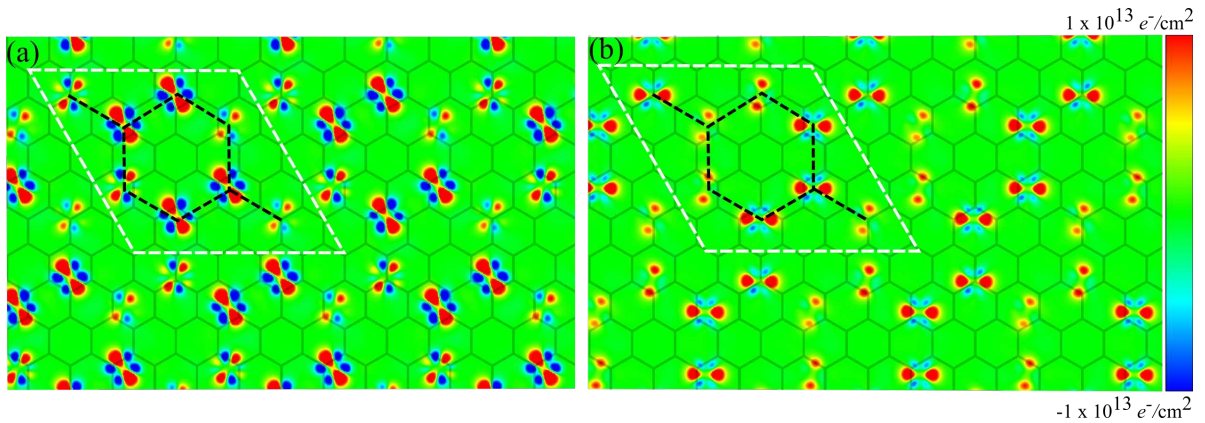


Figura 27 – Plano de $\Delta\rho$ associado às cargas transferidas do grafeno para o (a) $RuCl_3$ e para o (b) $OsCl_3$. As linhas brancas pontilhadas representam a célula unitária do nosso sistema e as linhas pretas pontilhadas representam a rede hexagonal formada pelos átomos de Ru e Os.

A interação com o grafeno também resulta em interessantes efeitos nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos tricloreto de metais de transição. As estruturas de banda nas Figura 28(a) e 28(c), demonstram que os elétrons doados ocupam as bandas antes desocupadas, formando estados metálicos em ambos os materiais, $RuCl_3$ e $OsCl_3$, como resultado, o cone de Dirac se localiza 0,6 eV (0,5 eV) acima do nível de Fermi no $RuCl_3(OsCl_3)/Gr$. Nas densidade de estados projetada, Figura 28(b) e 28(d), também se pode notar a dopagem das bandas Ru-4d e Os-5d.

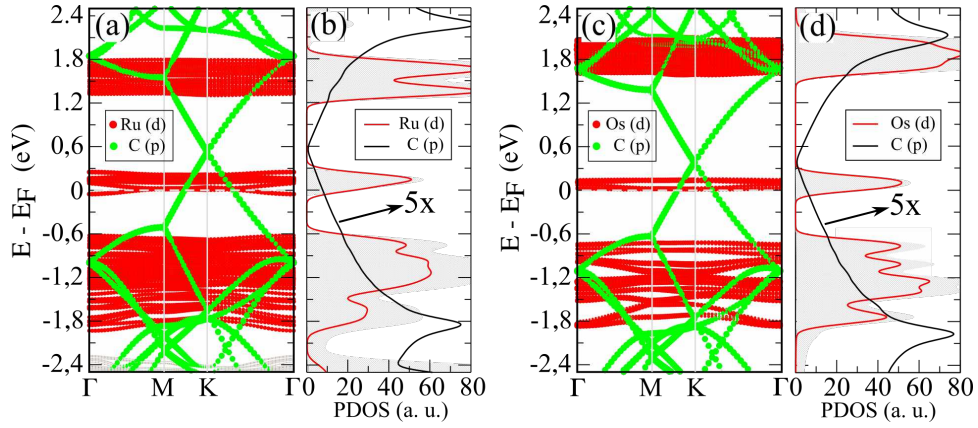


Figura 28 – Estrutura de banda resolvida por orbital e densidade de estados projetada do (a)-(b) RuCl_3/Gr e do (c)-(d) OsCl_3/Gr . As linhas vermelhas representam os estados Ru-4d (Os-5d) e as verdes os estados C-p

Dando atenção para as propriedades magnéticas dos tricloreto de metais de transição em grafeno, nossos resultados revelam que a fase magnética do estado fundamental do RuCl_3/Gr se mantém ZZ-AFM, onde a presença do grafeno reforça a estabilidade da fase ZZ-AFM, uma vez que a diferença de energia com a fase FM vai de 4,5 para 26,2 meV/Ru, mantendo a magnetização *out-of-plane*, assim como em seu estado isolado. Porém, observamos uma redução do MAE com a presença do grafeno, indo de 0,163 meV/Ru para 0,118 meV/Ru. No caso no OsCl_3 , a fase magnética do estado fundamental tem uma alteração com a presença do grafeno, partindo de FM para ZZ-AFM, com uma diferença de energia de 8,19 meV/Os. Em ambas as fases a orientação magnética preferencial se mantém *in-plane*. Porém, assim como no RuCl_3/Gr , também observamos uma redução do MAE de -27,68 para -15,17 meV/Os da fase FM e de 18,71 para 14,04 meV/Os da fase ZZ-AFM. Uma vez que a interação com o grafeno não altera significativamente a estrutura dos tricloreto de Ru e Os, podemos dizer que as alterações nas propriedades magnéticas são principalmente ditadas pela transferência de carga entre o grafeno e os TMCl_3 . O papel desempenhado pela transferência de carga entre Gr e TMCl_3 será discutido nas próximas seções.

Os cálculos do MAE resolvido por orbital, Figura 29(a), revelam que a magnetização *out-of-plane* do RuCl_3 é predominantemente governada por orbitais Ru-4d planares através dos elementos de matriz $\langle d_{x^2-y^2} | L_z | d_{xy} \rangle$, mas também contribuições de orbitais *out-of-plane* $\langle d_{z^2} | L_x | d_{yz} \rangle$, a diferença entre os dois termos é de 0,49 meV/Ru, que reduz para 0,413 meV/Ru na presença do grafeno, Figura 29(b). No caso do OsCl_3 e do OsCl_3/Gr , observamos um quadro semelhante, os elementos de matriz $\langle d_{z^2} | L_x | d_{yz} \rangle$ são responsáveis pela preferência energética de magnetizações *in-plane*, que por sua vez reduz em aproximadamente 6,6 meV/Os na presença do grafeno, como mostram as Figuras 29(c) e 29(d).

