

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Renan Narciso Pedrosa

**Estudo teórico de dopagem substitucional
de carbono em monocamada de fosforeno**

VITÓRIA

2019

RENAN NARCISO PEDROSA

**Estudo teórico de dopagem substitucional de carbono em
monocamada de fosforeno**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P372e Pedrosa, Renan Narciso, 1995-
Estudo teórico de dopagem substitucional de carbono em monocamada de fosforeno. / Renan Narciso Pedrosa. - 2019. 103 f. : il.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Fosforeno. 2. Dopado com carbono. 3. Teoria do funcional densidade. I. Scopel, Wanderlã Luis. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



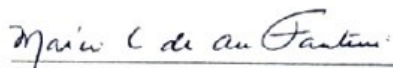
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

"Estudo teórico de dopagem substitucional de carbono em monocamada de fosforeno"

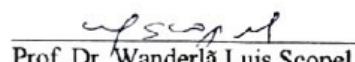
Renan Narciso Pedrosa

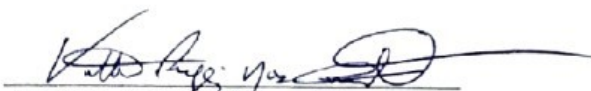
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

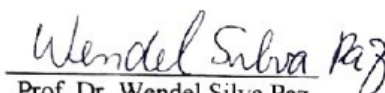
Aprovada por:


Prof. Dr. Marcia Carvalho de Abreu Fantini

(IF/USP)


Prof. Dr. Wanderlâ Luis Scopel
(Orientador /PPGFis)


Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento
(PPGFis/UFES)


Prof. Dr. Wendel Silva Paz
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 18 de junho de 2019.

Agradecimentos

- Ao prof. Wanderlã pelos ensinamentos, discussões e orientações passadas ao longo de todo esse tempo. Desde a graduação vem me incentivando e motivando a seguir os trilhos do caminho científico.
- Aos amigos da graduação (Gabriel, Rodolfo, Mateus, Vitor, Ébano, Luigi, Vinicius, Tadeu, etc etc etc). Sem palavras para descrever vocês. Com certeza terão um futuro brilhante pela frente. Sem vocês com certeza não teria chegado até aqui.
- Aos amigos da pós graduação (Eddy, Cássio(maozinha), Deivid(baiano), Joycel, Erik, Yago, Anderson, Daniel, Pedrin, etc)
- A minha família(meu pai Paulo, minha mãe Adriana e meu irmão Bernardo) dando o suporte e a base que é fundamental. Com certeza o apoio e os conselhos de vocês foram essenciais para minha formação.
- Aos amigos que estão presentes ao longo dessa trajetória. Com certeza cada um contribuiu de uma maneira diferente para eu chegar até aqui.
- Por fim, à CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível minha dedicação exclusiva à pesquisa.

*“Tudo o que temos que decidir é o
que fazer com o tempo que nos é
dado.”*

J. R. R. Tolkien, *O Senhor dos
Anéis - A Sociedade do Anel*

Resumo

Neste trabalho, através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade(DFT), foram examinados as propriedades estruturais, eletrônicas e a estabilidade energética de impurezas de carbono substitucional em monocamada de fosforeno. Foram investigados defeitos de carbono na monocamada de fosforeno para diversas configurações estruturais e concentrações de impureza. Dentre elas, os defeitos em linhas de carbono nas direções *zig-zag* e na direção *armchair*. Os resultados indicam que para todas as diferentes configurações de dopagem consideradas, os processos são exotérmicos, sendo que, para as configurações mais estáveis, as energias de formação por átomo de carbono são de 2,35 eV/átomo e 2,36 eV/átomo. Foi verificado também que a presença da impureza de carbono substitucional na monocamada de fosforeno dá origem a flutuações na densidade de carga. As impurezas se comportam como impurezas do tipo aceitadoras, recebendo cargas dos átomos de fósforo vizinhos, resultando, dessa forma, em uma dopagem do tipo-p. Além disso, foi verificado que a presença da impureza na folha de fosforeno, para algumas configurações, induziu a transição de gap direto da monocamada de fosforeno para gap indireto e para outras configurações, observou-se o caráter metálico.

Palavras-chave: DFT, fosforeno, dopado com C, dopagem do tipo-p.

Abstract

In this work, we have explored the structural and electronic properties and energy stability of substitutional carbon impurities in a phosphorene monolayer through the first principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT). Carbon defects were investigated in the phosphorene monolayer for various structural configurations and impurity concentrations. Among them, the defects in carbon lines in the zig-zag and armchair direction. Ours results finding that for all different doping configurations considered herein, the defects formation is ruled by exothermic processes. In addition, for the most stable energetic configurations we have obtained values of 2.35 eV/atom and 2.36 eV/atom. Furthermore, the presence of the substitutional carbon impurity in the phosphorene monolayer gives rise to fluctuations in charge density. The Carbon defects behave as acceptor impurities, receiving charges of the neighboring phosphorus atoms, thus resulting in a p-type doping. In addition, it was verified that the presence of the impurity in the phosphorene sheet, for some configurations, induced the direct gap transition from the phosphorene monolayer to the indirect gap and for other configurations, the metallic character was observed.

Key-words: DFT, phosphorene, C-doped, doping, p-type.

Conteúdo

I	Introdução	2
1.0.1	Propriedades estruturais	4
1.0.2	A oxidação do fosforeno	5
1.0.3	Vacâncias no fosforeno	7
1.0.4	Dopagens no fosforeno	9
1.0.5	Nanofitas de fosforeno	10
II	Fundamentos Metodológicos	13
2.1	O problema de muitos corpos interagentes	13
2.2	Modelo de Thomas-Fermi	15
2.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
2.4	Equações de Kohn-Sham	21
2.5	Aproximação de Densidade Local(LDA)	25
2.6	Aproximação de Gradiente Generalizado(GGA)	25
2.6.1	GGA-PBE	26
2.7	Funcionais Híbridos(HSE)	26
2.8	Métodos Computacionais	27
2.8.1	Método de ondas planas	27
2.8.2	Pseudopotencial	29
III	Resultados e Discussões	31
3.1	Monocamada de fosforeno	32
3.2	Fosforeno dopado com carbono ($\sim 2\%$)	33
3.3	Fosforeno dopado com carbono($\sim 4\%$)	39
3.3.1	Configurações BP-2AC e BP-2ZC:	39
3.3.2	Configurações BP-2CAA, BP-2CBB, BP-2ZSC e BP-2ASC:	46
3.4	Fosforeno dopado com linha de carbono($\sim 17\%$) e (25%)	58

<i>CONTEÚDO</i>	vi
3.5 Estabilidade energética	65
3.6 Função Trabalho	67
IV Conclusões	69
Metas Futuras	71
Referências Bibliográficas	72
Apêndice A	80
Fosforeno dopado com carbono ($\sim 2\%$)	80
Fosforeno dopado com carbono ($\sim 4\%$)	82
Fosforeno dopado com carbono ($\sim 17\%$)	83
Fosforeno dopado com carbono (25%)	86
Apêndice B Modelagem Computacional	89

Lista de Figuras

1.1	Estrutura atômica de monocamada de fosforeno.	5
1.2	Imagens de AFM mostrando a superfície de um fino floco de fósforo preto.	6
1.3	Imagens de AFM mostrando a superfície de um fino floco de fósforo preto encapsulado por óxidos de alumínio.	7
1.4	Geometrias das estruturas otimizadas de defeitos de linha embutidos no fosforeno.	8
1.5	Estrutura de bandas do fosforeno com vacância.	8
1.6	Transferência de carga entre uma molécula de NO e fosforeno dopado com metal.	9
1.7	Nanofitas de fosforeno.	10
1.8	Comportamento do valor da energia de <i>gap</i> das nanofitas de fosforeno em função da largura.	11
2.1	Ciclo de autoconsistência para resolver a equação de Kohn-Sham.	24
2.2	Esquema representando a construção da pseudofunção e pseudopotencial [62]	29
3.1	Estrutura atômica da supercélula da configuração BP.	32
3.2	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da monocamada de fosforeno.	33
3.3	Estrutura atômica da configuração BP-CA.	34
3.4	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-CA. .	35
3.5	PDOS da configuração BP-CA.	36
3.6	Redistribuição de densidade de carga volumétrica da configuração BP-CA.	37
3.7	Configurações de fosforeno dopado com carbono com concentrações de 4,17%.	39
3.8	Estrutura atômica da configuração BP-2AC.	40
3.9	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2AC.	41
3.10	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2AC. .	42
3.11	PDOS da configuração BP-2AC.	43

3.12	Estrutura atômica da configuração BP-2ZC.	43
3.13	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ZC.	44
3.14	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ZC.	45
3.15	PDOS da configuração BP-2ZC.	46
3.16	Estrutura atômica da configuração BP-2CAA.	47
3.17	Estrutura atômica da configuração BP-2ZSC.	47
3.18	Estrutura atômica da configuração BP-2ASC.	48
3.19	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2CAA.	49
3.20	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ZSC.	49
3.21	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ASC.	50
3.22	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2CAA.	51
3.23	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ZSC.	51
3.24	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ASC.	52
3.25	PDOS da configuração BP-2CAA.	53
3.26	PDOS da configuração BP-2ZSC.	54
3.27	PDOS da configuração BP-2ASC.	55
3.28	Estrutura atômica da configuração BP-LZC.	58
3.29	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LZC.	59
3.30	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LZC.	60
3.31	PDOS da configuração BP-LZC.	60
3.32	Estrutura atômica da configuração BP-LAC.	62
3.33	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LAC.	62
3.34	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LAC.	63
3.35	PDOS da configuração BP-LAC.	64
4.1	Interface fosforeno/grafeno.	71
4.2	Estrutura atômica da configuração BP-CB.	80
4.3	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-CB.	81
4.4	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-CB.	81
4.5	Estrutura atômica da configuração BP-2CBB.	82
4.6	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2CBB.	83
4.7	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2CBB.	83
4.8	Estrutura atômica da configuração BP-LZC2.	84
4.9	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LZC2.	85

4.10	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LZC2.	86
4.11	Estrutura atômica da configuração BP-LAC2.	86
4.12	Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LAC2.	87
4.13	Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LAC2.	88

Lista de Tabelas

III.1 Propriedades estruturais das configurações BP-CA e BP-CB.	38
III.2 Propriedades eletrônicas e estruturais das configurações BP-2CAA e BP-2CBB.	56
III.3 Energia de gap (GGA-PBE), distância d_{c-c} , a variação de carga por átomo de fósforo primeiro vizinho Δq_p e por átomo de carbono Δq_c e a variação do nível de Fermi em relação a configuração BP das configurações BP-2ZC, BP-2AC, BP-2CAA, BP-2ZSC e BP-2ASC.	57
III.4 Propriedades estruturais das configurações BP-LZC e BP-LZC2.	61
III.5 Propriedades eletrônicas e estruturais das configurações BP-LAC e BP-LAC2.	64
III.6 Variação de carga por átomo de fósforo primeiro vizinho Δq_p e por átomo de carbono Δq_c e a variação do nível de Fermi em relação a configuração BP das configurações BP-LZC e BP-LAC.	65
III.7 Energia de formação por átomo de carbono das configurações estudadas nesse capítulo.	67
III.8 Função Trabalho (W) das configurações estudadas nesse capítulo.	68

Capítulo I

Introdução

A existência de cristais bidimensionais durante muito tempo foi questionada, até que em 2004, após a utilização da técnica experimental de clivagem mecânica por K. S. Novoselov, A. Geim e colaboradores [1], conseguiu-se obter o grafeno (monocamada de grafite), um semimetal bidimensional(2D) estável em condições ambientes e com propriedades notáveis [2]. O grafeno tem estrutura cristalina planar, sendo responsável pela superlativa resistência mecânica do grafeno [3], possui uma alta mobilidade de portadores [1] à temperatura ambiente, mas a ausência de um *bandgap* deixa sua aplicabilidade limitada para alguns tipos de dispositivos eletrônicos[4–6]. Com o avanço das técnicas experimentais [7–10], os materiais 2D tem sido bastante explorados [11](como por exemplo, o nitreto de boro hexagonal(h-BN)[12], os dicalcogenetos metais de transição(TMDs-do inglês Transition Metal Dichalcogenide)[13], tal como o MoS₂[14], e o fosforeno [15]). O fosforeno foi esfoliado pela primeira vez em 2014, por Han Liu e colaboradores [16], e assim como o grafeno, o fosforeno foi esfoliado a partir da sua forma em *bulk* [o fósforo preto (BP)], constituído por várias camadas, unidas pelas fracas ligações de Van der Waals. O fósforo elementar possui diversos alótropos estáveis que podem ser encontrados na natureza [17, 18]. Dentre os alótropos de fósforo possíveis, o mais estável é o fósforo preto (BP). A primeira aplicação do fosforeno foi em dispositivo de transistor de efeito de campo, obtendo uma mobilidade eletrônica experimental $\sim 1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ na direção *armchair* à temperatura ambiente [19, 20], e para buracos a mobilidade podendo atingir valores de até 10000-26000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, na direção *zig-zag* [21]. O fosforeno possui um comportamento de transporte anisotrópico, tendo uma mobilidade eletrônica na direção *armchair* aproximadamente 14 vezes maior, do que na direção *zig-zag*, e para a mobilidade de buracos, uma mobilidade muito maior na direção *zig-zag* comparada à direção

armchair. Com uma mobilidade eletrônica significativamente maior comparada a do MoS₂ [22] e comparável à de dispositivos de grafeno[1], torna-o um material semicondutor 2D com grande potencial para aplicações tecnológicas.

O fosforeno é um semicondutor de *bandgap* direto no ponto Γ , sendo que o valor do *bandgap* aumenta com o inverso do número de camadas, obtendo valores próximos de 0,3 eV na sua forma em *bulk* e valores próximos de 0,8-2,2 eV para a monocamada [15, 21, 23, 24]. Vale ressaltar, que esses valores de *bandgap* próximos de 2 eV [25], são obtidos teoricamente através da correção de energia de auto-interação eletrônica e diferem dos valores obtidos dos *bandgaps* ópticos, devido à interação entre os pares elétrons-buracos (conhecido como excítons) ligados por interação coulombiana. Esta energia de ligação da interação pode ser estimada teoricamente através da equação de Bethe-Salpeter, e foi obtido valores próximos de 0,8 eV [25].

A anisotropia do fosforeno também é observada no efeito termoelétrico [26]. Ao contrário da condutividade térmica que é maior na direção de *zig-zag*[26], a condutância elétrica é cerca de uma ordem de grandeza maior na direção *armchair*. As direções preferidas para condução de calor e carga são ortogonais que pode ser inferida através do coeficiente Seebeck(S), que é a resposta a uma voltagem induzida quando um gradiente de temperatura é aplicado no material, convertendo calor em energia elétrica. Para o fósforo preto, foi obtido valor de $\sim 335 \mu V K^{-1}$ à temperatura ambiente [27]. Para as nanofitas de fosforeno [28], nota-se valores ainda maiores para o coeficiente de Seebeck. Para as nanofitas com tipo de borda *armchair*, são obtidos valores $\sim 1360 \mu V K^{-1}$ à temperatura ambiente. Ao passivar a borda do tipo *zig-zag* com átomos de hidrogênio, obtém-se valores de até $\sim 2600 \mu V K^{-1}$. As nanofitas de fosforeno indicam grande potencial para aplicação termoelétrica devido ao seu grande coeficiente de Seebeck e à sua baixa condutividade térmica induzindo alto valores da figura de mérito ZT [28]. A figura de mérito mede a qualidade termoelétrica de um dispositivo e é definida pela equação $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, com σ e κ sendo as condutividades elétricas e térmicas, respectivamente, e T a temperatura.

Além disso, devido o fosforeno ter uma grande razão superfície-volume, possui grande potencial para aplicações de superfície ativa, tal como catálise e sensoriamento [29]. O fosforeno apresenta maior sensibilidade a moléculas de gás à base de nitrogênio, como NO e NO₂ [30], obtendo as mais fortes ligações com energias de ligação $\sim 0,86$ eV e $\sim 0,62$ eV, respectivamente. Tal sensibilidade e seletividade à adsorção da molécula de gás, torna o fosforeno um candidato desejável como sensor de gás para este tipo de molécula.

Propriedades estruturais

Para construir uma estrutura cristalina é preciso de uma rede de Bravais e uma base. A rede de Bravais é uma matriz infinita de pontos discretos com um arranjo e orientação iguais, a partir de qualquer um dos pontos que a matriz é visualizada. A base localiza-se em cada ponto da rede de Bravais, de maneira a se obter uma periodicidade.

Uma rede de Bravais bidimensional pode ser definida através de

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 \quad (1.1)$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede e n_1 e n_2 inteiros. A monocamada de fosforeno possui uma célula unitária primitiva retangular com 4 átomos de fósforo na base, cujos parâmetros de rede são $|\vec{a}_1| = 3,30\text{Å}$ e $|\vec{a}_2| = a = 4,51\text{Å}$ ¹, conforme os vetores primitivos descritos na equação 1.2, onde

$$\vec{a}_1 = (0, \sqrt{3} - 1)a \quad , \quad \vec{a}_2 = (1, 0)a. \quad (1.2)$$

Seus átomos se arranjam de modo que o material possua subcamadas na direção Z. (ver figura 1.1(b)). A figura 1.1(c) mostra a primeira zona de Brillouin². Vale ressaltar que os pontos k, encontrados nesta zona, são os pontos utilizados para descrever algumas das propriedades do material, como por exemplo a propriedade eletrônica. Note que ela também é uma célula retangular e seus vetores primitivos podem ser obtidos a partir da relação

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.3)$$

com

$$\vec{b}_1 = \left(0, \frac{1}{\sqrt{3} - 1}\right) \frac{2\pi}{a} \quad , \quad \vec{b}_2 = (1, 0) \frac{2\pi}{a}. \quad (1.4)$$

No fosforeno, o átomo de fósforo se liga covalentemente com outros três átomos de fósforo, realizando hibridização sp^3 , dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Devido este tipo de hibridização, faz com que a estrutura do fosforeno seja enrugada.

¹consistente com a literatura [16, 31].

²célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco [32].

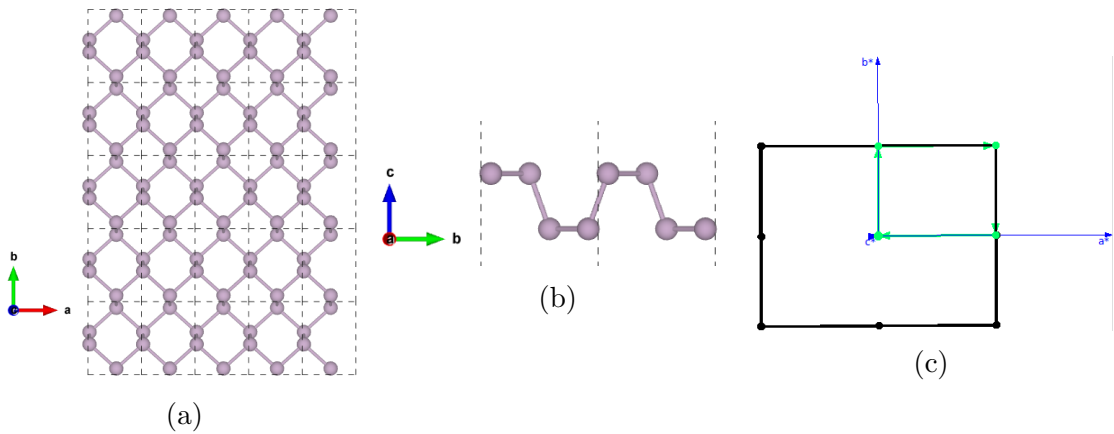


Figura 1.1: Estrutura atômica de monocamada de fosforeno. (a) visão superior de uma célula unitária expandida na direção x e y. (b) visão lateral de uma célula unitária expandida na direção x e y. (c) Primeira Zona de Brillouin.

A oxidação do fosforeno

Um grande problema obtido na obtenção do fosforeno, é a rápida oxidação da amostra, após a esfoliação. Trabalhos experimentais mostram que, de fato, o fosforeno fica propício a uma rápida oxidação em temperatura ambiente [9, 33]. Devido o fósforo ter 5 elétrons de valência e realizar três ligações covalentes no fosforeno, existe um par de elétrons pendente (que não participa de qualquer ligação) que atrai elementos contaminantes mais eletronegativos, como o átomo de oxigênio. A oxidação do fosforeno, faz com que ocorra a degradação do material que pode ser diretamente observada, usando a técnica de microscopia de força atômica (AFM - do inglês *Atomic Force Microscope*). A figura 1.2(b) mostra a rugosidade do material em relação ao tempo. Para esta medição, um floco de fósforo preto foi esfoliado e continuamente escaneado usando uma janela de varredura de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. A figura 1.2(a) mostra a imagem de AFM tirada aproximadamente 21,30 e 41 minutos após realizar a esfoliação do material (da esquerda para a direita). Após 21 minutos, foi medida uma rugosidade de $0,43 \text{ nm}$. Após 30 minutos, foi observado que a rugosidade aumentou para $0,59 \text{ nm}$ e após 41 minutos, a rugosidade aumentou para $0,98 \text{ nm}$.

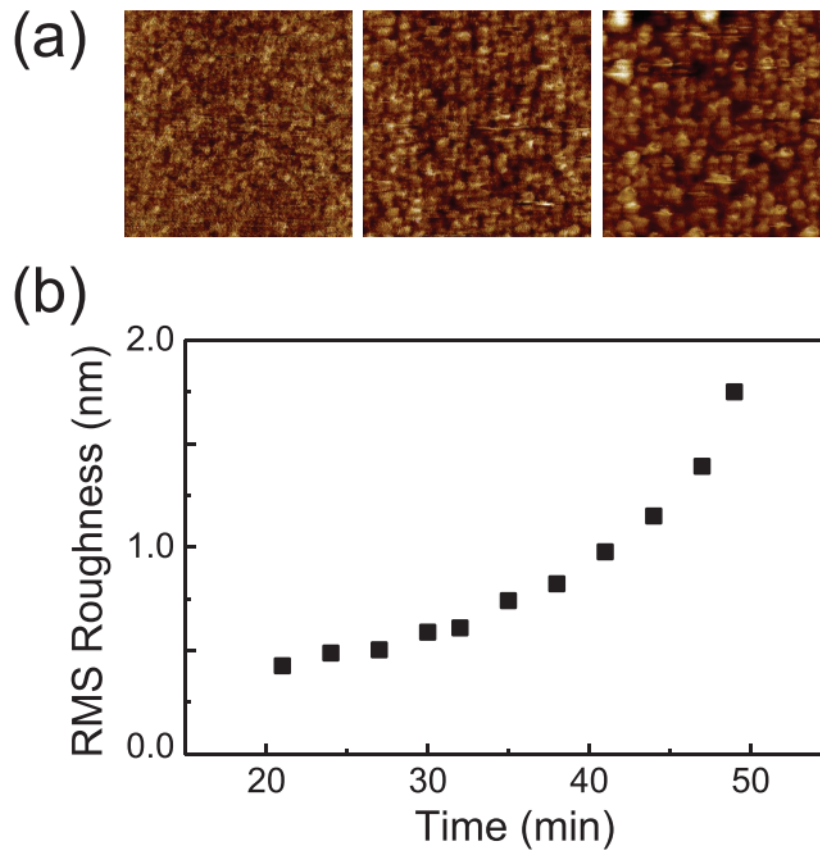


Figura 1.2: Imagens de AFM mostrando a superfície de um fino floco de fósforo preto (a) 21 minutos, 30 minutos e 41 minutos (da esquerda para a direita) após a esfoliação. A janela de digitalização é de 500 nm x 500 nm. Todas as três imagens foram tiradas no mesmo local na superfície do floco. (b) Compilação da rugosidade medida (extraída das imagens do AFM) versus tempo após a esfoliação. [9]

Além disso, estudo utilizando cálculos de primeiros princípios [34] mostra que, para cada átomo de oxigênio adsorvido no fosforeno, há uma liberação de energia próxima de 2 eV. Embora as formas adsorvidas de oxigênio mais estáveis serem eletricamente inativas e levam apenas a pequenas distorções da rede, existem formas metaestáveis de baixa energia que introduzem níveis do tipo-p e do tipo-n no gap. Este trabalho [34] mostra também que átomos de oxigênio pendentes servem como âncoras para as ligações de ponte de hidrogênio, com uma energia de ligação de -0,22 eV, assim aumentando a hidrofilia do material (o material passa a ter maior afinidade por moléculas de água). Além disso, com o aumento da concentração de átomos de oxigênio no fosforeno, formam-se óxidos de fosforeno, fazendo com que o valor do *bandgap* do sistema aumente significativamente (chegando próximo de 8,5 eV) [35]. Observa-se que a oxidação do fosforeno, pode modificar suas propriedades físicas e químicas. Deste modo, estudos buscam alternativas para evitar sua oxidação. Uma alternativa para tentar reduzir/eliminar a oxidação da amostra é por meio da encapsulação (passivação) [36, 37]. A figura 1.3(1) mostra como a

encapsulação protege o fosforeno da degradação, mesmo com a exposição ambiental prolongada. A figura 1.3 mostra a imagem de AFM de um floco de BP encapsulado utilizando a técnica de deposição de camada atômica de óxido de alumínio após 1, 2, 3 e 7 dias de exposição ao ambiente.

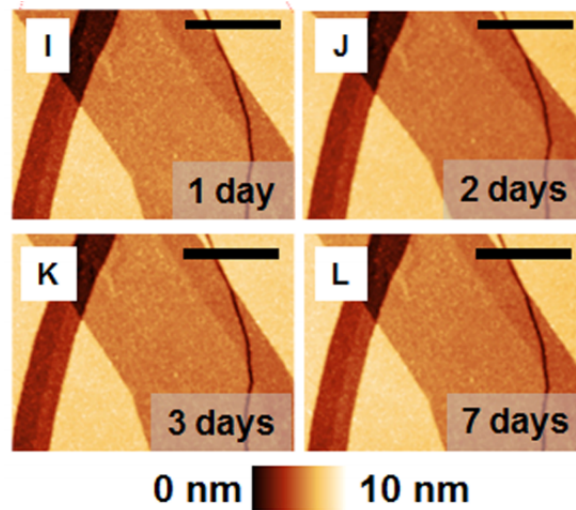


Figura 1.3: Imagens de AFM mostrando a superfície de um fino floco de fósforo preto encapsulado por óxidos de alumínio após (i) 1 dia, (j) 2 dias, (k) 3 dias e (l) 7 dias de exposição ao ambiente. A janela de digitalização é de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. [36]

Vacâncias no fosforeno

Após realizar o processo de sintetização [7], é natural que o material apresente defeitos, tal como a ausência de um ou mais íons na rede e distorção numa ligação entre um determinado íon e íons vizinhos. O primeiro tipo de defeito mencionado diz respeito a vacâncias unitárias (SV-do inglês *Single Vacancy*), ou duplas (DV-do inglês *Double Vacancy*) e o segundo tipo mencionado diz respeito ao defeito Stone-Wales (SW), que é a rotação de uma ligação em 90 graus no plano do material [38].

As agregações de defeitos pontuais em linhas (ver figura 1.4) são energeticamente favoráveis em comparação com defeitos pontuais [39]. Em particular, o eixo de defeitos em linha é seletivo em direção, e a maioria deles preferem se alinhar ao longo da direção *zig-zag*. Para os defeitos mais favoráveis energeticamente, encontra-se as linhas na direção *zig-zag* DV1 e DV2, com energias de formação de 0,76 eV e 1,01 eV por célula, e a linha na direção *armchair* SW2, com energia de formação de 0,95 eV por célula.

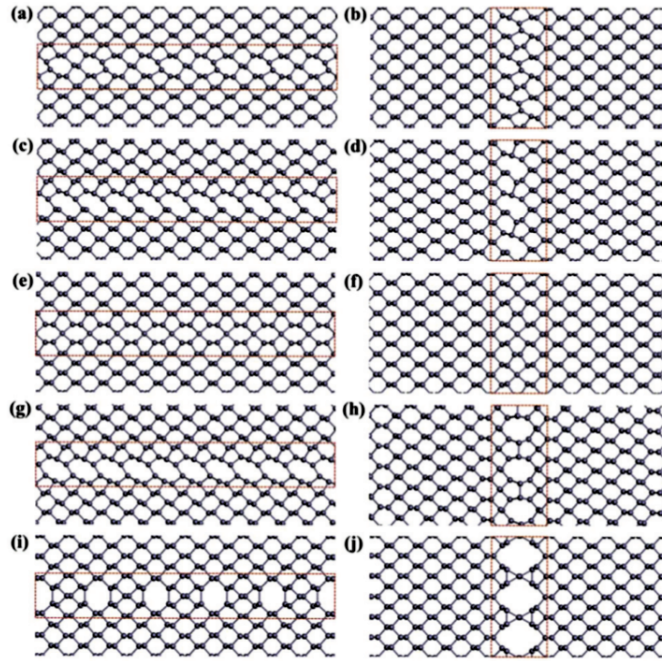


Figura 1.4: As estruturas otimizadas de defeitos de linha embutidos no fosforeno. (a)SW2-A, (b)SW2-Z, (c)SV1-A, (d)SV1-Z, (e)SV2-A, (f)SV2-Z, (g)DV1-A, (h)DV1-Z, (i)DV2-A e (j)DV2-Z. A região defeituosa é rotulado com linhas pontilhadas vermelhas [39].

A figura 1.5 mostra que o fosforeno com defeitos em linha baseados em SW ou DV preserva o caráter semicondutor com um *bandgap* que varia de 0,70 a 1,10 eV, e o fosforeno com defeitos em linha baseados em SV são metálicos.

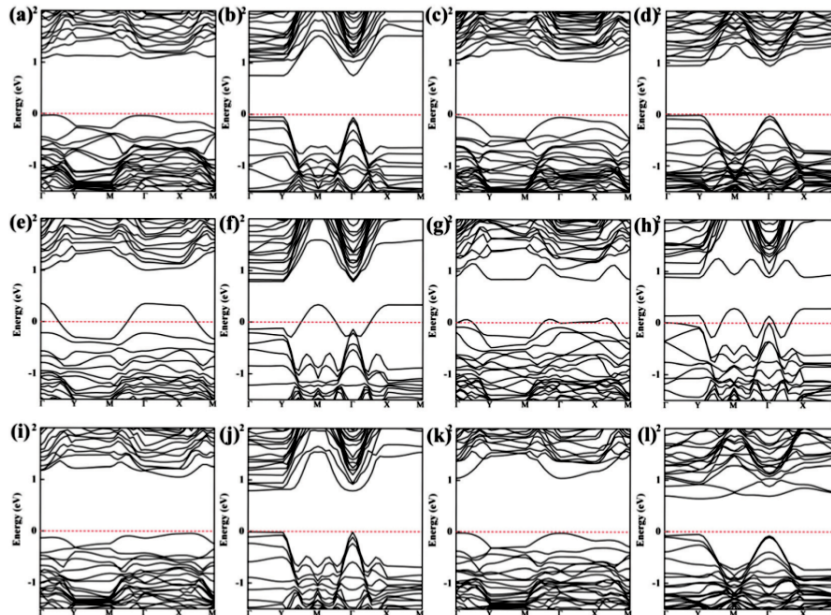


Figura 1.5: Estrutura de bandas do fosforeno com (a) SW1-Z, (b)SW1-A, (c)SW2-Z, (d)SW2-A, (e)SV1-Z, (f)SV1-A, (g)SV2-Z, (h)SV2-A, (i) defeitos da linha DV1-Z, (j)DV1-A, (k)DV2-Z e (l)DV2-A, respectivamente. O nível de Fermi é marcado por linhas pontilhadas e definido como zero.[39]

Dopagens no fosforeno

Além dos defeitos de vacância no fosforeno, uma outra maneira de modificar/otimizar as propriedades do fosforeno, é inserir diferentes elementos químicos na sua estrutura cristalina por meio de dopagens. No estudo teórico de Suvansinpan et al. [40] com fosforeno dopado com metais (MDPs- do inglês *metal doped phosphorenes*), mostra uma afinidade significativamente aumentada das MDPs por moléculas de NO, exceto para a MDP com Au, quando comparado com o fosforeno puro [41]. Para as MDPs, foram obtidas energias de adsorção de $-1,09$ eV para Al, $-2,58$ eV para Fe, $-1,78$ eV para Co, $-2,05$ eV para Ni, $-0,92$ eV para Pd, $-1,16$ eV para Pt, $-0,77$ eV para Ag e $-0,38$ eV para Au. As estruturas mais energeticamente favoráveis para todos os MDPs foram as que a molécula de NO estava diretamente ligada acima do dopante com o átomo N apontando em direção ao dopante.

