



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Renata Alves Cardinot

**Estudo das propriedades eletrônicas e aplicações de bicamadas de
 C_3N**

Nova Friburgo

2024

Renata Alves Cardinot

Estudo das propriedades eletrônicas e aplicações de bicamadas de C_3N



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Profa. Dra. Daiara Fernandes de Faria

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim

Nova Friburgo

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

C267 Cardinot, Renata Alves.
Estudo das propriedades eletrônicas e aplicações de bicamadas de C3N / Renata Alves Cardinot. - 2024.
78 f. : il.

Orientadores: Daiara Fernandes de Faria e Rodrigo Garcia Amorim.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polímeros condutores - Teses. 2. Matéria condensada - Teses. 3. Física do estado sólido – Teses. I. Faria, Daiara Fernandes de. II. Amorim, Rodrigo Garcia. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 538.9

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Renata Alves Cardinot

Estudo das propriedades eletrônicas e aplicações de bicamadas de C_3N

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 19 de Julho de 2024.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Daiara Fernandes de Faria (Orientadora)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim (Orientador)
Instituto de Ciências Exatas – UFF

Prof. Dr. Julio Cesar Guimarães Tedesco
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Marcus Vinícius de Oliveira Moutinho
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Nova Friburgo

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar e abençoar, permitindo-me concluir mais uma etapa da minha vida acadêmica com sabedoria e perseverança.

Aos meus pais, Renato e Marinete, meu irmão, Diogo, e minha amiga, Sananda, por todo e incondicional apoio e incentivo durante minha trajetória acadêmica.

Aos meus orientadores, Daiara e Rodrigo, pela paciência em toda a trajetória até aqui, sempre me incentivando a evoluir tanto pessoal quanto profissionalmente.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem de bom grado participar, contribuir e repartir seus conhecimentos.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao professor Adriano de Souza Martins, ICEX-UFF, Volta Redonda pelo incansável apoio e pela valiosa participação nesta dissertação através de seu suporte ao que tange o método de Hückel Estendido. Agradeço-o também pela partilha de seus conhecimentos e pela enorme paciência em sanar minhas dúvidas no decorrer do curso de Mestrado.

Aos amigos que a pesquisa me trouxe, Luigi e Paulo, por todas as ótimas discussões que tivemos ao longo de nosso tempo juntos. A vida acadêmica ao lado de vocês se tornou muito melhor e mais leve!

Aos professores e estudantes do GESCEM pela receptividade e assistência durante toda a pesquisa.

Aos amigos que fiz durante a minha graduação, Bruna, Douglas, Fábio e Karinny que continuam me incentivando a seguir em frente na academia.

À Débora e aos orientandos do professor Rodrigo Amorim, Marcos Eduardo, Maria Júlia, Pedro, Ramon e Vitória por toda a receptividade e acolhimento em minha estadia em Volta Redonda. Agradeço-os também por todo auxílio na pesquisa.

Aos novos amigos que fiz durante os eventos que participei, Lucas Thiago, Graciele e João que me integraram em suas discussões ampliando minha visão sobre pesquisa.

À toda equipe do IPRJ, por todo incentivo e dedicação.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro concedido através do Código de Financiamento 001, que foi essencial para a realização deste trabalho. Agradeço também pelo compromisso com a educação e pesquisa no Brasil, contribuindo significativamente para o avanço acadêmico e profissional dos estudantes de pós-graduação.

O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos dia após dia.

Robert Collier

RESUMO

CARDINOT, Renata Alves **Estudo das propriedades eletrônicas e aplicações de bicamadas de C_3N** . 2024. 78 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

Após a descoberta do grafeno e de suas propriedades ímpares, o desenvolvimento de novos materiais 2D, como o nitreto de carbono bidimensional cristalino (C_3N), tomou grandes proporções. Caracterizado como um polímero de baixo custo e fácil síntese, o C_3N tem atraído atenção acadêmica e industrial. Suas propriedades semicondutoras fazem do mesmo um candidato em potencial para aplicações em nanotecnologia como, por exemplo, nanotransistores e sensores. Este trabalho investigou as propriedades eletrônicas dos sistemas mono e bicamadas de C_3N , sendo a última nos empilhamentos AA , AA' , AB , AB' de C_3N através de simulações computacionais utilizando os métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e *tight-binding* nas formulações de Slater-Koster (TB-SK) e Hückel Estendido (TB-HE). Os cálculos DFT mostraram que o C_3N monocamada é um semicondutor com *gap* de banda indireto, enquanto as bicamadas AA e AA' são metálicas, diferindo de resultados da literatura que usaram outro pseudopotencial. As estruturas AB e AB' são semicondutoras, com controle do *gap* possível por campo elétrico, concordando com a literatura. Os resultados com os métodos TB-SK e TB-HE também apresentaram a natureza semicondutora da monocamada e bicamadas, com melhor concordância das bandas de valência em ambos os casos. A base sp^3d^5 melhorou a descrição das bandas de condução. No geral, os parâmetros ajustados com o método TB-HE para a monocamada mostraram boa transferibilidade para as bicamadas, sugerindo que ajustes específicos para as bicamadas podem aprimorar os resultados. Após as análises realizadas, o presente estudo demonstrou que o C_3N é um potencial candidato em aplicações nanoeletrônicas, como por exemplo, transistores de efeito de campo, memórias *flash* e dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chave: nitreto de carbono bidimensional (C_3N); teoria do funcional da densidade; *tight-binding* Slater-Koster; *tight-binding* Hückel estendido; propriedades eletrônicas.

ABSTRACT

CARDINOT, Renata Alves **Study of electronic properties and applications of C_3N bilayers**. 2024. 78 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2024.

After the discovery of graphene and its unique properties, the development of new 2D materials, such as two-dimensional crystalline carbon nitride (C_3N), has taken on great proportions. Characterized as a low-cost and easy-to-synthesize polymer, C_3N has attracted academic and industrial attention. Its semiconductor properties make it a potential candidate for nanotechnology applications, such as nanotransistors and sensors. This work investigated the electronic properties of monolayer and bilayer systems of C_3N , the latter in the AA , AA' , AB , AB' stacks of C_3N through computational simulations using Density Functional Theory (DFT) and *tight-binding* methods in the Slater-Koster (TB-SK) and Extended Hückel (TB-HE) formulations. DFT calculations showed that the monolayer C_3N is a semiconductor with indirect band gap, while the bilayers AA and AA' are metallic, differing from literature results that used another pseudopotential. The structures AB and AB' are semiconductors, with band gap control possible by electric field, in agreement with the literature. After the analyses performed, the present study demonstrated that C_3N is a potential candidate in nanoelectronic applications, such as field effect transistors, *flash* memories and optoelectronic devices.

Keywords: two-dimensional carbon nitride (C_3N); density functional theory; *tight-binding* Slater-Koster; *tight-binding* extended Hückel; electronic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Arranjo espacial atômico da monocamada de grafeno.	13
Figura 2	- Arranjo espacial atômico da monocamada de C_3N	14
Figura 3	- Arranjo espacial atômico das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	15
Figura 4	- Arranjo espacial atômico da célula unitária do C_3N monocamada.	16
Figura 5	- Estrutura de bandas do C_3N monocamada.	17
Figura 6	- Arranjo espacial atômico das células unitárias das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	18
Figura 7	- Estrutura de bandas das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	19
Figura 8	- Controle experimental do <i>gap</i> eletrônico da bicamada AB' de C_3N por meio da aplicação de campo elétrico.	20
Figura 9	- Representação diagramática do processo auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham.	28
Figura 10	- Representação esquemática de pseudo-potencial e pseudo-função.	31
Figura 11	- Primeira zona de Brillouin para as configurações mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	35
Figura 12	- Representação esquemática dos 1os, 2os e 3os vizinhos na monocamada de C_3N	40
Figura 13	- Representação esquemática dos <i>hoppings</i> inter e intracamada para a bicamada AA	41
Figura 14	- Representação esquemática dos <i>hoppings</i> inter e intracamada para a bicamada AA'	42
Figura 15	- Representação esquemática dos <i>hoppings</i> inter e intracamada para a bicamada AB	42
Figura 16	- Representação esquemática dos <i>hoppings</i> inter e intracamada para a bicamada AB'	43
Figura 17	- Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para a monocamada de C_3N	46
Figura 18	- Decomposição da estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para a monocamada de C_3N	47
Figura 19	- Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	48
Figura 20	- Decomposição da estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	49
Figura 21	- Representação esquemática da orientação de aplicação do campo elétrico à estrutura AB	50
Figura 22	- Estrutura de bandas para as bicamadas AB e AB' de C_3N obtidas com a aplicação dos campos elétricos de -1 V \AA^{-1} , 0 V \AA^{-1} e $+1 \text{ V \AA}^{-1}$ utilizando o método DFT.	51
Figura 23	- Variação do <i>gap</i> das bicamadas AB e AB' de C_3N a partir da aplicação de campo elétrico utilizando o método DFT.	52
Figura 24	- Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK considerando os primeiros ($TB - SK_1$), segundos ($TB - SK_2$) e terceiros vizinhos ($TB - SK_3$), para a monocamada de C_3N	53
Figura 25	- Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	55

Figura 26 - Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK a partir da parametrização realizada considerando uma banda de condução para os primeiros ($TB - SK_1$) e segundos ($TB - SK_2$) vizinhos para a monocamada de C_3N	57
Figura 27 - Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE a partir da parametrização realizada considerando a base sp^3 com uma e duas bandas de condução para a monocamada de C_3N	60
Figura 28 - Deslocamento das bandas de condução a partir da aplicação do "operador tesoura" para o sistema monocamada de C_3N considerando a base sp^3	62
Figura 29 - Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N a partir da parametrização realizada considerando a base sp^3 e uma banda de condução.	63
Figura 30 - Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE a partir dos parâmetros ajustados considerando a base sp^3d^5 com uma e duas bandas de condução para a monocamada de C_3N	64
Figura 31 - Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	66
Figura 32 - Distância entre bandas para o sistema bicamada AA a partir das parametrizações realizadas com as bases sp^3 e sp^3d^5	67
Figura 33 - Estruturas <i>twisted</i> de C_3N obtidas a partir do empilhamento AA	68
Figura 34 - Representação gráfica para <i>meshcutoff</i> dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	76
Figura 35 - Representação gráfica para <i>k-point</i> dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	77
Figura 36 - Representação gráfica para o parâmetro de rede dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Resultados obtidos para a grade do espaço real para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	34
Tabela 2	- Pesos adotados para as direções do caminho $M - K - \Gamma - M$ da primeira zona de Brillouin para os sistemas de C_3N em estudo.	35
Tabela 3	- Resultados obtidos para a grade do espaço recíproco para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	36
Tabela 4	- Resultados obtidos para o parâmetro de rede a para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N	37
Tabela 5	- <i>Gaps</i> apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com DFT.	50
Tabela 6	- Parâmetros de simulação TB-SK para o sistema monocamada de C_3N	54
Tabela 7	- Parâmetros de simulação TB-SK para os sistemas bicamada AA , AA' , AB e AB' de C_3N	56
Tabela 8	- Caráter, valores e natureza dos <i>gaps</i> apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-SK.	56
Tabela 9	- Parâmetros TB-SK ajustados para o sistema monocamada de C_3N considerando os 1os e 2os vizinhos.	58
Tabela 10	- Parâmetros TB-HE ajustados para a monocamada de C_3N utilizando a base sp^3 contabilizando uma e duas bandas de condução.	61
Tabela 11	- Caráter, valores e natureza dos <i>gaps</i> apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-HE a partir do <i>fitting</i> realizado considerando uma banda de condução e base sp^3	64
Tabela 12	- Parâmetros TB-HE ajustados para a monocamada de C_3N utilizando a base sp^3d^5 contabilizando uma e duas bandas de condução.	65
Tabela 13	- Caráter, valores e natureza dos <i>gaps</i> apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-HE a partir do <i>fitting</i> realizado considerando duas bandas de condução e base sp^3d^5	67