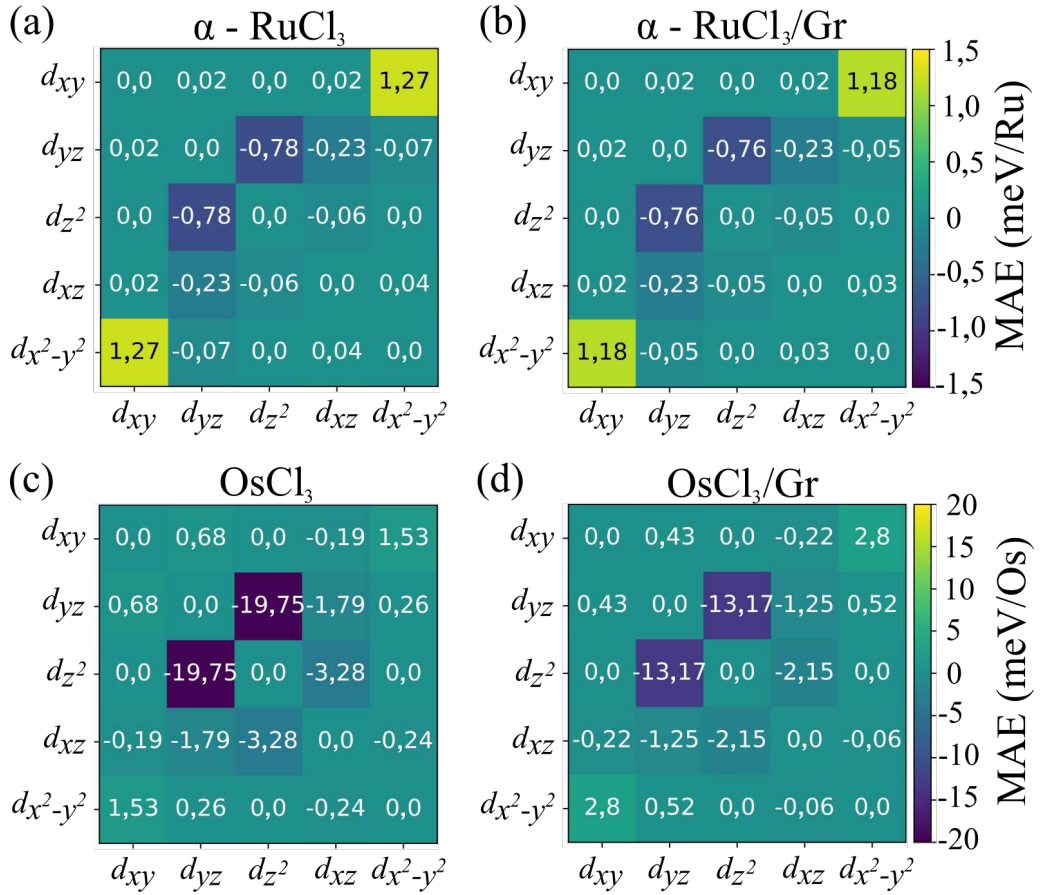


Figura 29 – MAE resolvido por orbital em meV/átomo de TM para o (a) RuCl₃, (b) RuCl₃/Gr (c) OsCl₃, (d) OsCl₃/Gr. Cada quadrado representa um elemento de matriz.

4.4 Transição metal-semicondutor induzida por campo elétrico e controle da anisotropia magnética

O controle das propriedades eletrônicas e magnéticas de materiais através de agentes externos, possui significativo interesse, uma vez que contribui para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. Por exemplo, em alguns materiais 2D, as fases magnéticas podem ser controladas através da aplicação de pressão na rede e campo elétrico externo (CEE) [115, 116]. No caso do RuCl₃/Gr e OsCl₃/Gr iremos analisar os efeitos da transferência de carga com aplicação de um CEE e as consequências nas propriedades eletrônicas e magnéticas.

Nas Figuras 30(a1) e 30(b1), podemos observar um comportamento linear da transferência de carga em função da aplicação de um campo elétrico externo na direção perpendicular ao plano da heteroestrutura. A dopagem do TMCl₃ diminui para valores negativos de CEE e em torno de -0,65 eV/Å a transferência de carga é suprimida para o RuCl₃/Gr, assim como no caso do OsCl₃/Gr para um campo de aproximadamente -0,5 eV/Å. Para

valores positivos do CEE temos um incremento na transferência de carga, o que demonstra que a ocupação das bandas do RuCl_3 e OsCl_3 podem ser controladas aplicando um campo elétrico externo.

Na Figura 31(a), observamos uma fase isolante para o RuCl_3/Gr com a aplicação de um campo elétrico de $-0,8 \text{ eV/\text{Å}}$ e $-0,5 \text{ eV/\text{Å}}$ no caso do OsCl_3 , Figura 31(b). Como esperado, suprimir a transferência de carga faz com que o cone de Dirac do grafeno se localize no Nível de Fermi. Sendo assim, temos uma transição metal-isolante acionado pela ocupação das bandas de Hubbard via aplicação de um campo elétrico externo.

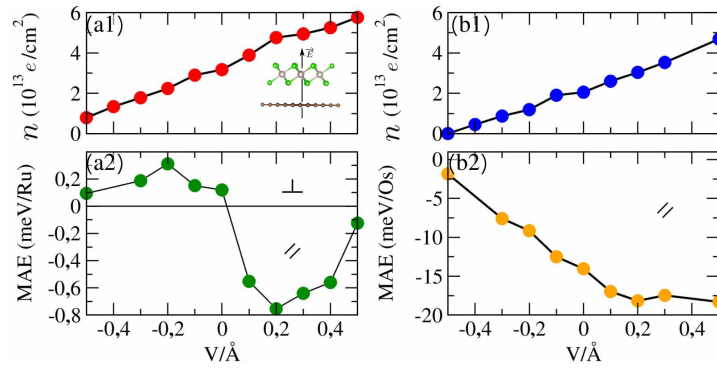


Figura 30 – Transferência de carga em função do campo elétrico externo para o (a1) RuCl_3/Gr e (b1) OsCl_3/Gr . Energia de anisotropia magnética em função do campo elétrico externo para o (a2) RuCl_3/Gr e (b2) OsCl_3/Gr . As regiões de magnetizações paralelas (\parallel) e perpendicular (\perp) à superfície do material são indicadas.

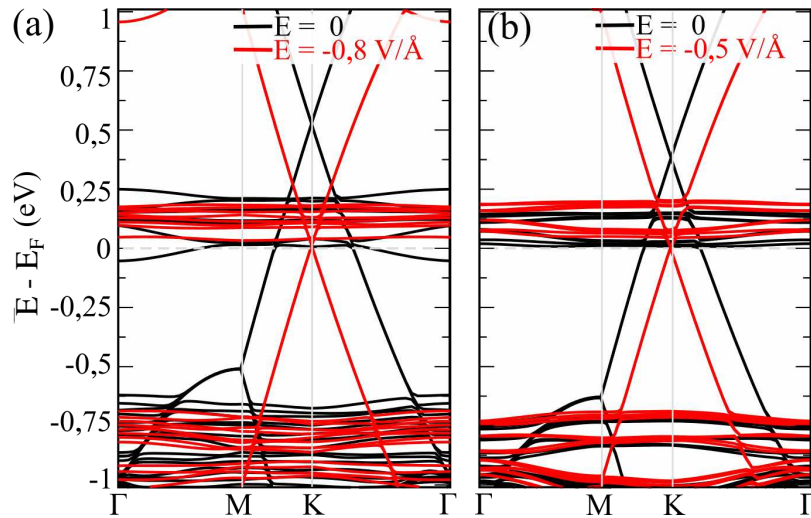


Figura 31 – Estrutura de banda do (a) RuCl_3/Gr e do OsCl_3/Gr na presença de um campo elétrico externo de $-0,8 \text{ eV/\text{Å}}$ e $-0,5 \text{ eV/\text{Å}}$, respectivamente. As bandas em preto (vermelho) representam a estrutura de banda calculada sem (com) aplicação do campo elétrico externo.