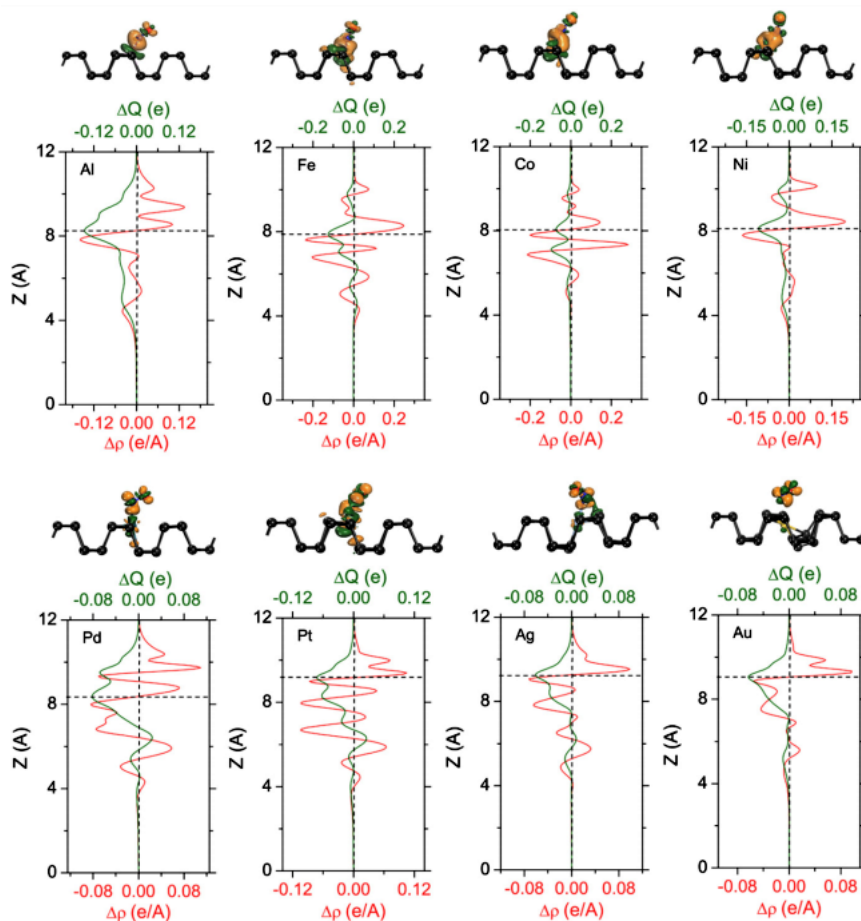


Figura 1.6: Transferência de carga entre uma molécula de NO e fosforeno dopado com metal. No painel superior mostra a diferença de carga volumétrica com isosuperfície de $0,02e/\text{Å}^3$. A cor laranja (verde) representa a diminuição (acumulação) de elétrons. No painel inferior a linha vermelha é a diferença de densidade de carga planar $\Delta\rho(z)$. A linha verde é quantidade de carga transferida $\Delta q(z)$. A linha tracejada horizontal indica a carga transferida da molécula para o fosforeno dopado com metal $\Delta q(z)$. [40]

Na figura 1.6 mostra que existe uma grande redistribuição de carga entre a molécula de NO e o MDP. A quantidade de carga transferida das MDPs para a molécula de NO é comparável com a do fosforeno pristino [40, 41], sugerindo que o MDP pode ser usado como um sensor de gás de moléculas de NO. Estes dopantes catiônicos permitem múltiplas moléculas por local de adsorção, o que é benéfico para promover a sensibilidade do gás em comparação com o fosforeno pristino. Além disso, em um trabalho realizado por *Yu Weiyang* e colaboradores [42] de dopagem substitucional no fosforeno, foi observado que ao introduzir átomos da família IV e VIA no material, são obtidos comportamentos de caráter metálico, e ao introduzir átomos da família III e VA, são obtidos comportamentos de caráter semiconductor.

Nanofitas de fosforeno

Sabe-se que materiais reais são finitos, e compreender o efeito da largura, do comprimento e o efeito da borda na propriedade eletrônica é de suma importância. Estudos teóricos mostram [28, 43, 44] que nanofitas de fosforeno (PNRs- do inglês *Phosphorene Nanoribbons*) com bordas do tipo *zig-zag* (ZPNRs- do inglês *Zig-Zag Phosphorene Nanoribbons*) e bordas do tipo *armchair* (APNRs- do inglês *Armchair Phosphorene Nanoribbons*) (ver figura 1.7) têm propriedades eletrônicas distintas.

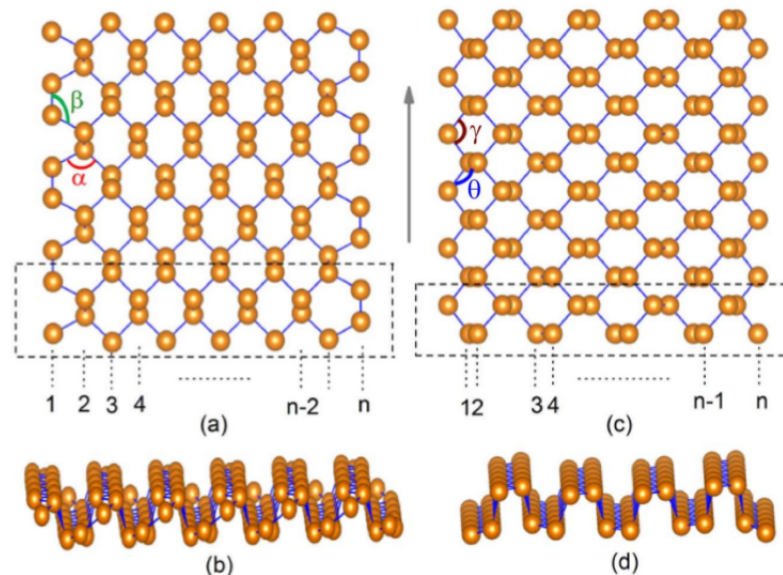


Figura 1.7: Nanofitas de fosforeno com bordas *armchair*: (a) é a visão superior e (b) é a visão lateral. As nanofitas com borda *zig-zag* são graficadas em (c) e (d), respectivamente. A supercélula é delineada por linhas de traço e a seta indica a direção de periodicidade das nanofitas. [28]

Na figura 1.8, observa-se a dependência direta do valor da energia de *bandgap* com

a largura da fita. Os PNRs podem ser obtidos cortando uma monocamada de fosforeno ao longo das direções *armchair* e *zig-zag* e são identificados pelo número de linhas de dímeros ou pelas cadeias em *zig-zag* ao longo da largura da fita e rotulados como N-APNRs ou N-ZPNRs, respectivamente (ver figuras 1.7(a) e 1.7(c)). Foi considerado valores de $N=7, \dots, 12$ [28] para ambas nanofitas (*armchair* e *zig-zag*), e a largura variou entre cerca de 10 Å a 26 Å.

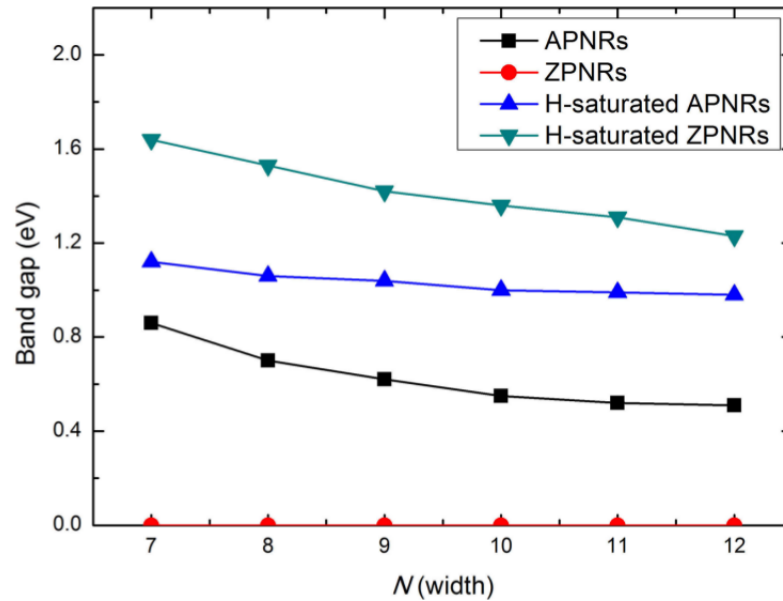


Figura 1.8: Comportamento do valor da energia de *gap* das nanofitas de fosforeno em função da largura [28].

Ao cortar a monocamada em nanofitas, foi observado que os ZPNRs se tornam metálicos [28], enquanto os APNRs permanecem semicondutores, mas exibem um *bandgap* indireto. Como indicado na figura 1.8, os valores de *bandgap* das APNRs diminuem com o aumento da largura da fita, o que pode ser atribuído ao efeito de confinamento quântico. Além disso, ao passivar a borda do tipo *armchair* com átomos de hidrogênio, as transições de *bandgap* tornam-se diretas e tem-se um aumento nos valores do mesmo (ver figura 1.8). Esse efeito da passivação da borda com átomos de hidrogênio é mais pronunciado para as ZPNRs, onde a transição de metal para semicondutor com *bandgap* indireto é observado, e exibem os maiores valores de *bandgaps* entre os quatro tipos de nanofitas de fosforeno. Além disso, a passivação da borda com átomos de flúor, cloro e OH, para nanofitas de larguras de até 3,5 nm, faz com que os estados de borda se mantenha longe do *bandgap* obtendo um comportamento de caráter semicondutor. Já a passivação com os átomos de oxigênio, enxofre e selênio os estados de borda aparecem no meio do *bandgap*, obtendo comportamentos de caráter metálico [45].

Portanto, nota-se que obter o controle preciso das suas espessuras, tamanhos laterais, efeitos de dopagem e defeitos é de suma importância para correlacionar suas características estruturais e propriedades eletrônicas.

Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático de dopagem substitucional de átomos de carbono na monocamada de fosforeno, utilizando métodos de estrutura eletrônica baseada na Teoria do Funcional Densidade(DFT) [46, 47].

No capítulo seguinte será apresentado os fundamentos teóricos da DFT, bem como as aproximações importantes utilizadas para os cálculos de primeiros princípios. No capítulo 3, será apresentado os resultados reproduzidos com uma breve discussão e, por fim, o último capítulo trará as conclusões, seguida pelas referências bibliográficas e os apêndices.

Capítulo II

Fundamentos Metodológicos

Neste capítulo são discutidos os fundamentos teóricos do método utilizado na realização do projeto de pesquisa desta dissertação. As principais ideias deste método foram introduzidos por dois trabalhos publicados independentemente, em 1927 por Thomas[50] e em 1928 por Fermi [51], onde originou o modelo conhecido como aproximação de Thomas-Fermi. Em 1964, motivado pela ideia do modelo de Thomas-Fermi um novo modelo foi proposto por P. Hohenberg e W. Kohn(HK)[46] com seus respectivos teoremas, que propõe um funcional exato de energia para o estado fundamental. Posteriormente em 1965, com um trabalho que originou as equações de Kohn-Sham(KS)[47], ocorreu um avanço na aplicabilidade deste método, de grande eficácia para cálculos de estrutura eletrônica, conhecido como a Teoria do Funcional da Densidade. Na prática, o processo de simulação computacional de materiais depende do uso de um pacote computacional para implementar este método teórico. Em particular, a distribuição VASP(do inglês *Vienna Ab initio Simulation Package*) foi utilizada ¹.

O problema de muitos corpos interagentes

Problemas que envolvem átomos, moléculas e sólidos é resolvido pela equação de Schrödinger dependente do tempo [52–54]. Porém, como na maioria dos casos, estamos preocupados com átomos, moléculas e sólidos sem vínculos dependentes do tempo, podemos partir da equação de Schrödinger independente do tempo[55]. Para um gás de N elétrons isolado, levando em conta a aproximação de Born-Oppenheimer não-relativística

¹Os detalhes dos parâmetros utilizados na abordagem metodológica são apresentados no Apêndice A

[56], temos que

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

onde $\Psi = \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ é a função de onda eletrônica, E é a energia eletrônica do sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano dado por

$$\hat{H}_{ee} = \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

\hat{T}_{ee} é o operador da energia cinética:

$$\hat{T}_{ee} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.3)$$

\hat{V}_{ne} é o operador da energia atrativa entre o núcleo e o elétron i :

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (2.4)$$

\hat{V}_{ee} é o operador da energia repulsiva elétron-elétron:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

com,

$$v(\vec{r}_i) = \sum_{i=\alpha}^N -\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (2.6)$$

é o potencial externo sobre o elétron i , realizado pelo núcleo de carga Z_α . Para descrever a energia total do sistema, temos o termo adicional da energia repulsiva núcleo-núcleo, tal que

$$\hat{H} = \hat{H}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.7)$$

onde,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}. \quad (2.8)$$

Modelo de Thomas-Fermi

O trabalho realizado por Thomas e Fermi, baseia-se no formalismo da física estatística [57]. Ele supõe um elétron de massa m confinado numa caixa cúbica com aresta de comprimento l , de modo que no seu interior ele move-se livremente. Desse modo, temos que a energia cinética é dada por,

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2ml^2} (2\pi)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.10)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2ml^2} \pi^2 ((2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2) = \frac{\hbar^2}{2ml^2} \pi^2 R^2 \quad (2.11)$$

com $R^2 = ((2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2)$ e das condições de contorno, temos que $k_x = \frac{2\pi}{l}n_x, k_y = \frac{2\pi}{l}n_y, k_z = \frac{2\pi}{l}n_z$ para os respectivos números quânticos $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Logo, considerando o fato de termos spin up e spin down (motivo do fator 2 na eq. 2.12), temos que o número de estados ocupados que possuem energia até ε do sistema é dado por,

$$\Phi(\varepsilon) = 2 \frac{N_{esf}}{N_q} \quad (2.12)$$

onde N_{esf} é o volume ocupado pela esfera no espaço recíproco e N_q é o volume da caixa no espaço dos momentos. Portanto,

$$\Phi(\varepsilon) = 2 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^3 \left(\frac{4\pi k^3}{3} \right) = \frac{8\pi}{3(2\pi)^3} \left(\frac{2ml^2\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.13)$$

Logo, o número de estados ocupados entre os níveis de energia ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ é dado por,

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \quad (2.14)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (2.15)$$

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{l^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} = \frac{l^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (2.16)$$

de modo que $g(\varepsilon)$ é conhecida como a densidade de estados. Para se calcular a energia total média do sistema, deve-se considerar a seguinte função distribuição de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}. \quad (2.17)$$

A distribuição de Fermi-Dirac fornece a probabilidade de que um orbital com energia ε seja ocupado num gás ideal de elétrons em equilíbrio térmico. μ é o potencial químico do sistema, de modo que deve ser escolhido particularmente de tal maneira que o número total de elétrons do sistema seja obtido corretamente (igual a N). Para $T=0$, temos que $\mu = \varepsilon_f$, logo temos que

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_f \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_f. \end{cases} \quad (2.18)$$

No limite $\Delta V \rightarrow \infty$ ($\Delta K \rightarrow 0$) e $T \rightarrow 0$ (Gás totalmente degenerado) a energia interna é definida como,

$$U = \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.19)$$

$$= \frac{l^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \quad (2.20)$$

$$= \frac{l^3}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_f^{5/2} \quad (2.21)$$

de modo que o número total de elétrons no sistema é determinado por,

$$N = \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.22)$$

$$= \frac{l^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (2.23)$$

$$= \frac{l^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_f^{3/2}. \quad (2.24)$$

ε_f o valor da energia para o estado de maior energia ocupado no sistema, conhecido como energia de Fermi. Logo, substituindo a equação 2.23 na equação 2.21, temos

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \quad (2.25)$$

com o numero total de elétrons do sistema definido como,

$$N = \Phi(\varepsilon_f) \quad (2.26)$$

$$N = 2 \frac{4\pi}{3} k_f^3 \left(\frac{l}{2\pi} \right)^3 \quad (2.27)$$

$$k_f = \left(\frac{3\pi^2 N}{l^3} \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{l^3} \right)^{2/3} \quad (2.29)$$

obtemos o valor da energia de Fermi. Logo, substituindo na eq. 2.25,

$$U = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} l^3 \left(\frac{N}{l^3} \right)^{5/3}. \quad (2.30)$$

Temos que $V = l^3$ é o volume ocupado por cada célula, de maneira a determinar-se a densidade eletrônica por célula como, $\rho = N/V$. Pode-se generalizar essa teoria considerando a contribuição de todas as células do sistema. Deste modo, obtém-se a seguinte expressão, em unidades atômicas, para a energia cinética do sistema,

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

com $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$. Logo, escreve a energia total do sistema do seguinte modo,

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

onde o primeiro termo já discutido, é o termo cinético, o segundo termo devido a interação íon-elétron e o terceiro termo, o termo de interação de Coulomb elétron-elétron. Vale ressaltar que essa é a energia total proposta por Thomas-Fermi para átomos. Para moléculas e sólidos o segundo termo é modificado apropriadamente.

Ao considerar o respectivo vínculo,

$$N = N[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

determina-se a energia do estado fundamental do sistema, ao utilizar o princípio variacional(método de multiplicadores de Lagrange),

$$\delta \left(E_{TF}[\rho(\vec{r})] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right) = 0. \quad (2.34)$$

Teoremas de Hohenberg-Kohn

A base da Teoria do Funcional Densidade foi construída em 1964 através de dois Teoremas elaborados em um trabalho feito por P. Hohenberg e W. Kohn [46, 58]. No primeiro teorema, conhecido como princípio básico de Hohenberg-Kohn, eles mostram que todos os observáveis físicos que podem ser medidos em um sistema, são unicamente determinados pela densidade eletrônica. No segundo teorema, conhecido como princípio variacional de Hohenberg-Kohn, eles mostram que é possível definir um funcional para a energia em função da densidade eletrônica e pode-se encontrar o estado fundamental do sistema através da minimização da energia total em função da densidade. Pode-se notar que o segundo Teorema é equivalente ao princípio variacional de Rayleigh-Ritz, exceto pelo fato de utilizar a densidade eletrônica no lugar da função de onda do sistema.

1º Teorema de Hohenberg-Kohn

Considere um sistema quântico de muitos corpos interagentes sobre a ação de um potencial externo $v(\vec{r})$. Esse potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, além de uma constante aditiva.

Prova: Considere dois potenciais externos diferentes $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ que levam a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. O primeiro potencial define um hamiltoniano \hat{H} , tal que ψ é o estado fundamental do sistema caracterizado por este hamiltoniano, e o segundo potencial define um outro hamiltoniano \hat{H}' , com ψ' seu estado fundamental. Temos que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron+ energia potencial) e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. Do teorema variacional, temos que

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \quad (2.35)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \quad (2.36)$$

de maneira que,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.37)$$

e analogamente,

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.38)$$

Definindo,

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.39)$$

temos que,

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.40)$$

mas,

$$v(\vec{r}_i) = \int d\vec{r} v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.41)$$

Substituindo na equação 2.40

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \psi^* \psi \quad (2.42)$$

$$= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.43)$$

Logo, com a equação 2.37 e 2.38 temos,

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho d\vec{r} \quad (2.44)$$

e com a equação 2.39 e 2.43 temos,

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho d\vec{r}. \quad (2.45)$$

Somando as equações 2.44 e 2.45,

$$E + E' < E' + E. \quad (2.46)$$

Do absurdo encontrado na equação 2.46, pode-se concluir a unicidade entre a densidade $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $v(\vec{r})$, de maneira que a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental contém as informações da função de onda do estado fundamental.

2º Teorema de Hohenberg-Kohn

Pode-se definir um funcional para a energia $E[\rho(\vec{r})]$ em termos da densidade $\rho(\vec{r})$, válido para qualquer potencial externo $v(\vec{r})$. Esse funcional de energia possui um mínimo global E_0 (energia exata do estado fundamental) e esse mínimo é obtido através da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

A partir do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, ele assegura que todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são determinadas pela densidade eletrônica. Deste modo, para um potencial externo $v(\vec{r})$ podemos criar funcionais da densidade, de maneira que pode-se definir a energia total como,

$$E[\rho(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.47)$$

onde o primeiro termo depende do sistema em questão e $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal, válido para qualquer potencial externo. O funcional 2.47 assumirá um mínimo global, que é a energia do estado fundamental E_0 , somente para uma certa densidade eletrônica, que é a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Deste modo, pode-se expressar isso a partir do princípio variacional

$$E[\rho_o(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]. \quad (2.48)$$

Para um funcional $F[\rho(\vec{r})]$ suficientemente simples de $\rho(\vec{r})$, o cálculo da expressão 2.48 tornaria-se bem simples, de modo a obter-se sem muito esforços a energia do estado fundamental do sistema em questão. Porém, a parte complicada é exatamente encontrar uma forma para esse funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$. Uma forma conveniente de definir o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ é separar a parte coulombiana clássica, de modo que obtém-se

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (2.49)$$

onde $G[\rho(\vec{r})]$ também é um funcional universal.

Hohenberg e Kohn fizeram uma abordagem exata para determinar as propriedades eletrônicas do sistema no estado fundamental, porém não forneceram uma forma exata para esse funcional universal $G[\rho(\vec{r})]$. Em 1965, W. Kohn e L. J. Sham publicaram um trabalho [47], que foi de grande importância para a Teoria do Funcional Densidade. Eles utilizaram o formalismo de Hohenberg-Kohn e criaram um modelo aproximativo que

trata um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes. Com outras palavras, ele definiu uma forma para esse funcional universal $G[\rho(\vec{r})]$ e deriva um conjunto de equações auto-consistente análogas às equações de Hartree-Fock [48, 49]. Estas equações são conhecidas como equações de Kohn-Sham e discutidas a seguir.

Equações de Kohn-Sham

Uma dificuldade que era encontrada, para resolver o funcional de energia

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (2.50)$$

era exatamente propor uma forma para o funcional $G[\rho]$. Na equação 2.50 o primeiro termo é a energia devido o potencial externo, o segundo termo é a energia Coulombiana clássica entre os elétrons e o terceiro termo um funcional universal. Em 1965, Kohn e Sham apresentaram uma estratégia para este problema, de modo que o funcional $G[\rho]$ foi definido como,

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ e E_{xc} a energia de troca-correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Aplicando o princípio variacional(método dos multiplicadores de Lagrange) considerando o respectivo vínculo

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.52)$$

de que a carga total seja fixa,

$$\delta(E[\rho(\vec{r})] - \mu\phi(\vec{r})) = 0 \quad (2.53)$$

onde,

$$\phi(\vec{r}) = 0 \quad (2.54)$$

$$\phi(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \quad (2.55)$$

e μ é o multiplicador de Lagrange. Logo, aplicando a variação em ρ :

$$\delta \left(E[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right) = 0 \quad (2.56)$$

$$\delta \left(\int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right) = 0 \quad (2.57)$$

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left(v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \mu - \frac{\delta N}{\delta \rho} \right) d\vec{r} = 0 \quad (2.58)$$

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left(v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right) d\vec{r} = 0 \quad (2.59)$$

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left(v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}[\rho] - \mu \right) d\vec{r} = 0 \quad (2.60)$$

com,

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.61)$$

que é o potencial de troca-correlação obtido através da derivada funcional de $E_{xc}[\rho]$. Note que a partir da equação 2.56, temos a seguinte equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.62)$$

onde μ é conhecido como o potencial químico.

Logo, definindo a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.63)$$

de maneira que ψ_i é a função de onda no estado eletrônico i . Pode-se obter a solução da equação 2.60, de modo que satisfaça as equações 2.52 e 2.63, ao resolver a seguinte equação de Schroedinger de uma partícula,

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.64)$$

onde,

$$\hat{h}^{KS} = \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + v^{KS}[\rho]\right) \quad (2.65)$$

é o hamiltoniano de Kohn-Sham. Esta equação é conhecida como equação de Kohn-Sham. ϵ_i é o autovalor de Kohn-Sham e $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por,

$$v^{KS} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (2.66)$$

Observa-se que Kohn-Sham transforma um problema de N corpos em N problemas de um corpo. Ou seja, transforma um sistema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes, movendo-se em um potencial efetivo devido a todos os outros elétrons.

Logo, a energia total eletrônica (E_{tot}) é determinada por,

$$\sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}^{KS} | \psi_i \rangle = T[\rho] + \int v_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.67)$$

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T[\rho] + \int v_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.68)$$

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = T[\rho] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.69)$$

$$V[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.70)$$

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = T[\rho] + V[\rho] \quad (2.71)$$

mas temos que a energia total do sistema é definida como,

$$E_{tot} = T[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.72)$$

logo,

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.73)$$

com,

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T[\rho] + \int v^{KS} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.74)$$

Para se resolver a equação de Kohn-Sham utiliza-se um método iterativo, como o esquema ilustrado na figura 2.1

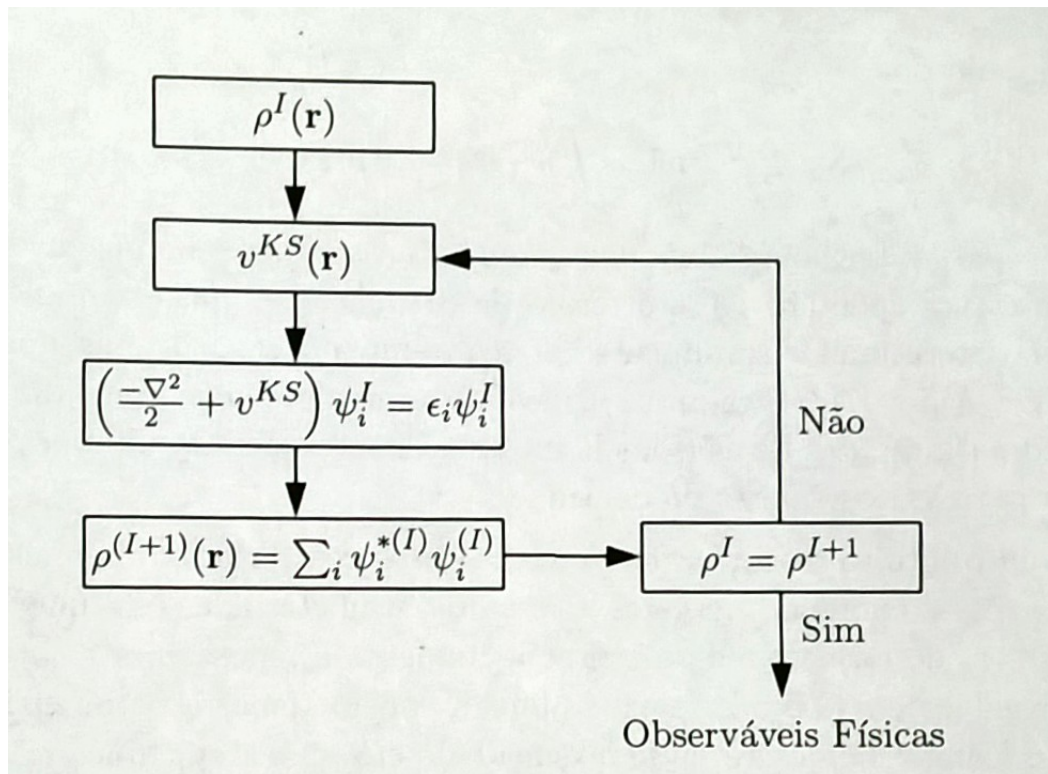


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência para resolver a equação de Kohn-Sham.[54]

Primeiro, se escolhe um funcional $E_{xc}[\rho]$ e define-se uma densidade inicial ρ^I . A partir de E_{xc} , calcula-se o potencial efetivo v^{KS} e obtém-se a equação de Kohn-Sham. Logo, resolve-se a equação para se obter $\psi_i(\vec{r})$, que a partir da equação 2.63, se obtém a nova densidade eletrônica ρ^{I+1} . Se ρ^{I+1} for consistente com ρ^I , se obtém uma autoconsistência, caso contrário, utiliza-se a nova densidade eletrônica para definir um novo potencial v^{KS} e se repete os procedimentos até se obter uma autoconsistência.

Porém, a parte complicada é exatamente não se conhecer uma forma exata para esse funcional de troca-correlação. Deste modo, foram elaborados modelos aproximativos para esse funcional que descreve a interação entre os elétrons do sistema.

Aproximação de Densidade Local(LDA)

Na Aproximação de Densidade Local(LDA origina-se do inglês Local Density Approximation) assume-se que a energia de troca-correlação para um sistema de gás de elétrons não-homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} é equivalente a de um sistema de gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local naquele ponto. Supõe-se também que $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \vec{r} .

Deste modo, a energia de troca-correlação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.75)$$

ϵ_{xc}^h é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. Na aproximação LDA, temos que $E_{xc}[\rho]$ é dado por,

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))] \quad (2.76)$$

de maneira a tratar separado a parte de troca e correlação do funcional de troca-correlação por elétron. No caso de um gás homogêneo, ϵ_x é determinado facilmente. Já o termo ϵ_c (a parte complexa) não pode ser determinada exatamente. ϵ_c foi obtido com alta precisão para vários valores da densidade através de simulações com Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente por Ceperley e Alder [63].

Uma forma de facilitar os cálculos computacionais é parametrizar essas energias em função do raio de Wigner(r_s), de modo que ϵ_c pode ser obtida para qualquer valor da densidade.

Aproximação de Gradiente Generalizado(GGA)

Tendo em vista que os sistemas reais possuem uma densidade eletrônica não uniforme, foi elaborada uma outra aproximação para o funcional de troca-correlação, que utiliza gradientes da densidade eletrônica para descrever o sistema. Essa Aproximação de Gradiente Generalizado(do inglês Generalized Gradient Approximation- GGA). De certo modo, a utilização desses gradientes da densidade minimizam o erro obtido devido a densidade não ser uniforme.

Essa aproximação tem a seguinte forma para o funcional,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.77)$$

de modo que f seja uma função analítica parametrizada.

Hoje existem várias propostas de parametrização. Como exemplo, a de Perdew-Burke-Erzenhof(PBE), Lee-Yang-Parr-Becke, Perdew e Wang, de Perdew e de Becke. Entre essas, a mais utilizada é a GGA-PBE.

GGA-PBE

Uma grande vantagem da parametrização PBE [60], é que ela satisfaz apenas as condições exatas que são energeticamente significativas para o sistema. Eles derivam um novo funcional simples, de modo que preserva as características corretas da LDA e adiciona outras propriedades formais.