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	NITRETO DE CARBONO BIDIMENSIONAL CRISTALINO - C_3N	16
2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT	21
2.1	Fundamentos da DFT: os Teoremas de Hohenberg-Kohn e as Equações de Kohn-Sham	22
2.1.1	<u>Teorema de Hohenberg-Kohn</u>	24
2.1.2	<u>Equações de Kohn-Sham</u>	26
2.1.2.1	Funcionais de correlação e troca: os funcionais <i>LDA</i> , <i>GGA</i> e correção de van der Waals (<i>vdW</i>)	28
2.1.2.1.1	Aproximação de densidade local - <i>LDA</i>	29
2.1.2.1.2	Aproximação de gradientes generalizados - <i>GGA</i>	29
2.1.2.1.3	Correções de van der Waals - <i>vdW</i>	30
2.1.2.2	Método dos pseudo-potenciais	30
2.2	O código SIESTA	31
2.2.1	<u>Funções de base</u>	32
2.2.2	<u>Parâmetros de simulação</u>	33
2.2.2.1	Malha no espaço real: <i>meshcutoff</i>	33
2.2.2.2	Malha no espaço recíproco: <i>k-point</i>	34
2.2.2.3	Parâmetro de rede	36
3	MÉTODO TIGHT-BINDING - TB	38
3.1	Formulação de Slater-Koster	39
3.2	Formulação de Hückel Estendido	43
4	RESULTADOS	46
4.1	Cálculos de primeiros princípios	46
4.2	Resultados TB-SK	52
4.2.1	<u>Ajuste de parâmetros TB-SK via DFT</u>	57
4.3	<u>Resultados com TB-HE</u>	59
	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICE A – Otimização de parâmetros estruturais - DFT	76

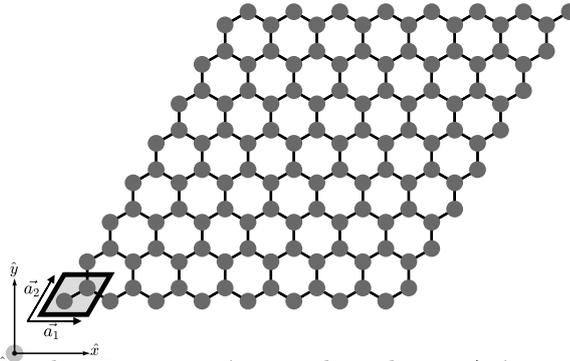
INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos das últimas décadas têm possibilitado a criação de equipamentos e dispositivos cada vez mais eficientes^[1]. Desde os mais simples, como sensores, até os mais complexos, como o computador quântico, essa evolução só é possível graças à engenharia de materiais^[1]. Atualmente, a demanda por dispositivos rápidos e eficazes está em constante crescimento, o que requer uma análise cuidadosa da estrutura dos mesmos para atender às exigências do mercado^[1]. Por esse motivo, há um investimento sucessivo no estudo de materiais e suas potenciais aplicações, visando desenvolver soluções que atendam a essa crescente necessidade^[1].

Dentre a ampla gama de materiais já estudados destacam-se aqueles classificados como bidimensionais, comumente conhecidos como materiais 2D^[2]. Estes, caracterizam-se por terem sua espessura mensurada em alguns nanômetros ou até menos^[2]. Nos materiais 2D, os elétrons possuem liberdade de movimento no plano bidimensional, enquanto seus graus de liberdade na terceira dimensão são quantizados, sendo todos os movimentos regidos pela mecânica quântica^[2].

O precursor dos materiais bidimensionais foi o grafeno, descoberto em 2004 por André Geim e Konstantin Novoselov^[2]. Consistindo de uma única camada de átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal, como mostra a Figura 1, o grafeno se apresenta como um semicondutor de *gap* nulo^{[2][3]}. Estudos mostraram que este material possui uma alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente, o que o torna um excelente candidato para aplicações em dispositivos que exigem rápidos tempos de resposta^[3]. Tal fato se deve às estruturas que podem ser obtidas com este material, como as nanofitas de grafeno, que apresentam propriedades físicas e químicas únicas devido ao seu confinamento dimensional e elevada razão superfície-volume^[4].

Figura 1 – Arranjo espacial atômico da monocamada de grafeno.



Légenda: Em cinza, átomos de carbono. A área compreendida pelo losango preto indica a célula unitária do grafeno juntamente com seus vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

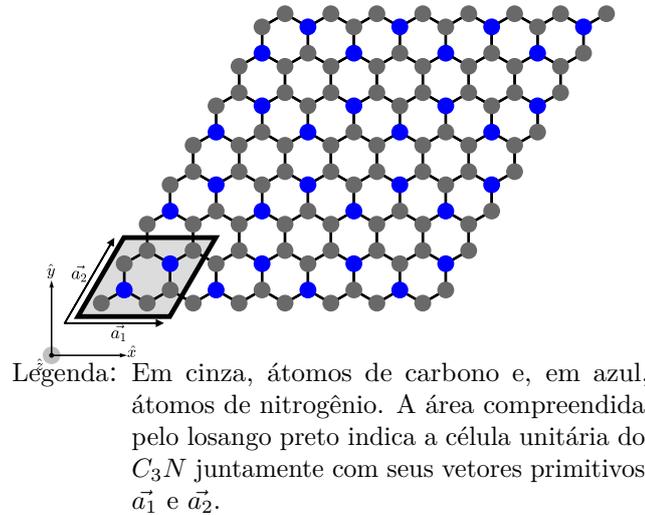
Fonte: A autora, 2024.

Contudo, os materiais 2D não se resumem apenas ao grafeno e seus derivados, há muitos outros^[5]. Como exemplo, pode-se citar as nanofolhas de nitreto de boro (BNs), os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs) e os semicondutores 2D monoelementares como o fosforeno^[5]. Há também os MXenes, que são estruturas compostas por carbonetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição, e estruturas 2D compostas por óxidos/hidróxidos^[5].

Um outro material que também integra o grupo dos materiais 2D é o nitreto de carbono bidimensional cristalino, usualmente conhecido como C_3N ^{[6][7]}. O C_3N vem despertando a atenção na comunidade científica e área industrial devido às suas propriedades^{[6][7]}. Quando em monocamada, como mostra a Figura 2, é classificado como um semicondutor de *gap* de banda indireto^{1[6][7]}. Nesta configuração, o C_3N possui um módulo elástico comparável ao do grafeno de, aproximadamente, $1\ TPa$, o tornando um candidato em potencial para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos de alta resistência^{[6][7][9][10]}.

¹ O *gap* de banda indireto é caracterizado quando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem em momentos cristalinos distintos^[8].

Figura 2 – Arranjo espacial atômico da monocamada de C_3N .

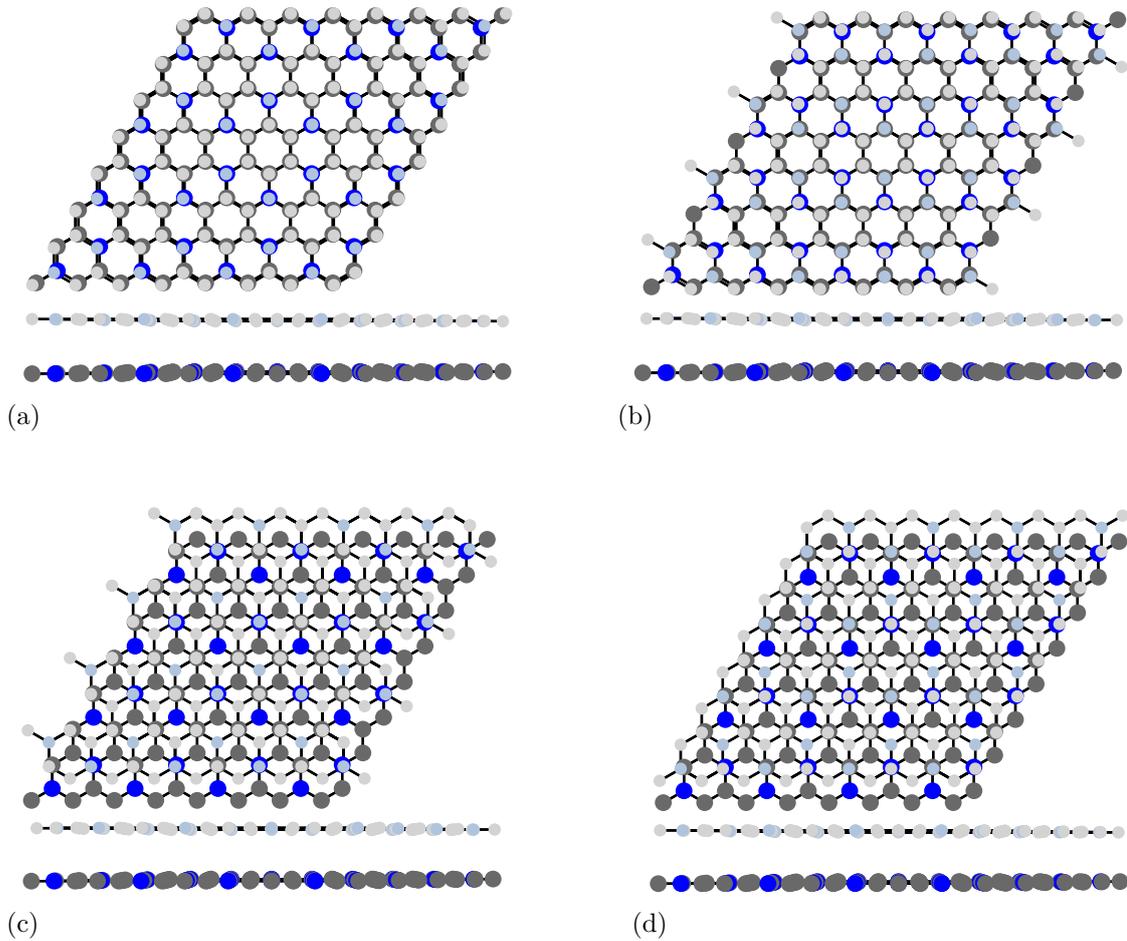


Fonte: A autora, 2024.

Atualmente, os materiais semicondutores vêm sendo amplamente empregados na indústria de energia, uma vez que seus *gaps* podem ser controlados^[11]. A engenharia de *gap* possibilita a alteração da lacuna energética de um semicondutor por meio, por exemplo, da dopagem atômica, construção de super-redes e/ou heteroestruturas^{[11][12][13][14]}. Outras formas de realizar esta alteração é através da aplicação de tensão, e de campos magnético ou elétrico^{[11][12][13][14]}.

Uma outra forma de alterar as propriedades do C_3N é realizar o empilhamento de suas camadas^{[6][7]}. Neste caso, dentre os empilhamentos possíveis, os mais estáveis energeticamente são as estruturas do tipo AA , AA' , AB e AB' , mostradas na Figura 3^[7]. Verificou-se que, devido às suas propriedades eletrônicas, as bicamadas de C_3N possuem uma alta capacidade de detecção fotoelétrica^[7].

Figura 3 – Arranjo espacial atômico das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Vista superior e lateral dos empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . Átomos de carbono estão representados na cor cinza e átomos de nitrogênio em azul. Os tons escuros e pontos maiores correspondem aos átomos da camada 1, enquanto os tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

Com o intuito de compreender as propriedades eletrônicas apresentadas pelo C_3N , o presente trabalho se dedica a analisar como as ordens de empilhamento AA , AA' , AB e AB' de C_3N influenciam nas propriedades eletrônicas apresentadas pelo mesmo. Este estudo será realizado por meio de simulações computacionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o método *tight-binding* nas formulações de Slater-Koster (TB-SK) e de Hückel Estendido (TB-HE).

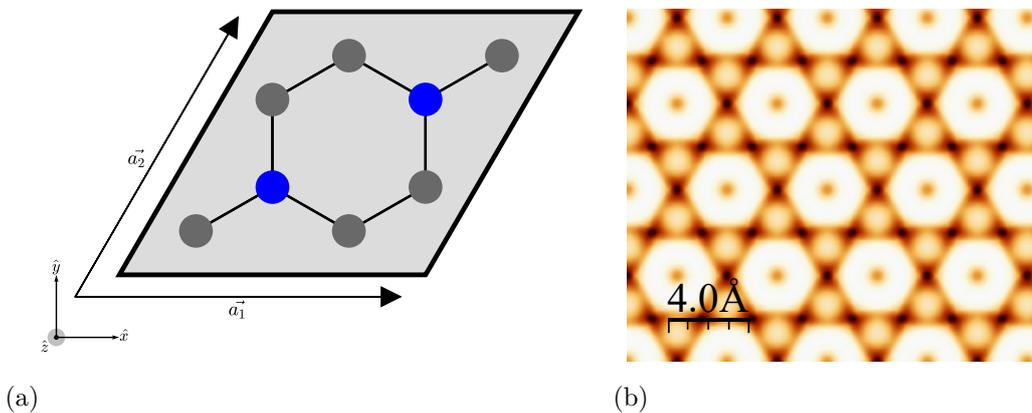
1 NITRETO DE CARBONO BIDIMENSIONAL CRISTALINO - C_3N

Recentemente sintetizado, o nitreto de carbono bidimensional cristalino, comumente conhecido como C_3N ou polianilina 2D, é um exemplo de material 2D^[9]. Durante as últimas décadas, o C_3N tem sido um dos polímeros mais estudados por conta de sua simples síntese e baixo custo^[9]. A polianilina 2D apresenta estabilidade em temperatura ambiente e química de dopagem, além de possuir boas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, dentre outras^{[6][7][9][10]}.