Com a aplicação do CEE, também podemos controlar a energia de anisotropia magnética. Na Figura 30(a2), apresentamos o MAE do RuCl_3/Gr em função da aplicação

do CEE. Percebemos que (i) para o CEE entre $-0,5 \text{ eV/\AA}$ à 0.0 eV/\AA a orientação magnética se mantém *out-of-plane* e para $\text{CEE}=-0,2 \text{ eV/\AA}$, temos um aumento do MAE de $0,118 \text{ meV/Ru}$ ($\text{CEE}=0,0$) para $0,311 \text{ meV/Ru}$, o que corresponde a uma redução de cargas transferidas de $3,2 \times$ para $2,2 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$. Por outro lado, a magnetização se torna energeticamente mais estável *in-plane* para valores positivos do CEE, por exemplo, para $\text{CEE}=0,2 \text{ eV/\AA}$ encontramos um MAE de $-0,754 \text{ meV/Ru}$, o que representa uma transferência de carga de $4,8 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2$. Enquanto isso, para o OsCl_3/Gr a preferência pela magnetização *in-plane* é mantida em todo o intervalo analisado ($|\text{CEE}| \leq 0,5 \text{ eV/\AA}$), Figura 30(b2). Porém, observamos um incremento do MAE de $-14,04 \text{ meV/Os}$ ($\text{CEE}=0$) para $-18,14 \text{ meV/Os}$. Para direções opostas do CEE, ou seja, valores negativos, observamos uma diminuição do MAE para $-1,84 \text{ meV/Os}$ ($\text{CEE}=0,5 \text{ eV/\AA}$).

Vale ressaltar que a mudança no MAE com a aplicação de um campo elétrico é regido pela ocupação dos estados Ru-4d e Os-5d , que são ressonantes (ou quase) com o cone de Dirac. Sendo assim, para reforçar a dependência da ocupação das bandas Ru-4d e Os-5d e a orientação da magnetização, calculamos o MAE para dopagens na ML de RuCl_3 (OsCl_3) do tipo- n (tipo- p). Para $n = 1e$, encontramos uma transição magnética de *out-of-plane* para *in-plane*, $\text{MAE} = 0,163 \rightarrow -0,213 \text{ meV/Ru}$, que está de acordo com a preferência energética para magnetização *in-plane* em $\text{CEE} > 0$ [Figura 30(a2)]. No caso do OsCl_3/Gr , ao aplicarmos um campo elétrico externo de $-0,7 \text{ eV/\AA}$, encontramos um MAE *out-of-plane* de $0,138 \text{ meV/Os}$, demonstrando uma tendência de mudança na orientação magnética para $\text{CEE} < -0,5 \text{ eV/\AA}$. Este campo elétrico de $-0,7 \text{ eV/\AA}$ representa uma dopagem do tipo p de $0,033$ buracos, ao dopar a ML de OsCl_3 com esta quantidade de buracos, encontramos um MAE *in-plane* de $-16,41 \text{ meV/Os}$. Sendo assim, nossos resultados demonstram que a dopagem de elétrons e buracos na ML de RuCl_3 e OsCl_3 desempenham um importante papel no controle e robustez do MAE.

Conclusão

A aplicabilidade de materiais bidimensionais em nanodispositivos estimula o estudo de sistemas que satisfazem tais demandas tecnológicas. A partir disso, inicialmente estudamos uma classe de materiais 2D com propriedades bem interessantes, os eletrenos. A principal característica destes materiais é a presença de elétrons quase-livres localizados em sua superfície, caracterizados por bandas parabólicas desocupadas que cruzam o nível de Fermi. Estes elétrons aniônicos tornam a superfície dos eletrenos quimicamente reativa. Baseado nisso, investigamos o processo de oxidação na monocamada e bicamada de um conjunto de eletrenos. Além disso, estudamos a formação da heteroestrutura lateral do eletreno Ca_2N intercalado por Ca_2N hidrogenado e fluorinado.

A partir de cálculos DFT, realizamos um estudo teórico do processo de oxidação na monocamada de eletrenos, $\text{O}/\text{A}_2\text{B}$, e bicamada de eletrenos, $(\text{O}/(\text{A}_2\text{B})_2/\text{O})$, para $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}$ e $B = \text{As}, \text{N}, \text{P}, \text{C}$. Observamos que tanto na monocamada, quanto na bicamada, a oxidação é estável para os nitretos com $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba , e uma transição estrutural de hexagonal para tetragonal foi constatada, formando sistemas tetragonais do tipo $(\text{AOAN})^t$ e $(\text{AO}(\text{AN})_2\text{AO})^t$. Simulações de espectroscopia XANES permitiu identificar aspectos chaves do espectro de absorção e suas correlações com as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas oxidados. Verificamos a emergência da fase ferromagnética nas estruturas tetragonais oxidadas, com o momento magnético localizados nos orbitais planares $\text{N-}2p_{x,y}$. Além disso, a estrutura de banda revela a formação de bandas *half-metallic* localizadas nas camadas de AN , com contribuições praticamente insignificantes das camadas de AO . A transmissão spin-polarizada foi confirmada através do cálculo de transporte eletrônico baseado no formalismo de Landauer-Büttiker. Estes resultados revelam que os sistemas oxidados $(\text{AOAN})^t$ e $(\text{AO}(\text{AN})_2\text{AO})^t$ são plataformas interessantes para o transporte spin-polarizado em sistemas 2D, onde os canais metálicos são protegidos pelas camadas de AO .

O processo de hidrogenação ou fluorinação da monocamada de Ca_2N apresenta fase magnética, onde o momento magnético se localiza nos átomos de Nitrogênio e a estrutura de bandas releva estados *half-metals*. A partir disso, estudamos a formação de hetero-

estruturas laterais formadas por Ca_2N primitivo intercalados por Ca_2N hidrogenado ou fluorinado, onde a hidrogenação (fluorinação) pode ser feita na direção armchair ou zigzag. Além disso, analisamos diferentes concentrações da região hidrogenada (fluorinada), podendo conter 3, 4 ou 5 células unitárias de Ca_2N hidrogenado (fluorinado).

Nossos resultados demonstram que a diferença entre as funções trabalho do Ca_2N primitivo e o hidrogenado (fluorinado) induz uma transferência de carga, onde maior parte dos elétrons são recebidos pelos Nitrogênios das regiões hidrogenadas (fluorinadas) que estão próximos da interface da heteroestrutura. A estrutura de banda demonstra a formação bandas parabólicas spin-polarizadas, o que caracteriza a formação de estados NFE spin-polarizados, além de estados *half-metallic* que estão localizados nos Nitrogênios da região hidrogenada (fluorinada). A densidade parcial de carga de estados próximo do nível de Fermi e a diferença da densidade de carga de spin-up e spin-down, revelam a existência de estados NFE spin-polarizados na superfície da região primitiva do Ca_2N , formando canais de elétrons quase-livres 1D, intercalados por estados magnéticos localizados nos Nitrogênios da região hidrogenada (fluorinada). Portanto, a heteroestrutura lateral de Ca_2N e Ca_2N hidrogenado (fluorinado) é uma plataforma interessante para um transporte spin-polarizado com confinamento eletrônico 1D de elétrons deslocalizados intercalos por elétrons localizados.

A segunda classe de materiais em estudo foram os tricloreto de metais de transição RuCl_3 e OsCl_3 , no qual buscamos compreender os efeitos nas propriedades eletrônicas e magnéticas da formação de heteroestruturas vdW desses sistemas com grafeno.