Define-se o funcional de energia de troca como,

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho\epsilon_x^h(\rho)F_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho)d\vec{r}, \quad (2.78)$$

onde F_x é um fator de aumento sobre a troca local. Já o termo de correlação é definido como,

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho\epsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla\rho)d\vec{r}, \quad (2.79)$$

que ao considerar-se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ constante, o funcional de correlação GGA-PBE se reduz ao funcional de correlação da aproximação LDA.

Infelizmente, esses funcionais não possuem uma boa acurácia, quando trata-se da estrutura eletrônica de um sólido semiconductor. Para isso, será introduzido um outro tipo de funcional, conhecido como funcionais híbridos, que misturam a energia de troca PBE com uma fração do termo de troca de Fock.

Funcionais Híbridos(HSE)

Um outro tipo de funcional, que obtém excelentes resultados(próximos do experimental) para cálculos de propriedades eletrônicas quando trata-se de sólidos semicondu-

tores é o funcional híbrido. Um erro obtido nas aproximações LDA e GGA, é o erro de auto-interação. Já no método de Hartree - Fock, este erro não ocorre. Logo, uma maneira eficaz de minimizar este erro cometido é incluindo o método de Fock no funcional(método híbrido). Este funcional retém apenas o termo de curto alcance de troca de Fock de maneira a obter uma melhora na acurácia do funcional.

A forma dos funcionais Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE[61][59]) define um espaço bidimensional dos funcionais DFT, de modo que são definidos como,

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.80)$$

com SR - curto alcance(short range) e LR - longo alcance(long range). Ao variar os parâmetros (ω, α) explora-se a precisão de diferentes propriedades físicas.

Para a reparametrização HSE06, considera-se uma variação apenas no parâmetro α e mantém-se ω fixo.

Métodos Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica dessa dissertação foram realizados utilizando o pacote computacional VASP(*Vienna Ab Initio Simulation Package*). Este pacote utiliza o conjunto de base de onda plana e a aproximação de pseudopotencial para tratar os elétrons de caroço.

Método de ondas planas

A utilização de um conjunto de base de ondas planas, para cálculos de propriedades do estado fundamental de sistemas periódicos, tornou-se um dos métodos mais utilizados juntamente com a DFT, pelo fato de sua simplicidade.

O Teorema de Bloch afirma que para um Hamiltoniano monoelétrônico que possui um potencial periódico(possui a periodicidade de translação da rede $v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{R})$, onde \vec{R} é o vetor translaçional da rede no espaço real), a função de onda associada a esse Hamiltoniano pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função que possui a periodicidade da rede,

$$\Psi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} f_j(\vec{r}) \quad (2.81)$$

A função que possui a periodicidade da rede pode ser escrita como uma expansão em um conjunto de base discreto de ondas planas, cujos vetores são os vetores da rede recíproca (espaço dos momentos) do cristal,

$$f_j(\vec{r}) = \sum_G c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.82)$$

onde \vec{G} é um vetor translacional da rede recíproca de modo que $\vec{R}\cdot\vec{G} = 2\pi n$ (para n inteiro). Portanto, pode-se escrever cada função de onda eletrônica como uma soma de ondas planas

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_G c_{j,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.83)$$

com $c_{j,\vec{K}+\vec{G}}$ os coeficientes de Fourier da expansão.

Os coeficientes $c_{j,\vec{K}+\vec{G}}$ para as ondas planas com pequena energia cinética $(\hbar^2/2m)|\vec{K}+\vec{G}|^2$ são tipicamente mais importantes do que aqueles com grande energia cinética. Assim, o conjunto de bases de ondas planas pode ser truncado para incluir apenas ondas planas que possuem energias cinéticas menor do que uma determinada energia de corte $(\hbar^2/2m)|\vec{K}+\vec{G}_c|^2$.

Quando as ondas planas são usadas como base para as funções de onda eletrônica, as equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{j,\vec{K}+\vec{G}'} = v_j c_{j,\vec{K}+\vec{G}} \quad (2.84)$$

Essa é a equação de Kohn-Sham na forma matricial. Nesta forma, a energia cinética é diagonal (devido a delta de Kronecker), e os vários potenciais são descritos em termos da sua transformada de Fourier. A solução da eq.(2.84) é obtida através da diagonalização da matriz hamiltoniana

$$H_{GG'}(\vec{K}) = \frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}'). \quad (2.85)$$

de modo que o tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, que limita os valores de G' no somatório e a quantidade de ondas planas na expansão [64].

Um grave problema do método de ondas planas é a grande quantidade de ondas planas necessárias para a região próxima do núcleo, devido ter uma grande oscilação nessa

região. Este problema pode ser superado através da aproximação de pseudopotencial.

Pseudopotencial

Os elétrons do átomo são divididos em duas classes: os elétrons de caroço e os elétrons de valência. Usualmente, para cálculos de propriedades físicas, o comportamento dos elétrons de valência são mais predominantes, pelo fato dos elétrons de caroço serem poucos afetados quando o átomo formar ligações químicas com outros átomos. Contudo, uma abordagem eficaz foi desenvolvida, de modo que os elétrons de valência (elétrons da última camada) e os elétrons de caroço são descritos separadamente, para cálculos da estrutura eletrônica. Este método é conhecido Pseudopotencial [65, 66].

A ideia do método é substituir o verdadeiro potencial por um pseudopotencial que simplifica os efeitos produzidos pelos elétrons de caroço de forma aproximada e consequentemente se obtém uma pseudofunção com um comportamento suave na região de caroço, como ilustrado na figura 2.2.

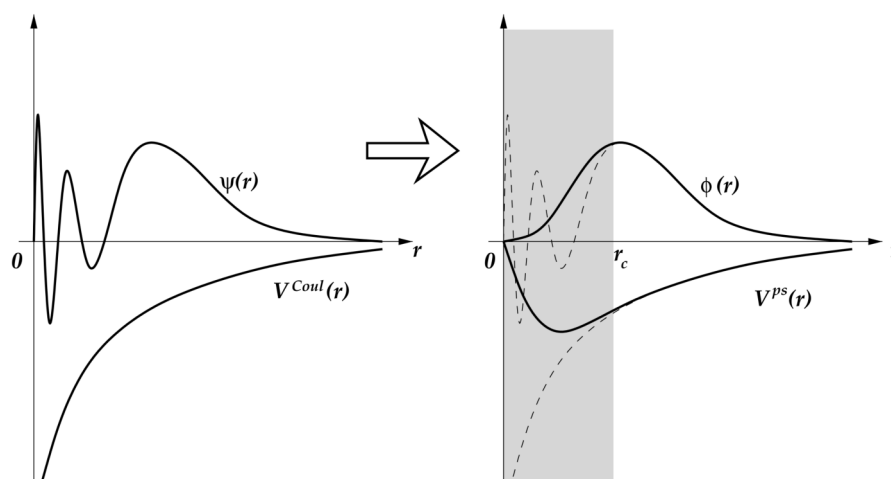


Figura 2.2: Esquema representando a construção da pseudofunção e pseudopotencial [62]

Pode-se observar que para $r > r_c$, o pseudopotencial coincide com o verdadeiro potencial e a pseudofunção coincide com a função de onda obtida através da abordagem que inclui todos os elétrons do átomo.

Capítulo III

Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho de pesquisa. O objetivo foi realizar um estudo sistemático de defeitos substitucionais de carbono, no fosforeno pristino, para diferentes concentrações. Durante o processo de síntese de materiais, é quase que inerente ao processo, a existência de impurezas e defeitos [7], portanto, a ideia geral é analisar se esse tipo de defeito é energeticamente favorável de ser encontrado e investigar o seu comportamento eletrônico induzido.

O presente capítulo está organizado da seguinte maneira:

- Seção 3.1: Descrição da supercélula construída para a análise de defeitos de carbono.
- Seção 3.2: Análise das propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada de fosforeno com defeito de carbono com concentrações $\sim 2\%$.
- Seção 3.3: Análise das propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada de fosforeno com defeito de carbono com concentrações $\sim 4\%$.
- Seção 3.4: Análise das propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada de fosforeno com defeito de carbono com concentrações $\sim 17\%$ e 25% .
- Seção 3.5: Análise da estabilidade energética dos sistemas investigados neste capítulo.
- Seção 3.6: Análise da função trabalho dos sistemas investigados neste capítulo.

Monocamada de fosforeno

Para a realização dos cálculos deste trabalho (detalhes computacionais encontram-se no apêndice A), foi utilizada uma supercélula 3×4 (48 átomos de fósforo) com parâmetros de rede da célula unitária $a = 4,51 \text{ \AA}$ e $b = 3,30 \text{ \AA}$. Desse modo, foi obtido uma supercélula com comprimentos de $x = 13,52 \text{ \AA}$ e $y = 13,22 \text{ \AA}$ (ver figura 3.1). Para garantir que não haja interação interplanar no sistema, também foi utilizado uma região de vácuo de 21 \AA ao longo da direção z .

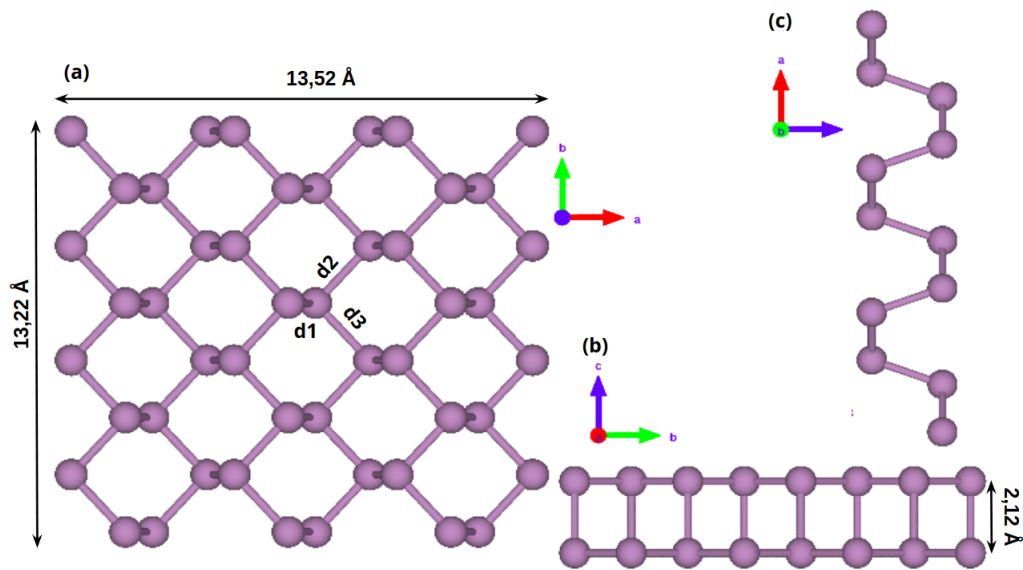


Figura 3.1: Estrutura atômica da supercélula da configuração BP. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos de fósforo.

Para a monocamada de fosforeno(BP), em sua geometria relaxada¹, foram obtidos comprimentos de ligação interatômicos (d_{p-p}) de $d_1 \sim 2,248 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 2,228 \text{ \AA}$ e $d_3 = d_2$ (ver figura 3.1) e a partir dessa configuração foi realizado o cálculo da estrutura de bandas projetada sobre os seus átomos.

A figura 3.2 mostra a estrutura de bandas do material com a respectiva primeira zona de Brillouin e seus símbolos (pontos de alta simetria do material [67]). Todos os cálculos de estrutura de bandas foram realizados ao longo do caminho $\Gamma - Y - S - X - \Gamma$, utilizando 20 pontos para cada direção.

¹O termo "relaxado" que será utilizado ao longo do capítulo, se refere ao sistema otimizado com os átomos posicionados em sua geometria de equilíbrio.

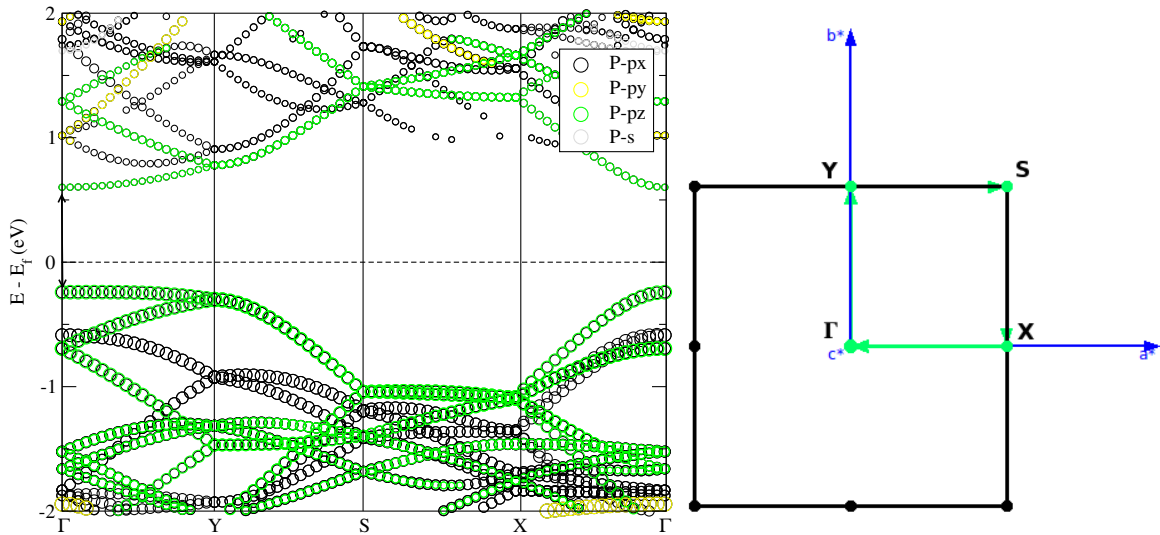


Figura 3.2: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da monocamada de fosforeno. À esquerda, a estrutura de bandas da monocamada de fosforeno, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. À direita, a primeira zona de Brillouin (gerada pelo programa xcrystden [81]). A seta indica o *gap* direto.

A partir da figura 3.2, observa-se o *gap* direto em Γ de 0,79 eV (consistente com resultado teórico prévio [72]), obtido utilizando o funcional GGA-PBE, com estados p_x e p_z dominando o fundo e o topo da banda de condução e valência. Vale ressaltar, que essas bandas carregam o peso de cada orbital do sistema (note a diferença nos tamanhos das circunferências. Quanto maior o tamanho, maior o peso).

A partir dos parâmetros utilizados nessa configuração e das propriedades eletrônicas e estruturais obtidas de BP, realizou-se o estudo de dopagem substitucional de átomos de carbono na monocamada de fosforeno para diferentes concentrações.

Fosforeno dopado com carbono ($\sim 2\%$)

Inicialmente, foram analisados dois possíveis cenários para realizar a dopagem substitucional com um átomo de carbono (concentração de dopagem de 2,08%); colocar a impureza no sítio A (configuração BP-CA) ou, colocar a impureza no sítio B (configuração BP-CB. Ver figura 3.3). Para a realização da dopagem, foi feita a substituição de um átomo de fósforo por um átomo de carbono [68].

Com a configuração BP-CA relaxada, foram obtidas distâncias interatômicas de $d_1 \sim 1,804 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 1,798 \text{ \AA}$ e $d_3 = d_2$ (indicadas na figura 3.3). Note que, próximo ao átomo de carbono, os comprimentos de ligação tiveram uma redução significativa do seu

comprimento, comparado ao comprimento de ligação fósforo-fósforo do fosforeno ($d_{p-p} \sim 2,228 \text{ \AA}$), gerando uma leve deformação nos primeiros vizinhos da impureza de C.

Ao analisar a visão lateral da configuração, não foi averiguada nenhuma deformação lateral, de modo que o átomo de carbono localiza-se entre os átomos de fósforo, como indicado na figura 3.3. O átomo de carbono no sítio A encontra-se $\sim 0,76 \text{ \AA}$ abaixo do plano médio superior do fosforeno.

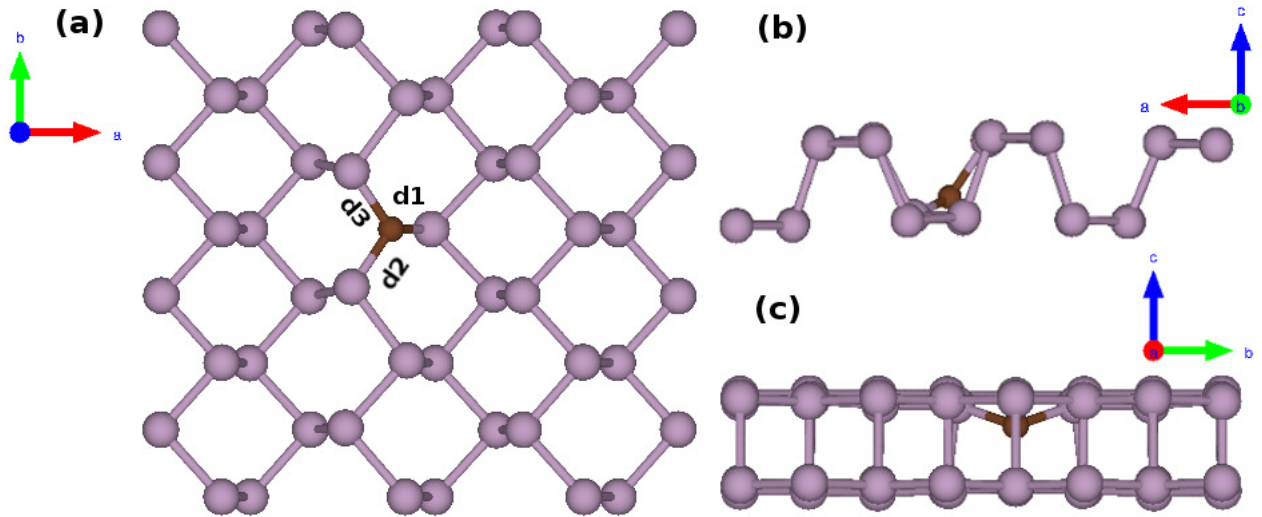


Figura 3.3: Estrutura atômica da configuração BP-CA. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e a esfera marrom o átomo C.

A partir da geometria do sistema relaxada, foram realizados os cálculos da estrutura de bandas, da projeção da densidade de estados (PDOS) e da redistribuição de densidade de carga da configuração BP-CA. Ao comparar-se a estrutura de bandas desta configuração com a estrutura de bandas do fosforeno isolado (ver figura 3.2, à esquerda e figura 3.4), nota-se que uma banda de energia, associada ao átomo de carbono, foi criada logo acima da banda de valência do fosforeno, cruzando agora o nível de Fermi (cria-se uma banda semi-preenchida).

Nota-se, também, o deslocamento de uma banda de energia localizada no topo da banda de valência, para o mesmo nível de energia da banda criada, devido à hibridização entre os átomos de fósforo e o átomo de carbono (está banda hibridizada será nomeada de banda α , apenas como uma referência ao longo do texto). Na banda α , verifica-se o domínio dos orbitais p_x e p_z do átomo de carbono e dos átomos de fósforo.

Na figura da estrutura de bandas dessa configuração (figura 3.4), os triângulos representam a projeção das bandas de energia do átomo de carbono e as circunferências,

a projeção das bandas de energia dos átomos de fósforo da monocamada de fosforeno.

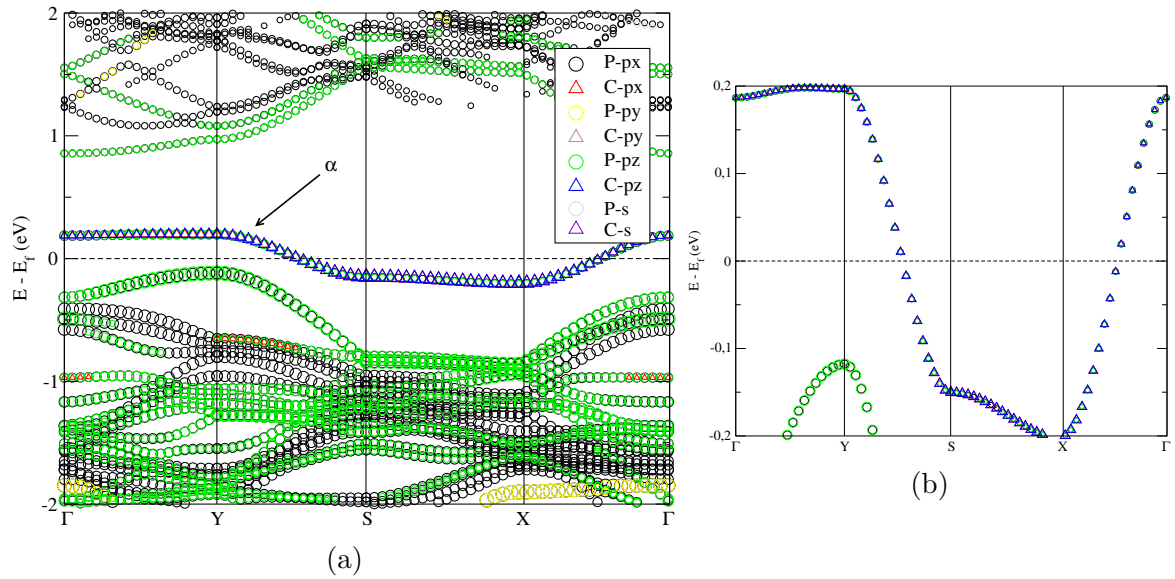


Figura 3.4: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-CA. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-CA, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Devido ao átomo de carbono ser da família 4A e o átomo de fósforo da família 5A, uma das ligações covalentes dos átomos de fósforo com o átomo de carbono se torna eletricamente mais positivo [conhecido como dopagem do tipo p (positivo), por criar lacunas (buracos) no sistema]. Logo, um elétron para ocupar esse estado pendente precisa receber uma certa quantidade de energia (devido ao átomo de carbono rejeitar um quinto elétron nas suas vizinhanças). Deste modo, forma-se uma lacuna, oriunda da impureza de carbono, logo acima da banda de valência, conhecido como nível receptor.

A figura 3.5 mostra a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre o átomo de carbono e os átomos de fósforo primeiros vizinhos. A centralização dos picos, próximo ao nível de Fermi, indica uma forte hibridização do sistema, com picos intensos associados aos orbitais p_x e p_z do átomo de carbono, no intervalo de energia que se encontra a banda α ($-0,2 \leftrightarrow 0,2$ eV). Nesta região, também, observa-se picos associados aos orbitais p_x e p_z dos átomos de fósforo primeiros vizinhos.

Vale ressaltar que, nesse intervalo de energia analisado ($-0,2 \leftrightarrow 0,2$ eV), não foram encontrados estados eletrônicos dos orbitais p_y e s , do átomo de carbono e dos átomos de fósforo primeiros vizinhos.

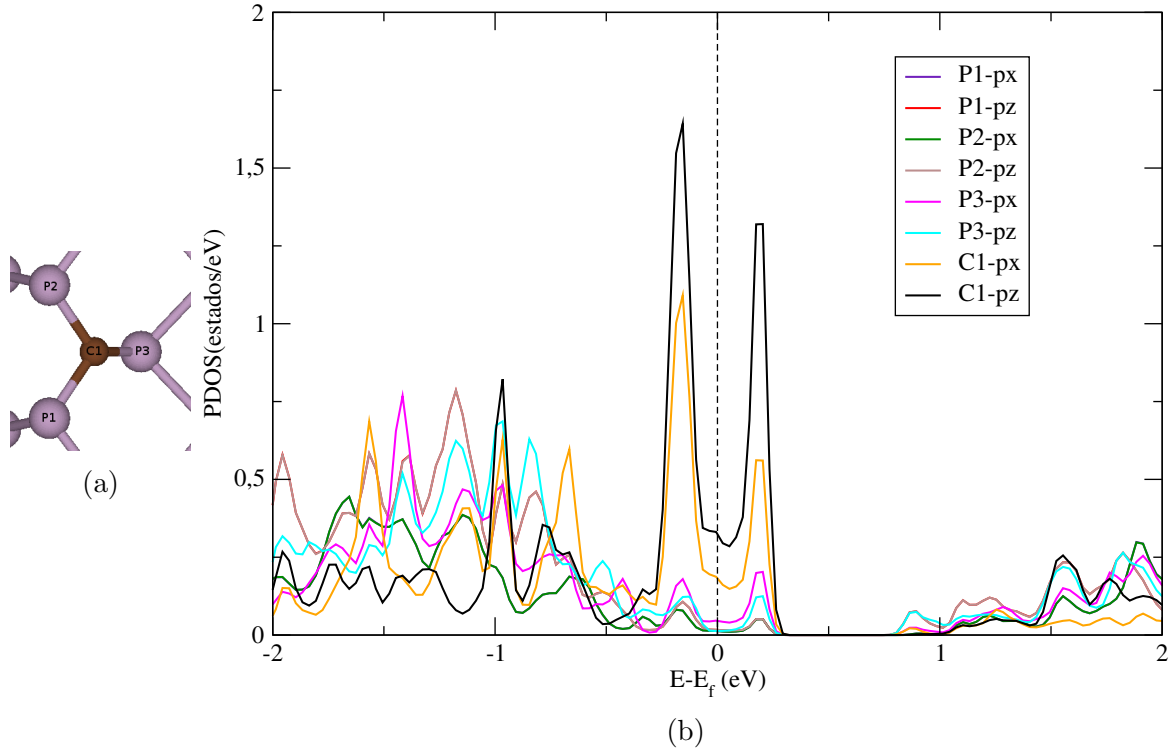


Figura 3.5: PDOS da configuração BP-CA. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Além disso, a substituição de P por C induz um deslocamento do nível de Fermi em relação ao fosforeno puro. Foi obtido um deslocamento no nível de Fermi $\sim 0,17$ eV para níveis de menor energia. Este deslocamento do nível de Fermi pode ser calculado a partir da expressão $\Delta E_f = W - W_P$ [69], onde W é a função trabalho da respectiva configuração com o defeito de carbono e W_P a função trabalho da monocamada de fosforeno (mais detalhes sobre a função trabalho serão apresentados na última seção desse capítulo).

Analisando a redistribuição de carga indicada na figura 3.6, observa-se que, de fato, a impureza de carbono está se comportando como uma impureza "aceitadora" ($\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ - nome dado ao tipo de impureza que possui elétrons de valência a menos que o átomo da rede que foi substituído [32]). Além disso, verifica-se, também, cargas localizadas na região entre a impureza de carbono e átomos de fósforo primeiros vizinhos.

Para calcular $\Delta\rho(\vec{r})$, foi utilizado a seguinte expressão:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-X}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) \quad (3.1)$$

onde o termo $\rho_{BP-X}(\vec{r})$ é a densidade de carga volumétrica total da configuração BP-X e $\rho_{BP}(\vec{r})$ e $\rho_c(\vec{r})$ são as densidades de carga volumétricas do fosforeno com a respectiva

vacância e da impureza de carbono fixas na geometria de equilíbrio da configuração BP-X.

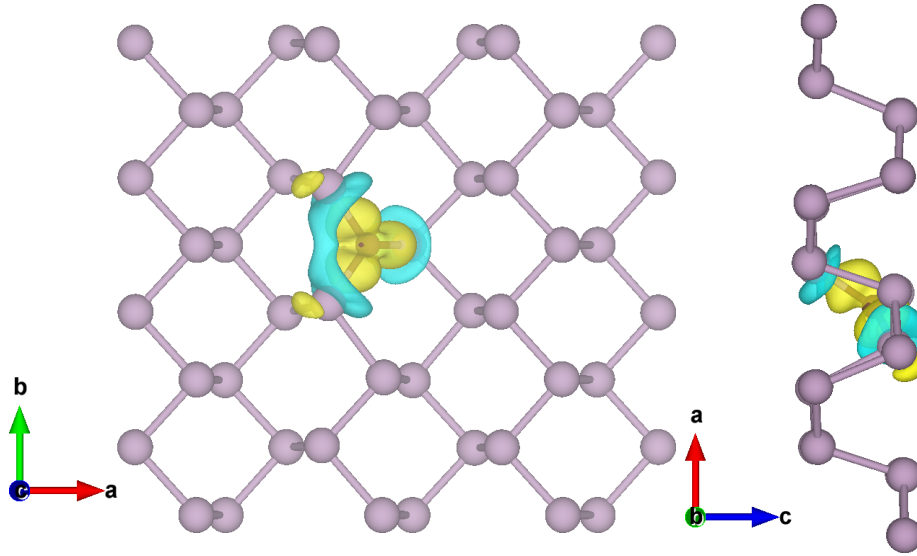


Figura 3.6: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-CA. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-CA}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

No intuito de verificar a quantidade de carga transferida entre o átomo de C e seus primeiros vizinhos, foi realizado a análise de Bader [70, 71], por meio da qual, consegue-se obter a densidade volumétrica de carga de cada átomo da rede.

Assim, a transferência de carga pode ser inferida comparando a densidade de carga presente nos átomos da monocamada de fosforeno e da respectiva impureza antes de se formar o defeito com a densidade de carga depois da formação do defeito, com estes fixos na sua geometria de equilíbrio. Este tipo de análise pode ser representada pela seguinte equação:

$$\rho_{trans} = \rho_i^{depois} - \rho_i^{antes} \quad (3.2)$$

na qual para $\rho_{trans} > 0$, significa que o átomo i ganhou carga eletrônica e $\rho_{trans} < 0$ significa que o átomo i perdeu carga eletrônica.

Ao realizar a análise de Bader para esta configuração, foi observada uma transferência de carga de $\sim 4,10e$. Este resultado confirma o resultado indicado anteriormente na figura 3.6, que mostra os átomos de carbono ganhando cargas.

Após analisar as propriedades eletrônicas e estruturais da configuração BP-CA, realizou-se a dopagem no sítio B (para mais detalhes ver anexo A IV). Dessa vez, retirou-se um átomo de fósforo do sítio B e incluiu-se um átomo de carbono. A tabela III.1

apresenta os valores obtidos das distâncias interatômicas entre os átomos de fósforo, primeiros vizinhos, e a impureza de carbono das configurações BP-CA e BP-CB.

Tabela III.1: Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos da impureza de carbono das configurações BP-CA e BP-CB.

Configuração	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$d_3(\text{Å})$
BP-CA	1,804	1,798	1,798
BP-CB	1,805	1,797	1,797

Ao comparar as propriedades eletrônicas e estruturais obtidas para as respectivas configurações, averiguou-se que as configurações BP-CA e BP-CB são simétricas. Portanto, tanto faz incluir um átomo no sítio A ou no sítio B. Outro ponto importante que vale ressaltar, é o comportamento de caráter metálico do material, obtido pela presença da impureza de carbono substitucional no sistema, consistente com resultados teóricos prévios, utilizando o mesmo funcional(GGA-PBE)[42].

Um comportamento eletrônico semelhante foi obtido por impurezas de Si e Ge, em um estudo realizado por Weiyang Yu e colaboradores [42]. Por outro lado, eles observaram que ao introduzir impurezas da família IIIA e VA, as impurezas induziram um comportamento de caráter semicondutor.

Fosforeno dopado com carbono ($\sim 4\%$)

Após investigar o comportamento eletrônico induzido pelo defeito de carbono na monocamada de fosforeno, para concentrações $\sim 2\%$, elevou-se a concentração de dopagem substitucional para 4,17%. Assim, devido à anisotropia estrutural do fosforeno, foram investigadas as respectivas configurações possíveis ilustradas na figura 3.7.