Dentre os sistemas de C_3N relatados na literatura, objetiva-se estudar a monocamada e bicamada do mesmo, sendo, esta última, nas configurações AA , AA' , AB e AB' ^{[6][7]}. Para isso, o sistema de estudo inicial será a monocamada de C_3N , uma vez que, comparado às estruturas em bicamadas, há mais informações disponíveis na literatura, o que viabiliza a validação da metodologia adotada^{[6][9][10]}.

Em monocamada, a célula unitária do C_3N contém oito sítios atômicos, conforme mostrado na Figura 4(a)^[6]. Seis destes sítios estão ocupados por átomos de carbono e os outros dois sítios restantes são constituídos por átomos de nitrogênio^[6]. Na Figura 4(b) mostra-se uma imagem de *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) da monocamada de C_3N obtida a partir da *Local Density of States* (LDOS) calculada com o DFT^[15].

Figura 4 – Arranjo espacial atômico da célula unitária do C_3N monocamada.



Legenda: Em (a), célula unitária da monocamada de C_3N , compreendida pelo losango preto, e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são seus vetores primitivos. Em (b), imagem de *Scanning Tunneling Microscopy* da monocamada obtida com DFT. Átomos de carbono em cinza, e átomos de nitrogênio em azul.

Fonte: A autora, 2024.

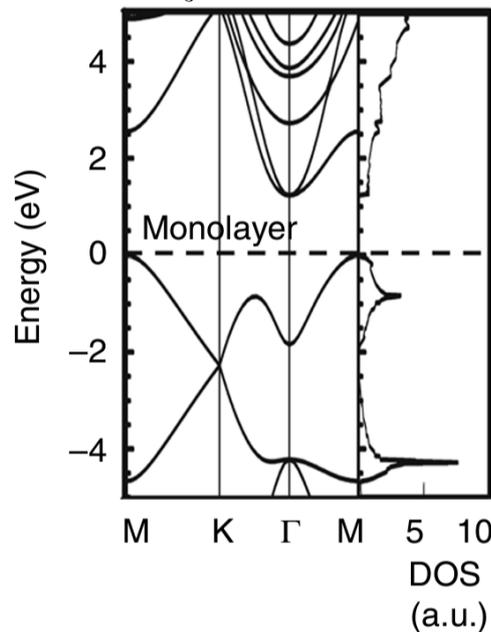
Seus vetores da rede real são dados por^{[6][7]}:

$$\vec{a}_1 = a(1, 0) \text{ \AA} \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \text{ \AA}, \quad (1)$$

onde a é o parâmetro de rede, avaliado, inicialmente, em, aproximadamente, $4,861 \text{ \AA}$ ^[10].

Na literatura, esta estrutura apresenta alto módulo de Young, superior ao valor do grafeno^{[6][7][9][10]}. Quanto às propriedades térmicas, quando em monocamada, o C_3N é capaz de suportar altas temperaturas, próximas aos 2000 K e possui uma alta temperatura de fusão, cerca de 3000 K ^{[6][7][9][10]}. Nesta estrutura, o nitreto de carbono bidimensional cristalino se apresenta como um semicondutor de *gap* de banda indireto, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura de bandas do C_3N monocamada.



Legenda: O gráfico mostra a estrutura de bandas eletrônicas² da monocamada de C_3N . A linha tracejada no 0 de energia representa o nível de Fermi.

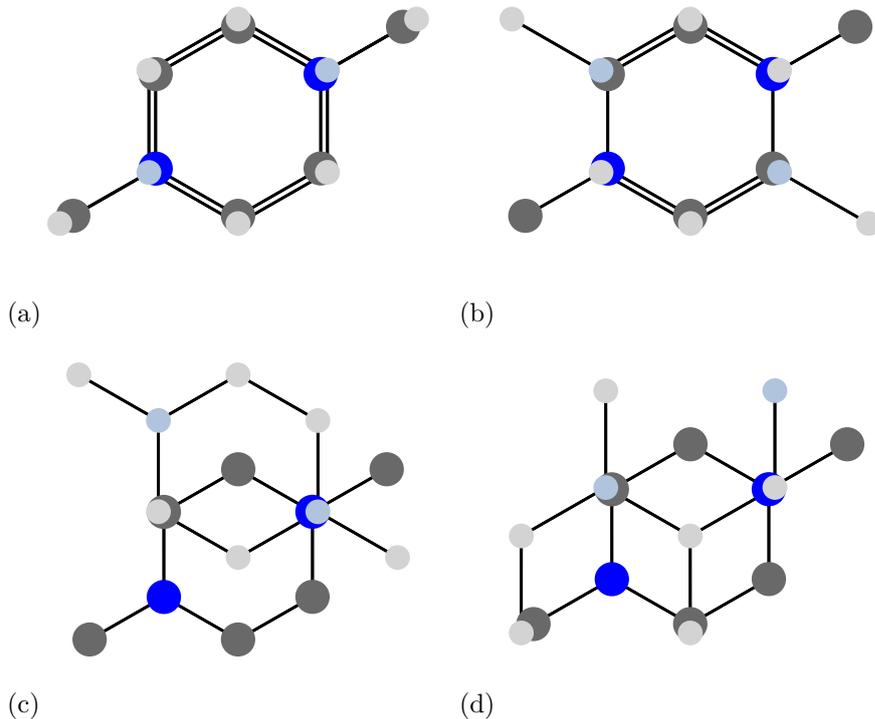
Fonte: Adaptado de Wei et al.^[7], 2021.

Uma forma de se modificar as propriedades apresentadas pelos materiais é empilhar suas camadas^[7]. Estes empilhamentos podem ser construídos utilizando materiais idênticos

² A estrutura de bandas eletrônicas de um material descreve a distribuição dos estados de energia que os elétrons podem ocupar dentro de um sólido^[16]. Em termos simples, ela revela como os níveis de energia disponíveis para os elétrons variam conforme a sua quantidade de movimento no espaço cristalino^[16]. Nos sólidos cristalinos, os átomos se organizam em redes periódicas, e os elétrons, ao se moverem através do cristal, sentem essa periodicidade^[16]. Isso leva à formação de bandas de energia permitidas (bandas de valência e de condução) e regiões onde os estados de energia são proibidos (lacunas de energia ou *gaps*)^[16]. A banda de valência é preenchida por elétrons, enquanto a banda de condução é vazia ou parcialmente preenchida em materiais condutores^[16]. A diferença entre as energias das bandas (o *gap*) é crucial para determinar se o material é condutor, semicondutor ou isolante^[16].

ou não e, nesse caso, tem-se a formação de heteroestruturas^[17]. No presente trabalho, estudar-se-á estruturas constituídas por materiais idênticos, apenas transladando e/ou rotacionando a camada superior em relação à camada inferior. As bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N possuem dezesseis sítios atômicos em suas células unitárias, sendo doze ocupados por átomos de carbono e, os quatro sítios restantes, ocupados por átomos de nitrogênio, conforme mostra a Figura 6^[7].

Figura 6 – Arranjo espacial atômico das células unitárias das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

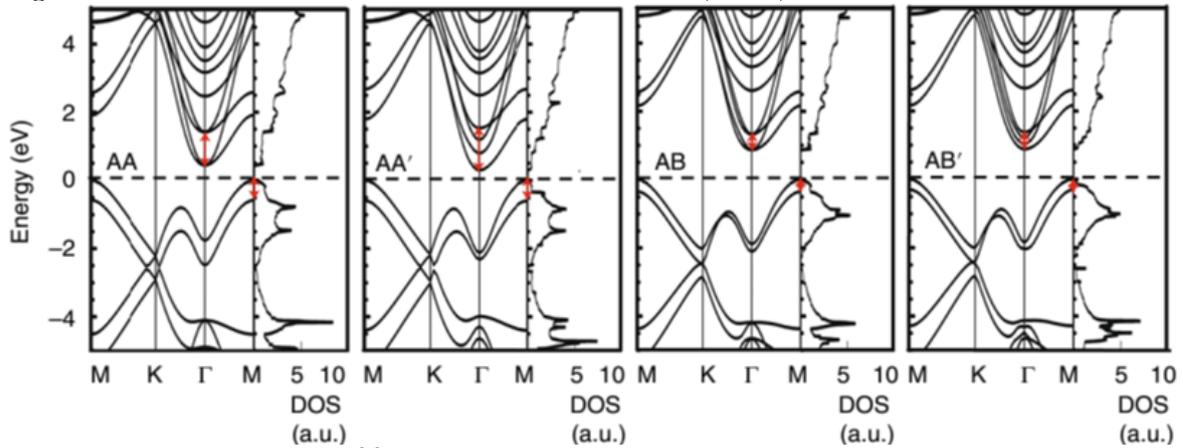
Fonte: A autora, 2024.

No presente trabalho, os vetores da rede real considerados para os sistemas bicamadas são idênticos aos da monocamada, dados pela Equação (1). De forma similar ao parâmetro de rede da monocamada, os parâmetros de rede das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N , foram, preliminarmente, definidos em $4,861 \text{ \AA}$.

De acordo com a literatura, as bicamadas de C_3N apresentam propriedades eletrônicas parecidas àquelas descritas para a monocamada^{[6][7]}. Em relação às propriedades térmicas, a condutividade térmica de bicamadas está em torno de $805 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, enquanto que, para a monocamada, está perto de $820 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^{[6][7][9][10]}. De modo igual à

monocamada, os sistemas bicamada também apresentam comportamento semicondutor³, conforme pode ser observado na Figura 7^[7].

Figura 7 – Estrutura de bandas das bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



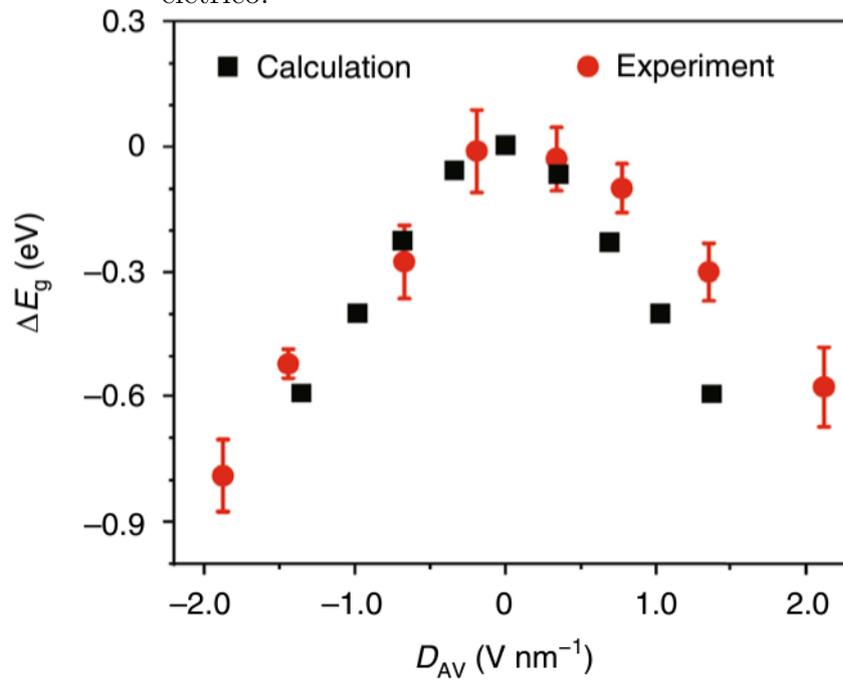
Fonte: Adaptado de Wei et al.^[7], 2021.

Quanto às suas aplicações, destacam-se aquelas em dispositivos nanoeletrônicos de alta resistência, transistores de efeito de campo além da possibilidade de ser empregado em eletrônica e optoeletrônica em nanoescala^{[6][7][9][10]}.

Em razão da vasta aplicação do C_3N , principalmente na área tecnológica, o presente trabalho objetiva explorá-la por meio do estudo de suas propriedades eletrônicas. Estudam-se os sistemas mono e bicamadas, sendo, estas últimas, nas configurações AA , AA' , AB e AB' . Para isto, serão adotados os métodos da teoria do funcional da densidade bem como o método *tight-binding* nas formulações de Slater-Koster (TB-SK) e Hückel Estendido (TB-HE). Adicionalmente, almeja-se verificar o controle do *gap* eletrônico das estruturas AB e AB' por meio da aplicação de campo elétrico, conforme resultados experimentais mostrados na Figura 8 para o empilhamento AB' .