Utilizando a abordagem de DFT+U+SOC, investigamos os efeitos do grafeno nas propriedades eletrônicas e magnéticas das monocamadas de RuCl_3 e OsCl_3 , ou seja, heteroestruturas RuCl_3/Gr e OsCl_3/Gr . Foi observado uma dopagem do tipo *n* nos tricloreto de Ru e Os, na ordem de $10^{13} e/\text{cm}^2$, caracterizada por uma distribuição espacial de cargas não-homogênea, com dependência da geometria do empilhamento entre os átomos de Ru (Os) e os átomos de Carbono. A transferência de carga induz fases metálicas em ambos os materiais. Demonstramos que transições metal-isolante podem ser induzidas no RuCl_3/Gr e OsCl_3/Gr através da aplicação de um campo elétrico externo, no qual tem um significativo papel no controle da ocupação dos estados Ru-4*d* e Os-5*d*. Além disso, a ocupação destes estados e o campo elétrico levam à um refinamento das propriedades magnéticas dos tricloreto de metais de transição.

Sendo assim, nossos resultados sugerem que a ocupação das bandas RuCl_3 -4*d* e OsCl_3 -5*d* dos tricloreto de metal de transição são ingredientes chave para o controle e refino do eixo fácil referente a energia de anisotropia magnética. Este controle pode ser feito via dopagem ou aplicação de um campo elétrico externo.

A partir disso podemos dizer que, com o uso de simulação computacional e através do design de novos materiais em plataformas 2D, ambas as classes de materiais fruto de interesse desta Tese, são promissoras para aplicações tecnológicas, o que torna pertinente

nossa motivação, análise e dedicação.

Referências

- 1 LIU, S. et al. Decisive role of interlayer ionic couplings for the electronic properties of two-dimensional layered electrides. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 2, p. 1398–1404, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09609>>. 10, 20
- 2 İYIKANAT, F. et al. Tuning electronic and magnetic properties of monolayer α -rucl 3 by in-plane strain. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 8, p. 2019–2025, 2018. <<https://doi.org/10.1039/C7TC05266A>>. 10, 21, 22, 66, 67
- 3 BISWAS, S. et al. Electronic properties of α - rucl 3 in proximity to graphene. *Physical Review Letters*, APS, v. 123, n. 23, p. 237201, 2019. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.237201>>. 10, 23, 72
- 4 DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, APS, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>>. 10, 28, 44, 57, 66
- 5 DUDAREV, S. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+ u study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>>. 10, 31, 67
- 6 GIUSTINO, F. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. [S.l.]: Oxford University Press, 2014. <<https://doi.org/10.1080/00107514.2015.1100218>>. 10, 24, 26, 29, 30, 32, 33, 36
- 7 TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 8, p. 084204, 2009. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>>. 11, 37, 38
- 8 SUN, Q.; KIOUSSIS, N. Intrinsic ferromagnetism and topological properties in two-dimensional rhenium halides. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 13, p. 6101–6107, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C9NR00315K>>. 19
- 9 ZHAO, S.; LI, Z.; YANG, J. Obtaining two-dimensional electron gas in free space without resorting to electron doping: an electride based design. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 38, p. 13313–13318, 2014. <<https://doi.org/10.1021/ja5065125>>. 19, 42, 44

- 10 ZHONG, X. et al. Predicting the structure and stability of titanium oxide electrides. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–6, 2018. <<https://doi.org/10.1038/s41524-018-0131-6>>. 19
- 11 DRUFFEL, D. L. et al. Electrons on the surface of 2d materials: from layered electrides to 2d electrenes. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 43, p. 11196–11213, 2017. <<https://doi.org/10.1039/C7TC02488F>>. 19, 44, 45
- 12 HE, J.; LYU, P.; NACHTIGALL, P. New two-dimensional mn-based mxenes with room-temperature ferromagnetism and half-metallicity. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 47, p. 11143–11149, 2016. <<https://doi.org/10.1039/C6TC03917K>>. 19
- 13 ZHANG, Z. et al. Direct photoluminescence probing of ferromagnetism in monolayer two-dimensional crbr3. *Nano letters*, ACS Publications, v. 19, n. 5, p. 3138–3142, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00553>>. 19
- 14 WU, Z.; YU, J.; YUAN, S. Strain-tunable magnetic and electronic properties of monolayer cri 3. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 15, p. 7750–7755, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C8CP07067A>>. 19
- 15 BHIMANAPATI, G. R. et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015. <<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05556>>. 19
- 16 ZHOU, J. et al. Discovery of hidden classes of layered electrides by extensive high-throughput material screening. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 31, n. 6, p. 1860–1868, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03021>>. 20
- 17 DRUFFEL, D. L. et al. Experimental demonstration of an electride as a 2d material. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 49, p. 16089–16094, 2016. <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b10114>>. 20, 44
- 18 TADA, T. et al. High-throughput ab initio screening for two-dimensional electride materials. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 53, n. 19, p. 10347–10358, 2014. <<https://doi.org/10.1021/ic501362b>>. 20
- 19 KOCABAS, T. et al. Determination of dynamically stable electrenes toward ultrafast charging battery applications. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 9, n. 15, p. 4267–4274, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01468>>. 20
- 20 QU, J. et al. Electrides with dinitrogen ligands. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 5256–5263, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b18676>>. 20
- 21 QIU, X.-L. et al. Manipulating the electronic and magnetic properties of monolayer electride ca2n by hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 40, p. 24698–24704, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06089>>. 21, 43, 56, 59
- 22 WANG, D. et al. First-principles study on oh-functionalized 2d electrides: Ca2noh and y2c (oh) 2, promising two-dimensional monolayers for metal-ion batteries. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 478, p. 459–464, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.256>>. 21, 42

- 23 HE, J. et al. Unusual dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 13, p. 2518–2526, 2016. <<https://doi.org/10.1039/C6TC00409A>>. 21
- 24 MOAIED, M.; LEE, J.; HONG, J. A 2d ferromagnetic semiconductor in monolayer cr-trihalide and its janus structures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 33, p. 21755–21763, 2018. <<https://doi.org/10.1039/C8CP03489C>>. 21
- 25 KIM, H.-S. et al. Kitaev magnetism in honeycomb rucl 3 with intermediate spin-orbit coupling. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 24, p. 241110, 2015. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.241110>>. 21
- 26 SARIKURT, S. et al. Electronic and magnetic properties of monolayer α -rucl 3: a first-principles and monte carlo study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 2, p. 997–1004, 2018. <<https://doi.org/10.1039/c7cp07953b>>. 21, 66, 67
- 27 SHENG, X.-L.; NIKOLIĆ, B. K. Monolayer of the 5 d transition metal trichloride oscl 3: A playground for two-dimensional magnetism, room-temperature quantum anomalous hall effect, and topological phase transitions. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 20, p. 201402, 2017. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.201402>>. 22, 66, 69
- 28 DUAN, X. et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 24, p. 8859–8876, 2015. <<https://doi.org/10.1039/C5CS00507H>>. 22
- 29 ZHANG, J. et al. Strong magnetization and chern insulators in compressed graphene/cr 3 van der waals heterostructures. *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 8, p. 085401, 2018. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.085401>>. 22, 66
- 30 ZHOU, B. et al. Evidence for charge transfer and proximate magnetism in graphene- α -rucl 3 heterostructures. *Physical Review B*, APS, v. 100, n. 16, p. 165426, 2019. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.165426>>. 22, 72
- 31 MASHHADI, S. et al. Spin-split band hybridization in graphene proximitized with α -rucl3 nanosheets. *Nano letters*, ACS Publications, v. 19, n. 7, p. 4659–4665, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01691>>. 22
- 32 GONG, C.; ZHANG, X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 363, n. 6428, p. eaav4450, 2019. <<https://doi.org/10.1126/science.aav4450>>. 22
- 33 MARTIN, R. M.; MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. <<https://doi.org/10.1080/00107514.2010.509989>>. 24, 36
- 34 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. 25