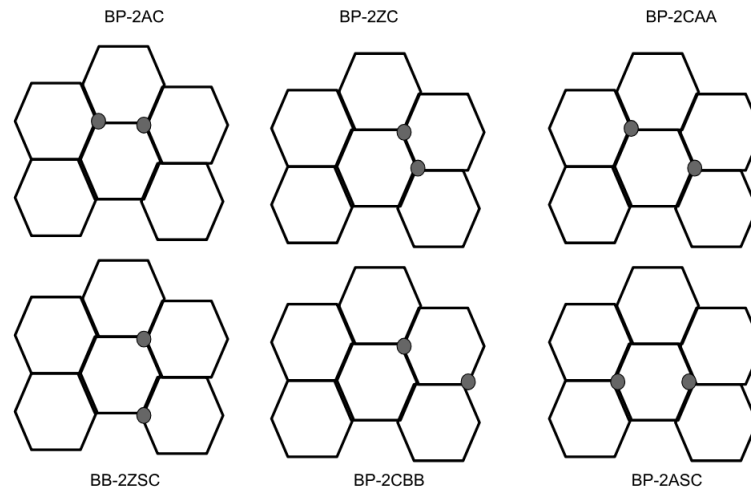


Figura 3.7: Configurações de fosforeno dopado com carbono com concentração de 4,17%.

Configurações BP-2AC e BP-2ZC:

Para a concentração $\sim 4\%$, inicialmente foram investigadas as configurações em que os átomos de carbono se encontram ligados. Com a configuração BP-2AC ² relaxada, foram obtidos o comprimento de ligação d_{c-c} de $d_1 \sim 1,382 \text{ \AA}$, e os comprimentos de ligação d_{c-p} de $d_2 \sim 1,864 \text{ \AA}$ e $d_3 = d_2$, como indicado na figura 3.8(a). Nota-se que o comprimento de ligação d_{c-c} (d_1) se aproxima do comprimento de ligação d_{c-c} do grafeno ($d_{c-c} \sim 1,42 \text{ \AA}$ [2]).

A configuração BP-2AC, como pode ser vista na figura 3.8(b), não sofreu deformação lateral, de modo que os átomos de carbono se posicionam entre os átomos de fósforo. O átomo de carbono superior (C1) está localizado a uma distância $\sim 0,87 \text{ \AA}$, do plano médio superior, e o átomo de carbono inferior (C2) está localizado a uma distância $\sim 0,87 \text{ \AA}$, do plano médio inferior (ver figura 3.8(b)).

²Nome escolhido devido à presença de dois átomos de carbono ligados na direção *armchair*

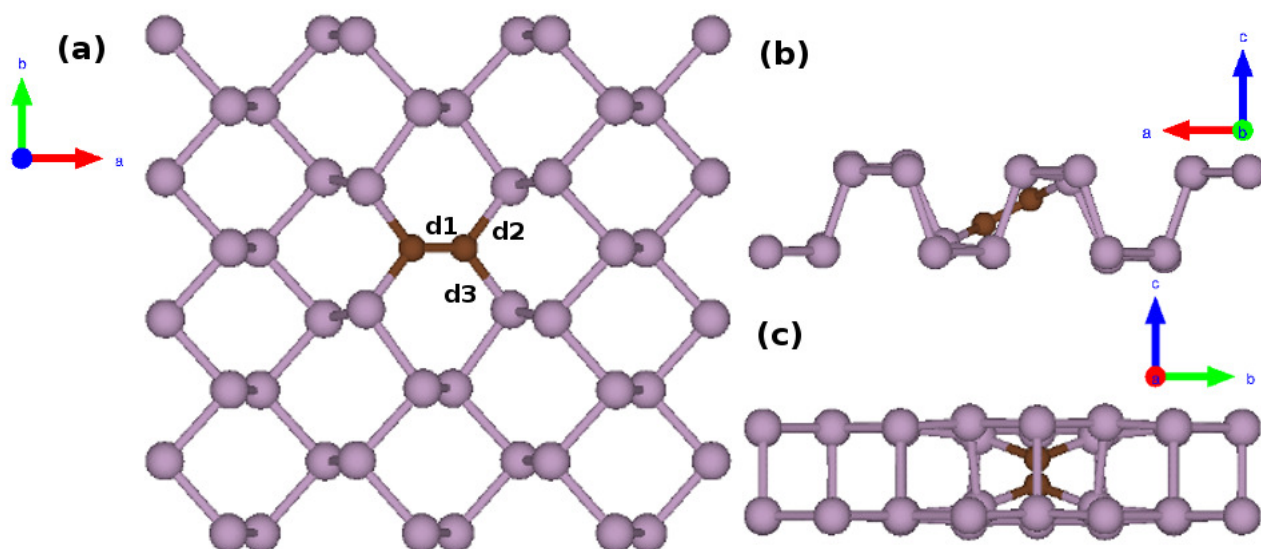


Figura 3.8: Estrutura atômica da configuração BP-2AC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

No intuito de verificar a redistribuição de carga que é induzida pelas impurezas de carbono no sistema, foi realizado o cálculo da redistribuição de densidade volumétrica de carga $\Delta\rho(\vec{r})$ da configuração BP-2AC (ver figura 3.9), a partir da expressão 3.1. Vale destacar que, para todas as configurações investigadas nessa seção, foi utilizada a expressão 3.1 para calcular a redistribuição de carga do sistema.

A figura 3.9 indica que os dois átomos de carbono ganham cargas (ressalta-se que em amarelo são as regiões com acréscimo $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e em azul as regiões com decréscimo $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$ de densidade volumétrica de carga) dos quatro átomos de fósforo primeiros vizinhos. A partir da análise de Bader obtida da expressão 3.2, foi observado que o átomo de carbono C2 e C1 ganhou uma quantidade de carga $\sim 2,46e$ e $\sim 2,38e$, respectivamente.

Convém observar que, diferente do sistema BP-CA, que tinha três átomos de fósforo como primeiros vizinhos, neste sistema, cada carbono tem apenas dois átomos de fósforo primeiros vizinhos, sendo o terceiro átomo, o próprio carbono.

Por consequência, conclui-se que uma quantidade de carga média $\sim 1,22e$ por átomo de fósforo primeiros vizinhos, foi transferida para os átomos de carbono.

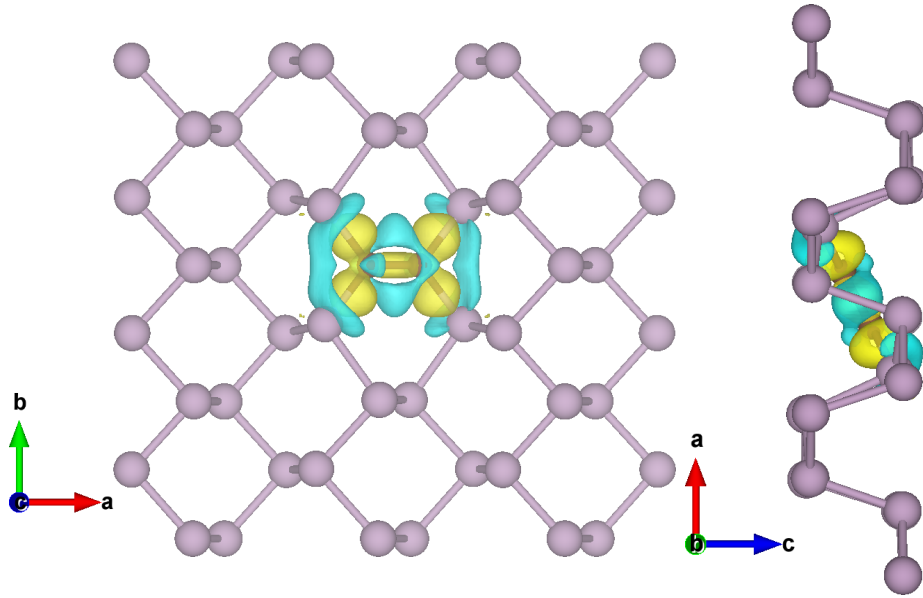


Figura 3.9: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2AC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2AC}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

A figura 3.10 mostra a estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2AC. Nota-se que a banda de energia α , que cruza o nível de Fermi na configuração BP-CA (ver figura 3.4), foi deslocada para níveis de maior energia, induzindo um caráter semiconductor na configuração considerada, de *gap* indireto $E_{gap} = 0,54 \text{ eV}$. No intuito de averiguar se houve deslocamento no nível de Fermi do sistema, foi realizado o cálculo de ΔE_f .

Ao comparar esta configuração com a monocamada de fosforeno (ver figura 3.2), verifica-se um deslocamento do nível de Fermi para níveis de menor energia $\sim 0,06 \text{ eV}$, como já esperado, devido à configuração BP-2AC ter um déficit de dois elétrons quando comparado à configuração prístina. No entanto, ao comparar esta configuração com a configuração BP-CA, observa-se que o nível de Fermi está deslocado para níveis de maior energia $\sim 0,11 \text{ eV}$.

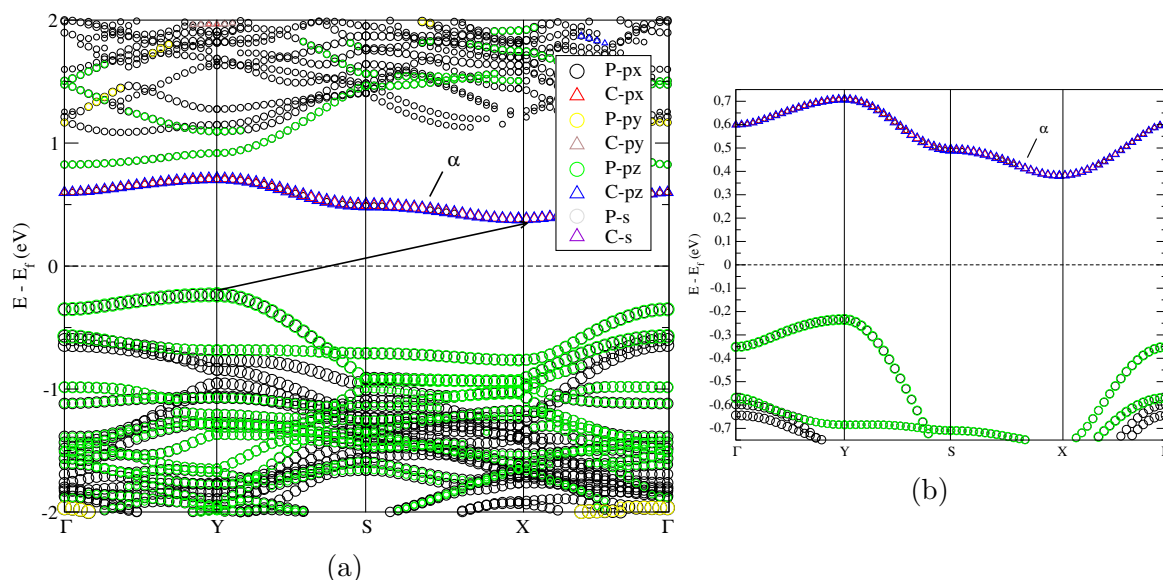


Figura 3.10: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2AC. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2AC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi. A seta indica o *gap* indireto.

No intuito de obter maiores detalhes desta configuração, foi realizado o cálculo da projeção da densidade de estados (PDOS) (ver figura 3.11). Como indicado na figura 3.11, nota-se uma forte hibridização do sistema no intervalo de $0,25 \leftrightarrow 0,75$ eV (banda α) acima de E_f , entre os orbitais p_z e p_x dos átomos C1, C2, P1, P2, P3 e P4, sendo a maior contribuição atribuídas aos estados p_z do C1 e C2.

Na banda de valência, verifica-se também uma forte hibridização associada aos mesmos átomos e orbitais mencionados, em nível de energia próximo de -0,7 eV. No entanto, para este nível de energia, observa-se a maior contribuição atribuída aos estados p_z dos átomos de fósforo primeiros vizinhos.

Cumprе registrar que nesta PDOS, os estados locais do orbital p_z dos átomos de carbono se sobrepõem (a linha azul sobrepõe a linha preta. Por isso a linha preta não aparece nesta imagem), os estados locais do orbital p_x dos átomos de fósforo primeiros vizinhos e do átomo de carbono C2 também se sobrepõem (linha verde sobrepõe as demais linhas) e os estados do orbital p_z dos átomos de fósforo primeiros vizinhos também se sobrepõem (linha magenta sobrepõe as demais linhas como indicado na figura 3.11). Estes resultados sugerem que esta sobreposição dos orbitais ocorre devido a simetria entre P1-C1, P2-C1, P3-C2 e P4-C2.

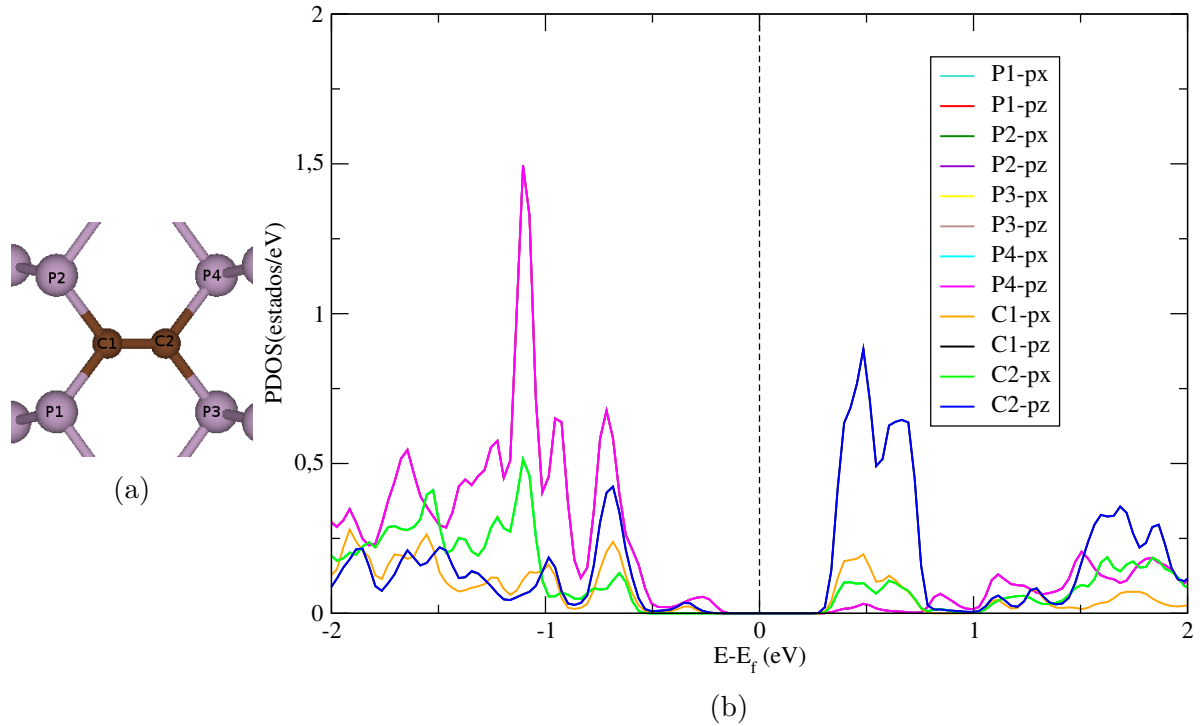


Figura 3.11: PDOS da configuração BP-2AC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Na configuração BP-2ZC,³ em sua geometria relaxada, foram obtidos os comprimentos de ligação d_{c-p} de $d_2 \sim 1,834 \text{ \AA}$, $d_3 \sim 1,853 \text{ \AA}$, e o comprimento de ligação d_{c-c} de $d_1 \sim 1,421 \text{ \AA}$. Atente-se que a distância d_{c-c} nesta configuração, também, se aproxima do comprimento de ligação d_{c-c} do grafeno.

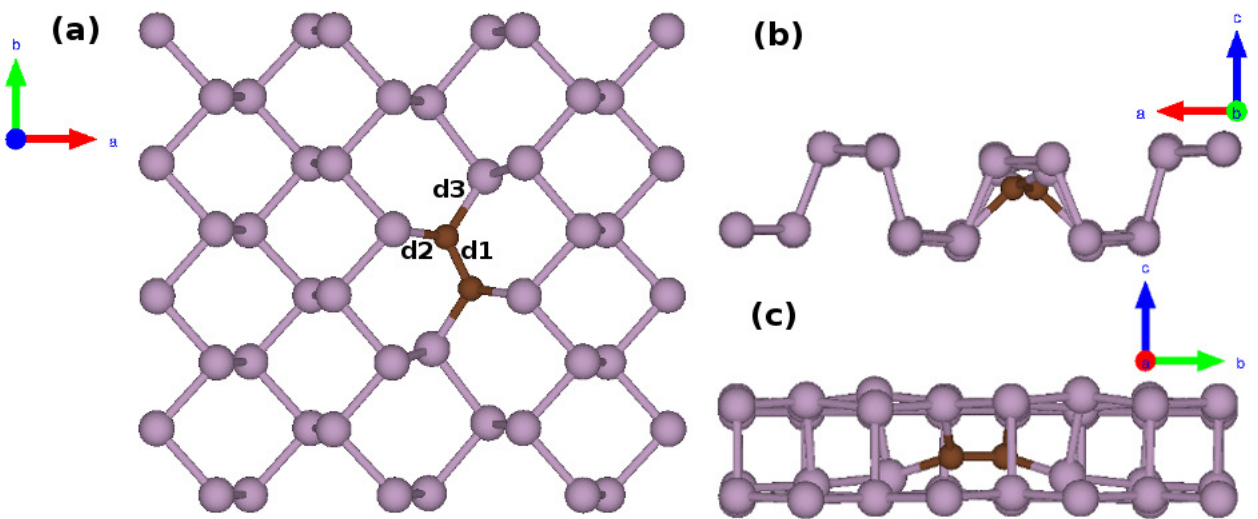


Figura 3.12: Estrutura atômica da configuração BP-2ZC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

³Nome escolhido, devido ter dois carbonos ligados na direção *zig-zag*.

Nessa configuração, nota-se uma leve deformação lateral, como indicado na figura 3.12(a). Os átomos de carbono agora se encontram em um "semiplano", localizado entre os planos médios do fosforeno (ver figura 3.12(b)), distantes de $\sim 1,04 \text{ \AA}$ acima do plano inferior.

A figura 3.13 demonstra que houve ganho de carga nos átomos de carbono (indicado por $\Delta\rho > 0$), enquanto que, os átomos de fósforo primeiros vizinhos de C perdem carga (indicado por $\Delta\rho < 0$).

No intuito de quantificar a transferência de carga entre os átomos de C e os átomos de fósforo primeiros vizinhos, foi realizada uma análise de Bader a partir da expressão 3.2, em que os resultados evidenciam que os átomos de fósforo primeiros vizinhos das impurezas de carbono transferem em média $1,29e$ por átomo de fósforo enquanto que os átomos de C1 e C2 ganham $2,63$ e $2,55e$, respectivamente.

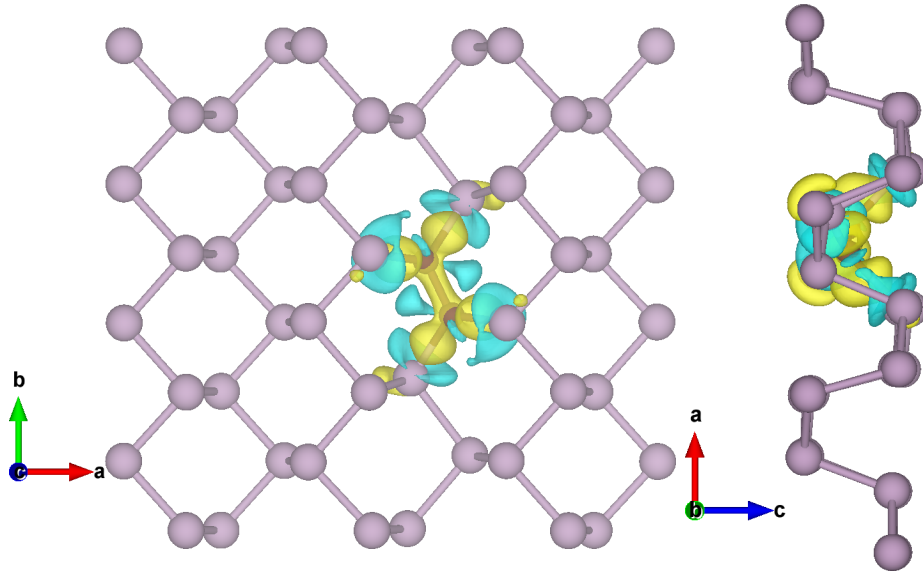


Figura 3.13: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ZC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2ZC}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e/\AA}^3$.

A figura 3.14 mostra a estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ZC. Observa-se que foi induzido uma transição indireta (em $Y - X$) no *gap* de energia, pelas impurezas de carbono, com um *gap* indireto de $E_{gap} = 0,27 \text{ eV}$.

Além disso, ao comparar esta configuração com a configuração anterior (BP-2AC), percebem-se algumas mudanças na estrutura de bandas: a redução do valor de *gap* de $0,54 \rightarrow 0,27 \text{ eV}$ (foi observado um deslocamento da banda α para níveis de menor energia), bem como, um alargamento da banda α , que na configuração BP-2AC, localiza-se acima

de E_f em um intervalo de energia de $0,4 \leftrightarrow 0,7$ eV e na configuração BP-2ZC, localiza-se em um intervalo de energia de $0,2 \leftrightarrow 0,6$ eV, obtendo assim uma banda mais dispersiva.

Na figura 3.14, também, depreende-se que tanto os orbitais p_x quanto os orbitais p_z dos átomos de C e P (primeiros vizinhos), contribuem para a banda α .

A partir do cálculo de ΔE_f , comparando esta configuração com a configuração BP e BP-2AC, identificou-se um deslocamento do nível de Fermi $\sim 0,09$ eV e $\sim 0,03$ eV para níveis de menor energia, respectivamente. Importa salientar também que, a carga média transferida por cada átomo de fósforo primeiro vizinho para os átomos de carbono aumentou de $1,22 \rightarrow 1,29e$.

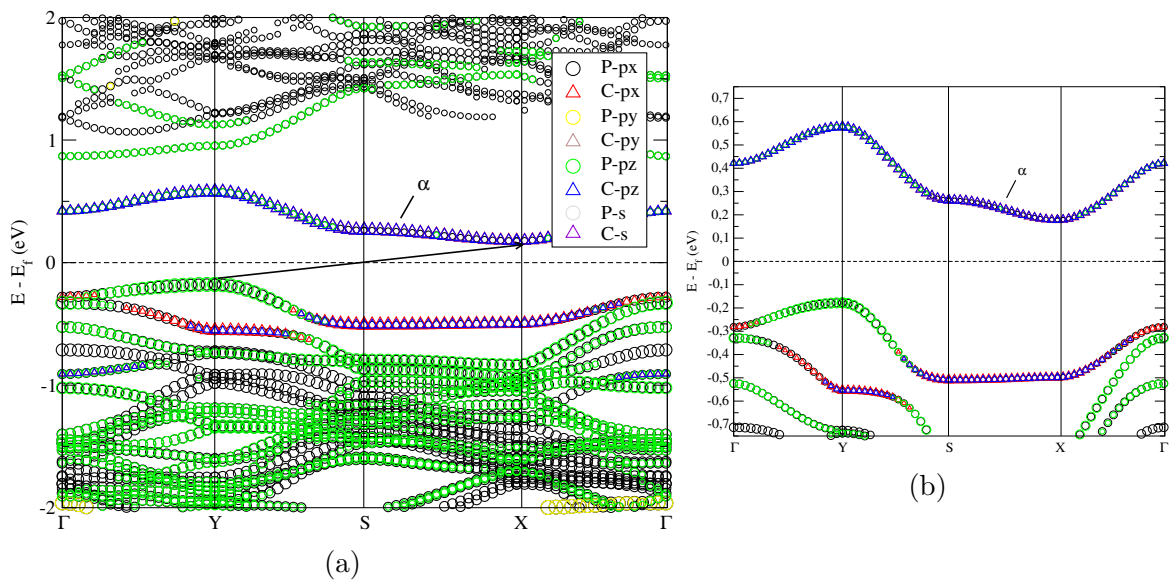


Figura 3.14: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ZC. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2ZC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi. A seta indica o *gap* indireto.

A figura 3.15 mostra a densidade de estados projetadas sobre os átomos de C e seus primeiros vizinhos de fósforo. No intervalo de ± 1 eV em torno do nível de Fermi, visualiza-se claramente que a maior contribuição é associada a estados p_z dos átomos de C1 e C2. Entretanto, para o intervalo de energia de $0,2 \leftrightarrow 0,6$ eV (banda α) acima do E_f é evidente a forte hibridização entre os orbitais p_z e p_x dos átomos C1, C2, P1, P2, P3 e P4, sendo a maior contribuição atribuída aos estados p_z do C1 e C2.

Cabe destacar que, para esta PDOS, os estados do orbital p_z dos átomos de carbono se sobrepõem (linha azul sobrepõe a linha preta) e, para o orbital p_x , os estados dos átomos de carbono também se sobrepõem (linha verde sobrepõe a linha laranja). Para os átomos de fósforo vizinhos, nota-se a sobreposição dos estados do orbitais p_z e p_x entre os átomos

P1 e P4 e os átomos P2 e P3, mas com menor intensidade. Estes resultados sugerem que isso ocorre devido a uma certa simetria entre P1-C2 e P4-C1, e, entre P2-C1 e P3-C2 (ver figura 3.15).

Ao comparar esta PDOS com a da configuração BP-2AC (ver figura 3.11), identifica-se a preservação dos picos associados ao orbital p_z do C1 e C2, no intervalo de energia da banda α , mas com uma hibridização de maior intensidade.

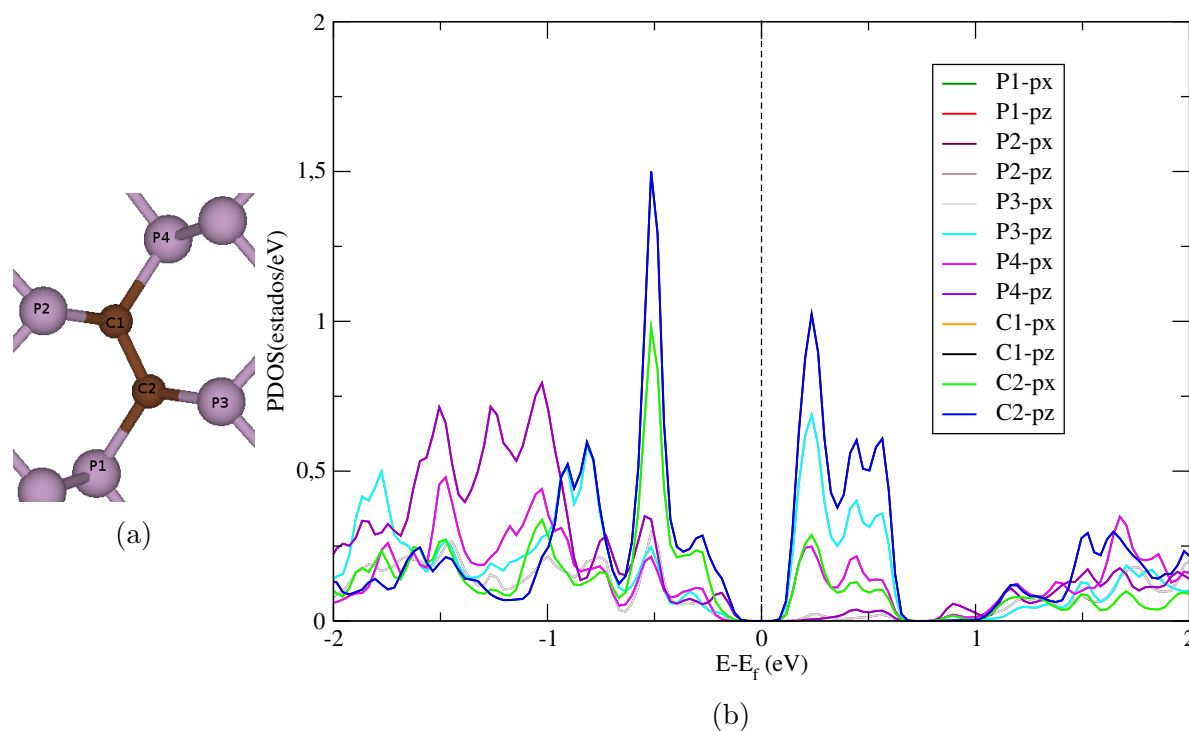


Figura 3.15: PDOS da configuração BP-2ZC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Configurações BP-2CAA, BP-2CBB, BP-2ZSC e BP-2ASC:

Nesta subseção, serão apresentadas as configurações que não apresentam átomos de carbono ligados (ver figura 3.7). Considerando a configuração BP-2CAA⁴ em sua geometria relaxada (ver figura 3.16), foi determinado os comprimentos de ligação d_{c-p} de $d_1 \sim 1,808 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 1,798 \text{ \AA}$, $d_3 \sim 1,765 \text{ \AA}$, $d_4 \sim 1,808 \text{ \AA}$, $d_5 \sim 1,799 \text{ \AA}$ e $d_6 \sim 1,765 \text{ \AA}$.

Nota-se, ao analisar as figuras 3.16(b) e (c), uma leve deformação lateral do sistema. Averigua-se, também, um deslocamento dos átomos de carbono em relação aos planos médios do fosforeno. O átomo de carbono superior (C1) está localizado numa distância $\sim 0,63 \text{ \AA}$, abaixo do plano superior (ver figura 3.16(b)) enquanto o átomo de carbono inferior (C2) está localizado numa distância $\sim 0,73 \text{ \AA}$, acima do plano inferior.

⁴Nome escolhido, devido ter 2 carbonos substitucionais no sítio A do sistema

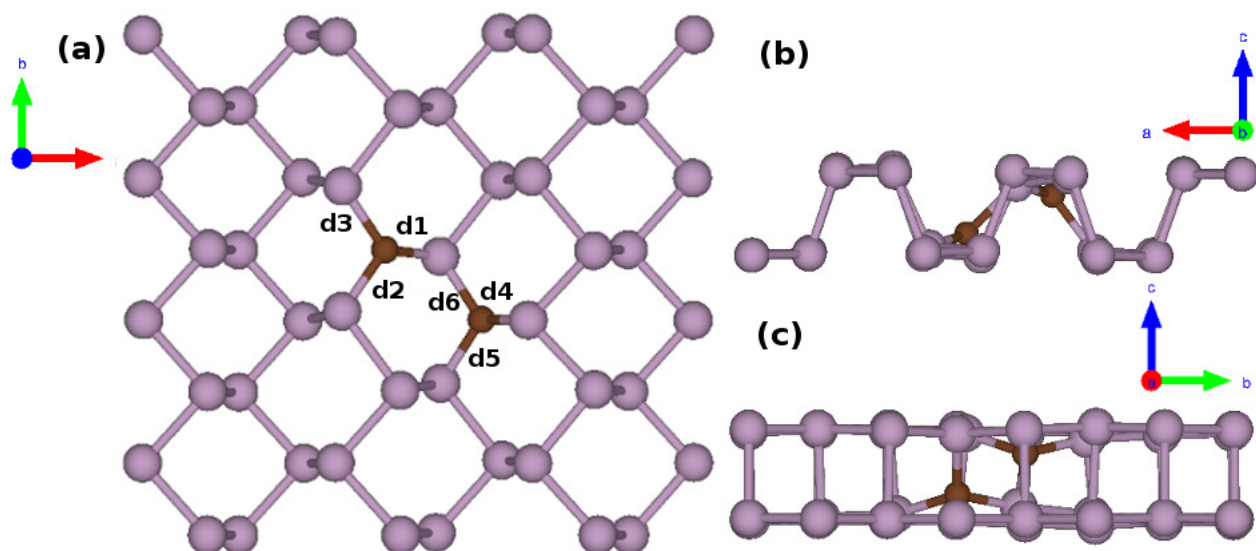


Figura 3.16: Estrutura atômica da configuração BP-2CAA. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

Para a configuração BP-2ZSC⁵, em sua geometria relaxada, foi obtido comprimentos de ligação d_{c-p} de $d_1 \sim 1,802 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 1,818 \text{ \AA}$, $d_3 \sim 1,807 \text{ \AA}$, $d_4 \sim 1,802 \text{ \AA}$, $d_5 \sim 1,818 \text{ \AA}$ e $d_6 \sim 1,807 \text{ \AA}$.