³ Resultado obtido na referência^[7].

Figura 8 – Controle experimental do *gap* eletrônico da bicamada AB' de C_3N por meio da aplicação de campo elétrico.



Legenda: Variações do *gap* de energia medidas experimentalmente, pontos vermelhos, e calculadas por DFT, quadrados pretos, em função do campo de deslocamento elétrico médio, D_{AV} .

Fonte: Adaptado de Wei et al.^[7], 2021.

2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

Em Física de Matéria Condensada, o estudo e a análise de determinados sistemas físicos e/ou químicos podem se tornar muito complexos, uma vez que, a solução analítica para sistemas com mais de dois elétrons é inviável^{[18][19]}. Com base na literatura disponível, nota-se que os sistemas existentes e possíveis de estudo são constituídos por muitos corpos, o que exige metodologia numérica para obter aproximações de suas soluções, uma vez que os mesmos são insolúveis analiticamente^[19]. O C_3N monocamada, por exemplo, é um sistema constituído por muitos corpos, uma vez que, em apenas uma célula unitária, tem-se seis átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio, já totalizando oito átomos^[6]. Ao contabilizar os elétrons presentes, tem-se cinquenta elétrons, totalizando cinquenta e oito corpos na célula primitiva, tornando a busca pela solução analítica irrealizável^[19]. Devido a isso, tem-se um grande investimento na procura por modelos e métodos físicos, matemáticos e computacionais que viabilizem esta e outras análises.

Atualmente, um dos modelos amplamente empregado para o estudo dos referidos sistemas é a Teoria do Funcional da Densidade, no inglês, *Density Functional Theory*, popularmente conhecida como DFT^{[20][21][22][23]}. Formulada em meados dos anos 60, por Walter Kohn e seus colaboradores, a DFT permite mapear um sistema multieletrônico interagente em um sistema de N elétrons não-interagentes por meio da densidade eletrônica^[20]. Devido ao grande sucesso, Kohn e Pople foram agraciados com o prêmio nobel em 1998^[20]. Em razão da sua versatilidade, a DFT é empregada no estudo de sistemas físicos, a exemplo, o C_3N mono e bicamada, e químicos, como a análise dos padrões de reatividade de complexos de ferro sintéticos e reações envolvendo clivagem de ligação $O - O$ ^{[7][21][22][23]}. Ademais, sua aplicação também se estende a sistemas biológicos, como, por exemplo, a análise do efeito ambiental das proteínas e cálculo das propriedades e estrutura eletrônicas de biomoléculas^{[21][22][23]}. Na subseção 2.1 analisar-se-á em pormenores os fundamentos sob os quais esta transformação de sistemas é realizada.

No que tange aos recursos computacionais que viabilizam a realização de cálculos DFT, existem diversas opções de *softwares*, tanto privados quanto de código aberto^{[24][25]}. No presente caso, ater-se-á aos programas de código aberto (*open source*), dentre os quais se cita o Quantum-Expresso, SIESTA e o ABINIT^{[25][26][27][28]}. Entre estes, utilizar-se-á o SIESTA, uma vez que o mesmo já foi amplamente empregado com grande sucesso no cálculo de uma grande variedade de materiais^{[15][20][27][29][30]}. A exemplo do uso do SIESTA, mencionam-se cálculos para nanoestruturas de ouro e carbono, além do estudo de superfícies e adsorção e ácidos nucleicos^{[15][20][27][29][30]}. Algumas características do programa SIESTA serão detalhadas na subseção 2.2.

2.1 Fundamentos da DFT: os Teoremas de Hohenberg-Kohn e as Equações de Kohn-Sham

Como se sabe, a análise de um sistema de N elétrons interagentes e independente do tempo é realizado por meio da solução da equação de Schrödinger^{[20][31]}:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema, dado por^{[20][31]}:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}. \quad (3)$$

Neste caso, tanto o potencial \hat{V} , quanto a função de onda complexa Ψ de todos os elétrons do sistema, são funções de $3N$ variáveis, ou seja^[20]:

$$|\Psi\rangle = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle$$

e

$$\hat{V} = \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N),$$

sendo \vec{r}_N a posição espacial do N -ésimo elétron^[20]. É fácil perceber a complexidade de resolução da Equação (2), uma vez que a função de onda eletrônica procurada depende de muitas variáveis^[20].

Para um sistema de muitos corpos sujeito a um potencial externo, pode-se considerar a aproximação de Born-Oppenheimer⁴. Nessa aproximação o movimento do elétron é desacoplado dos íons devido a diferentes escalas temporais^[20]. Assim, é possível escrever a função de onda total como^[20]:

$$\Psi(r, R) = \psi(r; R)\Theta(R), \quad (4)$$

onde $\psi(r; R)$ é a função de onda eletrônica e a coordenada dos íons (R) é um parâmetro da função; e $\Theta(R)$ é a função de onda nuclear^[20]. O Hamiltoniano total, \hat{H} , pode ser desacoplado em duas partes: a nuclear, \hat{H}_n , e a eletrônica, \hat{H}_e ^[20]. Portanto^{[20][32]}:

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e. \quad (5)$$

⁴ Devido a massa dos núcleos ser muito superior a massa dos elétrons - $m_n \gg m_e$, logo, sua velocidade é consideravelmente inferior à velocidade dos elétrons, podendo, assim, serem considerados estáticos^{[20][32]}. Esta consideração é possível, pois a escala temporal dos elétrons e núcleos são diferentes^{[20][32]}.

O Hamiltoniano nuclear é constituído pelas energias cinética, \hat{T}_n , e potencial repulsiva, \hat{V}_{n-n} ^[32]. Matematicamente^[32]:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n}, \quad (6)$$

onde, em unidades atômicas ($m_e = \hbar = 1$, comprimentos em Bohrs, energias em Hartree e unidade de carga igual a carga do próton)^{[20][32]}:

$$\hat{T}_n = - \sum_{n_i} \frac{1}{2m_{n_i}} \nabla_{n_i}^2 \quad (7)$$

e

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{n_i} \sum_{n_j > n_i} \frac{Z_{n_i} Z_{n_j}}{|r_{n_i}^{\vec{}} - r_{n_j}^{\vec{}}|}. \quad (8)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer permite ainda desconsiderar a energia cinética nuclear, uma vez que os núcleos podem ser considerados estáticos ($\vec{v}_n \approx 0$)^[32]. Além disso, a energia potencial referente às interações núcleo-núcleo pode ser considerada constante^[32]. Logo, o Hamiltoniano nuclear reduz-se a uma constante C_n para uma dada separação nuclear \vec{r} ^[32].

Quanto ao Hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_e , semelhantemente ao Hamiltoniano nuclear, tem-se as energias cinética, \hat{T}_e , e repulsiva, \hat{U}_{e-e} ^[20]. Porém, adicionar-se-á outro termo, \hat{V}_{EXT} , responsável por contabilizar as interações elétron-núcleo, além de computar, caso haja, os possíveis potenciais elétrico, \hat{V}_{ELE} , e magnético, \hat{V}_{MAG} , externos ao sistema eletrônico^[20]. Logo^[20]:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{V}_{EXT}, \quad (9)$$

onde^[20],

$$\hat{T}_e = - \sum_{e_i} \frac{1}{2} \nabla_{e_i}^2, \quad (10)$$

$$\hat{U}_{e-e} = \sum_{e_i} \sum_{e_j > e_i} \frac{1}{|r_{e_i}^{\vec{}} - r_{e_j}^{\vec{}}|} \quad (11)$$

e

$$\hat{V}_{EXT} = \sum_{e_i} \sum_{n_i} \frac{-Z_{n_i}}{|r_{n_i}^{\vec{}} - r_{e_i}^{\vec{}}|} + \hat{V}_{ELE} + \hat{V}_{MAG}. \quad (12)$$

Para solucionar a Equação (2), onde o Hamiltoniano é dado pela Equação (5), é

necessário o uso de alguma metodologia^[19]. Dentre estas, apresentam-se os métodos de Monte Carlo (MC)⁵, Hartree Fock (HF)⁶ e, por fim, a teoria do funcional densidade (DFT), metodologia adotada no presente trabalho^[35].

Visando compreender com mais detalhes a teoria do funcional da densidade, dedicar-se-á, nas seções seguintes, a explorar seus pormenores. Para isto, iniciar-se-á os estudos pelos conceitos bases da DFT. Um dos fundamentos da DFT são os teoremas de Hohenberg-Kohn que permite, considerando a densidade eletrônica como "variável básica", mapear todo o sistema de estudo^{[20][36][37]}. O segundo fundamento tem por base as equações de Kohn-Sham, que possibilita transformar o sistema original, multieletrônico interagente, em um sistema auxiliar, de N elétrons não-interagentes^{[20][36][37]}. Estes princípios serão estudados mais adiante nas subseções 2.1.1 e 2.1.2 respectivamente.

2.1.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn permitem mapear e determinar todas as propriedades de um sistema multieletrônico por meio da densidade eletrônica do estado fundamental^[20]. São eles^{[36][37]}:

Teorema 1 *O potencial externo, $\hat{V}_{EXT}(\vec{r})$, é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ ^{[36][37]}.*

Teorema 2 *A energia do estado fundamental, $E[\rho_0(\vec{r})]$, é mínima para a densidade exata, $\rho_0(\vec{r})$ ^{[36][37]}.*

O operador densidade eletrônica, $\hat{\rho}(\vec{r})$, pode ser escrito como^[20]:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}). \quad (13)$$

E, que o valor esperado de $\hat{\rho}(\vec{r})$, é^[20]:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle. \quad (14)$$

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que o valor esperado de um determinado operador \hat{O} , O , é um funcional único da densidade eletrônica, ou seja^[20]:

$$O = O[\rho(\vec{r})]. \quad (15)$$

⁵ Para mais detalhes, ver referência^[33].

⁶ Para mais detalhes, ver referência^[34].

E, de acordo com o segundo teorema e o princípio de Rayleigh-Ritz, ao considerar a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$ ^[20]:

$$O_0 \leq O = O[\rho(\vec{r})], \quad (16)$$

onde O_0 é o valor do observável O no estado fundamental^[20]. Conseqüentemente, a energia total será^[20]:

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})], \quad (17)$$

sendo E_0 o valor da energia E no estado fundamental^[20]. Portanto, conhecendo $\rho_0(\vec{r})$, é possível determinar diversas propriedades que dependem da energia total do sistema no estado fundamental^[20].

Ao atentar-se às Equações (7), (8), (10) e (11) percebe-se que a forma funcional para as energias cinética e potencial repulsiva será a mesma independentemente do sistema em estudo^[20]. Portanto, o potencial externo, \hat{V}_{EXT} , Equação (12), é o que caracterizará o Hamiltoniano total e, conseqüentemente, diferenciará os sistemas^{[20][36][37]}. Logo^{[20][36][37]}:

$$\hat{V}_{EXT} \Rightarrow \hat{H}_T \Rightarrow |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)\rangle \Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | | \Psi \rangle}_{\text{observáveis}^7}. \quad (18)$$

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn garante que a seqüência descrita pela Equação (18) é inversível e que a mesma é única^{[20][36][37]}. Portanto^[20]:

$$\rho_0(\vec{r}) \Rightarrow |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)\rangle \Rightarrow \hat{V}_{EXT} \Rightarrow \hat{H}_T \Rightarrow |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)\rangle \Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | | \Psi \rangle}_{\text{observáveis}}. \quad (19)$$

A Equação (19) mostra que ao saber a densidade eletrônica do estado fundamental é possível determinar um Hamiltoniano único e, conseqüentemente, calcular todos os estados e valores dos observáveis, tendo assim, conhecimento sobre tudo e todo o sistema^[20].

De acordo com o segundo teorema, o funcional da energia total do sistema pode ser dado por^[20]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_0[\rho(\vec{r})] | \hat{H}_e | \Psi_0[\rho(\vec{r})] \rangle, \quad (20)$$

onde Ψ_0 representa a função de onda eletrônica do estado fundamental^[20]. A Equação (20)

⁷ Observáveis são propriedades de determinado estado do sistema^[20].

pode ser reescrita da seguinte forma^[20]:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{EXT}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (21)$$

onde F_{HK} é um funcional independente do sistema, expresso como^[20]:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_0[\rho(\vec{r})] | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \Psi_0[\rho(\vec{r})] \rangle. \quad (22)$$

Todavia, o teorema de Hohenberg-Kohn não fornece uma maneira direta para calcular a energia total do sistema^{[20][36][37]}. Para isso, usar-se-á as equações de Kohn-Sham, as quais serão estudadas com mais profundidade na subseção seguinte.