- 35 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. 25, 57
- 36 SEGALL, M. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of physics: condensed matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>>. 26
- 37 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. 27
- 38 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, APS, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>>. 27
- 39 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. 27
- 40 PERDEW, J.; LANGRETH, D.; SAHNI, V. Corrections to the local density approximation: Gradient expansion versus wave-vector analysis for the metallic surface problem. *Physical Review Letters*, APS, v. 38, n. 18, p. 1030, 1977. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.38.1030>>. 27
- 41 RYDBERG, H. et al. Van der waals density functional for layered structures. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 12, p. 126402, 2003. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.126402>>. 28
- 42 HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+ u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014. <<https://doi.org/10.1002/qua.24521>>. 30
- 43 LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467>>. 31
- 44 SCHWERDTFEGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 2011. <<https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>>. 32
- 45 REIS, C. L.; PACHECO, J.; MARTINS, J. L. First-principles norm-conserving pseudopotential with explicit incorporation of semicore states. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 15, p. 155111, 2003. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.155111>>. 32
- 46 ROSTGAARD, C. The projector augmented-wave method. *arXiv preprint arXiv:0910.1921*, 2009. <<https://doi.org/10.48550/arXiv.0910.1921>>. 34, 35
- 47 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. 34, 43

- 48 SILVA, A. L. B. B. *Introdução a Química Quântica*. [S.l.]: IFSC/USP, 2003. 36
- 49 HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006. <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>>. 37
- 50 CHIKAZUMI, S.; CHIKAZUMI, S.; GRAHAM, C. D. *Physics of ferromagnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997. 39
- 51 CHRISTENSEN, N. “force theorem” and elastic constants of solids. *Solid state communications*, Elsevier, v. 49, n. 7, p. 701–705, 1984. <[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90224-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90224-2)>. 39
- 52 WANG, X. et al. Validity of the force theorem for magnetocrystalline anisotropy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 159, n. 3, p. 337–341, 1996. <[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00936-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00936-1)>. 39
- 53 WANG, D.-s.; WU, R.; FREEMAN, A. First-principles theory of surface magnetocrystalline anisotropy and the diatomic-pair model. *Physical Review B*, APS, v. 47, n. 22, p. 14932, 1993. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.14932>>. 40
- 54 GREGORY, D. H. et al. Dicalcium nitride, Ca_2N —a $2d$ “excess electron” compound; synthetic routes and crystal chemistry electronic supplementary information (esi) available: Xrd and polaris neutron diffraction refinements. see <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b001911i>. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1635–1641, 2000. <<https://doi.org/10.1039/B001911I>>. 42
- 55 DRUFFEL, D. L. et al. Experimental demonstration of an electride as a $2d$ material. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 49, p. 16089–16094, 2016. <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b10114>>. 42
- 56 LEE, K. et al. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 494, n. 7437, p. 336–340, 2013. <<https://doi.org/10.1038/nature11812>>. 42
- 57 INOSHITA, T. et al. Probing a divergent van hove singularity of graphene with a Ca_2N support: A layered electride as a solid-state dopant. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 24, p. 245303, 2017. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245303>>. 42
- 58 GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>>. 43, 57
- 59 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. 43, 57, 66
- 60 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. 43, 57, 66

- 61 HAMANN, D. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 8, p. 085117, 2013. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085117>>. 43
- 62 BUNĂU, O.; CALANDRA, M. Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the l 2, 3 edges. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 20, p. 205105, 2013. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.205105>>. 44
- 63 GOUGOUSSIS, C. et al. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high-t c compounds. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 7, p. 075102, 2009. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075102>>. 44
- 64 TAILLEFUMIER, M. et al. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the k edge in diamond and α -quartz. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 19, p. 195107, 2002. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.195107>>. 44
- 65 TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 108, p. 1–5, 2015. <<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>>. 44
- 66 NOSE, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. <<https://doi.org/10.1063/1.447334>>. 44
- 67 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>>. 44
- 68 BRANDBYGE, M. et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 16, p. 165401, 2002. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.165401>>. 44
- 69 BRUCE, A. V. et al. Insights into negative differential resistance in mos 2 esaki diodes: A first-principles perspective. *Physical Review B*, APS, v. 102, n. 11, p. 115415, 2020. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.115415>>. 44
- 70 JUNG, J. H.; PARK, C.-H.; IHM, J. A rigorous method of calculating exfoliation energies from first principles. *Nano letters*, ACS Publications, v. 18, n. 5, p. 2759–2765, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04201>>. 45
- 71 LI, W.; YOU, Y.; CHOI, J.-H. Oxidation, stability, and magnetic ground states of two-dimensional layered electriles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 46, p. 25316–25321, 2020. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07337>>. 49
- 72 NEJATIPOUR, H.; DADSETANI, M. Excitonic effects in the optical properties of alkaline earth chalcogenides from first-principles calculations. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 90, n. 8, p. 085802, 2015. <<https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/8/085802>>. 49

- 73 NGUYEN, D. K. et al. Structural, electronic, magnetic and optical properties of cao induced by oxygen incorporation effects: A first-principles study. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 397, p. 127241, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127241>>. 49
- 74 JAIN, A. et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, American Institute of PhysicsAIP, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013. <<https://doi.org/10.1063/1.4812323>>. 49
- 75 WU, C.-W.; YAO, D.-X. Intriguing p-orbital magnetic semiconductors and carrier induced half-metallicity in surface oxygen-functionalized two-dimensional x_2n ($x = \text{ca}, \text{sr}$) crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 493, p. 165727, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165727>>. 52
- 76 GOODENOUGH, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [la, m (ii)] mn o 3. *Physical Review*, APS, v. 100, n. 2, p. 564, 1955. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.564>>. 54
- 77 KANAMORI, J. Crystal distortion in magnetic compounds. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 31, n. 5, p. S14–S23, 1960. <<https://doi.org/10.1063/1.1984590>>. 54
- 78 HIRAYAMA, M. et al. Electrides as a new platform of topological materials. *Physical Review X*, APS, v. 8, n. 3, p. 031067, 2018. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.8.031067>>. 56
- 79 HUANG, H. et al. Topological electride y_2c . *Nano letters*, ACS Publications, v. 18, n. 3, p. 1972–1977, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05386>>. 56
- 80 PARK, C.; KIM, S. W.; YOON, M. First-principles prediction of new electrides with nontrivial band topology based on one-dimensional building blocks. *Physical review letters*, APS, v. 120, n. 2, p. 026401, 2018. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.026401>>. 56
- 81 ZHU, S.-C. et al. Computational design of flexible electrides with nontrivial band topology. *Physical Review Materials*, APS, v. 3, n. 2, p. 024205, 2019. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.024205>>. 56
- 82 ZHANG, X. et al. Intermetallic ca_3pb : a topological zero-dimensional electride material. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 3, p. 575–581, 2018. <<https://doi.org/10.1039/C7TC04989G>>. 56
- 83 HOU, J.; TU, K.; CHEN, Z. Two-dimensional y_2c electride: a promising anode material for na-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 33, p. 18473–18478, 2016. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06087>>. 56
- 84 INOSHITA, T. et al. Probing a divergent van hove singularity of graphene with a ca_2n support: A layered electride as a solid-state dopant. *Physical Review B*, APS, v. 96, n. 24, p. 245303, 2017. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245303>>. 56
- 85 CHOI, C.-G. et al. Electronic structure of graphene/ y_2c heterostructure and related doping effect. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 28, p. 13–18, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.04.008>>. 56