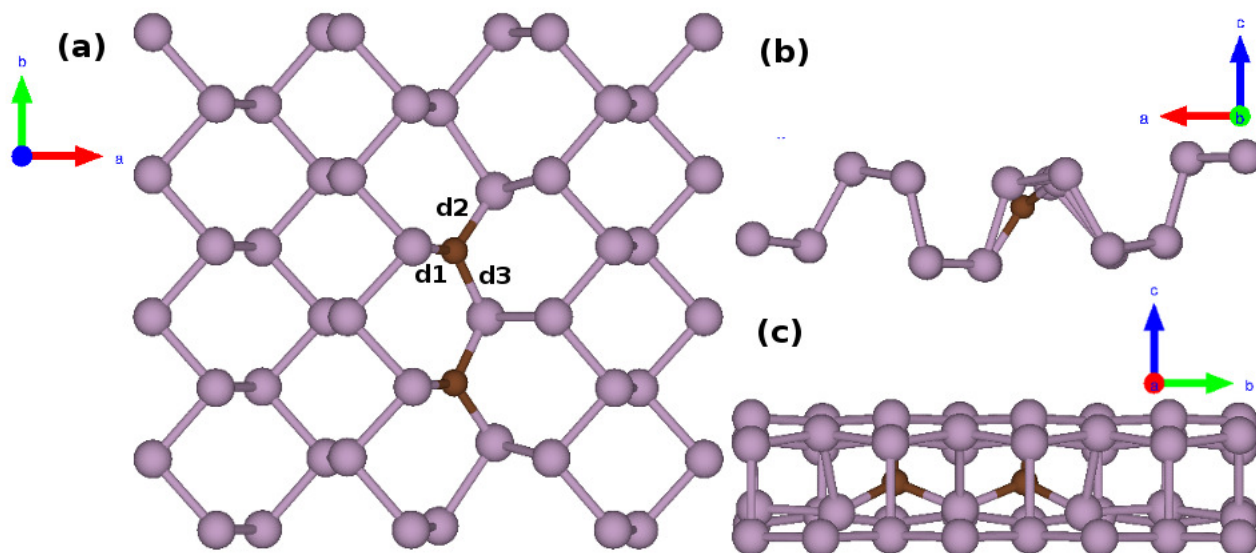


Figura 3.17: Estrutura atômica da configuração BP-2ZSC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

Nota-se que os dois carbonos e os seus três primeiros vizinhos, nesse sistema, se alocaram com uma certa simetria entre eles (um espelhamento ao longo do eixo x), como

⁵Nome escolhido devido ter dois carbonos substitucionais na direção *zig-zag*, sem ligação carbono-carbono no sistema.

mostra a figura 3.17. Verifica-se, também, uma maior deformação lateral, quando comparada à configuração anterior, como indicado na figura 3.17(c).

Além disso, nota-se, também, o deslocamento dos átomos de carbono em relação aos planos médios do fosforeno. Diferente da configuração anterior, agora os dois átomos de carbono estão localizados $\sim 1,30$ Å, acima do plano inferior do fosforeno (ver figura 3.17(b)).

Por fim, para a configuração BP-2ASC⁶, em sua geometria relaxada (ver figura 3.18), foram obtidos comprimentos de ligação d_{c-p} $d_1 \sim 1,820$ Å, $d_2 \sim 1,790$ Å, $d_3 \sim 1,790$ Å, $d_4 \sim 1,820$ Å, $d_5 \sim 1,790$ Å e $d_6 \sim 1,790$ Å. Os dois átomos de carbono e os seus três primeiros vizinhos nesse sistema se posicionaram com uma certa simetria entre eles (um espelhamento ao longo do eixo y).

A partir da visão lateral, nota-se uma leve deformação, como indicado nas figuras 3.18(b) e (c). Além disso, Nota-se, também, um deslocamento dos átomos de carbono em relação aos planos médios. O átomo de carbono superior (C1), está localizado $\sim 0,96$ Å abaixo do plano superior e o átomo de carbono inferior (C2), está localizado $\sim 0,96$ Å acima do plano inferior (ver figura 3.18(b)).

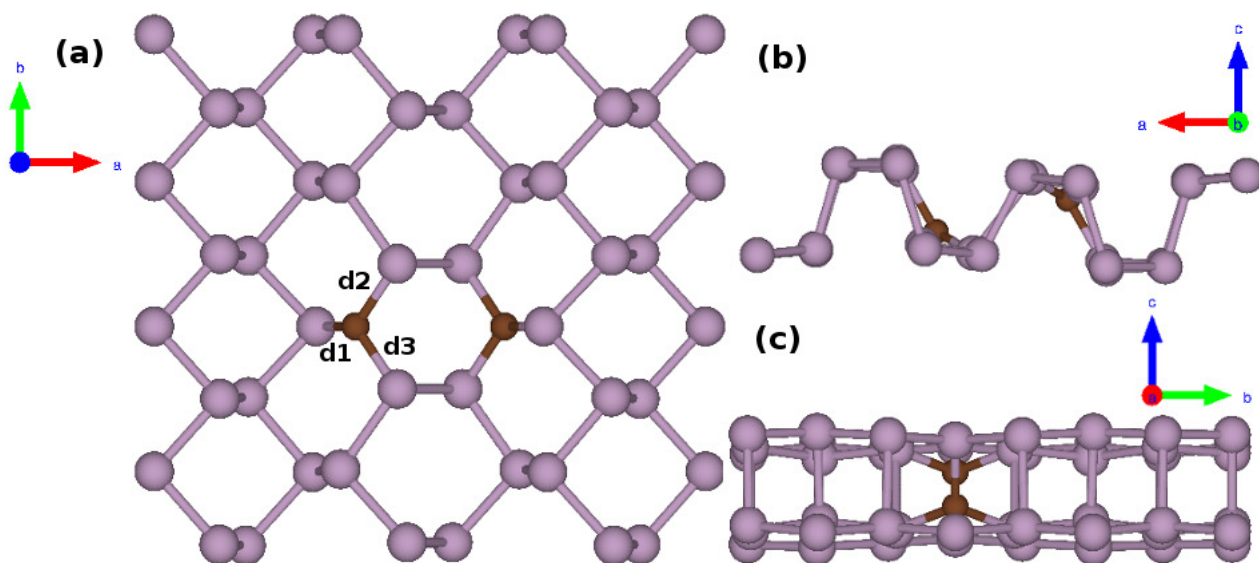


Figura 3.18: Estrutura atômica da configuração BP-2ASC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

As figuras 3.19, 3.20, 3.21 mostram a redistribuição de densidade volumétrica de carga das configurações BP-2CAA, BP-2ZSC e BP-2ASC. As figuras 3.19, 3.20, 3.21 evidenciam que houve ganho de carga nos átomos de carbono (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$)

⁶Nome escolhido devido ter dois carbonos substitucionais na direção *armchair*, sem ligação carbono-carbono no sistema.

enquanto que os átomos de fósforo primeiros vizinhos do carbono perdem carga (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$). Dessa maneira, constata-se, como esperado, as impurezas de carbono se comportando como impurezas "aceitadoras" (devido ter um elétron de valência a menos, em comparação com os átomos de fósforo).

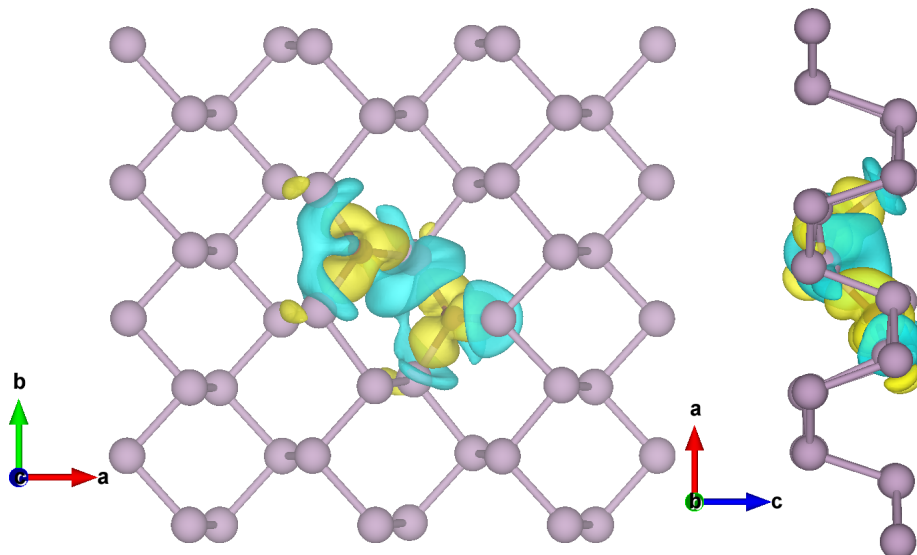


Figura 3.19: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2CAA. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2CAA}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

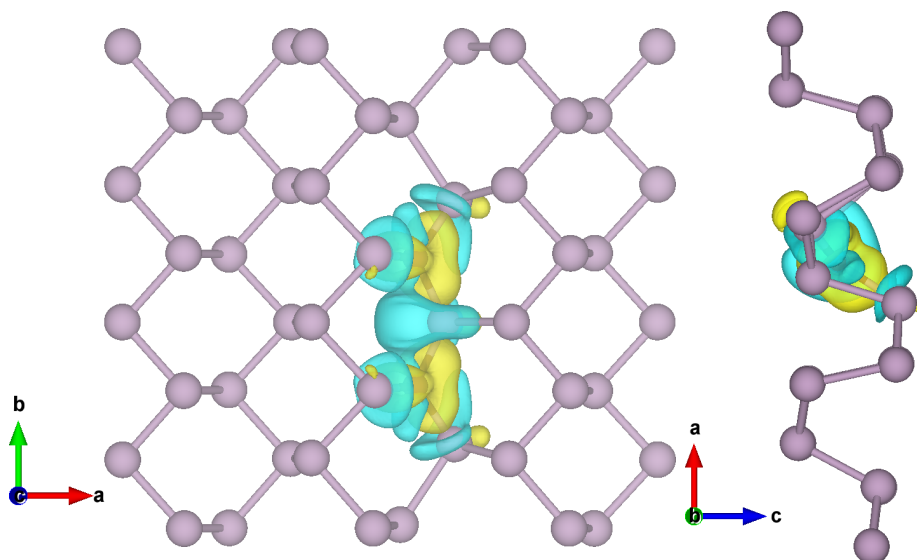


Figura 3.20: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ZSC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2ZSC}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

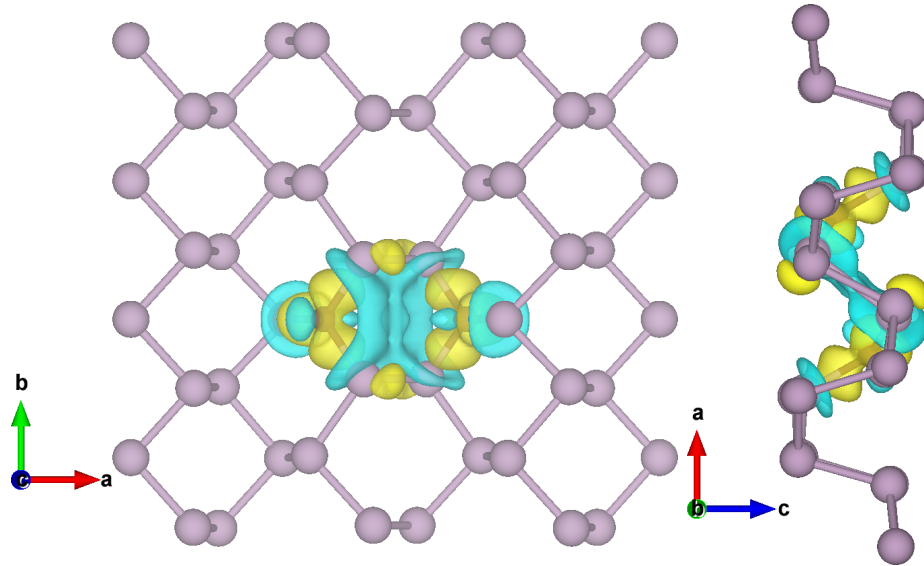


Figura 3.21: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2ASC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2ASC}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

A partir dos resultados obtidos da análise de Bader, foi verificado para a configuração BP-2CAA que os átomos de fósforo primeiros vizinhos do átomo de carbono transferem em média $1,63e$ por átomo de fósforo, enquanto que os átomos de C1 e C2 ganham $4,14$ e $4,00e$, respectivamente. Para a configuração BP-2ZSC, foi constatado que os átomos de fósforo primeiros vizinhos do carbono transferem em média $1,61e$ por átomo de fósforo, enquanto que os átomos de C1 e C2 ganham $4,05$ e $4,07e$, respectivamente. E para a configuração BP-2ASC, foi observado que existe um ganho de $4,11e$ por átomo de carbono, enquanto que, os átomos de fósforo primeiros vizinhos do carbono doam em média $1,3e$ por átomo de fósforo, para os átomos de carbono.

Estes resultados confirmam os resultados indicados nas figuras 3.19, 3.20, 3.21, que mostram os átomos de carbono ganhando cargas ($\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) dos seus átomos de fósforo primeiro vizinhos ($\Delta\rho(\vec{r}) < 0$).

As figuras 3.22, 3.23 e 3.24 mostram a estrutura de bandas das configurações BP-2CAA, BP-2ZSC e BP-2ASC, projetada sobre os orbitais p e s dos átomos de C e P, em menor e maior escala.

Para a configuração BP-2CAA (ver figura 3.22), visualiza-se um pequeno *gap* de energia indireto de $E_{gap} = 50meV$. Cumpre registrar que os estados eletrônicos os quais contribuem para a banda α nessa configuração, continuam sendo associados aos orbitais p_x e p_z dos átomos de carbono e dos átomos de fósforo. Além disso, a banda α localiza-se no intervalo de energia de $0,03 \leftrightarrow 0,46 \text{ eV}$ acima do nível de Fermi, enquanto que na

configuração BP-CA (ver figura 3.4), localiza-se entre $\pm 0,2$ eV em torno do nível de Fermi, indicando assim, uma banda de energia mais dispersiva para esta configuração.

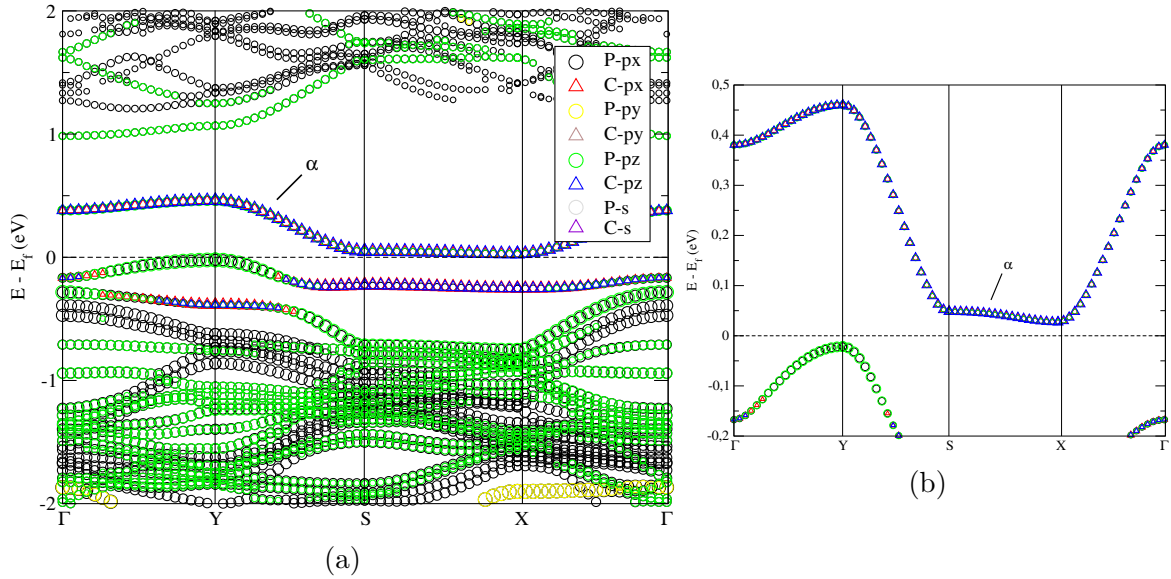


Figura 3.22: Estrutura de bandas projetada BP-2CAA sobre os átomos da configuração BP-2CAA. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2CAA, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

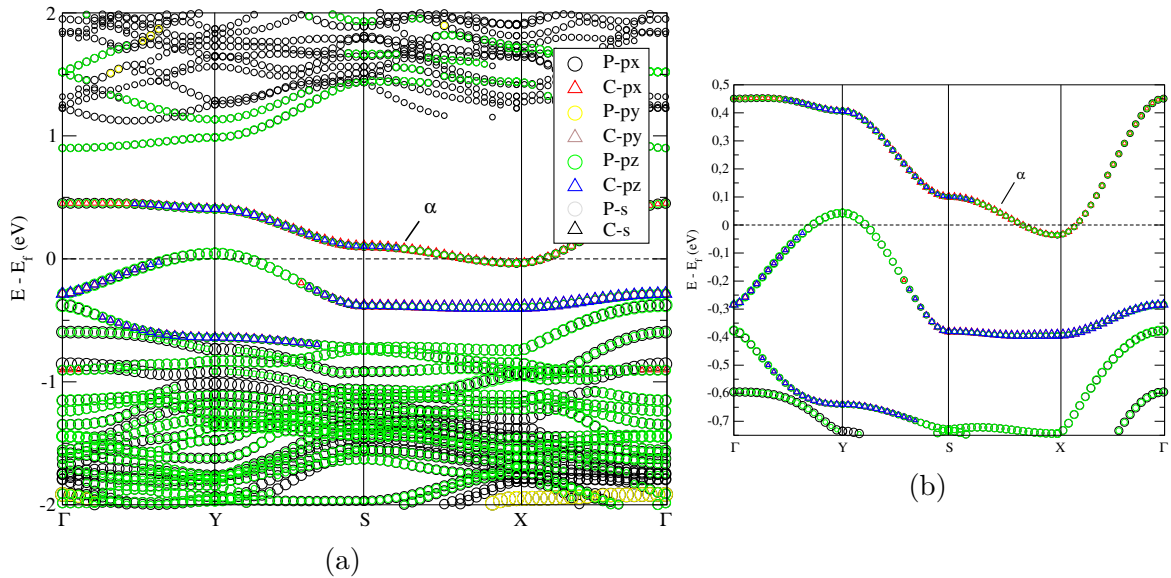


Figura 3.23: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ZSC. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2ZSC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Já para a configuração BP-2ZSC (ver figura 3.23), deixa claro que as impurezas de carbono induzem um comportamento de caráter semi-metálico no sistema. Verifica-se que a banda α localiza-se no intervalo de energia de $-0,05 \leftrightarrow 0,45$ em torno do nível de

Fermi, enquanto que, na configuração BP-CA a banda α localiza-se entre $\pm 0,2$ eV em torno do nível de Fermi (ver figura 3.4). Isso indica que a banda α desta configuração é mais dispersiva quando comparada à configuração BP-CA.

Para a configuração BP-2ASC (ver figura 3.24), verifica-se o caráter semiconductor de *gap* indireto de 0,21 eV. Nota-se, também, para essa configuração, que a banda α localiza-se no intervalo de energia de $0,11 \leftrightarrow 0,48$ eV, acima do nível de Fermi, enquanto que, nas configurações BP-2ZSC e BP-CA, localiza-se nos intervalos $-0,05 \leftrightarrow 0,45$ eV e $\pm 0,2$ eV em torno do nível de Fermi, respectivamente. Isto indica que a configuração BP-2ASC possui uma banda α mais localizada, comparada às configurações BP-2ZSC e BP-CA.

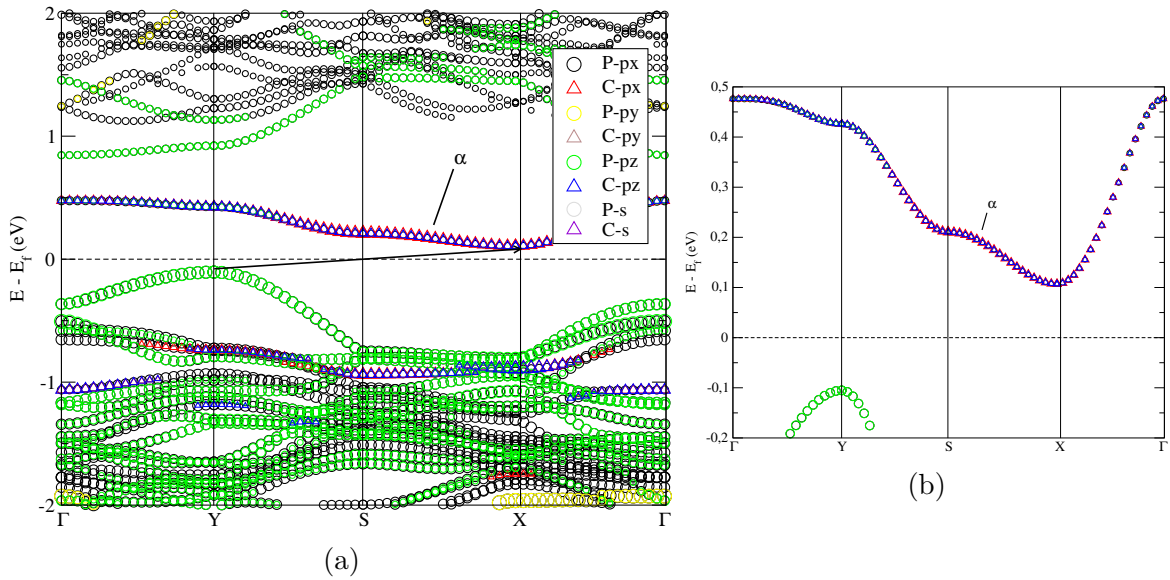


Figura 3.24: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2ASC. (a) A estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2ASC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. (b) A estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi. A seta indica o *gap* indireto.

A partir do cálculo de ΔE_f , para a configuração BP-2CAA foi verificado um deslocamento do nível de Fermi $\sim 0,17$ eV para níveis de menor energia, quando comparado à configuração BP-CA, sendo possível observar um pequeno deslocamento da banda α para níveis de maior energia $\sim 0,07$ eV. Ao comparar com a configuração BP, registra-se um deslocamento do nível de Fermi $\sim 0,23$ eV, para níveis de menor energia. Para a configuração BP-2ZSC foi observado um deslocamento do nível de Fermi em relação à configuração BP-CA $\sim 0,04$ eV para níveis de maior energia e, em relação a BP, observa-se um deslocamento do nível de Fermi $\sim 0,13$ eV para níveis de menor energia. Além disso, verifica-se para essa configuração o deslocamento da banda α , para níveis de maior energia, junto da banda de energia que localiza-se logo abaixo da banda α , na banda de

valência. Esta outra banda passa a interceptar também o nível de Fermi, porém, no ponto Y . E para a configuração BP-2ASC, foi averiguado um deslocamento no nível de Fermi de $\sim 0,05$ eV, em relação à configuração BP-CA, e de $\sim 0,12$ eV, em relação à configuração BP, para níveis de maior e menor energia, respectivamente, e bem como observado um deslocamento da banda α em relação a configuração BP-CA de $\sim 0,19$ eV, para níveis de maior energia.

As figuras 3.25, 3.26 e 3.27 mostram a densidade de estados projetadas sobre os átomos de carbono e seus primeiros vizinhos de fósforo.

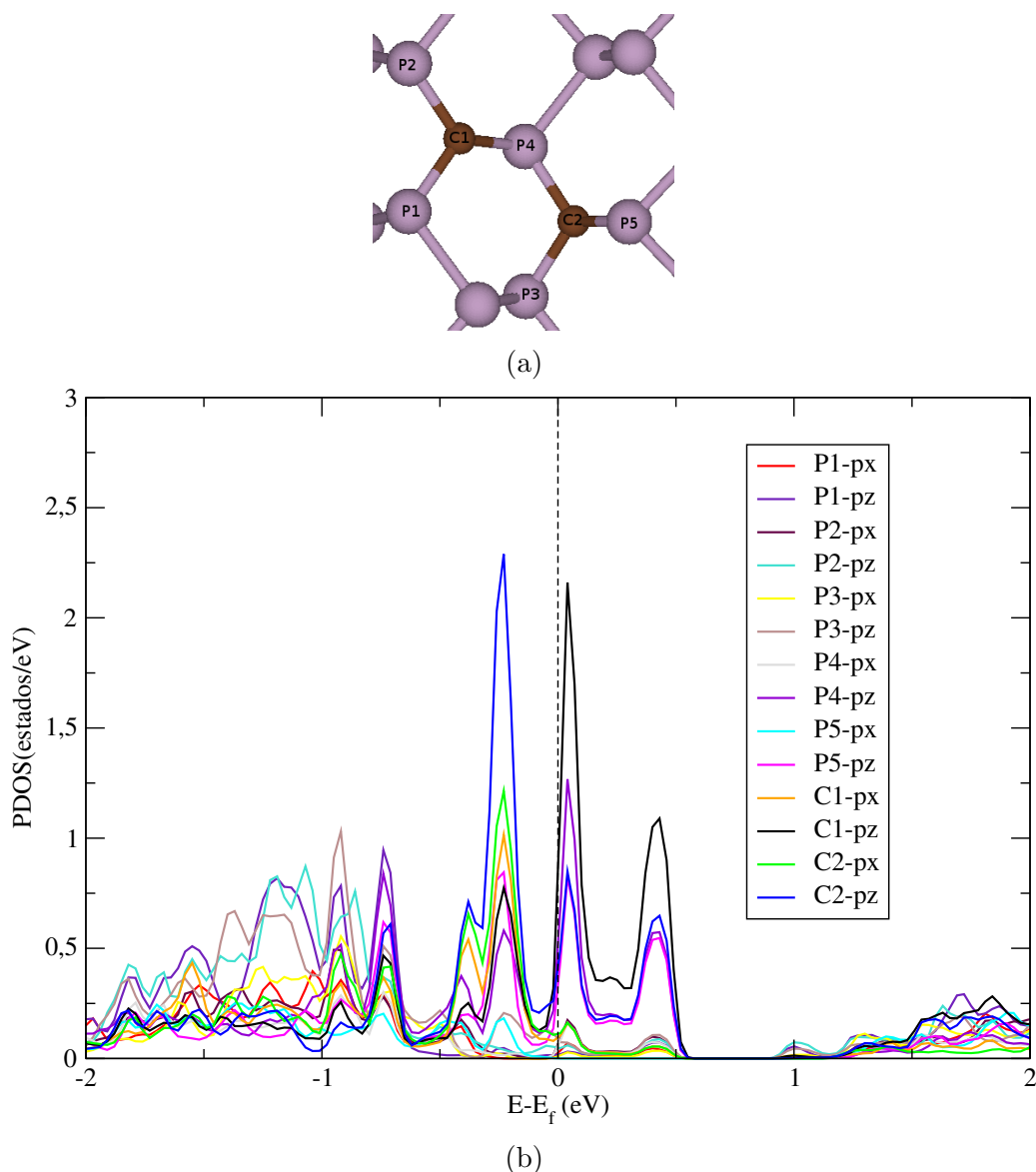


Figura 3.25: PDOS da configuração BP-2CAA. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Para a configuração BP-2CAA (ver figura 3.25), tem-se uma forte hibridização dos orbitais p_z dos átomos C1, C2, P4 e P5 no intervalo de $0,0 \leftrightarrow 0,5$ eV acima do nível

de Fermi, sendo que o orbital p_z do C1 apresenta o pico mais intenso neste intervalo de energia. Por outro lado, verifica-se que abaixo do nível de Fermi em $-0,25$ eV o orbital p_z do átomo C2 é o mais intenso e que hibridiza com o orbital p_x do C1 e C2 e p_z do C1, P4 e P5.

Já para a configuração BP-2ZSC (ver figura 3.26), observa-se a hibridização do orbital p_z dos átomos C1, C2, P1, P2, P4 e do orbital p_x de C1, C2 no intervalo de $-0,1 \leftrightarrow 0,5$ eV (banda α) entre o nível de Fermi, sendo que o orbital p_x do C1 e C2 apresenta o pico mais intenso neste intervalo de energia. Por outro lado, para essa configuração, verifica-se que abaixo do nível de Fermi em $-0,40$ eV, o orbital p_z do átomo C1 e C2 é o mais intenso e observa-se uma forte hibridização com o orbital p_z de P1 e P2 e p_x de C1 e C2.

E por fim, para a configuração BP-2ASC (ver figura 3.27), no intervalo de energia de $0,11 \leftrightarrow 0,48$ eV (banda α) acima do nível de Fermi é evidente a hibridização entre o orbital p_z dos átomos C1, C2, P1, P2, P3, P4, P5 e P6 e o orbital p_x dos átomos C1 e C2, sendo a maior contribuição atribuída aos estados p_x e p_z do C1 e C2.

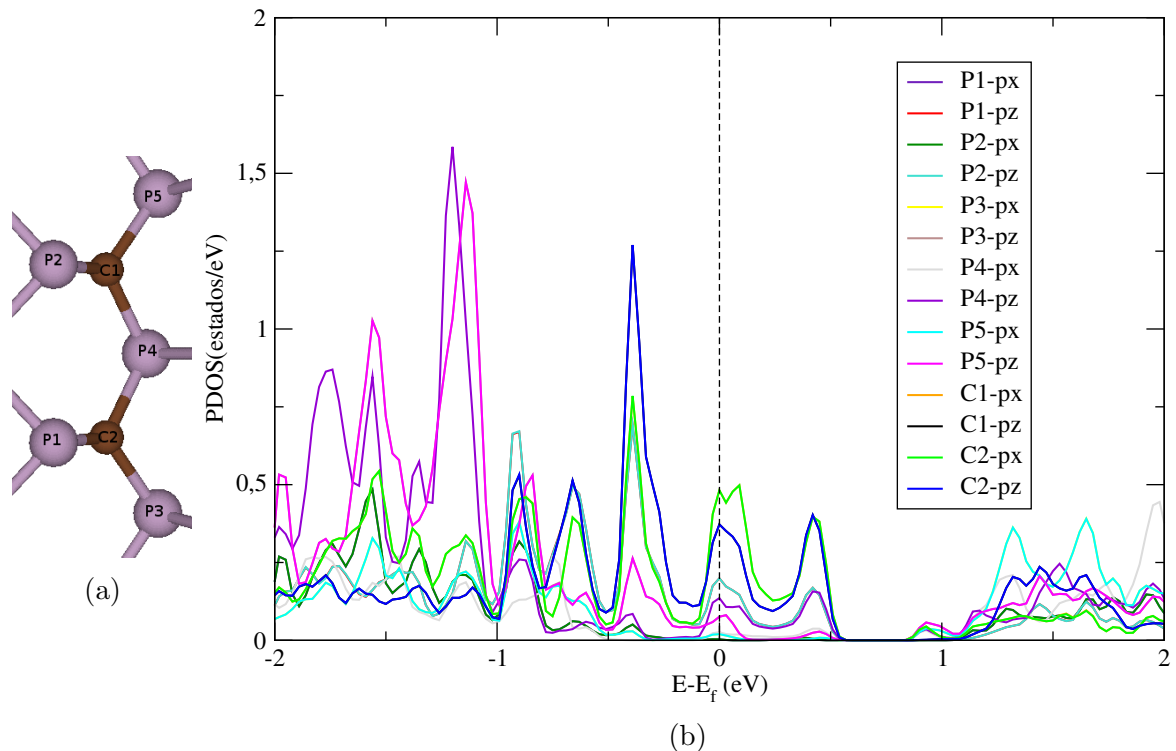


Figura 3.26: PDOS da configuração BP-2ZSC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

É importante ressaltar que, para a configuração BP-2CAA a contribuição do orbital p_z do átomo de C1, presente no intervalo de energia $0,0 \leftrightarrow 0,5$ eV acima da E_f associado,

é visualizado também na configuração BP-CA, porém deslocado para níveis de maior energia. Este resultado é esperado, uma vez que a configuração BP-CA possui uma menor concentração de C.