2.1.2 Equações de Kohn-Sham

Considere um sistema de N elétrons não-interagentes com energia cinética \hat{T}_s em um potencial externo \hat{V}_s ^[20]. O Hamiltoniano deste sistema será^[20]:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s. \quad (23)$$

Aplicando o teorema de Hohenberg-Kohn o funcional da energia é dado por^[20]:

$$E_s[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_s(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (24)$$

A densidade eletrônica do sistema não-interagente será escrita em termos de auto-funções eletrônicas individuais também não-interagentes, ϕ_i ^[20]. Logo^[20]:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (25)$$

Sendo assim, a equação do tipo Schrödinger para este sistema será^[20]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_s \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (26)$$

Para correlacionar os sistemas original e auxiliar, considera-se que a energia total é formulada por^[20]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{EXT}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] - \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_s[\rho(\vec{r})] - \hat{U}_s[\rho(\vec{r})], \quad (27)$$

onde \hat{T}_s e \hat{U}_s são, respectivamente, a energias cinética e Coulombiana clássica de um gás de elétrons livres^[20]. Os termos \hat{T}_e , \hat{U}_{e-e} e \hat{V}_{EXT} são os interagentes do Hamiltoniano

eletrônico^[20]. Reorganizando a Equação (27)^[20]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{EXT}[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_s[\rho(\vec{r})] + \underbrace{\hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]}_{E_{XC}[\rho(\vec{r})]} - \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] - \hat{U}_s[\rho(\vec{r})], \quad (28)$$

onde o termo $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ armazena todas as informações desconhecidas do sistema^[20]. Neste caso, não tem-se conhecimento de sua formulação analítica exata, restando apenas aproximá-lo^[20]. A energia de correlação e troca, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, pode ser escrita de forma mais compacta^[20]:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] - \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] - \hat{U}_s[\rho(\vec{r})]. \quad (29)$$

Conforme o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica que minimiza o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ é a densidade do estado fundamental^{[20][36][37]}. A condição de mínimo para o funcional da energia, $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$, deve ser restrita, sujeita a um vínculo, de tal forma que o número de elétrons em estudo seja determinado corretamente^{[20][36][37]}. Após alguns cálculos e manipulações matemáticas⁸, obtém-se que o potencial externo efetivo será^[20]:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \hat{V}_{EXT}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC}(\vec{r}). \quad (30)$$

A densidade eletrônica dada pela Equação (25) juntamente com o potencial externo efetivo expresso pela Equação (30) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham^{[20][36][37]}. Estas equações são solucionadas numericamente de forma auto-consistente por meio dos seguintes passos^{[20][36][37]}:

1. Estima-se uma densidade inicial, $\rho(\vec{r}) = \rho_{inicial}(\vec{r})$, e calcula-se o potencial externo de Kohn-Sham, $\hat{V}_s^{KS}(\vec{r})$ ^{[20][36][37]}:

$$\hat{V}_s^{KS}(\vec{r}) = \hat{V}_{EXT}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC}(\vec{r}); \quad (31)$$

2. Em seguida, resolve-se a equação de Schrödinger para N partículas independentes^{[20][36][37]}:

$$\hat{H}^{KS}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (32)$$

⁸ Para mais detalhes, ver referências ^{[20][36][37]}.

onde^{[20][36][37]}:

$$\hat{H}^{KS}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_s^{KS}, \quad (33)$$

obtendo assim as auto-funções eletrônicas individuais ϕ_i ^{[20][36][37]}:

3. O próximo passo é recalculer a densidade eletrônica de Kohn-Sham, $\rho^{KS}(\vec{r})$ ^{[20][36][37]}:

$$\rho^{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2; \quad (34)$$

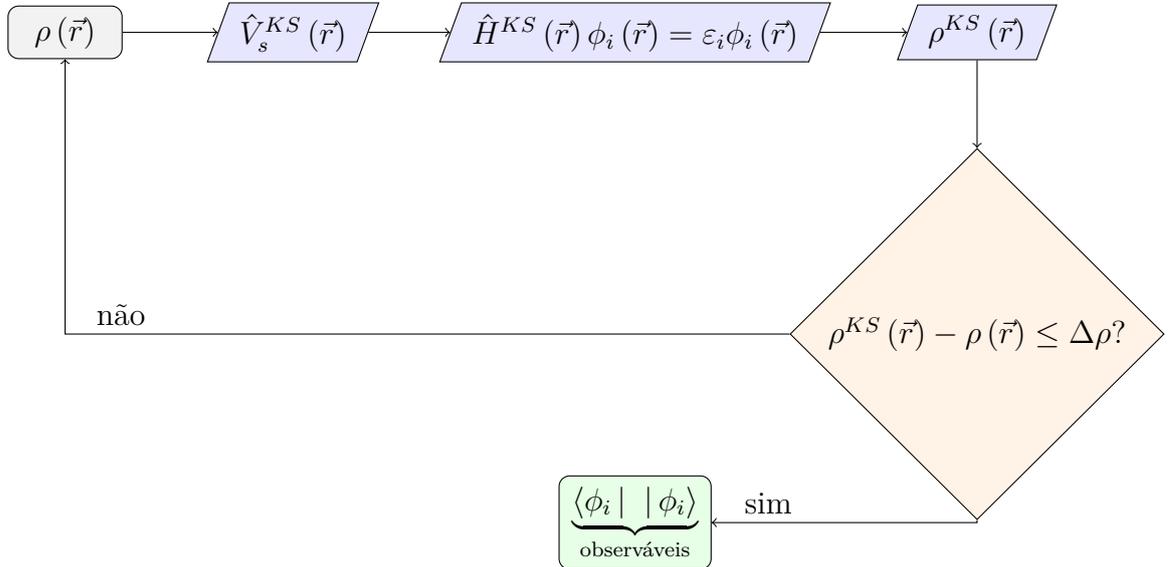
4. O processo auto-consistente descrito pelos passos anteriores é repetido até que obtenha a convergência^{[20][36][37]}:

$$\rho^{KS}(\vec{r}) - \rho(\vec{r}) \leq \Delta\rho, \quad (35)$$

onde $\Delta\rho$ é uma tolerância previamente estabelecida^{[20][36][37]}.

Uma representação esquemática dos passos citados acima é mostrada na Figura 9^{[20][36][37]}.

Figura 9 – Representação diagramática do processo auto-consistente para solução das equações de Kohn-Sham.



Fonte: A autora, 2024.

2.1.2.1 Funcionais de correlação e troca: os funcionais *LDA*, *GGA* e correção de van der Waals (*vdW*)

Na literatura existem alguns funcionais para aproximar a energia de correlação e troca mostrada na Equação (29)^[15]. Tem-se as aproximações da densidade local (*Lo-*

cal Density Approximation - LDA), de gradientes generalizados (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) e correções de van der Waals (vdW)^[15]. O tipo de funcional a ser adotado é dependente do sistema de estudo, por exemplo, para sistemas amplamente homogêneos, recomenda-se o uso da aproximação LDA enquanto que, para sistemas não homogêneos, aconselha-se a GGA^{[20][38]}. Nesta seção, discutir-se-á com mais detalhes sobre os funcionais *LDA*, *GGA* e *VDW*.

2.1.2.1.1 Aproximação de densidade local - *LDA*

Das aproximações a serem utilizadas para o termo de correlação e troca, a *LDA* é a mais simples^[20]. Esta aproximação é exata para sistemas com densidade eletrônica regular, sendo assim, prevê-se que a mesma possa descrever de maneira satisfatória sistemas onde a densidade eletrônica tenha suave variação^[20]. Assim sendo, a aproximação *LDA* é qualificada para descrever as propriedades do estado fundamental de determinados sistemas sólidos, principalmente quando estes são metálicos ou covalentes^[20].

Na *LDA*, a densidade de energia de correlação e troca por elétron, $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$, em um determinado ponto \vec{r} qualquer, é considerada igual a densidade de energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons livres, $\varepsilon_{XC}^{HOM}(\vec{r})$, ou seja^[20]:

$$\varepsilon_{XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{XC}^{HOM}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]. \quad (36)$$

Adicionalmente, $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$ é localmente dependente da densidade eletrônica no ponto \vec{r} ^[20]. Matematicamente, na aproximação *LDA*, a energia de correlação e troca é dada por^[20]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (37)$$

2.1.2.1.2 Aproximação de gradientes generalizados - *GGA*

Diferentemente da aproximação de densidade local, *LDA*, a aproximação de gradientes generalizados contabiliza os aspectos não locais da densidade eletrônica para o cálculo da energia de correlação e troca por elétron^[20]. Nesta aproximação, além da dependência com a densidade eletrônica num dado ponto \vec{r} , a energia de correlação e troca também será vinculada ao gradiente da densidade eletrônica no referido ponto \vec{r} ^[20].

Considerando que a aproximação realizada seja utilizando o funcional de troca-correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), caracterizado como não-empírico, sua formulação matemática é dada por^[20]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (38)$$

onde $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)\rho(\vec{r})$ é dada pela Equação (36)^[20].

2.1.2.1.3 Correções de van der Waals - *vdW*

Devido à composição química do material e às estruturas que serão estudadas, adotar-se-á o funcional de van der Waals, formulado por^[38]:

$$E_{XC}^{VDW}[\rho(\vec{r})] = E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] + E_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_C^{nl}[\rho(\vec{r})], \quad (39)$$

onde, $E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca descrita através da aproximação GGA, $E_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de correlação local dada por meio da aproximação LDA e, por fim, $E_C^{nl}[\rho(\vec{r})]$ corresponde a energia de correlação não-local^{9[38]}.

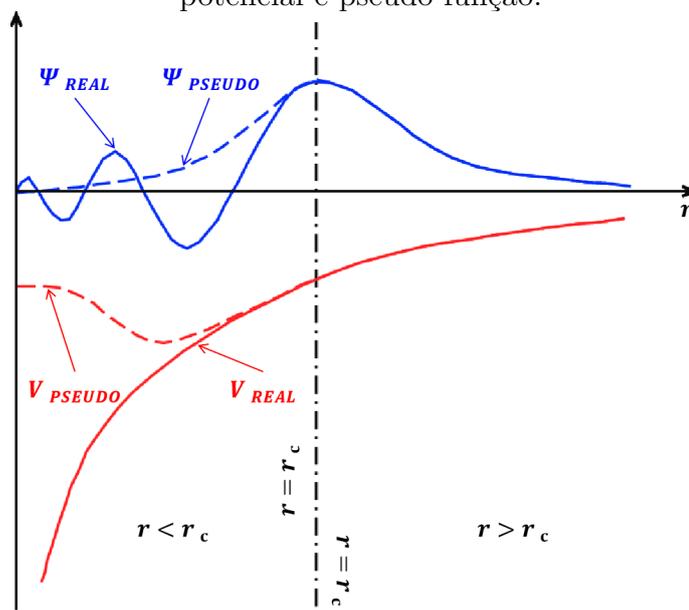
2.1.2.2 Método dos pseudo-potenciais

As propriedades apresentadas pelos materiais provêm, em sua maioria, das interações entre os elétrons de valência dos átomos que os constituem^[20]. Sabe-se também que os átomos contêm elétrons mais internos, também conhecidos como elétrons de caroço, fortemente ligados aos núcleos atômicos por meio de um intenso potencial coulombiano^[20].

Uma possível simplificação para os cálculos é fazer uso do método dos pseudo-potenciais, que possibilita substituir os elétrons mais internos do átomo e o intenso potencial iônico por um potencial mais suave, chamado pseudo-potencial^[20]. Adicionalmente, as funções de onda dos elétrons de valência, que oscilam fortemente próximo à região do caroço, são substituídas por uma pseudo-função de onda sem nós^[20]. Esta, conforme mostrado na Figura 10, é mais suave na região do caroço e é idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência, área compreendida por raios r maiores que o raio de corte r_c , $r > r_c$ ^[20]. Com essas simplificações, o número de ondas planas necessárias para representar a pseudo-função de onda é menor do que o exigido para descrever a função de onda de valência resultante de um cálculo de todos os elétrons^[20].

⁹ Para mais detalhes, ver referência^[38].

Figura 10 – Representação esquemática de pseudo-potencial e pseudo-função.



Legenda: Adaptado de Råsander^[39], 2010.

Fonte: A autora, 2024.