- 86 ZHANG, X. et al. Topological nodal line electrides: realization of an ideal nodal line state nearly immune from spin-orbit coupling. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 42, p. 25871–25876, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08446>>. 56
- 87 CHEN, G. et al. Multilayered electride Ca_2N electrode via compression molding fabrication for sodium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 8, p. 6666–6669, 2017. <<https://doi.org/10.1021/acsami.6b16186>>. 56
- 88 KOCABAS, T. et al. Determination of dynamically stable electrenes toward ultrafast charging battery applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 9, n. 15, p. 4267–4274, 2018. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01468>>. 56
- 89 WU, C.-W.; YAO, D.-X. Intriguing p-orbital magnetic semiconductors and carrier induced half-metallicity in surface oxygen-functionalized two-dimensional x_2N ($\text{x} = \text{Ca}, \text{Sr}$) crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 493, p. 165727, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165727>>. 56
- 90 LIU, L.; ZHUANG, H. L. High-throughput functionalization of single-layer electride Ca_2N . *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 7, p. 076306, 2018. <<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad024>>. 56
- 91 WANG, D. et al. First-principles study on OH-functionalized 2d electrides: Ca_2NOH and $\text{Y}_2\text{C}(\text{OH})_2$, promising two-dimensional monolayers for metal-ion batteries. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 478, p. 459–464, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.256>>. 56
- 92 HAN, Y. et al. Sub-nanometre channels embedded in two-dimensional materials. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 17, n. 2, p. 129–133, 2018. <<https://doi.org/10.1038/nmat5038>>. 57
- 93 LIMA, F. Crasto de; MIWA, R. H. Engineering metal-sp xy dirac bands on the oxidized sic surface. *Nano Letters*, ACS Publications, 2020. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01111>>. 57
- 94 UIJTTEWAAL, M.; WIJS, G. d.; GROOT, R. d. Low work function of the (1000) Ca_2N surface. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 96, n. 3, p. 1751–1753, 2004. <<https://doi.org/10.1063/1.1767611>>. 59
- 95 ZOU, X. et al. Structure and dynamics of the electronic heterointerfaces in MoS_2 by first-principles simulations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 1644–1649, 2020. <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00147>>. 65
- 96 MIAO, N. et al. 2d intrinsic ferromagnets from van der waals antiferromagnets. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 140, n. 7, p. 2417–2420, 2018. <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12976>>. 65
- 97 WICH, H. *NF Mott. Metal-insulator transitions*. Taylor & Francis Ltd., London 1974 XVI, 278 Seiten, 158 Figuren. Preis geb. 6.50. [S.l.]: Wiley Online Library, 1975. <<https://doi.org/10.1002/crat.19750100423>>. 65

- 98 LEE, P. A.; NAGAOSA, N.; WEN, X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of modern physics*, APS, v. 78, n. 1, p. 17, 2006. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.78.17>>. 65
- 99 WEBSTER, L.; YAN, J.-A. Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer rcl3 , crcl3 , and cri3 . *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 14, p. 144411, 2018. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.144411>>. 65
- 100 SUN, Q.; KIOUSSIS, N. Intrinsic ferromagnetism and topological properties in two-dimensional rhenium halides. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 13, p. 6101–6107, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C9NR00315K>>. 65
- 101 SANDILANDS, L. J. et al. Scattering continuum and possible fractionalized excitations in α - rucl3 . *Physical review letters*, APS, v. 114, n. 14, p. 147201, 2015. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.147201>>. 65
- 102 PLUMB, K. et al. α - rucl3 : A spin-orbit assisted mott insulator on a honeycomb lattice. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 4, p. 041112, 2014. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.041112>>. 65
- 103 SEARS, J. A. et al. Ferromagnetic kitaev interaction and the origin of large magnetic anisotropy in α - rucl3 . *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 16, n. 8, p. 837–840, 2020. <<https://doi.org/10.1038/s41567-020-0874-0>>. 65
- 104 HUANG, C. et al. Quantum anomalous hall effect in ferromagnetic transition metal halides. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 4, p. 045113, 2017. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.045113>>. 65
- 105 TIAN, Y. et al. Optically driven magnetic phase transition of monolayer rucl3 . *Nano Letters*, ACS Publications, v. 19, n. 11, p. 7673–7680, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02523>>. 65
- 106 WINTER, S. M. et al. Challenges in design of kitaev materials: Magnetic interactions from competing energy scales. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 214431, Jun 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.214431>>. 65
- 107 TIAN, Y. et al. Optically driven magnetic phase transition of monolayer rucl3 . *Nano Letters*, ACS Publications, v. 19, n. 11, p. 7673–7680, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02523>>. 66
- 108 KAIB, D. A. et al. Magnetoelastic coupling and effects of uniaxial strain in α - rucl3 from first principles. *Physical Review B*, APS, v. 103, n. 14, p. L140402, 2021. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L140402>>. 66
- 109 RIZZO, D. J. et al. Charge-transfer plasmon polaritons at graphene/ α - rucl3 interfaces. *Nano letters*, ACS Publications, v. 20, n. 12, p. 8438–8445, 2020. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03466>>. 66
- 110 GANOSE, A. M.; JACKSON, A. J.; SCANLON, D. O. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic* ab initio* calculations. *Journal of Open Source Software*, v. 3, n. 28, p. 717, 2018. <<https://doi.org/10.21105/joss.00717>>. 66

- 111 GOULD, T.; LEBÈGUE, S.; DOBSON, J. F. Dispersion corrections in graphenic systems: a simple and effective model of binding. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 25, n. 44, p. 445010, 2013. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/44/445010>>. 71
- 112 MASHHADI, S. et al. Spin-split band hybridization in graphene proximitized with α -rucl₃ nanosheets. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 19, n. 7, p. 4659–4665, 2019. <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01691>>. 72
- 113 ZHENG, X. et al. Tunneling spectroscopic signatures of charge doping and mott-phase transition in α -rucl₃ in proximity to graphite. *arXiv preprint arXiv:2205.00409*, 2022. <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/44/445010>>. 72
- 114 GERBER, E. et al. Ab initio mismatched interface theory of graphene on α -rucl₃: Doping and magnetism. *Physical Review Letters*, APS, v. 124, n. 10, p. 106804, 2020. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.106804>>. 72
- 115 SONG, T. et al. Switching 2d magnetic states via pressure tuning of layer stacking. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 18, n. 12, p. 1298–1302, 2019. <<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0505-2>>. 74
- 116 DOMINIKE, P. d. A. et al. Magnetic switch and electronic properties in chromium-intercalated two-dimensional gep 3. *Physical Review Materials*, APS, v. 5, n. 5, p. 054002, 2021. <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.054002>>. 74

Apêndices

Teoremas de Hohenberg e Kohn

A.1 Teorema 1

Para um sistema de N elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo V_n , este potencial é univocamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Prova: Escrevendo o Hamiltoniano do sistema como sendo constituído pela energia cinética dos elétrons (\hat{T}), a energia potencial dos elétrons (\hat{U}) e a energia potencial externa devido a ação dos núcleos (\hat{V}_n)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_n. \quad (70)$$