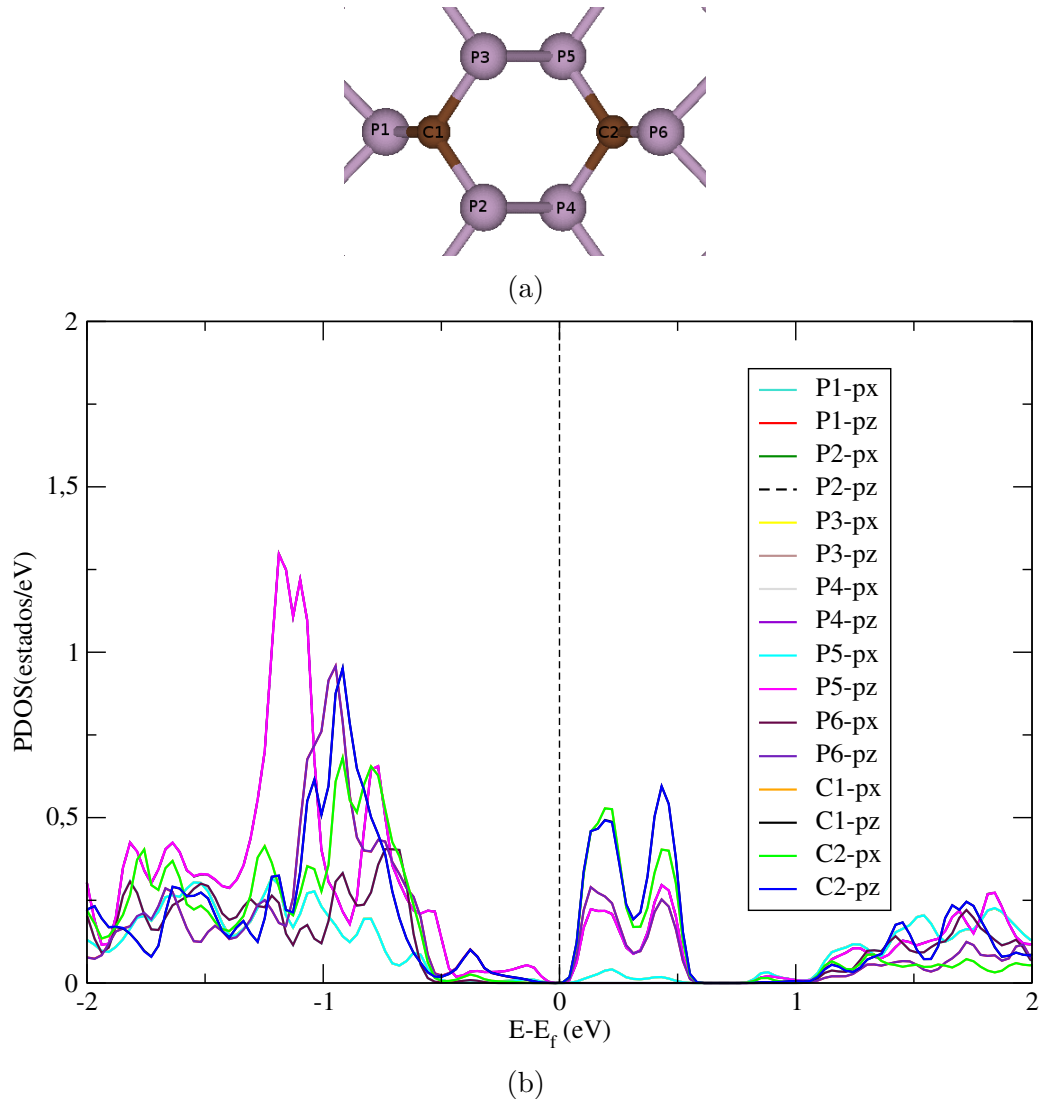


Figura 3.27: PDOS da configuração BP-2ASC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Cumprir registrar que, para a configuração BP-2ZSC, os orbitais p_z e p_x dos átomos de carbono se sobrepõem (linhas verde e azul sobrepõem as linhas laranja e preto) e os orbitais p_z e p_x associados aos átomos P3 e P5 e aos átomos P1 e P2 também se sobrepõem. E para a configuração BP-2ASC, ocorre a sobreposição entre o orbital p_z e o orbital p_x de C1 e C2 (linha azul sobrepõe a linha preta e a linha verde sobrepõe a linha laranja) e entre os orbitais p_x e p_z , entre os átomos P2, P3, P4 e P5, e também entre os átomos P1 e P6. Estes resultados sugerem que, para a configuração BP-2ZSC, isso ocorre devido à simetria entre P3-C2 e P5-C1, e entre P1-C2 e P2-C1. Já para a configuração BP-2ASC,

esta sobreposição ocorre devido a simetria entre P1-C1 e P6-C2, e, entre P2-C1, P3-C1, P4-C2 e P5-C2.

É também importante registrar, que os dois picos associados ao orbital p_z e p_x de C1 e C2, no intervalo da banda α , são preservados nas configurações BP-2AC, BP-2ZC, BP-2ASC e BP-2ZSC, diferindo apenas pela intensidade dos picos.

No intuito de verificar se as propriedades estruturais e eletrônicas do defeito são simétricas, ao incluir os dois átomos de carbono no sítio A ou no sítio B, foram incluídos os dois átomos no sítio B (mais detalhes da configuração BP-2CBB encontra-se no apêndice A IV). Como pode-se observar na tabela III.2, os resultados obtidos (propriedades estruturais e eletrônicas) para as duas configurações são semelhantes, de maneira que tanto faz incluir as duas impurezas no sítio A ou no sítio B do material.

Tabela III.2: Energia de $gap(E_{gap})$ (GGA-PBE) e as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos das impurezas de carbono das configurações BP-2CAA e BP-2CBB.

Configuração	$E_{gap}(eV)$	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$d_3(\text{Å})$	$d_4(\text{Å})$	$d_5(\text{Å})$	$d_6(\text{Å})$
BP-2CAA	0,05	1,810	1,801	1,796	1,808	1,799	1,765
BP-2CBB	0,05	1,808	1,798	1,765	1,810	1,802	1,796

Na tabela III.3 são apresentados os respectivos valores da energia E_{gap} , da distância d_{c-c} e a variação de carga por átomo de C (Δq_c) e por átomo de P primeiro vizinho (Δq_p), das configurações apresentadas nessa seção.

Foi observado uma grande anisotropia do sistema no posicionamento das impurezas introduzidas. Dependendo da posição que se inserir os átomos de carbono, pode-se obter um comportamento eletrônico diferente. Além disso, foi observado um comportamento inversamente proporcional entre d_{c-c} e a energia de gap entre os sistemas com dois átomos de carbono alinhados paralelamente ao eixo x (ver configurações BP-2AC e BP-2ASC).

Um outro ponto observado, é o efeito repulsivo entre os átomos de carbono (interação coulombiana clássica) que é significativamente maior na direção *armchair* quando comparado a direção *zig-zag*. Na configuração que os dois átomos estão alinhados paralelamente ao eixo x (BP-2ASC), por exemplo, o comportamento de caráter semicondutor ($E_{gap} = 0,21$ eV) foi obtido para $d_{c-c} \sim 3,471$ Å. Já na configuração que os dois átomos estão alinhados paralelamente ao eixo y (BP-2ZSC), foi obtido comportamento de caráter metálico para $d_{c-c} \sim 3,068$ Å. Isso pode ser atribuído, devido à geometria do fosforeno ter duas

submacadas ao longo da direção z . Quando os dois átomos se posicionam ao longo da direção *zig-zag* (BP-2ZC e BP-2ZSC) eles se encontram no plano em z , porém quando os dois átomos estão ao longo da direção *armchair*, eles se encontram fora do plano em z .

Verifica-se na tabela III.3, que os valores de Δq_c obtidos em média, para as configurações BP-2ZC e BP-2AC, são inferiores às demais configurações. Isto ocorre devido as duas configurações terem apenas 2 átomos de fósforo primeiros vizinhos por átomo de carbono. Por outro lado, nota-se que os valores de Δq_p obtidos em média, são superiores (em módulo) nas configurações BP-2CAA e BP-2ZSC. Isto ocorre devido ter um átomo de fósforo que faz ligação com os dois átomos de carbono.

Tabela III.3: Energia de *gap* (GGA-PBE), distância d_{c-c} , a variação de carga por átomo de fósforo primeiro vizinho Δq_p e por átomo de carbono Δq_c e a variação do nível de Fermi em relação a configuração BP das configurações BP-2ZC, BP-2AC, BP-2CAA, BP-2ZSC e BP-2ASC.

Configuração	E_{gap} (eV)	d_{c-c} (Å)	Δq_p (e)	Δq_c (e)	ΔE_f (eV)
BP-2ZC	0,27	1,421	-1,29	2,59	0,09
BP-2AC	0,54	1,382	-1,22	2,42	0,06
BP-2CAA	0,05	2,925	-1,63	4,07	0,23
BP-2ZSC	—	3,068	-1,61	4,06	0,13
BP-2ASC	0,21	3,471	-1,37	4,11	0,12

Observa-se também que todas as configurações tiveram um deslocamento no nível de Fermi para níveis de menor energia, em relação a BP, induzido pela substituição de P por C. A tabela III.3 indica que para maiores valores de $|\Delta q_p|$ maiores serão os deslocamentos do nível de Fermi.

Fosforeno dopado com linha de carbono ($\sim 17\%$) e (25%)

Nessa seção, serão apresentadas as configurações com defeitos em linha de carbono. Foram analisadas 4 situações diferentes. Nas configurações BP-LAC e BP-LAC2 as linhas de carbono estão ao longo da direção *armchair* com uma concentração de dopagem de 25% , e nas configurações BP-LZC e BP-LZC2, as linhas de carbono estão ao longo da direção *zig-zag* com uma concentração de dopagem de $16,67\%$.

Na configuração BP-LZC, em sua geometria relaxada, foi obtido o comprimento de ligação d_{c-p} de $d_1 \sim 1,785 \text{ \AA}$ e os comprimentos de ligação d_{c-c} de $d_2 \sim 1,772 \text{ \AA}$, $d_3 = d_2$. Percebe-se na figura 3.28(c) uma grande deformação lateral do sistema. Por outro lado, ao analisar a visão lateral indicada na figura 3.28(b), nota-se que o plano de átomos de carbono fica localizado logo acima do plano médio inferior do fosforeno, numa distância $\sim 0,78 \text{ \AA}$.

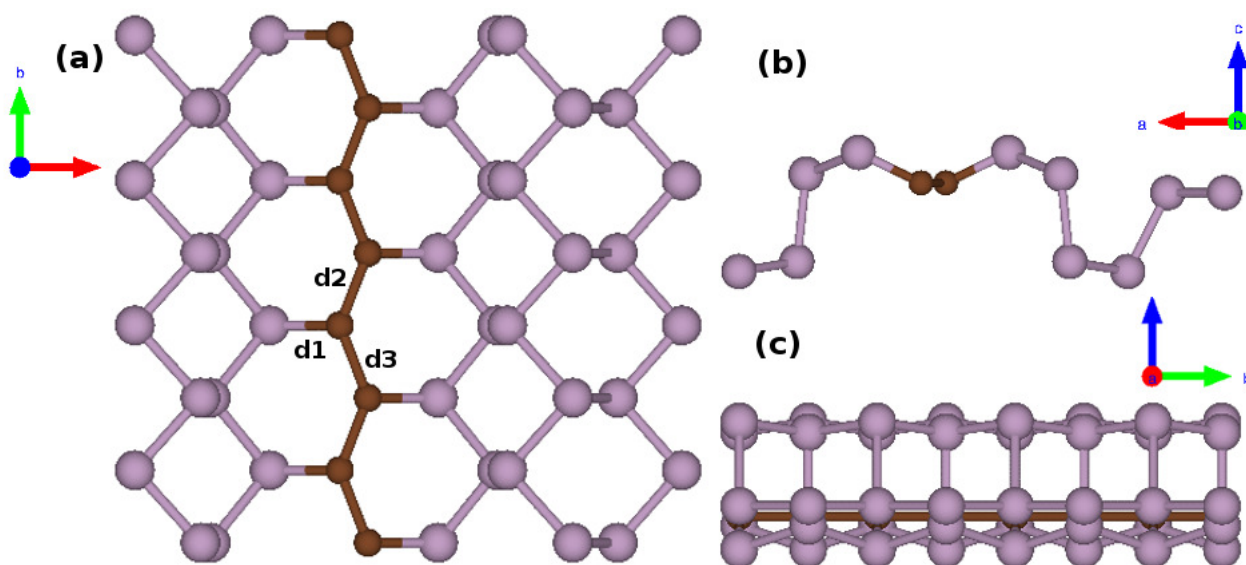


Figura 3.28: Estrutura atômica da configuração BP-LZC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

A figura 3.29 mostra a redistribuição de densidade volumétrica de carga $\Delta\rho(\vec{r})$ da configuração. Para os cálculos de $\Delta\rho(\vec{r})$ das configurações apresentadas nessa seção, foi utilizado a expressão 3.1.

Na figura 3.29, observa-se cargas bem delocalizadas próximo a linha de átomos de carbono na direção *zig-zag*. No intuito de obter uma descrição quantitativa na região de borda do defeito, foi realizado a análise de Bader.

Os resultados obtidos da análise de Bader evidenciam que cada átomo de fósforo

primeiro vizinho da linha de carbono transfere em média $\sim 1,37e$ para os átomos de carbono. Por outro lado, foi observado que cada átomo da linha de carbono recebe em média $\sim 1,39e$. Portanto, nota-se uma pequena contribuição dos átomos de fósforo vizinhos mais distantes.

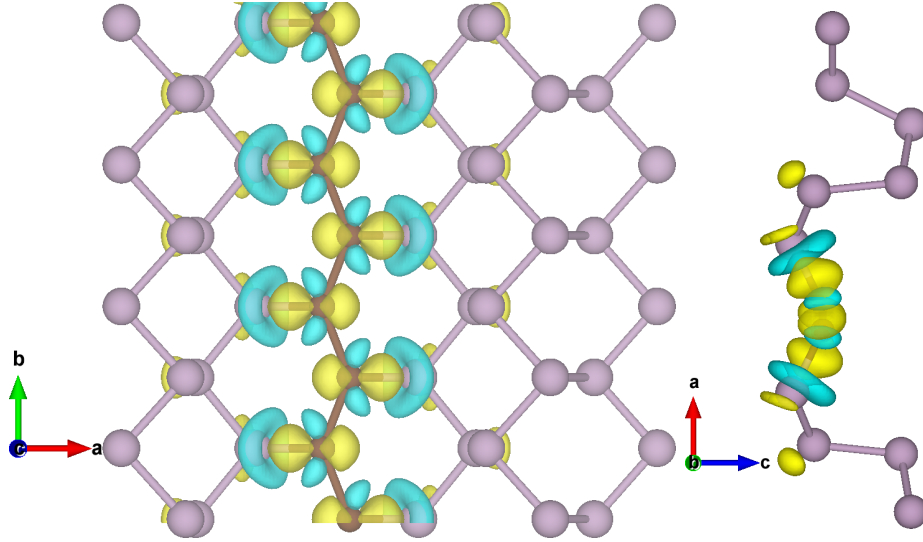


Figura 3.29: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LZC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho = \rho [\text{BP-LZC}] - \rho [\text{BP}] - \rho [\text{C}]$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Na configuração BP-LZC foi obtido propriedades bastante interessantes. A partir da figura 3.30, observa-se bandas de energia associada aos átomos de fósforo e do carbono, na região que localiza-se o nível de Fermi. Na direção $\Gamma - Y$, nota-se um caráter metálico dominado por bandas associadas aos átomos de carbono (oriunda dos orbitais p_x e p_z . Ver figura 3.30). Examinando na direção de simetria $Y - S$, verifica-se um caráter semicondutor. Na direção $S - X$, nota-se um caráter metálico, onde conduz predominantemente por bandas dos átomos de carbono (oriundo dos orbitais p_x e p_z). Na direção $X - \Gamma$, também percebe-se um comportamento de caráter metálico, porém conduzindo predominantemente pelo orbital p_x e p_z dos átomos de carbono.

De fato, isso torna um material bastante interessante, onde tem-se a opção de conduzir através de estados eletrônicos predominantes dos átomos de fósforo ou conduzir através dos estados predominantes dos átomos de carbono. A partir do cálculo de ΔE_f em relação à configuração BP, observa-se um deslocamento do nível de Fermi induzido pela linha de impurezas de carbono $\sim 0,48 \text{ eV}$, para níveis de menor energia.

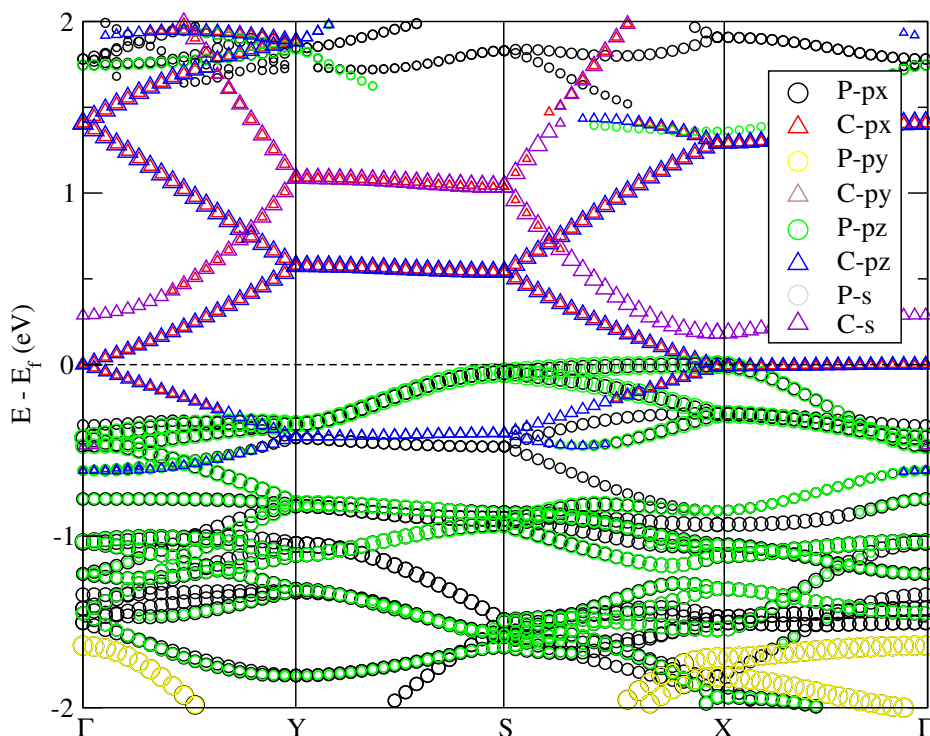


Figura 3.30: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LZC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

A figura 3.31 mostra a PDOS desta configuração. Vale ressaltar que LC são os estados eletrônicos projetados sobre a linha de átomos de carbono, na direção *zig-zag*, e LP a projeção dos estados eletrônicos sobre os átomos de fósforo primeiros vizinhos, da linha de carbono.

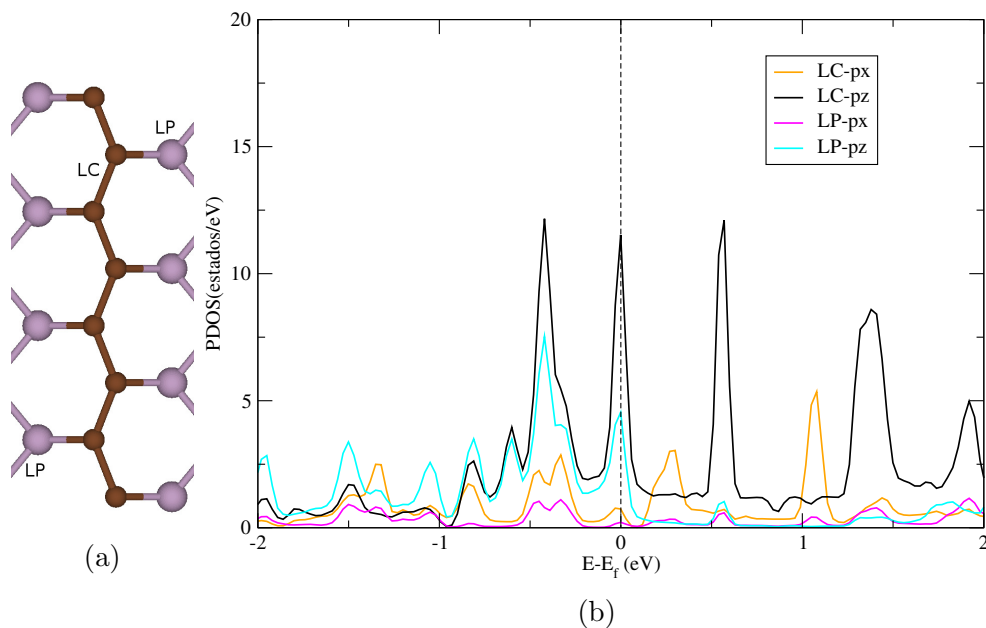


Figura 3.31: PDOS da configuração BP-LZC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Na figura 3.31, nota-se três intensos picos no intervalo de energia de $-0.5 \leftrightarrow 0.5$ eV em torno do nível de Fermi associado. Além disso, observa-se que o estado que predomina nesta região, próxima ao nível de Fermi, é associado ao orbital p_z da linha de impurezas de carbono, seguido do orbital p_z dos átomos de fósforo vizinhos mais próximos.

No intuito de investigar o comportamento do sistema quanto ao posicionamento da linha de carbono na direção *zig-zag*, foi investigado a configuração BP-LZC2 ⁷(mais detalhes encontra-se no anexo A IV). A tabela III.4 lista os comprimentos de ligação obtidos pelos sistemas BP-LZC e BP-LZC2. Após comparar as propriedades eletrônicas e estruturais obtidas, foi constatado a simetria entre as configurações analisadas.

Tabela III.4: Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos das impurezas de carbono das configurações BP-LZC e BP-LZC2.

Configuração	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)
BP-LZC	1,785	1,772	1,772
BP-LZC2	1,784	1,772	1,772

Após o estudo dos sistemas com linha de átomos de carbono dopado na direção *zig-zag*, realizou-se o estudo de sistemas com linha de átomos de carbono dopado na direção *armchair* (ver figura 3.32). Cumpre registrar que, na direção *armchair* teve um aumento na concentração de dopagem de 16,67% para 25%.

Na configuração BP-LAC em sua geometria relaxada, diferente da configuração anterior, não foi observado uma deformação lateral no sistema. Ao analisar a visão lateral (ver figura 3.32(b)), verifica-se que os átomos de carbono se posicionam formando dois "semi-planos" secundários entre os planos médios dos átomos de fósforo. O plano de átomos de carbono superior (inferior) fica abaixo (acima) do plano de fósforo superior (inferior) com distância $\sim 0,87$ Å.

Ao analisar a visão lateral do sistema indicada na figura 3.32(c), nota-se os átomos de carbono localizados entre os átomos de fósforo. O comprimento de ligação d_{c-p} obtido foi de $d_3 \sim 1,885$ Å e os comprimentos de ligação d_{c-c} $d_1 \sim 1,403$ Å, $d_2 = 1,525$ Å. Note que os comprimentos d_1 e d_2 tem valores próximos do comprimento de ligação d_{c-c} do grafeno.

⁷Esta configuração foi construída em base num espelhamento da linha de impurezas da configuração BP-LZC no eixo y .

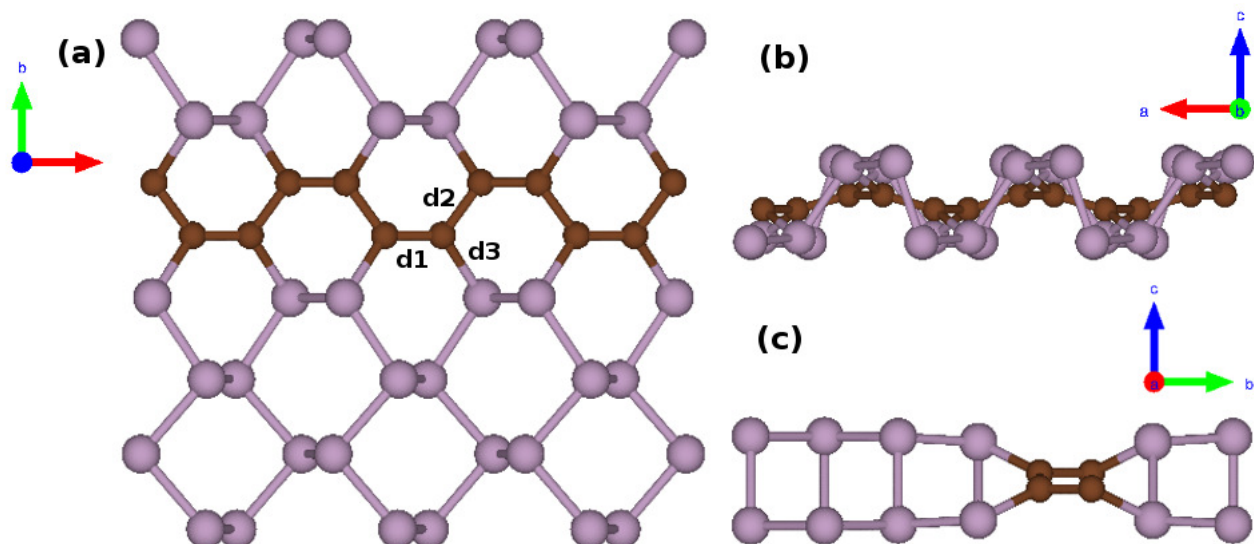


Figura 3.32: Estrutura atômica da configuração BP-LAC. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

Na figura 3.33 (obtida a partir da expressão 3.1), percebe-se a redistribuição de densidade volumétrica de carga bem delocalizada. Algumas regiões próximas ao carbono tem acréscimos na densidade de carga (cor amarelo $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) e em outras regiões um decréscimo na densidade de carga (cor azul $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$). Para ter uma melhor descrição da transferência de carga, foi realizado a análise de Bader. Os resultados da análise de Bader evidenciam que cada átomo da linha de carbono recebe em média $\sim 1,19e$.

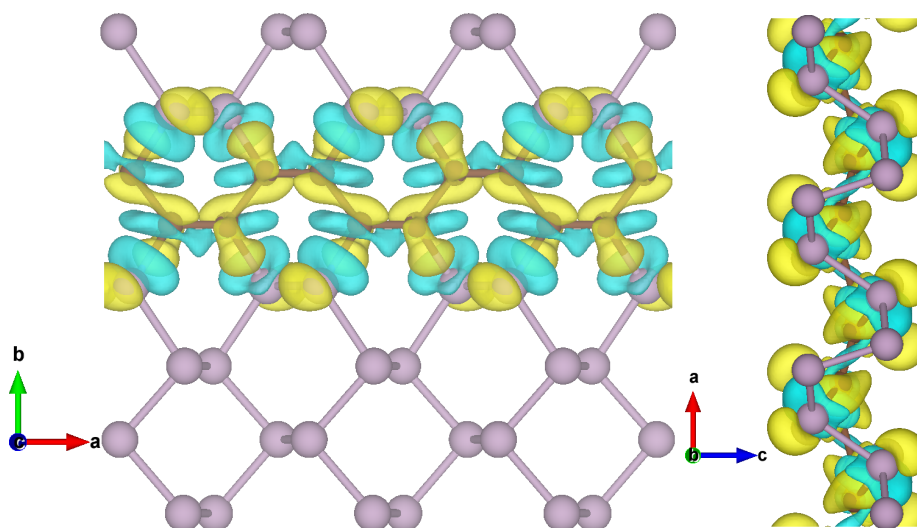


Figura 3.33: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LAC. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho = \rho [\text{BP-LAC}] - \rho [\text{BP}] - \rho [\text{C}]$. A cor amarelo representa os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul os valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 e/\text{\AA}^3$.

A partir da figura 3.34, observa-se um comportamento de caráter semicondutor com um *gap* de energia indireto de $E_{gap} = 0,99 \text{ eV}$. Vale ressaltar que, as bandas de energia que

predominam no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução (bandas que induzem o *gap* indireto), são associadas aos átomos de fósforo. Por outro lado, em níveis de energia de 1,1 eV acima do nível de Fermi, verifica-se uma banda localizada associada aos átomos de carbono. A partir do cálculo de ΔE_f em relação as configurações BP e BP-LZC, percebe-se um deslocamento no nível de Fermi $\sim 0,38$ eV e $\sim 0,10$ eV para níveis de menor e maior energia, respectivamente.

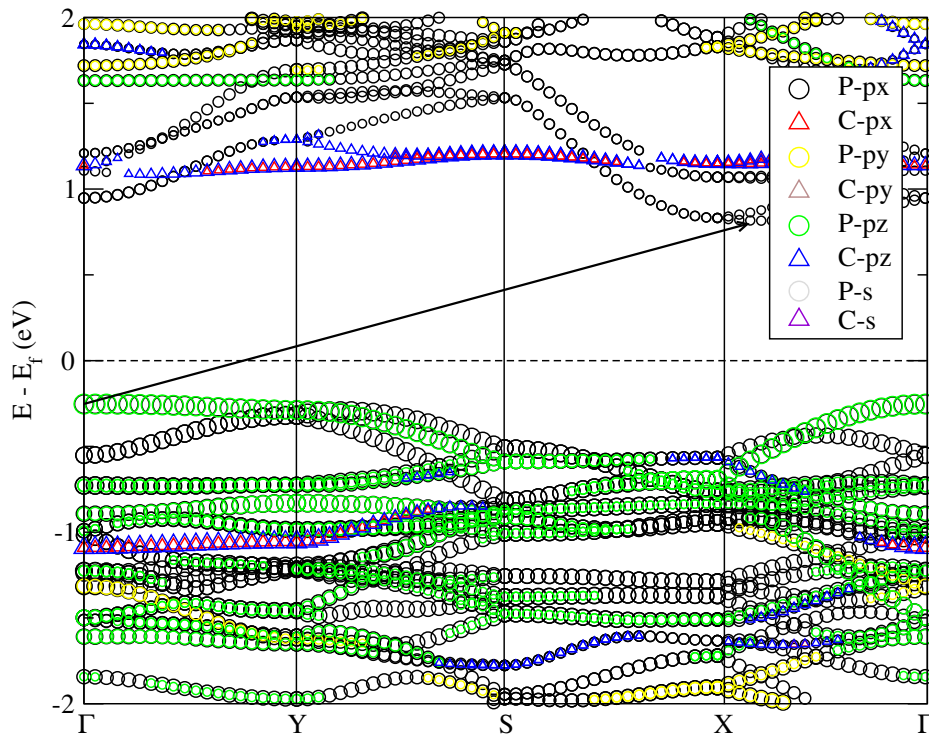


Figura 3.34: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LAC, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. A linha pontilhada indica o nível de Fermi. A seta indica o *gap* indireto.