2.2 O código SIESTA

Até o momento, explorou-se os fundamentos matemáticos da teoria do funcional da densidade. Nesta última subseção aterá-se aos detalhes computacionais do código que será utilizado, o SIESTA.

O SIESTA, *Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*, é um *software open source* que foi desenvolvido por diversos pesquisadores^{[20][15]}. Ele permite realizar cálculos *ab initio*¹⁰ de estrutura eletrônica, além de simulações de dinâmica molecular tanto de sólidos quanto de moléculas com centenas de átomos^[20]. Dentre as suas principais características, está o uso da formulação DFT^[20]. Ele resolve as equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente tanto com as aproximações LDA, GGA e vdW para a energia de correlação e troca^[20]. Ademais, o SIESTA faz uso de pseudo-potenciais de Troullier e Martins^[20]. Adicionalmente, é possível projetar tanto as funções de onda eletrônicas quanto a densidade eletrônica de carga no espaço real^[20].

Em seus cálculos, o SIESTA faz uso do método LCAO, *Local Combination Atomic of Orbitals*, que consiste em expandir as funções de onda em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados sobre os sítios atômicos^[40]. Estes

¹⁰ Os métodos *ab initio* são métodos da química computacional baseados na química quântica^{[20][36][37]}.

orbitais atômicos são descritos por meio de um arranjo linear de funções de base^[41]. No SIESTA, as funções de base são localizadas, podendo ser numéricas ou gaussianas^{[15][20]}. Nos cálculos a serem apresentados, empregar-se-á apenas as funções de base localizadas numéricas^[20]. Explorar-se-á os pormenores das funções de base do SIESTA na subseção 2.2.1.

Com o SIESTA é possível calcular a energia total, tensor de tensões, estrutura de bandas, densidade de estados e diversas outras quantidades de determinado sistema^{[15][20]}. Neste trabalho, limitar-se-á a calcular a estrutura de bandas e densidade de estados dos sistemas bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N . Antes de calcular qualquer propriedade do sistema com o SIESTA, recomenda-se otimizar determinados parâmetros numéricos a fim de otimizar e reduzir os custos computacionais^[20]. O primeiro passo é a relaxação estrutural, onde busca-se obter a caixa ótima e as coordenadas espaciais mais estáveis para os átomos da célula unitária^[20]. Para isto, será feito uso do método do gradiente conjugado, adotando para a força o critério de $0,01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ e, para as tensões, uma tolerância de $0,05 \text{ GPa}$. Em seguida, busca-se otimizar as grades tanto no espaço real, comumente conhecida como *meshcutoff*, quanto no espaço recíproco, *k-point*^[20]. Por fim, otimiza-se o parâmetro de rede da célula unitária da estrutura em estudo^[20]. Na subseção 2.2.2, será apresentado com mais detalhes como estas otimizações são realizadas.

2.2.1 Funções de base

Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ^{KS} , podem ser expandidos em funções de base φ que representam orbitais pseudo-atômicos^[20]. Estas, por sua vez, podem ser expressas por meio de funções ζ , onde cada orbital é expandido por meio de uma combinação linear destas^[20]. Tal ação permite uma maior liberdade variacional para o problema em estudo^[20]. Matematicamente, as funções base φ são dadas por^[20]:

$$\varphi = \sum_i c_i \zeta_i, \quad (40)$$

onde c_i representa os coeficientes da expansão^[20].

No SIESTA, o número da função ζ nomeia a base atômica^[20]. Sendo assim, uma base atômica constituída por uma única função ζ é chamada de *single- ζ* ^[20]. Já quando constituída por duas funções ζ , a base atômica é *double- ζ* e assim, sucessivamente^[20]. No presente trabalho, adotou-se a base atômica *double- ζ* para a realização dos cálculos além de se considerar uma função de polarização^[20].

Após explorar como o SIESTA realiza os cálculos, partir-se-á para a inicialização dos mesmos. Como comentado, a otimização dos parâmetros estruturais do sistema viabiliza um melhor uso dos recursos computacionais além de um menor tempo de simulação para

os cálculos seguintes^[20]. Sendo assim, serão abordados a seguir três parâmetros estruturais que serão otimizados para os sistemas em estudo: as grades dos espaços real (*meshcutoff*) e recíproco (*k-point*) e o parâmetro de rede^[20].

2.2.2 Parâmetros de simulação

Visando otimizar o tempo de cálculo e recursos computacionais, busca-se por valores ótimos para determinados parâmetros, sendo estes, no presente caso, as grades no espaço real e no espaço recíproco, além do parâmetro de rede da célula unitária estrutural^[20]. Mostrar-se-á, respectivamente, nas subseções 2.2.2.1, 2.2.2.2 e 2.2.2.3 como estes parâmetros ótimos são encontrados além de seus valores para os sistemas em estudo.

2.2.2.1 Malha no espaço real: *meshcutoff*

Um dos primeiros parâmetros a ser otimizado é a grade no espaço real^[20]. Num sólido cristalino, o movimento eletrônico é descrito pelo teorema de Bloch, que permite tratar o movimento de todos os elétrons do sólido apenas analisando o movimento de um único elétron pertencente ao mesmo^{[20][42]}. Considere que o potencial presente na rede do material seja periódico, ou seja^{[20][42]}:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad (41)$$

sendo \vec{R} o período da rede^{[20][42]}. Segundo o teorema de Bloch, se o potencial é periódico, as funções de onda eletrônicas podem ser escritas na forma^{[20][42]}:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (42)$$

onde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \vec{k} e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, ou seja^{[20][42]}:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}), \quad (43)$$

com n indicando o índice da banda^{[20][42]}.

O SIESTA trabalha com cálculos no espaço real, sendo assim, busca-se uma malha neste espaço, relativamente fina, para que seja possível representar as funções de onda eletrônicas^[20]. No SIESTA, o parâmetro que representa a fineza da malha no espaço real é o *meshcutoff*^[20]. Este será o primeiro parâmetro que otimizaremos. Para isso, adotaremos,

para todos os sistemas em estudo, temperatura eletrônica de 50 meV ¹¹. Os resultados obtidos são mostrados graficamente na Figura 34, no Apêndice A.1, e sintetizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos para a grade do espaço real para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

Estrutura	$meshcutoff$ [Ry]
Monocamada	
AA	
Bicamada	AA'
	AB
	AB'

Fonte: A autora, 2024.

2.2.2.2 Malha no espaço recíproco: k -point

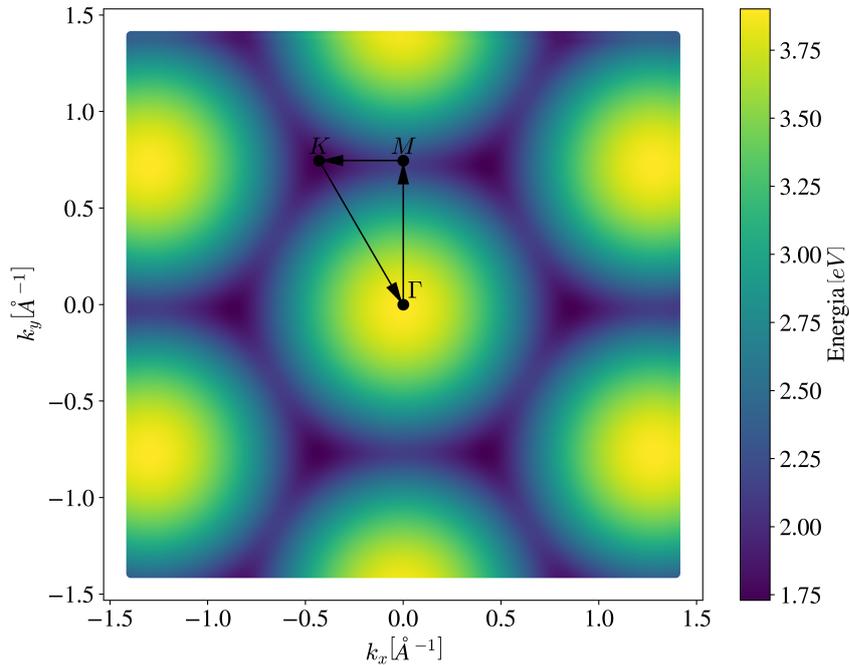
Após obter a grade ótima no espaço real o próximo passo é a otimização da grade do espaço recíproco, k -point. Nesta etapa, busca-se a menor quantidade de pontos, no espaço recíproco, que ao se aplicar operações de simetria da rede reproduz-se toda a primeira zona de Brillouin^{[20][45]}. Ao usar a simetria da zona de Brillouin, reduz-se consideravelmente o número de pontos \vec{k} s a serem considerados, aplicando um peso aos pontos equivalentes pertencentes à primeira zona de Brillouin^{[20][45]}. Essas operações são feitas para otimizar os cálculos, uma vez que a translação espacial reduz, consideravelmente, o número de pontos- k pela metade^[20].

Os sistemas em estudo possuem a primeira zona de Brillouin semelhantes, conforme mostra a Figura 11. Observa-se que a região delimitada pelos pontos M , K e Γ , evidenciados na Figura 11, é a menor região onde pode-se aplicar operações de simetria da rede e, com isso, reproduzir toda a primeira zona de Brillouin^{[7][20]}.

¹¹ A temperatura eletrônica está relacionada com o *smearing* da função de distribuição de Fermi-Dirac^{[43][44]}. Para mais detalhes ver as referências^{[43][44]}.

Testes com diferentes valores de temperatura eletrônica foram realizados para 25 meV e 80 meV , entretanto, não houve alteração considerável dos resultados.

Figura 11 – Primeira zona de Brillouin para as configurações mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Fonte: A autora, 2024.

Os pontos M , K e Γ são conhecidos como os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal ou favo-de-mel^[7]. Da quantidade total de pontos a serem considerados no espaço recíproco, faz-se necessário adotar pesos para cada direção do caminho, uma vez que os mesmos possuem diferentes comprimentos^[20]. Sendo assim, os pesos são atribuídos de acordo com o triângulo pitagórico formado, onde o cateto menor recebe peso 3, o cateto maior recebe peso 4, e a hipotenusa recebe peso 5. As direções e seus respectivos pesos são mostrados na Tabela 2^[20].

Tabela 2 – Pesos adotados para as direções do caminho $M - K - \Gamma - M$ da primeira zona de Brillouin para os sistemas de C_3N em estudo.

Direção	Peso
$M - K$	3
$K - \Gamma$	5
$\Gamma - M$	4

Fonte: A autora, 2024.

Sendo assim, considerando os mesmos dados de simulação relatados na seção anterior

e, levando em conta os pontos da malha real dados pela Tabela 1, obteve-se os resultados gráficos mostrados na Figura 35, localizada no Apêndice A.2, e abreviados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados obtidos para a grade do espaço recíproco para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

Estrutura	k -point	
Monocamada	$14 \times 14 \times 1$	
AA	$14 \times 14 \times 1$	
Bicamada	AA'	$13 \times 13 \times 1$
	AB	$11 \times 11 \times 1$
	AB'	$10 \times 10 \times 1$

Fonte: A autora, 2024.

2.2.2.3 Parâmetro de rede

O último parâmetro a ser otimizado é o parâmetro de rede a dos sistemas em estudo. Para isso, utilizou-se os mesmos dados adotados nas simulações de otimização tanto do *meshcutoff* quanto do *k-point*. Nesta etapa, semelhantemente ao *k-point*, fez-se uso dos resultados obtidos para as grades do espaço real, Tabela 1, e do espaço recíproco, Tabela 3.

Após os cálculos com o SIESTA, seleciona-se o parâmetro de rede associado a menor energia, a_{DFT} ^[20]. Tendo por base o conjunto de dados de energia e parâmetros de rede calculados com o DFT, realiza-se uma parametrização, polinomial de quarto grau, a fim de ajustar estes dados^[20]. Em seguida, calcula-se o mínimo de energia deste polinômio e o parâmetro de rede associado ao mesmo, a_{ajuste} ^[20]. O valor final do parâmetro de rede, $a_{médio}$, a ser utilizado no cálculo da estrutura de bandas e densidade de estados, será uma média aritmética entre os melhores valores obtidos com o SIESTA, a_{DFT} , e com a minimização realizada, a_{ajuste} , ou seja:

$$a_{médio} = \frac{a_{DFT} + a_{ajuste}}{2}. \quad (44)$$

Na Figura 36, situada no Apêndice A.3, são mostrados, graficamente, os resultados obtidos com o SIESTA além do polinômio utilizado na parametrização. Já na Tabela 4, mostra-se, sintetizados, os resultados obtidos com o SIESTA e com a minimização do polinômio juntamente com o valor final do parâmetro de rede.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o parâmetro de rede a para os sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

Estrutura	a_{DFT} [Å]	a_{ajuste} [Å]	$a_{\text{médio}}$ [Å]	
Monocamada	4,89	4,88	4,885	
AA	4,87	4,88	4,875	
AA'	4,87	4,88	4,875	
Bicamada	AB	4,87	4,88	4,875
AB'	4,87	4,88	4,875	

Fonte: A autora, 2024.