Supondo que a existência de dois potenciais externos \hat{V}_n e \hat{V}'_n , que sejam funções de onda, respectivamente, para o estado fundamental Ψ e Ψ' . Assumindo que com essas funções de onda esteja associado a mesma densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$. Podemos então escrever as energias e as seguintes relações:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_n | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_n | \Psi' \rangle \quad (71)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_n | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_n | \Psi \rangle. \quad (72)$$

Temos as relações de desigualdade nas equações (71) (72) pois qualquer outra função de onda diferente da associada ao estado fundamental descreve uma energia superior. Podemos também reescrever as desigualdades separando a parte do potencial externo da seguinte forma:

$$E < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}), \quad (73)$$

$$E' < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}). \quad (74)$$

Além disso, o lado direito das desigualdade nas equações (73) e (74) pode se escrito da seguinte forma:

$$\langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle - \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}), \quad (75)$$

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}). \quad (76)$$

Sabendo que $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e $E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$, podemos reescrever as equações (73) e (74) com o uso das equações (75) e (76), de tal forma:

$$E < E' - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \quad (77)$$

$$E' < E - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) \quad (78)$$

Por fim, somando as equações (77) e (78) temos:

$$E + E' < E' + E \quad (79)$$

A equação (79) é obviamente uma contração, pois conclui-se que $0 < 0$. Sendo assim, a premissa de que dois potenciais diferentes levam a mesma densidade eletrônica do estado fundamental é falsa. Provando assim, o teorema de Hohenberg e Kohn.

A.2 Teorema 2

A densidade eletrônica do estado fundamental é um mínimo global para o funcional da energia.

Prova: Dada a densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, associada a sua respectiva função de onda Ψ_0 ; dada também outra densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ onde também temos associada sua respectiva função de onda Ψ . Sabendo que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade, temos:

$$E[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (80)$$

Sendo assim, temos que

$$E[n_0] < E[n]. \quad (81)$$

Portanto, a minimização da energia em função da densidade eletrônica é a energia do estado fundamental.

Informações Adicionais do Processo de Oxidação dos Eletrenos

Os cálculos de simulação de espectro de fônons e dinâmica molecular foram realizados em colaboração com o Professor José E. Padilha da Universidade Federal do Paraná - Campus Avançado Jandaia do Sul.

B.1 Espectro de Fônons dos eletrenos O/A_2B

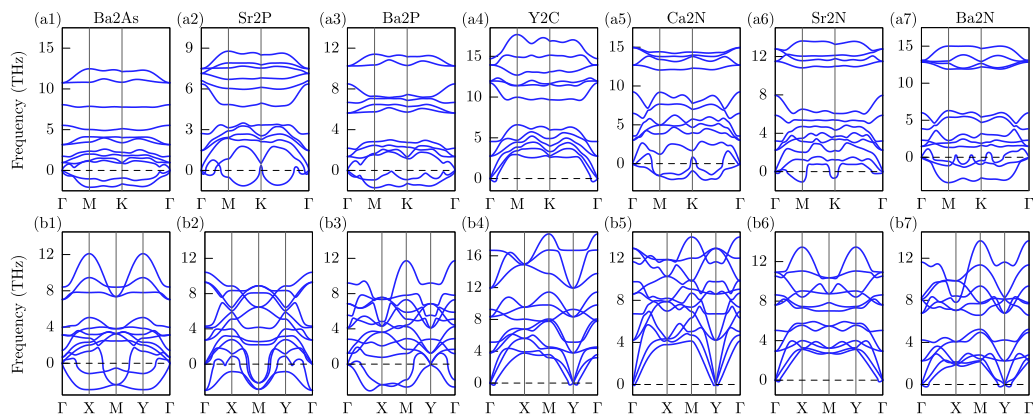


Figura 32 – Espectro de fônons dos eletrenos O/A_2B hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2)

B.2 Dinâmica Molecular dos eletrenos O/A_2B

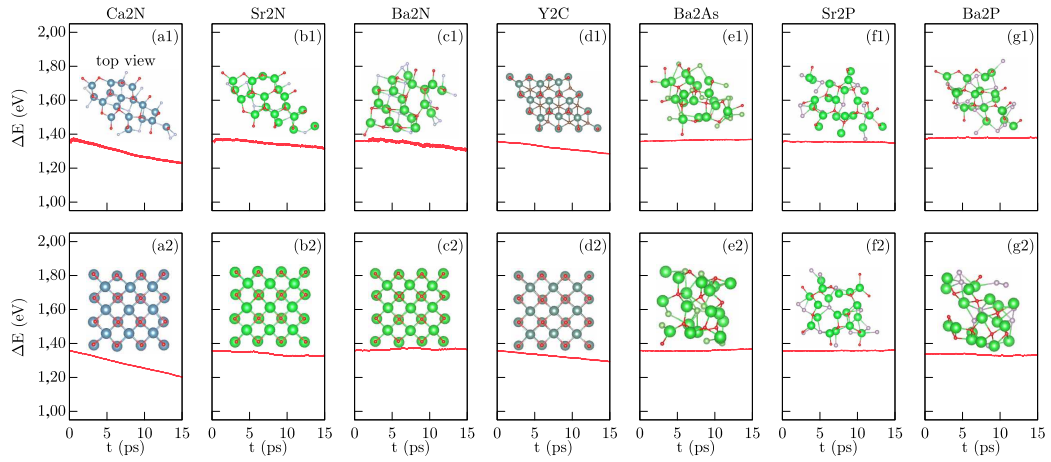


Figura 33 – Flutuação da energia total dos eletrenos O/A_2B hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2), em função do tempo. Os modelos estruturais na figura foram obtidos após 15 ps da simulação de dinâmica molecular à 300K.

B.3 Espectro de Fônons das bicamadas dos eletrenos $O/(A_2N)_2/O$

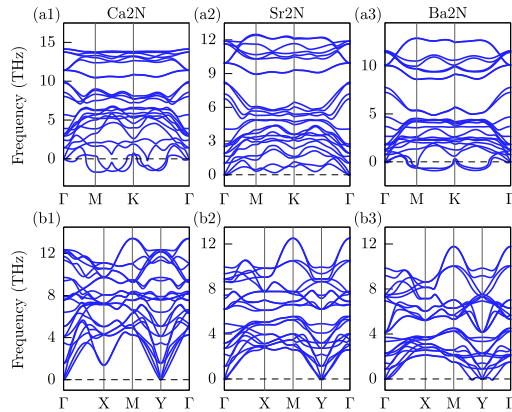


Figura 34 – Espectro de fônons das bicamadas eletrenos $O/(A_2N)_2/O$ hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2)

B.4 Dinâmica Molecular das bicamadas dos eletrenos $O/(A_2N)_2/O$

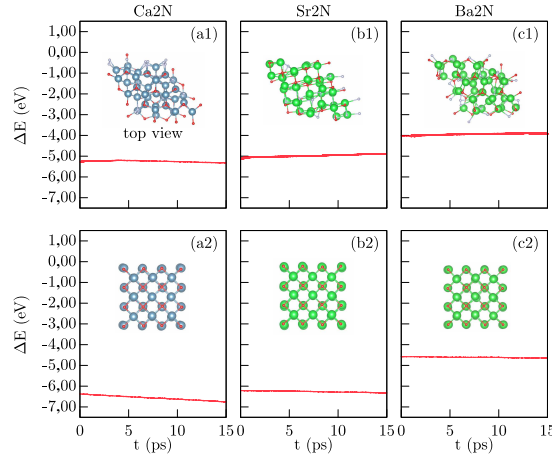


Figura 35 – Flutuação da energia total dos eletrenos $O/(A_2N)_2/O$ hexagonais (a1)-(g1) e tetragonais (a2)-(g2), em função do tempo. Os modelos estruturais na figura foram obtidos após 15 ps da simulação de dinâmica molecular à 300K.