A figura 3.35 mostra a PDOS da configuração BP-LAC. Vale ressaltar que, LC são os estados eletrônicos projetados sobre a linha de átomos de carbono, na direção *armchair* e LP a projeção dos estados eletrônicos sobre os átomos de fósforo primeiros vizinhos, da linha de carbono. Nota-se um intenso pico na banda de condução do sistema próximo de 1,1 eV associado ao orbital p_z da linha de carbono, confirmando o resultado indicado na figura 3.34, e picos intensos no intervalo de energia $-1,0 \leftrightarrow -0,7$ eV abaixo do nível de Fermi, associado ao orbital p_z dos átomos de fósforo vizinhos mais próximos.

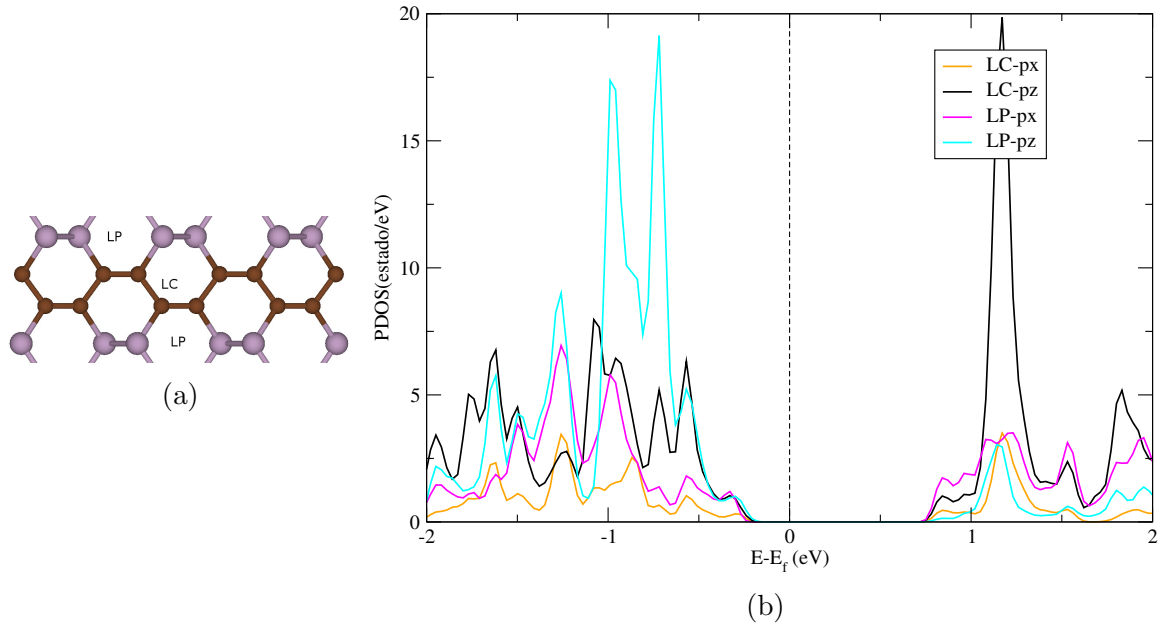


Figura 3.35: PDOS da configuração BP-LAC. (b) A projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os respectivos átomos indicados em (a). A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

No intuito de investigar a simetria do sistema no posicionamento da linha de átomos de carbono na direção *armchair*, foi investigado a configuração BP-LAC2⁸ (mais detalhes encontra-se no anexo A IV). Na tabela III.5 lista as distâncias interatômicas dos sistemas BP-LAC e BP-LAC2. Ao comparar as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas BP-LAC e BP-LAC2, observa-se a semelhança entre eles. Deste modo, pode-se concluir a simetria do sistema quanto ao posicionamento ao longo do eixo y da linha de carbono na direção *armchair*.

Tabela III.5: Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos das impurezas de carbono e energia de *gap* E_{gap} (GGA-PBE) das configurações BP-LAC e BP-LAC2.

Configuração	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	E_{gap} (eV)
BP-LAC	1,403	1,525	1,885	0,99
BP-LAC2	1,404	1,525	1,885	0,99

Para os defeitos em linhas, percebe-se a anisotropia do sistema em relação a direção de crescimento da linha de impurezas. Para defeitos em linhas crescendo na direção *armchair*, por exemplo, foi obtido o comportamento de caráter semicondutor enquanto

⁸Esta configuração foi construída em base num espelhamento da linha de impurezas da configuração BP-LAC no eixo x .

que nos defeitos em linha crescendo na direção *zig-zag* foi obtido o comportamento de caráter metálico.

Este mesmo comportamento eletrônico é observado nas nanofitas de fosforeno [28]. Para nanofitas com bordas do tipo *zig-zag*, verifica-se o caráter metálico e para nanofitas com bordas do tipo *armchair*, o caráter semicondutor [28]. Vale ressaltar que, para os defeitos em linha na direção *armchair*, o comprimento de ligação d_{c-c} se aproxima do comprimento d_{c-c} do grafeno.

A tabela III.6 ilustra os valores obtidos dos deslocamentos do nível de Fermi, em relação à configuração BP, e a variação de carga por átomo de P primeiro vizinho (Δq_p) e átomo de C (Δq_c), das configurações BP-LZC e BP-LAC.

Equivalente as configurações com concentrações de impurezas $\sim 4\%$, nota-se que todas as configurações tiveram um deslocamento no nível de Fermi para níveis de menor energia, em relação à BP, induzido pela substituição de P por C. A tabela III.6 indica que para maiores valores de $|\Delta q_p|$, maiores serão os deslocamentos do nível de Fermi.

Tabela III.6: Variação de carga por átomo de fósforo primeiro vizinho Δq_p e por átomo de carbono Δq_c e a variação do nível de Fermi em relação a configuração BP das configurações BP-LZC e BP-LAC.

Configuração	ΔE_f (eV)	Δq_p (e)	Δq_c (e)
BP-LZC	0,48	1,37	1,39
BP-LAC	0,38	1,20	1,19

Estabilidade energética

A estabilidade energética de defeitos de carbono dopado substitucionalmente na monocamada de fosforeno, para as diversas configurações e concentrações investigadas neste trabalho, foram analisadas através do cálculo da energia de formação. Para calcular a energia de formação (E_{form}) foi utilizado a seguinte expressão:

$$E_{form} = E[BP - CX] - n_p \mu_P - n_c \mu_C \quad (3.3)$$

O primeiro termo $E[BP - X]$ é a energia total da monocamada de fosforeno com a respectiva concentração de dopagem (dopagens com concentração de carbono de 2,08%, 4,17%, 16,67% e 25%), o segundo termo μ_P é o potencial químico do fósforo e o terceiro termo μ_C é o potencial químico da impureza de carbono. Na expressão, n_C é o número de impurezas de carbono e $n_P = N - n_C$ o número de átomos de fósforo, onde N é o número total de átomos na supercélula. Para $E_{form} > 0$ observamos que o processo é endotérmico e portanto não é favorável a existência desse tipo de impureza no sistema. Para $E_{form} < 0$, temos um processo exotérmico, ou seja, favorável de existir no sistema.

Para se calcular o potencial químico de cada elemento, utilizou-se a energia total E_{total} do cálculo da otimização do sistema, de modo que para o fosforeno foi utilizado a seguinte relação:

$$\mu_P = \frac{E_{fosforeno}}{n_P}. \quad (3.4)$$

Analogamente, para se calcular o potencial químico do carbono, foi utilizado a relação:

$$\mu_C = \frac{E_{grafeno}}{n_C}. \quad (3.5)$$

É importante ressaltar que em todos os cálculos de E_{total} , a temperatura definida para os sistemas foi $T = 0$. A tabela III.7 apresenta os respectivos valores obtidos da estabilidade energética. Note que a tabela mostra a energia de formação por átomo de carbono, que foi obtido da razão entre E_{form} e n_C .

Tabela III.7: Energia de formação por átomo de carbono das respectivas configurações BP-X.

Configuração	$E_{form}/\text{átomo}$	Configuração	$E_{form}/\text{átomo}$
BP-CA	-1,727	BP-2ZSC	-1,917
BP-CB	-1,728	BP-2ASC	-1,930
BP-2AC	-2,356	BP-LAC	-2,352
BP-2ZC	-1,799	BP-LAC2	-2,352
BP-2AAC	-1,810	BP-LZC	-0,861
BP-2BBC	-1,810	BP-LZC2	-0,861

A partir da tabela III.7, verifica-se que todas as configurações apresentadas nesse capítulo são favoráveis de existir, formando processos exotérmicos, com a inclusão das respectivas impurezas de carbono.

Para os defeitos em linha, observa-se que eles preferem se alinhar ao longo da direção *armchair*, contrariando os defeitos em linha de vacância, que preferem se alinhar ao longo da direção *zig-zag* [38]. Nota-se, também, que os defeitos pontuais são energeticamente favoráveis, comparados aos defeitos em linha de carbono, enquanto que, para defeitos de vacância, observa-se novamente o comportamento contrário [38].

Para o processo mais favorável (configuração BP-2AC), nota-se uma energia de formação de $E_{form}=-2,36$ eV/átomo e para os processos menos favoráveis (BP-LZC e BP-LZC2), observa-se energias de formação de ($E_{form}=-0,86$ eV/átomo).

Função Trabalho

Uma propriedade importante dos materiais de ser calculada é a função trabalho. Ela corresponde à energia necessária para se remover um elétron do sistema, e pode ser medida experimentalmente [73, 74]. Para realizar o cálculo da função trabalho é utilizado a definição

$$W = V_{\infty} - E_f. \quad (3.6)$$

W é a função trabalho, V_{∞} o potencial eletrostático no vácuo e E_f a energia de Fermi. Utilizando cálculos DFT, foi obtido os respectivos valores de W (no código VASP utiliza-

se o potencial eletrostático do sistema sem a parte de troca e correlação por questões de performance de convergência). A tabela III.8 mostra os respectivos valores obtidos da função trabalho para os diversos sistemas estudados.

A partir da tabela III.8, verifica-se que a função trabalho do fosforeno pristino não é preservada na presença de impurezas substitucional de carbono. Nas configurações que possuem defeitos em linhas, foram obtidos os maiores valores da função trabalho, comparadas às outras configurações com defeito de carbonos, com $W \sim 5,20$ eV e $W \sim 5,10$ eV para as configurações BP-LZC2 (linha na direção *zig-zag*) e BP-LAC2 (linha na direção *armchair*), respectivamente.

Tabela III.8: Função Trabalho (W) das configurações estudadas neste capítulo.

Configuração	W(eV)	Configuração	W(eV)
BP	4,71	BP-2ZSC	4,84
BP-CA	4,88	BP-2ASC	4,83
BP-CB	4,88	BP-LAC	5,09
BP-2AC	4,77	BP-LAC2	5,10
BP-2ZC	4,80	BP-LZC	5,19
BP-2AAC	4,94	BP-LZC2	5,20
BP-2BBC	4,95	BP (GGA-PBE)	4,50 [72]

Capítulo IV

Conclusões

- Observou-se que as propriedades estruturais e eletrônicas das configurações BP-CA e BP-CB são semelhantes, de modo que tanto faz incluir um átomo no sítio A ou sítio B. Esse defeito de carbono substitucional no fosforeno induziu um comportamento de caráter metálico no sistema, consistente com resultados teórico prévio [42]. Foi observado que para todas as configurações investigadas, foi obtido um comportamento de dopagem do tipo-p, confirmado através da análise de bader quantitativamente, que mostra que a impureza de carbono se comporta como um tipo de impureza aceitadora.
- Observou-se que para concentrações de dopagem de $\sim 4\%$ o sistema assumiu diversos comportamentos eletrônicos. O comportamento eletrônico está diretamente interligado com a posição que as impurezas substitucional são inseridas no sistema. Notou-se que nas configurações com defeitos que possuem ligação d_{c-c} (BP-2AC e BP-2ZC), foi induzido o caráter semicondutor de *gap* indireto ($E_{gap} = 0,54$ eV e $E_{gap} = 0,27$ eV). Vale ressaltar que os comprimentos de ligação d_{c-c} obtidos (1,42 Å para BP-2ZC e 1,38 Å para BP-2AC) se aproximam do comprimento de ligação d_{c-c} do grafeno (1,42 Å). Já para as configurações sem ligação d_{c-c} (BP-2ZSC, BP-2ASC e BP-2CAA) foi induzido um comportamento de caráter metálico e semicondutor (*gap* indireto de $E_{gap} = 0,21$ eV e $E_{gap} = 0,05$ eV), respectivamente. Além disso, foi observado a simetria entre as configurações BP-2CAA e BP-2CBB.
- Para os defeitos em linhas de carbono, notou-se que as linhas crescendo na direção *armchair* (BP-LAC e BP-LAC2) assumem um comportamento de caráter semicondutor (*gap* indireto de $E_{gap} = 0,99$ eV) e as linhas crescendo na direção *zig-zag* (BP-LZC e BP-LZC2), assumem um comportamento de caráter metálico. Foi cons-

tatado também a semelhança entre as propriedades estruturais e eletrônicas das configurações BP-LAC e BP-LAC2 e também entre as configurações BP-LZC e BP-LZC2.

- Observou-se que todos os tipos de defeitos de carbono substitucional incluídos no fosforeno, são favoráveis de existir, formando processos exotérmicos. Foi obtido energia de formação de ($E_{form}=-2,36$ eV/átomo) para o processo mais favorável(BP-2AC) e energias de formação de ($E_{form}=-0,86$ eV/átomo) para os processos menos favoráveis(BP-LZC e BP-LZC2).
- A análise dos valores da função trabalho da monocamada com os defeitos de carbono, indicaram que para defeitos em linhas são maiores, comparados às outras configurações estruturais com defeitos de carbono. As linhas na direção *zig-zag* possuem os maiores valores($W \sim 5, 20$ eV) seguido das linhas na direção *armchair*($W \sim 5, 10$ eV). Esse resultado sugere que a função trabalho do fosforeno isolado não é preservado na presença de impurezas substitucional de carbono, como esperado, devido o átomo de fósforo ter 5 elétrons de valência e o átomo de carbono ter 4 elétrons de valência.

Metas Futuras

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível controlar as propriedades eletrônicas de folhas de fosforeno dopado com átomos de carbono. Além disso, a inclusão de linhas de átomos de carbono substitucional, nas configurações *armchair* e *zig-zag*, mostram um comportamento eletrônico direcional. Mais especificamente, a configuração *armchair* tem um caráter semicondutor, enquanto que, a configuração *zig-zag* possui um caráter metálico.

Baseados nos resultados deste trabalho, tem-se a intensão de construir uma interface bidimensional lateral de fosforeno/grafeno [75]. Em particular, pretende-se construir uma interface *armchair* entre o fosforeno e o grafeno, uma vez que, controlando a largura das faixas de grafeno e fosforeno, podemos controlar as propriedades eletrônicas nestas interfaces 2D e o caráter eletrônico direcional [76]. Assim, pretende-se investigar tipos de configurações estruturais, como indicado na figura 4.1.

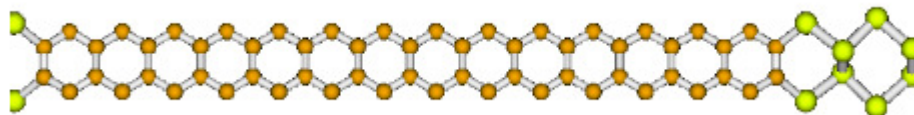


Figura 4.1: Interface fosforeno/grafeno. As esferas amarelas representam os átomos de P e as esferas laranjas os átomos de C.

A partir dessa configuração indicada na figura 4.1, a ideia é explorar os resultados obtidos no trabalho de dopagens, incluindo impurezas de carbono na folha de fosforeno, no intuito de obter uma interface fosforeno/grafeno de *bandgap* nulo. Posteriormente será investigado propriedades de transporte, realizando um estudo de adsorção de algumas moléculas no sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), pp.666-669.
- [2] Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N.M., Novoselov, K.S. and Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), p.109.
- [3] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), pp.385-388.
- [4] Schwierz, F., 2010. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7), p.487.
- [5] Lin, Y.M., Jenkins, K.A., Valdes-Garcia, A., Small, J.P., Farmer, D.B. and Avouris, P., 2008. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano letters*, 9(1), pp.422-426.
- [6] Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Kelly, P.J. and Van Den Brink, J., 2007. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7), p.073103.
- [7] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E. and Banerjee, S.K., 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *science*, 324(5932), pp.1312-1314.
- [8] Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Röhrl, J. and Rotenberg, E., 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3), p.203.
- [9] Koenig, S.P., Doganov, R.A., Schmidt, H., Castro Neto, A.H. and Oezylmaz, B.,

2014. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104(10), p.103106.
- [10] YASAEI, P.; KUMAR, B.; FOROOZAN, T.; WANG, C.; ASADI, M.; TUSCHEL, D.; INDACOCHEA, J. E.; KLIE, R. F.; SALEHI-KHOJIN, A. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Advanced Materials*, v. 27, n. 11, p. 1887–1892, 2015.
- [11] Geim, A.K. and Grigorieva, I.V., 2013. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), p.419.
- [12] Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, K.K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A.L., Zhang, K., Li, H., Juang, Z.Y. and Dresselhaus, M.S., 2010. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 10(10), pp.4134–4139.
- [13] Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L.J., Loh, K.P. and Zhang, H., 2013. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), p.263.
- [14] Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T.F., 2010. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13), p.136805.
- [15] Castellanos-Gomez, A., Vicarelli, L., Prada, E., Island, J.O., Narasimha-Acharya, K.L., Blanter, S.I., Groenendijk, D.J., Buscema, M., Steele, G.A., Alvarez, J.V. and Zandbergen, H.W., 2014. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 1(2), p.025001.
- [16] Liu, H. et al. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano* 8, 4033–4041 (2014).
- [17] Hultgren, R., Gingrich, N.S. and Warren, B.E., 1935. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, 3(6), pp.351-355.
- [18] Zhu, Z. and Tománek, D., 2014. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Physical review letters*, 112(17), p.176802.
- [19] Li, L., Yu, Y., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X.H. and Zhang, Y., 2014. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), p.372.

- [20] Xia, F., Wang, H. and Jia, Y., 2014. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature communications*, 5, p.4458.
- [21] Qiao, J., Kong, X., Hu, Z.X., Yang, F. and Ji, W., 2014. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5, p.4475.
- [22] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, I.V. and Kis, A., 2011. Single-layer MoS2 transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3), p.147.
- [23] Das, S., Zhang, W., Demarteau, M., Hoffmann, A., Dubey, M. and Roelofs, A., 2014. Tunable transport gap in phosphorene. *Nano letters*, 14(10), pp.5733-5739.
- [24] Wang, X., Jones, A.M., Seyler, K.L., Tran, V., Jia, Y., Zhao, H., Wang, H., Yang, L., Xu, X. and Xia, F., 2015. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature nanotechnology*, 10(6), p.517.
- [25] Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y. and Yang, L., 2014. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Physical Review B*, 89(23), p.235319.
- [26] Fei, R., Faghaninia, A., Soklaski, R., Yan, J.A., Lo, C. and Yang, L., 2014. Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene. *Nano letters*, 14(11), pp.6393-6399.
- [27] Flores, E., Ares, J.R., Castellanos-Gomez, A., Barawi, M., Ferrer, I.J. and Sánchez, C., 2015. Thermoelectric power of bulk black-phosphorus. *Applied Physics Letters*, 106(2), p.022102.
- [28] Zhang, J., Liu, H. J., Cheng, L., Wei, J., Liang, J. H., Fan, D. D., ..., Zhang, Q. J. 2014. Phosphorene nanoribbon as a promising candidate for thermoelectric applications. *Scientific reports*, 4, 6452.
- [29] Zhang, R., Li, B. and Yang, J., 2015. A first-principles study on electron donor and acceptor molecules adsorbed on phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5), pp.2871-2878.

- [30] Kou, L., Frauenheim, T. and Chen, C., 2014. Phosphorene as a superior gas sensor: selective adsorption and distinct I–V response. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15), pp.2675-2681.
- [31] Dai, J.; Zeng, X. C. Structure and stability of two dimensional phosphorene with [double bond, length as m-dash] o or [double bond, length as m-dash] nh functionalization. *RSC Advances* 4, 48017–48021 (2014).
- [32] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Thomson, 1976.
- [33] Favron, A., Gaufrès, E., Fossard, F., Phaneuf-L’Heureux, A.L., Tang, N.Y., Lévesque, P.L., Loiseau, A., Leonelli, R., Francoeur, S. and Martel, R., 2015. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature materials*, 14(8), p.826.
- [34] Ziletti, A., Carvalho, A., Campbell, D.K., Coker, D.F. and Neto, A.C., 2015. Oxygen defects in phosphorene. *Physical review letters*, 114(4), p.046801.
- [35] Ziletti, A., Carvalho, A., Trevisanutto, P.E., Campbell, D.K., Coker, D.F. and Neto, A.C., 2015. Phosphorene oxides: Bandgap engineering of phosphorene by oxidation. *Physical Review B*, 91(8), p.085407.
- [36] Wood, J.D., Wells, S.A., Jariwala, D., Chen, K.S., Cho, E., Sangwan, V.K., Liu, X., Lauhon, L.J., Marks, T.J. and Hersam, M.C., 2014. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation. *Nano letters*, 14(12), pp.6964-6970.
- [37] Scopel, W.L., Souza, E.S. and Miwa, R.H., 2016. H₂O incorporation in the phosphorene/a-SiO₂ interface: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(7), p.075002.
- [38] Hu, Wei; Jinlong Yang. Defects in phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.35 (2015): 20474-20480.
- [39] Li, X., Ma, L., Wang, D., Zeng, X.C., Wu, X. and Yang, J., 2016. Point defects in lines in single crystalline phosphorene: directional migration and tunable band gaps. *Nanoscale*, 8(41), pp.17801-17808.

- [40] Suvansinpan, N., Hussain, F., Zhang, G., Chiu, C.H., Cai, Y. and Zhang, Y.W., 2016. Substitutionally doped phosphorene: electronic properties and gas sensing. *Nanotechnology*, 27(6), p.065708.
- [41] Cai, Y., Ke, Q., Zhang, G. and Zhang, Y.W., 2015. Energetics, charge transfer, and magnetism of small molecules physisorbed on phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(6), pp.3102-3110.
- [42] Yu, W., Zhu, Z., Niu, C. Y., Li, C., Cho, J. H., Jia, Y.(2015). Anomalous doping effect in black phosphorene using first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(25), 16351-16358.
- [43] Tran, V. and Yang, L., 2014. Scaling laws for the band gap and optical response of phosphorene nanoribbons. *Physical Review B*, 89(24), p.245407.
- [44] Guo, H., Lu, N., Dai, J., Wu, X. and Zeng, X.C., 2014. Phosphorene nanoribbons, phosphorus nanotubes, and van der Waals multilayers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), pp.14051-14059.
- [45] Peng, X., Copple, A. and Wei, Q., 2014. Edge effects on the electronic properties of phosphorene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 116(14), p.144301.
- [46] Hohenberg, P. and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [47] Kohn, W. and Sham, L.J.,1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), p.A1133.
- [48] Hartree, D.R., 1928, January. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press.
- [49] Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), pp.126-148.
- [50] Thomas, L.H., 1927, January. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.

- [51] Fermi, E., 1928. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), pp.73-79.
- [52] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. New Jersey: Prentice Hall, 1995.
- [53] Landau, L.D.; Lifshitz, E.M. *Quantum Mechanics- Non-relativistic Theory*, 3rd Ed.;Vol. 3. Pergamon Press, 1977
- [54] Vianna, J.D.M.;FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [55] Schrödinger, E., 1926. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), p.1049.
- [56] Born, M. and Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), pp.457-484.
- [57] Robert G. Parr; Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Clarendon Press, 1989.
- [58] Levy, M.;Perdew, J. P. 1982. In defense of the Hohenberg–Kohn theorem and density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 21(2), 511-513.
- [59] Heyd, J.; Scuseria, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. *The Journal of chemical physics* 121, 1187–1192 (2004).
- [60] Perdew, John P.; Kieron Burke; Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [61] Moussa, Jonathan E.; Peter A. Schultz; James R. Chelikowsky. Analysis of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof density functional parameter space. *The Journal of chemical physics* 136.20 (2012): 204117.
- [62] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-521-52339-4.
- [63] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* 23.10 (1981): 5048.

- [64] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. and Joannopoulos, A.J., 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), p.1045.
- [65] Kresse, G. and Joubert, D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), p.1758.
- [66] Blöchl, P.E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), p.17953.
- [67] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), p.5188.
- [68] Wang, H., Wang, Q., Cheng, Y., Li, K., Yao, Y., Zhang, Q., Dong, C., Wang, P., Schwingenschlogl, U., Yang, W. and Zhang, X.X., 2011. Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano letters*, 12(1), pp.141-144.
- [69] Khomyakov, P.A., Giovannetti, G., Rusu, P.C., Brocks, G.V., Van den Brink, J. and Kelly, P.J., 2009. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Physical Review B*, 79(19), p.195425.
- [70] Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G. (2009). A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8), 084204.
- [71] Henkelman, G., Arnaldsson, A., Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), 354-360.
- [72] Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y. W. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *arXiv preprint arXiv:1409.8418* (2014).
- [73] Michaelson, H. B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of applied physics*, 48(11), 4729-4733.
- [74] Yu, Y.J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, L.E., Kim, K.S. and Kim, P., 2009. Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano letters*, 9(10), pp.3430-3434.
- [75] Tian, X., Liu, L., Du, Y., Gu, J., Xu, J.B. and Yakobson, B.I., 2015. Variable electronic properties of lateral phosphorene-graphene heterostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(47), pp.31685-31692.

- [76] de Souza, F.A., Amorim, R.G., Scopel, W.L. and Scheicher, R.H., 2016. Nanostructured interface of graphene and h-BN for sensing applications. *Nanotechnology*, 27(36), p.365503.
- [77] Becke, A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), p.3098.
- [78] Klimes, J., Bowler, D.R. and Michaelides, A. 2009. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2), p.022201.
- [79] Klimes, J., Bowler, D.R. and Michaelides, A., 2011. Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, 83(19), p.195131.
- [80] Momma, K. and Izumi, F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), pp.1272-1276.
- [81] Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), 176-179.
- [82] Turner, P.J. 2005. XMGRACE, Version 5.1. 19. Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton, OR.

Apêndice A

Fosforeno dopado com carbono ($\sim 2\%$)

Com a configuração BP-CB relaxada, foram obtidas as distâncias interatômicas de $d_1 \sim 1,805 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 1,797 \text{ \AA}$, $d_3 = d_2$ (indicadas na figura 4.2). Nota-se que os átomos de fósforo primeiros vizinhos da impureza de carbono nessa configuração, também tiveram uma redução no seu comprimento de ligação (d_{c-p}) ao comparar com o comprimento de ligação fósforo-fósforo ($d_{p-p} \sim 2,228 \text{ \AA}$) do fosforeno, gerando uma leve deformação nos primeiros vizinhos da impureza de C.

Ao analisar a visão lateral da configuração, nota-se também que não ocorreu uma deformação lateral, de maneira que o átomo de carbono localiza-se entre os átomos de fósforo, como indicado na figura 4.2(b). O átomo de carbono no sítio B encontra-se dessa vez acima do plano médio inferior do fosforeno, numa distância de $\sim 0,78 \text{ \AA}$.

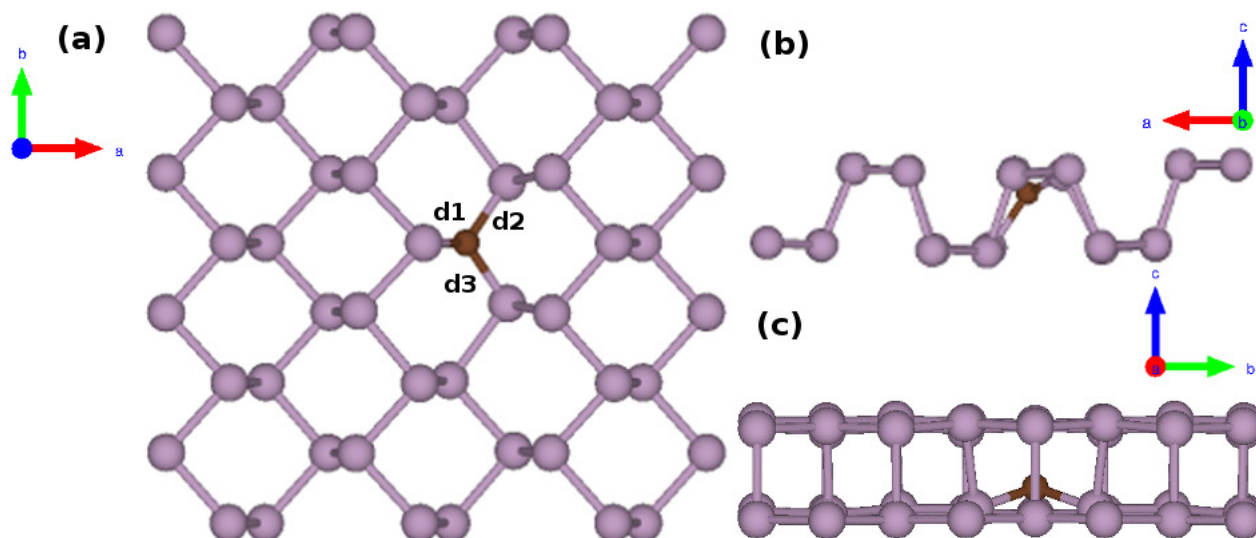


Figura 4.2: Estrutura atômica da configuração BP-CB. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e a esfera marrom o átomo C.

A figura 4.3 mostra a estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-CB. Nota-se, semelhante a configuração BP-CA (ver figura 3.4), a formação da banda de energia semi-preenchida (banda α), dominada pelos orbitais p_x e p_z associados ao átomo de carbono e aos átomos de fósforo. Vale ressaltar que nessa configuração,

também foi obtido um deslocamento no nível de Fermi de $\sim 0,17$ eV, para níveis de menor energia.