3 MÉTODO TIGHT-BINDING - TB

Um outro método muito utilizado na Física da Matéria Condensada, principalmente quando se trata da análise de sistemas muito grandes, com mais do que alguns milhares de átomos na célula unitária, é o método *tight-binding*^[46]. É considerado um método semi-empírico pois, além dos parâmetros estruturais, é preciso informar as energias dos sítios para os orbitais, para ambos, e os valores de *hopping* para a formulação de Slater-Koster e os valores de *overlap* para a formulação de Hückel Estendido^{[46][47]}.

O método *tight-binding* é do tipo LCAO, ou seja, consiste em combinar linearmente orbitais atômicos localizados nos vários átomos do cristal utilizando-os como funções de onda básicas^[48]. Neste caso, assume-se que os orbitais atômicos estão localizados em torno dos núcleos atômicos e que a interação entre elétrons de diferentes átomos ocorre principalmente devido à sobreposição dessas funções de onda^{[46][48]}.

Matematicamente, os métodos *tight-binding*, consistem em solucionar a equação de autovalor e autovetor dada pela Equação (2)^[46]. O que varia de uma formulação TB para outra é como a matriz Hamiltoniana, \hat{H} , é construída, como será mostrado nas seções seguintes. De uma forma geral, os métodos TB não envolvem o cálculo direto de sobreposição entre orbitais atômicos de sítios distintos^{[46][48]}. Esses valores são normalmente obtidos empiricamente a partir de ajustes realizados através de cálculos mais precisos ou por meio de experimentos^{[46][48]}. Ademais, tais parâmetros podem ser derivados de expressões de primeiros princípios, a exemplo, o DFT^{[46][48]}.

Como vantagens dos métodos TB, cita-se sua facilidade em obter soluções para bandas de energia em um ponto arbitrário na zona de Brillouin^[48]. Quando comparado com o método DFT, sua simplicidade se torna evidente, uma vez que, para sistemas simples, à exemplo, o grafeno, é possível obter uma expressão analítica para a dispersão de suas bandas de energia^[48]. Em contrapartida, suas dificuldades se concentram no número de parâmetros que devem ser fornecidos, uma vez o mesmo escala com o tamanho do sistema^[48].

Visando compreender e ampliar os conhecimentos sobre as possíveis variações de métodos *tight-binding*, dedicar-se-á, nas seções seguintes, explorar as formulações de Slater-Koster, seção 3.1, e Hückel Estendido, seção 3.2.

3.1 Formulação de Slater-Koster

Nesta formulação, o Hamiltoniano total, \hat{H} , de um sistema cristalino composto por M camadas é aproximado por^[49]:

$$\hat{H} = \sum_{\langle m=1 \rangle}^M \hat{H}_m + \sum_{\langle m=1 \rangle}^M \sum_{\langle n \neq m \rangle}^{M-1} \hat{H}_{mnP}, \quad (45)$$

onde \hat{H}_m é o Hamiltoniano de cada camada que constitui a estrutura, enquanto que, \hat{H}_{mnP} contabiliza as interações entre as camadas, duas a duas para um determinado empilhamento P ^[49].

Considerando uma aproximação com apenas um orbital por sítio e primeiros vizinhos e, assumindo que o sistema não sofre perturbações externas, o Hamiltoniano para as camadas, utilizando a notação de segunda quantização, pode ser expresso da forma^{[46][49]}:

$$\begin{aligned} \hat{H}_m = \sum_{\langle i \rangle} \epsilon_{\alpha_{i_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{i_m} + \sum_{\langle j \rangle} \epsilon_{\beta_{j_m}} \hat{\beta}_{j_m}^\dagger \hat{\beta}_{j_m} + \sum_{\langle i \neq l \rangle} t_{\alpha_{i_m} \alpha_{l_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{l_m} \\ + \sum_{\langle i, j \rangle} t_{\alpha_{i_m} \beta_{j_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{j_m} + h.c., \end{aligned} \quad (46)$$

onde m rotula a camada, α e β representam, respectivamente, sítios contendo carbono e nitrogênio. Os índices i e l rotulam as posições dos sítios de carbono em cada camada e o índice j identifica a posição dos sítios de nitrogênio nas camadas 1 e 2. $\epsilon_{\alpha_{i_m}}$ ($\epsilon_{\beta_{j_m}}$) é a energia de sítio, compreendida como a energia necessária para o elétron ocupar o sítio α_{i_m} (β_{j_m}) enquanto $t_{\alpha_{i_m} \alpha_{l_m}}$ e $t_{\alpha_{i_m} \beta_{j_m}}$ são as energias associadas à probabilidade de "salto" do elétron do sítio α_{i_m} para o sítio α_{l_m} e do sítio α_{i_m} para o sítio β_{j_m} , nessa ordem, conhecida como energia de *hopping*^[46]. $\hat{\alpha}_{i_m}^\dagger$ ($\hat{\beta}_{j_m}^\dagger$) e $\hat{\alpha}_{i_m}$ ($\hat{\beta}_{j_m}$) são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação do elétron no sítio α_{i_m} (β_{j_m})^{[49][50]}:

$$\hat{\alpha}_{i_m}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\langle \vec{k} \rangle} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha_{i_m}}} \hat{\alpha}_{\vec{k}_m}^\dagger \quad \text{e} \quad \hat{\alpha}_{i_m} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\langle \vec{k} \rangle} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha_{i_m}}} \hat{\alpha}_{\vec{k}_m}, \quad (47)$$

em que o fator $\frac{1}{\sqrt{N}}$ é responsável pela normalização das funções de onda^[46]. Os operadores $\hat{\beta}_{j_m}^\dagger$ e $\hat{\beta}_{j_m}$ são definidos de forma similar à $\hat{\alpha}_{i_m}^\dagger$ e $\hat{\alpha}_{i_m}$, respectivamente^{[49][50]}.

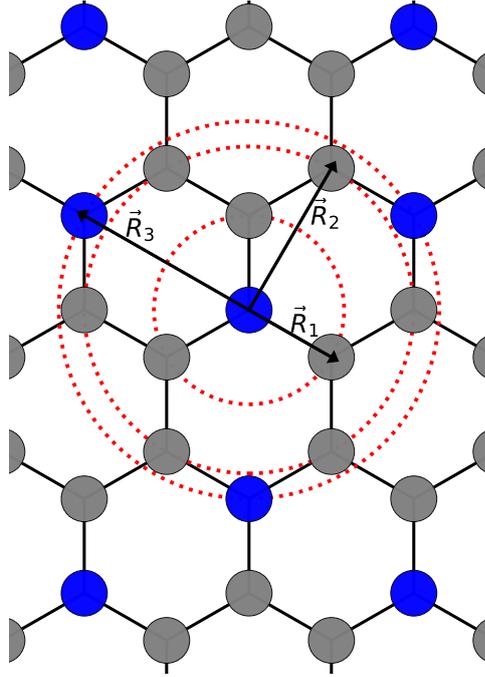
Ao se considerar segundos e terceiros vizinhos, tem-se um acréscimo de termos no

Hamiltoniano, sendo o mesmo dado por^[49]:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_m = & \sum_{\langle i \rangle} \epsilon_{\alpha_{i_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{i_m} + \sum_{\langle j \rangle} \epsilon_{\beta_{j_m}} \hat{\beta}_{j_m}^\dagger \hat{\beta}_{j_m} + \sum_{\langle i \neq l \rangle} t_{\alpha_{i_m} \alpha_{l_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{l_m} + \sum_{\langle i, j \rangle} t_{\alpha_{i_m} \beta_{j_m}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{j_m} \\
& + \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \alpha_{i_{2m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{i_{2m}} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \beta_{i_{2m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{i_{2m}} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \alpha_{i_{3m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{i_{3m}} \\
& + \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \beta_{i_{3m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{i_{3m}} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\beta_{i_m} \beta_{i_{3m}}} \hat{\beta}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{i_{3m}} + h.c.,
\end{aligned} \tag{48}$$

onde os índices i_2 e i_3 denotam as posições dos segundos e terceiros vizinhos, respectivamente, conforme mostra a Figura 12. Na consideração de 1os e 2os vizinhos, os termos $\sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \alpha_{i_{3m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\alpha}_{i_{3m}}$, $\sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{i_m} \beta_{i_{3m}}} \hat{\alpha}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{i_{3m}}$ e $\sum_{\langle i \rangle} t_{\beta_{i_m} \beta_{i_{3m}}} \hat{\beta}_{i_m}^\dagger \hat{\beta}_{i_{3m}}$ são nulos.

Figura 12 – Representação esquemática dos 1os, 2os e 3os vizinhos na monocamada de C_3N .



Legenda: Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. \vec{R}_1 , \vec{R}_2 e \vec{R}_3 são os raios que delimitam a vizinhança de 1os, 2os e 3os vizinhos, nessa ordem.

Fosnte: A autora, 2024.

Para as bicamadas estudadas, considerando apenas os primeiros vizinhos, o Hamiltoniano entre camadas, \hat{H}_{mnp} , onde P rotula as estruturas AA , AA' , AB e AB' , será

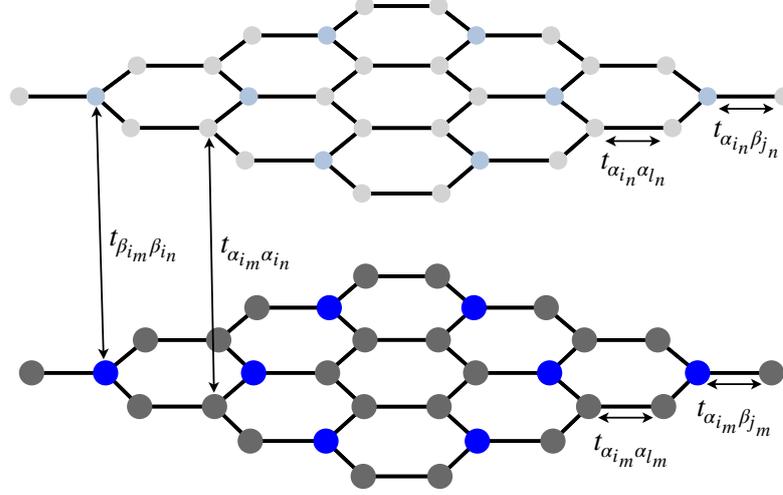
dado por^[49]:

$$\hat{H}_{mnP} = \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{im}\alpha_{in}} \hat{\alpha}_{im}^\dagger \hat{\alpha}_{in} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\beta_{im}\beta_{in}} \hat{\beta}_{im}^\dagger \hat{\beta}_{in} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\alpha_{im}\beta_{in}} \hat{\alpha}_{im}^\dagger \hat{\beta}_{in} + \sum_{\langle i \rangle} t_{\beta_{im}\alpha_{in}} \hat{\beta}_{im}^\dagger \hat{\alpha}_{in} \quad (49)$$

$+h.c.,$

onde os índices m e n rotulam as camadas e i indica a posição dos sítios nas camadas m e n . Nas Figuras 13, 14, 15 e 16 tem-se uma representação esquemática dos *hoppings* para as estruturas AA , AA' , AB e AB' , respectivamente.

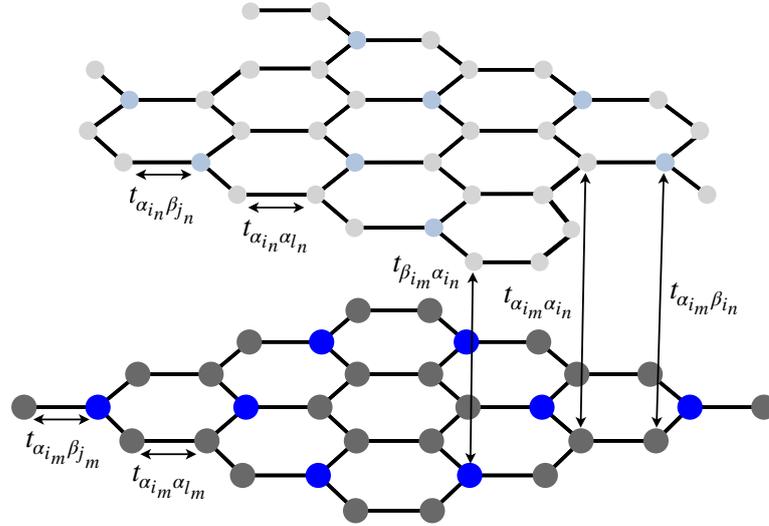
Figura 13 – Representação esquemática dos *hoppings* inter e intracamada para a bicamada AA .