B.5 Densidade de estados eletrônicos dos sistemas tetragonais

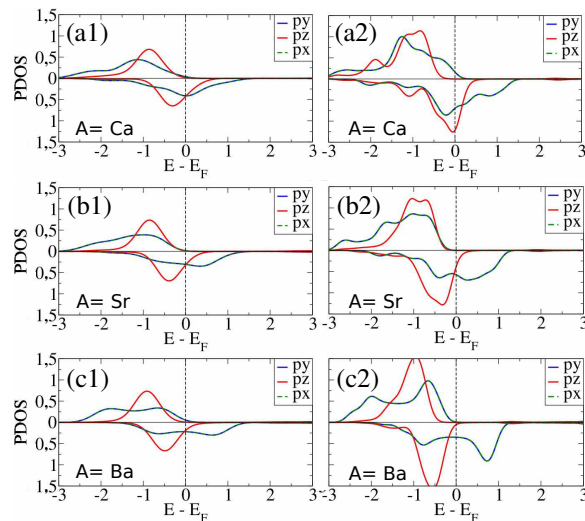


Figura 36 – Densidade de estado eletrônico projetado nos orbitais N-2p do $(ANAO)^t$ (a1)-(c1) e $(AO(AN)_2AO)^t$ (a2)-(c2)

B.6 Corrente eletrônica dos eletrenos oxidados

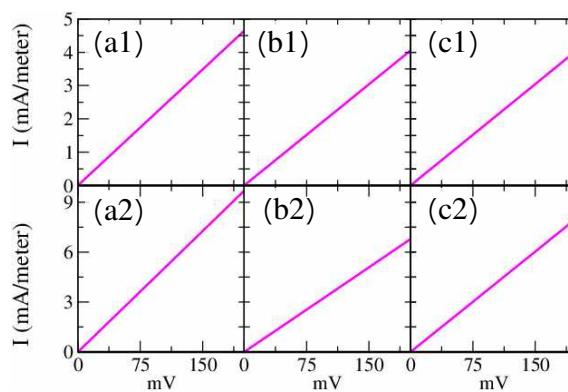


Figura 37 – Corrente eletrônica do $(ANAO)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a1), Sr (b1) e Ba (c1), e do $(AO(AN)_2AO)^t$, para $A = \text{Ca}$ (a2), Sr (b2) e Ba (c2).

Informações Adicionais das trilhas hidrogenadas (fluorinadas) no Ca_2N

C.1 Densidade parcial de carga do $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-H})_3-$ Ca_2N

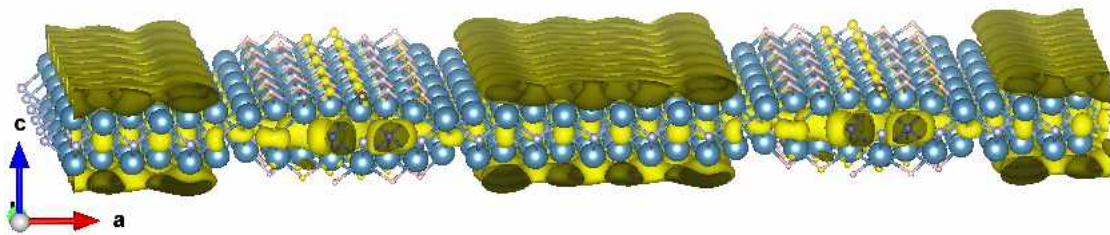


Figura 38 – Densidade parcial de carga no intervalo de $E_F \pm 0.2$ eV do $\text{Ca}_2\text{N}-(\text{Ca}_2\text{N-H})_3-$
 Ca_2N hidrogenado na direção armchair; isosurface de $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}^3$

C.2 Estrutura de bandas das trilhas fluorinadas e projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada e não-fluorinada

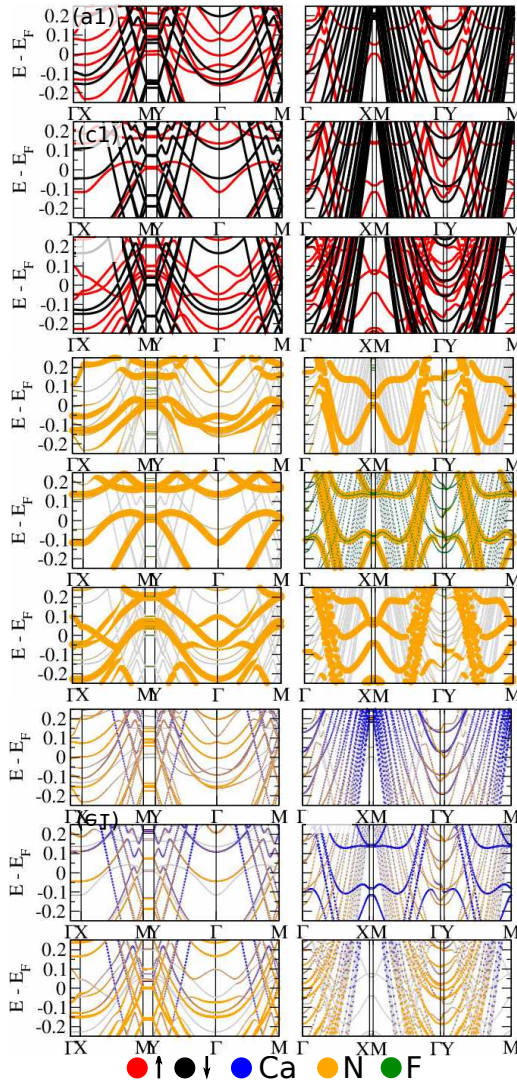


Figura 39 – Estrutura de banda da fluorinação na direção armchair para $n = 3$ (a1), 4 (c1) e 5 (e1); Estrutura de banda da fluorinação na direção zigzag para $n = 3$ (b1), 4 (d1) e 5 (f1); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada na direção armchair para $n = 3$ (a2), 4 (c2) e 5 (e2); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região fluorinada na direção zigzag para $n = 3$ (b2), 4 (d2) e 5 (f2); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região não-fluorinada na direção armchair para $n = 3$ (a3), 4 (c3) e 5 (e3); Projeção das bandas de energia nos orbitais atômicos da região não-fluorinada na direção zigzag para $n = 3$ (b3), 4 (d3) e 5 (f3)

Artigos vinculados à Tese

1. Souza, P. H.; Padilha, J. E.; Miwa, R. H. **Structural Transition in Oxidized Ca₂N Electrenes: CaO/CaN 2D Heterostructures.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 124, n. 27, p. 14706-14712, 2020.
2. Souza, P. H.; Kuritza, D.; Padilha, J. E.; Miwa, R. H. **Oxidation of two-dimensional electrides: Structural transition and the formation of half-metallic channels protected by oxide layers.** Physical Review B, v. 105, n. 23, p. 235301, 2022.
3. Souza, P. H.; Deus, D. P.; Brito, W. H.; Miwa, R. H. **Magnetic anisotropy energies and metal-insulator transitions in monolayers of α -RuCl₃ and OsCl₃ on graphene.** Physical Review B, v. 106, n. 15, p. 115118, 2022.