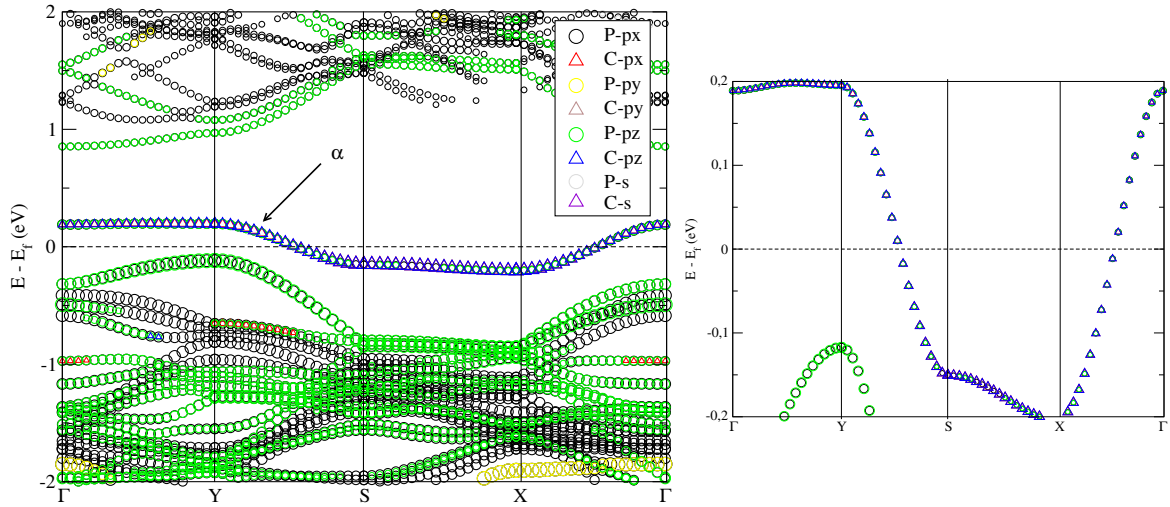


Figura 4.3: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-CB. À esquerda, a estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-CB, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. À direita, a estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Na figura 4.4, observa-se que a impureza de carbono no sítio B também ganham cargas (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) dos átomos de fósforo primeiros vizinhos (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$). Para calcular $\Delta\rho(\vec{r})$, foi utilizado a expressão 3.1. O resultado obtido da análise de Bader mostra que existe um ganho de $\sim 4,12e$ por átomo de carbono, dos átomos de fósforo primeiros vizinhos.

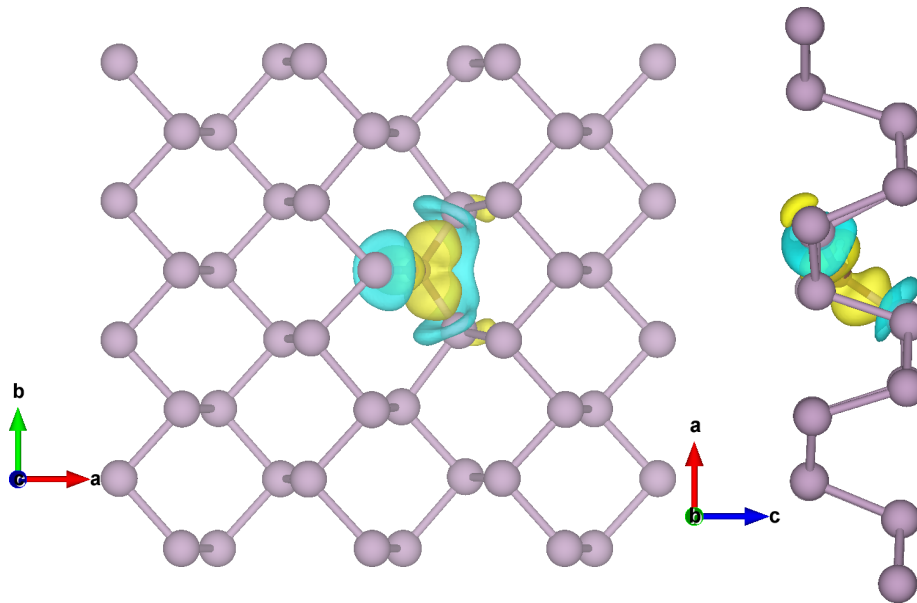


Figura 4.4: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-CB. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-CB}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065$ e/Å³.

Fosforeno dopado com carbono ($\sim 4\%$)

Na configuração BP-2CBB¹ em sua geometria relaxada, foi obtido comprimentos de ligação d_{c-p} de $d_1 \sim 1,810 \text{ \AA}$, $d_2 \sim 1,801 \text{ \AA}$, $d_3 \sim 1,796 \text{ \AA}$, $d_4 \sim 1,810 \text{ \AA}$, $d_5 \sim 1,802 \text{ \AA}$ e $d_6 \sim 1,796 \text{ \AA}$. Nota-se, ao analisar as figuras 4.5(b) e (c), uma leve deformação lateral do sistema.

Nota-se também que os átomos de carbonos ficam posicionados entre os planos médios do fosforeno, com o átomo de carbono superior (C2) distante de $\sim 0,63 \text{ \AA}$, abaixo do plano superior e o átomo de carbono inferior (C1) distante de $\sim 0,73 \text{ \AA}$, acima do plano inferior (ver figura 4.5(b)).

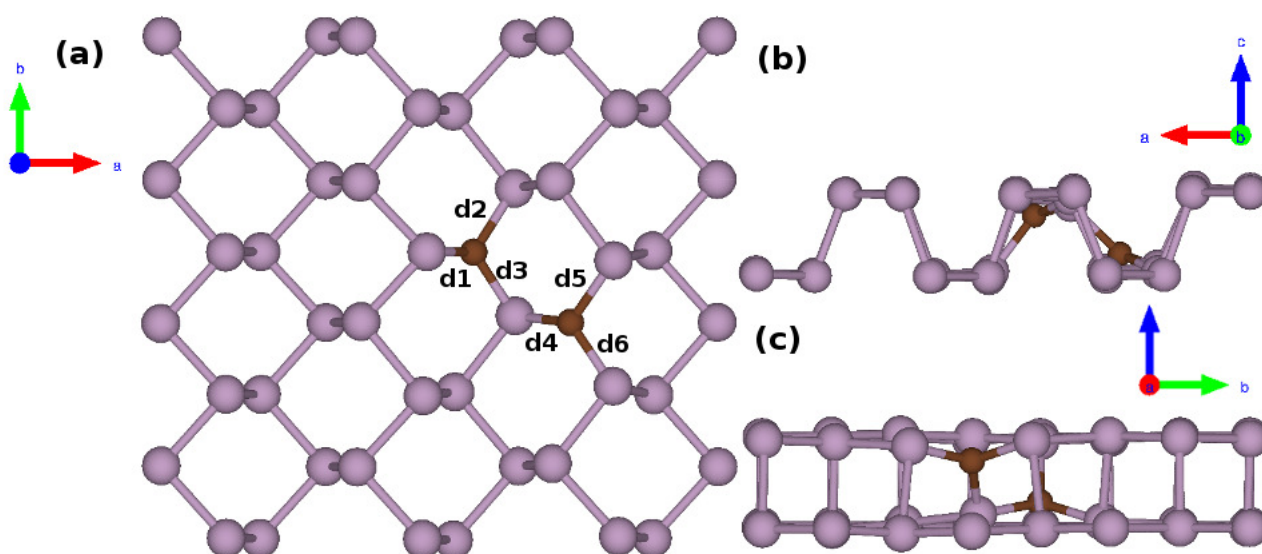


Figura 4.5: Estrutura atômica da configuração BP-2CBB. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

A figura 4.6 mostra a redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2CBB. A partir da análise de $\Delta\rho(\vec{r})$, nota-se a transferência de carga que ocorre dos átomos de fósforo primeiros vizinhos (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$) para os átomos de carbono (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$).

Os resultados obtidos da análise de Bader evidenciam que os átomos de fósforo primeiros vizinhos do átomo de carbono transferem em média $1,64e$ por átomo de fósforo, enquanto que os átomos de C1 e C2 ganham $4,15$ e $4,05e$, respectivamente, confirmando o resultado indicado na figura 4.6.

¹Nome escolhido devido ter 2 átomos de carbono substitucionais no sítio B do sistema.

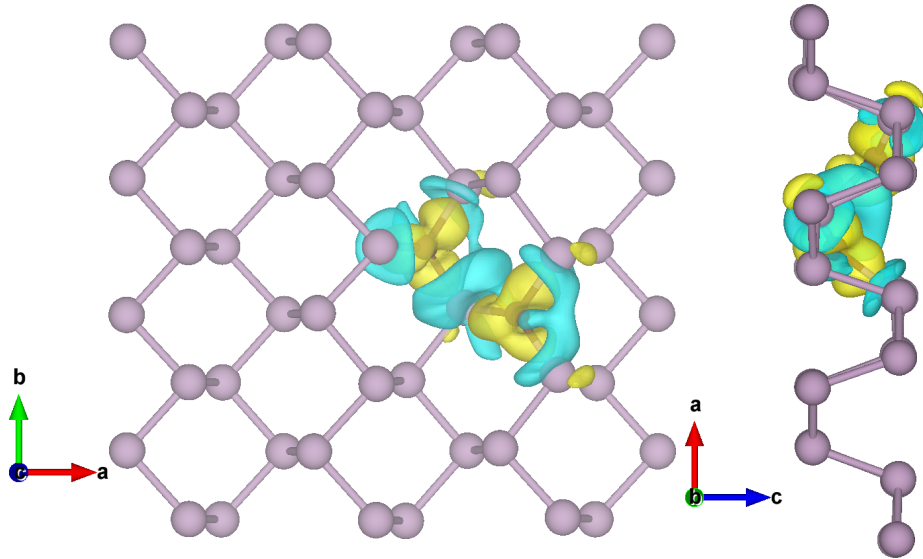


Figura 4.6: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-2CBB. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{BP-2CBB}(\vec{r}) - \rho_{BP}(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r})$. A cor amarelo representa valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de 0,0065 e/Å³.

A partir da figura 3.22, nota-se um pequeno *gap* de energia indireto de $E_{gap} = 48m$ eV (nota-se um desvio de 4% no valor do *gap*, comparando-o com o sistema BP-2CAA). Observa-se também a semelhança da projeção da estrutura de bandas sobre os átomos da configuração BP-2CAA e BP-2CBB (ver figuras 3.22 e 4.7). A partir do cálculo de ΔE_f em relação à configuração BP, observa-se também um deslocamento do nível de Fermi $\sim 0,24$ eV, para níveis de menor energia.

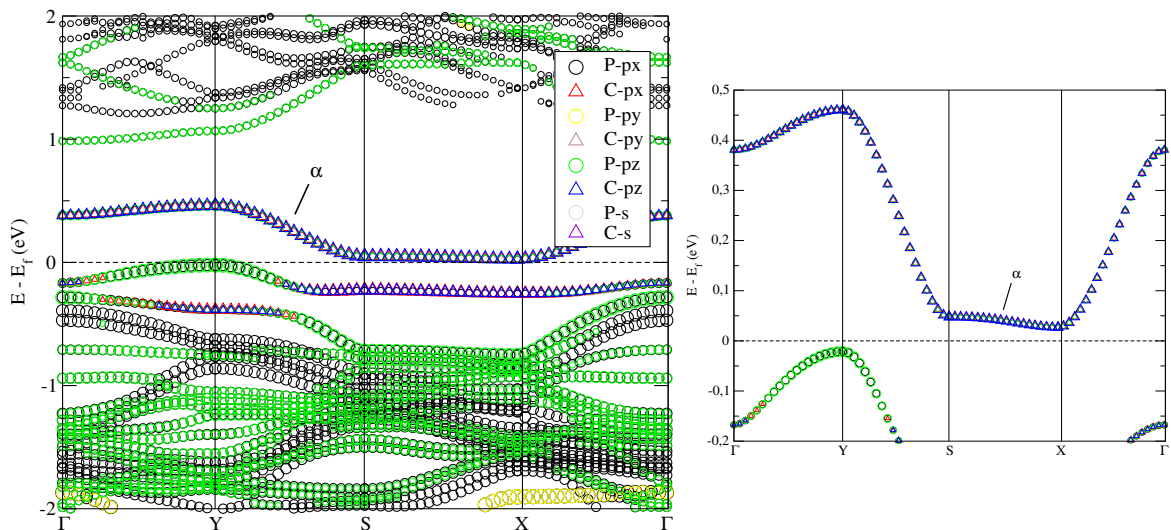


Figura 4.7: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-2CBB. À esquerda, a estrutura de bandas em menor escala da configuração BP-2CBB, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. À direita, a estrutura de bandas em maior escala próximo ao nível de Fermi. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Fosforeno dopado com carbono ($\sim 17\%$)

Para a configuração BP-LZC2 em sua geometria relaxada, nota-se também uma grande deformação lateral (ver figura 4.8(c)). Olhando para a visão lateral indicada na figura 4.8(b), nota-se que o plano de átomos de carbono (análogo a configuração BP-LZC) também está localizado entre os planos médios dos átomos de fósforo, porém, logo abaixo do plano superior a uma distância $\sim 0,78 \text{ \AA}$. O comprimento de ligação d_{c-p} obtido neste sistema foi de $d_1 \sim 1,784 \text{ \AA}$ e os comprimentos de ligação d_{c-c} de $d_2 \sim 1,772 \text{ \AA}$, $d_3 = d_2$.

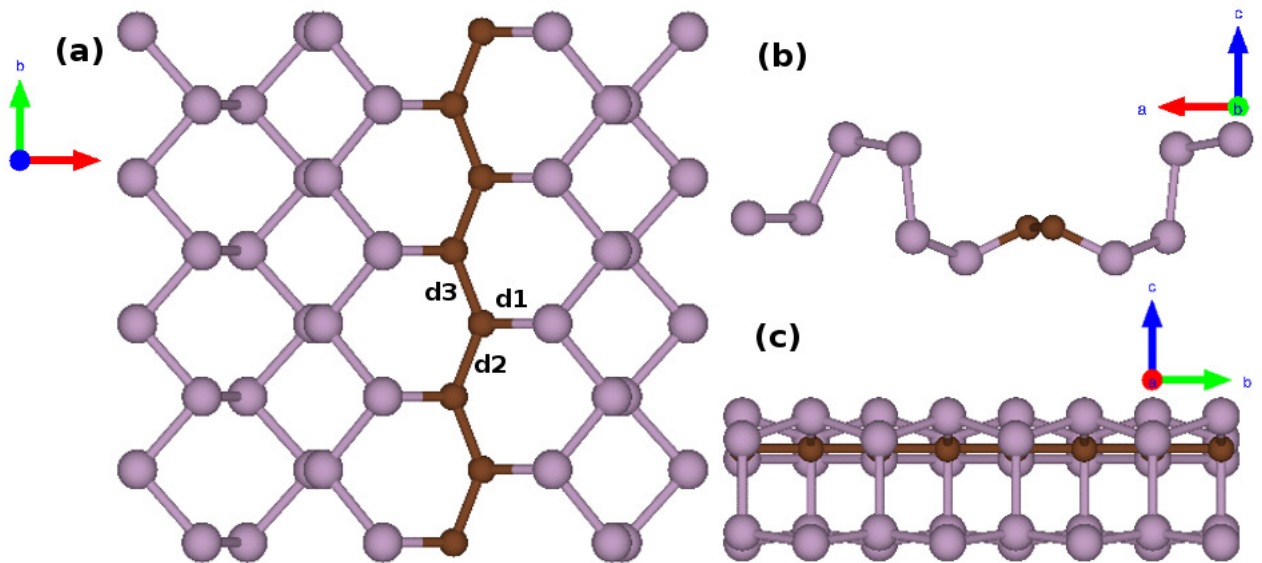


Figura 4.8: Estrutura atômica da configuração BP-LZC2. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

A partir da redistribuição de densidade volumétrica de carga $\Delta\rho(\vec{r})$, da configuração BP-LZC2 (ver figura 4.9), nota-se cargas bem delocalizadas próximo a linha de impurezas de carbono (em amarelo indica as regiões com acréscimo $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e em azul indica as regiões com decréscimo $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$ de densidade volumétrica de carga).

Os resultados obtidos da análise de Bader evidenciam que os átomos de fósforo primeiros vizinhos da linha de carbono transferem em média $1,38e$ por átomo de fósforo. Por outro lado, foi observado que cada átomo da linha de carbono recebe em média $\sim 1,39e$. Portanto, observa-se, semelhando a configuração BP-LZC, uma pequena contribuição dos átomos de fósforo vizinhos mais distantes.

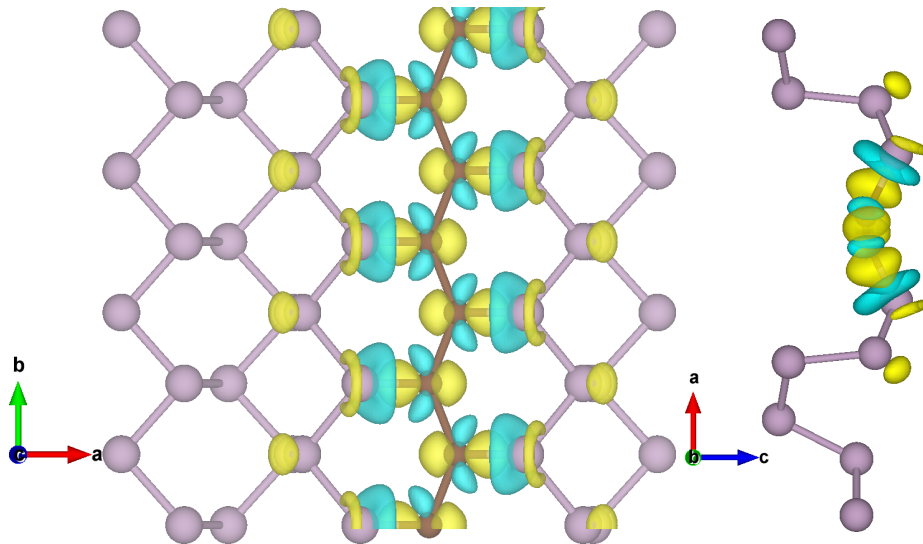


Figura 4.9: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LZC2. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho = \rho [\text{BP-LZC2}] - \rho [\text{BP}] - \rho [\text{C}]$. A cor amarelo representa valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Na configuração BP-LZC2, semelhante a configuração BP-LZC, observa-se bandas de energia associada aos átomos de fósforo e do carbono, na região que localiza-se o nível de Fermi. Na direção $\Gamma - Y$, observa-se um caráter metálico dominado por bandas associadas aos átomos de carbono (oriunda dos orbitais p_x e p_z . Ver figura 4.10). Examinando na direção de simetria $Y - S$, observa-se um caráter semiconductor. Na direção $S - X$, nota-se um caráter metálico, onde conduz predominantemente por bandas dos átomos de carbono (oriundo dos orbitais p_x e p_z). Na direção $X - \Gamma$, também nota-se um comportamento de caráter metálico, porém conduzindo predominantemente pelo orbital p_x e p_z dos átomos de carbono.

A partir do cálculo de ΔE_f em relação a configuração BP, observa-se, semelhante a configuração BP-LZC, um deslocamento do nível de Fermi induzido pela linha de impurezas de carbono $\sim 0,49 \text{ eV}$, para níveis de menor energia.

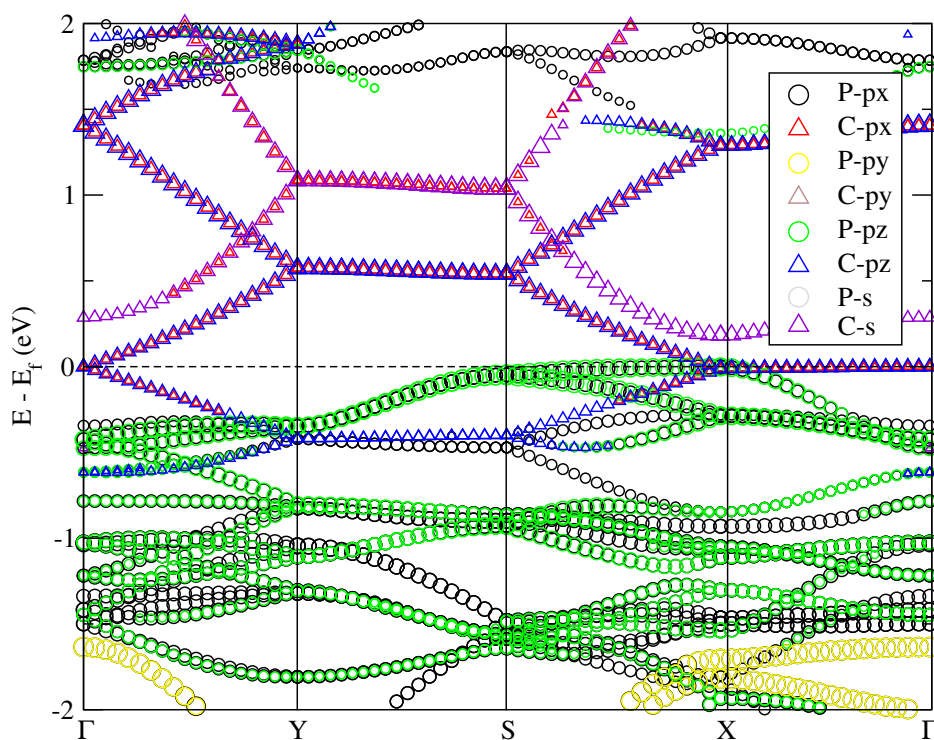


Figura 4.10: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LZC2, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Fosforeno dopado com carbono (25%)

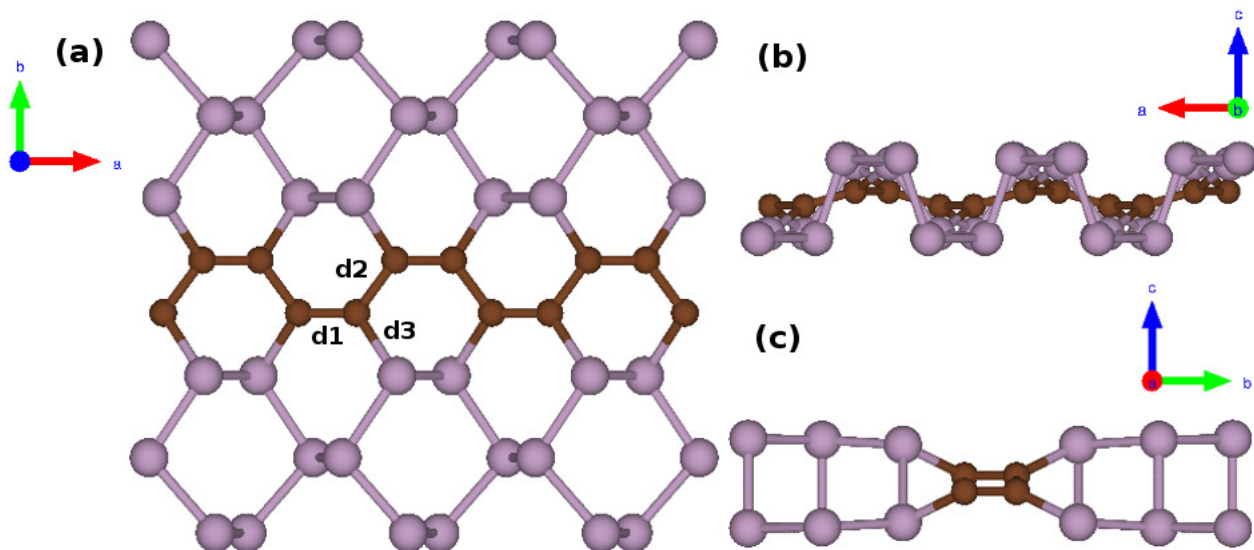


Figura 4.11: Estrutura atômica da configuração BP-LAC2. (a) Visão superior e em (b) e (c) a visão lateral da estrutura. As esferas roxas representam os átomos P e as esferas marrons, os átomos C.

Para o sistema BP-LAC2 em sua geometria relaxada, observa-se que os átomos de carbono se posicionam formando também dois "semplos" secundários entre os planos

médios do fosforeno (ver figura 4.11(b)). O plano de carbono superior (inferior) fica abaixo (acima) do plano de fósforo superior (inferior) com distância $\sim 0,87 \text{ \AA}$.

Ao analisar a visão lateral indicada na figura 4.11(c), análogo a configuração BP-LAC, observa-se os átomos de carbono posicionados entre os átomos de fósforo do fosforeno. O comprimento de ligação d_{c-p} obtido foi de $d_3 \sim 1,885 \text{ \AA}$ e os comprimentos de ligação d_{c-c} obtidos foram de $d_1 \sim 1,404 \text{ \AA}$, $d_2 = 1,525 \text{ \AA}$.

Na figura 4.12 (obtida a partir da expressão 3.1), observa-se, semelhante a configuração BP-LAC, uma redistribuição de densidade volumétrica de carga delocalizada. Algumas regiões próximas ao carbono tem acréscimos na densidade de carga (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) e em outras regiões um decréscimo na densidade de carga (indicado por $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$).

Para ter uma melhor descrição da transferência de carga, foi realizado a análise de Bader. Semelhante a configuração BP-LAC, os resultados obtidos da análise de Bader evidenciam que cada átomo da linha de carbono recebe em média $\sim 1,19e$.

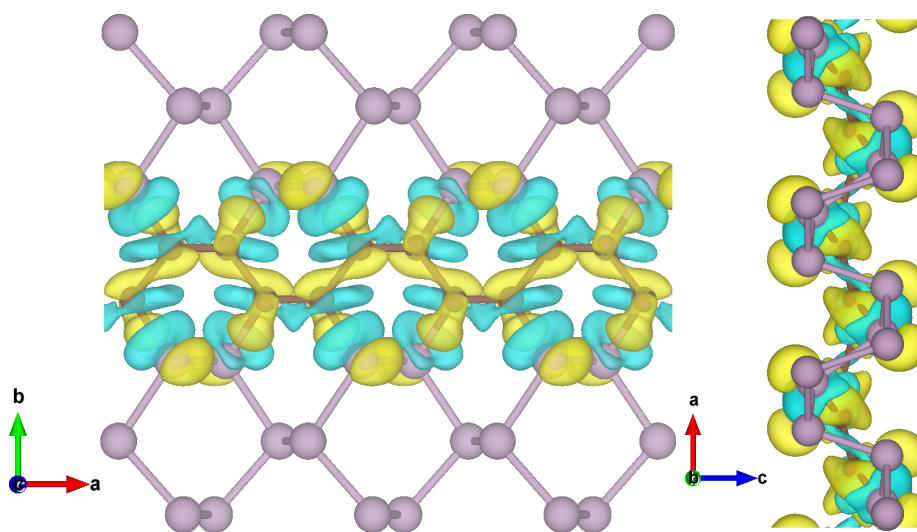


Figura 4.12: Redistribuição de densidade volumétrica de carga da configuração BP-LAC2. Calculada a partir da expressão $\Delta\rho = \rho [\text{BP-LAC2}] - \rho [\text{BP}] - \rho [\text{C}]$. A cor amarelo representa valores de $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ e a cor azul valores de $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$. *Isosurface* de $0,0065 \text{ e/\AA}^3$.

A partir da figura 4.13, observa-se um comportamento de caráter semicondutor com um *gap* de energia indireto de $E_{gap} = 0,99 \text{ eV}$. Vale ressaltar que, as bandas de energia que predominam no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução, são associadas aos átomos de fósforo. Por outro lado, em níveis de energia de $1,1 \text{ eV}$ acima do nível de Fermi, observa-se uma banda localizada associada aos átomos de carbono.

A partir do cálculo de ΔE_f em relação as configurações BP e BP-LZC2, semelhante

a configuração BP-LAC, observa-se um deslocamento no nível de Fermi $\sim 0,39$ eV e $\sim 0,10$ eV para níveis de menor e maior energia, respectivamente.

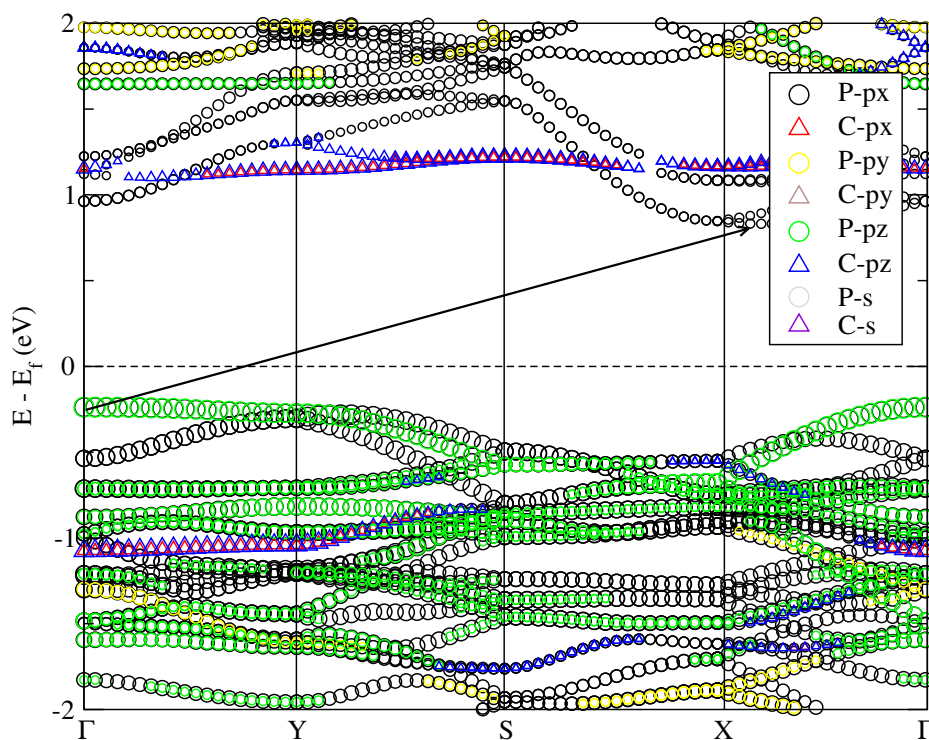


Figura 4.13: Estrutura de bandas projetada sobre os átomos da configuração BP-LAC2, detalhada com os respectivos pesos dos orbitais. A linha pontilhada indica o nível de Fermi. A seta indica o *gap* indireto..

Apêndice B

Modelagem Computacional

Para a realização dos cálculos dessa dissertação foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade implementada pelo código Vienna Abnition Simulation Package(VASP), com uso de conjunto de base de ondas planas. Foi utilizado o pseudopotencial PAW [65, 66] junto com o funcional GGA-PBE [60] para cálculos das propriedades eletrônicas. Para cálculos das propriedades estruturais, foi utilizado o funcional optB88-vdW [77–79]. Para mapear a primeira zona de Brillouin, foi utilizado o método de Monkhorst-Pack [67]. A utilização deste método é bem simples. Basta especificar quantos pontos K devem ser utilizados em cada direção do espaço recíproco para gerar a amostragem de pontos K. Para supercélulas quadradas(bidimensionais), é comum utilizar a mesma quantidade de pontos para ambas as direções dos vetores da rede. Logo, para uma célula quadrada, utilizou-se N pontos. É usual dizer que se usou uma malha de pontos-k $N \times N \times 1$. Vale ressaltar, que devido à relação inversa entre o volume da célula primitiva no espaço real e no espaço recíproco, quanto maior a supercélula, menos números de pontos k 's serão necessários.

A partir de testes de convergência realizados com a célula unitária foi possível obter a quantidade de pontos necessários em cada direção. Para esse trabalho(que foi utilizado uma supercélula $13,52 \times 13,22 \text{ \AA}$), foi utilizado um k-mesh $6 \times 6 \times 1$, com uma energia de corte (E_{cut}) de 550 eV . Foi utilizado também critérios de convergência de 10^{-5} eV para a energia total até que as forças agindo nos átomos do sistema fossem menores $0,025 \text{ eV/\AA}$.

Para gerar as imagens das estruturas de bandas desse trabalho, foi utilizado o software xmgrace [82]. As imagens das estruturas atômicas e de densidade eletrônica volumétrica foram geradas utilizando o programa VESTA [80].