Legenda: Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, enquanto tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

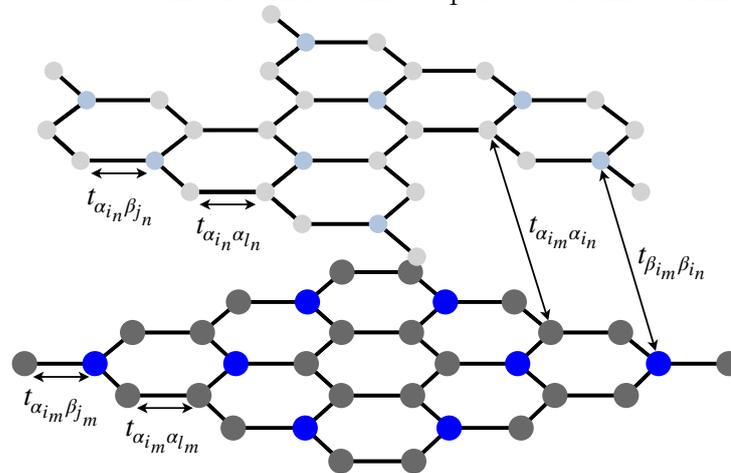
Figura 14 – Representação esquemática dos *hoppings* inter e intracamada para a bicamada AA'.



Legenda: Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, enquanto tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

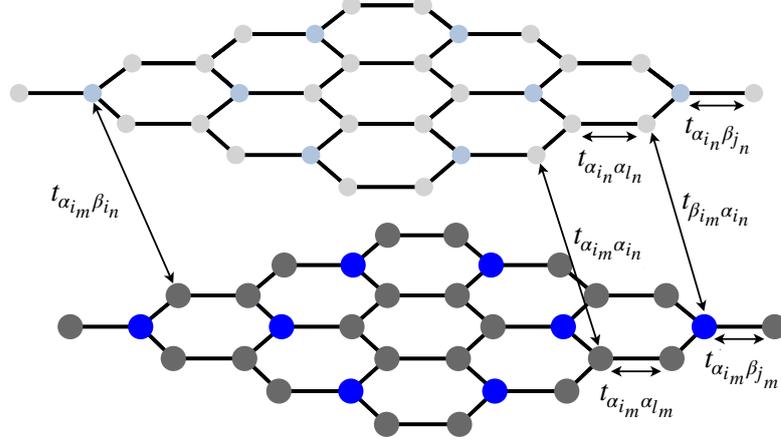
Figura 15 – Representação esquemática dos *hoppings* inter e intracamada para a bicamada AB.



Legenda: Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, enquanto tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

Figura 16 – Representação esquemática dos *hoppings* inter e intracamada para a bicamada AB' .



Legenda: Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, enquanto tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

O Hamiltoniano total de uma bicamada P , \hat{H}_P , será^[49]:

$$\hat{H}_P = \sum_{m=1}^2 (\hat{H}_m + \hat{H}_{mn_P}), \quad (50)$$

onde \hat{H}_m é dado pela Equação (48).

3.2 Formulação de Hückel Estendido

Já nesta formulação, os termos do Hamiltoniano total, \hat{H} , podem ser expressos por meio da seguinte equação^[47]:

$$H_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{2} (E_{i\alpha} + E_{j\beta}) \gamma_{i\alpha,j\beta}, \quad (51)$$

onde $E_{i\alpha}$ e $E_{j\beta}$ correspondem, respectivamente, às energias do orbital α no sítio i e do orbital β no sítio j e $\gamma_{i\alpha,j\beta}$ é o *hopping*, dado por^[47]:

$$\gamma_{i\alpha,j\beta} = K S_{i\alpha,j\beta}, \quad (52)$$

sendo K uma constante de proporcionalidade, avaliada em 2,8. $S_{i\alpha,j\beta}$ representa um elemento da matriz de *overlap*^{[48][51][52]}:

$$S_{i\alpha,j\beta} = \int \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r}_i) \varphi_{j\beta}(\vec{r}_j) d\vec{r}, \quad (53)$$

onde a integral caracteriza a sobreposição entre os orbitais de cada sítio, $\varphi_{i\alpha}(\vec{r}_i)$ e $\varphi_{j\beta}(\vec{r}_j)$ ^{[48][51][52]}. Na abordagem de Hückel Estendido empregada, os orbitais de carço não são contabilizados.

Nesta metodologia, cada família de orbital atômico de cada sítio é descrito por quatro parâmetros. Para o orbital $\varphi_{i\alpha}(\vec{r}_i)$, por exemplo, tem-se sua própria energia, $E_{i\alpha}$, as constantes de decaimento $\zeta_{1i\alpha}$ e $\zeta_{2i\alpha}$, que são fatores relacionados ao decaimento exponencial radial dos orbitais atômicos quando expandidos em uma base *double-zeta* de Slater, e $c_{1i\alpha}$ é o primeiro coeficiente da expansão^[47]. O segundo coeficiente da expansão, $c_{2i\alpha}$, pode ser obtido a partir da imposição da normalização do orbital^[47]. Matematicamente^[47]:

$$\begin{aligned} \varphi_{i\alpha}(\vec{r}_i) = \sum_{p=1}^2 c_{pi\alpha} N_{pi\alpha} r_i^{n-1} e^{-\zeta_{pi\alpha} r_i} Y_{lm}(\theta, \phi) = c_{1i\alpha} N_{1i\alpha} r_i^{n-1} e^{-\zeta_{1i\alpha} r_i} Y_{lm}(\theta, \phi) \\ + c_{2i\alpha} N_{2i\alpha} r_i^{n-1} e^{-\zeta_{2i\alpha} r_i} Y_{lm}(\theta, \phi), \end{aligned} \quad (54)$$

onde r_i está associada à coordenada esférica radial, n o número quântico principal, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $N_{pi\alpha}$ são as constantes de normalização dos orbitais de Slater^[47]:

$$N_{pi\alpha} = (2\zeta_{pi\alpha})^n \sqrt{\frac{2\zeta_{pi\alpha}}{(2n)!}}. \quad (55)$$

O orbital $\varphi_{j\beta}(\vec{r}_j)$ e sua normalização, $N_{pj\beta}$, são determinados de forma análoga à $\varphi_{i\alpha}$ e $N_{pi\alpha}$, Equações (54) e (55)^[47].

Os estados eletrônicos do sistema, ψ , são dados como uma combinação linear dos orbitais de base, ou seja^[47]:

$$\psi = \sum_{i\alpha} b_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\vec{r}_i). \quad (56)$$

onde $b_{i\alpha}$ são os coeficientes da expansão a serem determinados^[47].

Em uma primeira comparação, é possível perceber que a formulação de Hückel Estendido acaba apresentando mais parâmetros que a formulação de Slater-Koster considerando primeiros, para segundos e terceiros vizinhos, seria necessário contabilizar outros *hoppings* entre camadas. Entretanto, para sistemas mais complexos, tal como a consideração de mais vizinhos, sistemas multicamadas e adoção de super-redes, a formulação de Hückel Estendido apresenta grande vantagem. Com esta formulação é possível descrever, por exemplo, o comportamento eletrônico de um sistema de bicamada rotacionada de C_3N com algumas centenas de átomos utilizando somente 16 parâmetros, considerando uma base sp^3 . Vale mencionar também que a dependência do *hopping* com o *overlap*, como mostra a Equação (52), é uma vantagem deste método quando comparado com as demais formulações *tight-binding*, pois permite uma maior transferibilidade dos parâmetros^{[47][48][51][52]}.

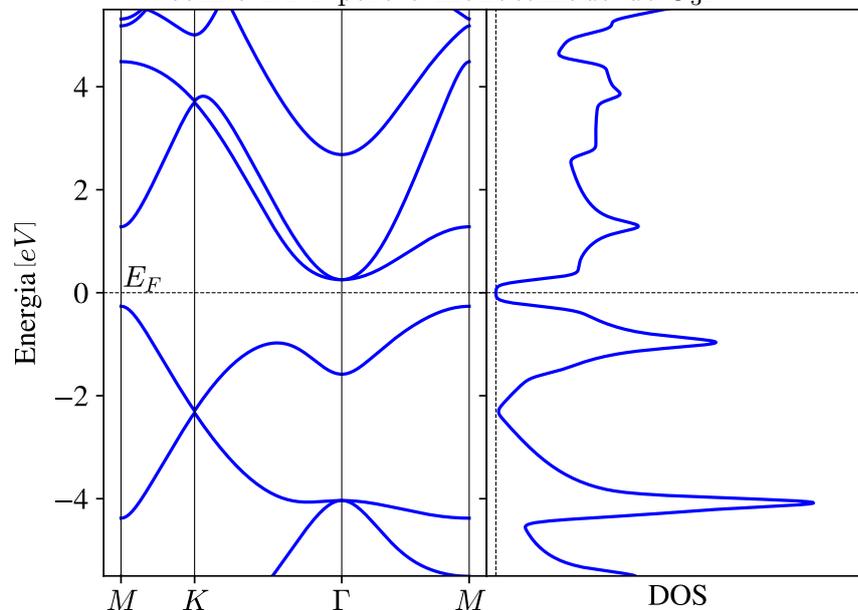
Pois, uma vez ajustados, esses parâmetros podem ser aplicados em diversos sistemas que contenham as mesmas espécies do sistema parametrizado além de sua aplicabilidade em uma variedade de ambientes químicos^{[47][48][51][52]}.

4 RESULTADOS

4.1 Cálculos de primeiros princípios

Com o intuito de validar a metodologia empregada, iniciaram-se os estudos pela monocamada de C_3N . Na Figura 17 são mostradas a estrutura de bandas e a densidade de estados para esta estrutura. Com os parâmetros e condições de simulação adotados, a monocamada de C_3N possui um *gap* de energia em torno de, aproximadamente, $0,52 eV$, o que caracteriza a monocamada de C_3N como semicondutora de *gap* de energia indireto o que está de acordo com a literatura^[7].

Figura 17 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para a monocamada de C_3N .



Legenda: As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi. A linha vertical tracejada no gráfico da DOS marca o zero de densidade de estados.

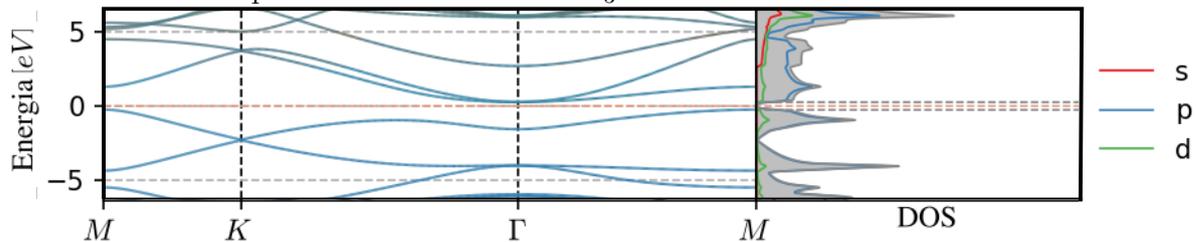
Fonte: A autora, 2024.

Quantitativamente, o valor do *gap* encontrado difere por 57,72% da literatura, que para o funcional HSE06 é em torno de $1,23 eV$, fato que pode ser atribuído ao potencial adotado, conforme mostrado em outras bibliografias^[53].

Visando desenvolver um modelo *tight-binding*, tanto na formulação Slater-Koster quanto na de Hückel Estendido, a partir dos resultados DFT, é preciso ter conhecimento de quais orbitais contribuem para as bandas próximas ao nível de Fermi. Desta forma, decompuseram-se a estrutura de bandas e densidade de estados, conforme mostra a Figura 18. Neste tipo de gráfico é possível observar, através da coloração das bandas, quais orbitais contribuem para as mesmas.

Na Figura 18 é possível observar que as bandas de valência possuem contribuição dos orbitais p e d , onde o orbital p contribui majoritariamente para as mesmas. Já as bandas de condução contam com a presença dos orbitais s , p e d e, semelhante ao que ocorre com as bandas de valência, o orbital p possui maior contribuição.

Figura 18 – Decomposição da estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para a monocamada de C_3N .

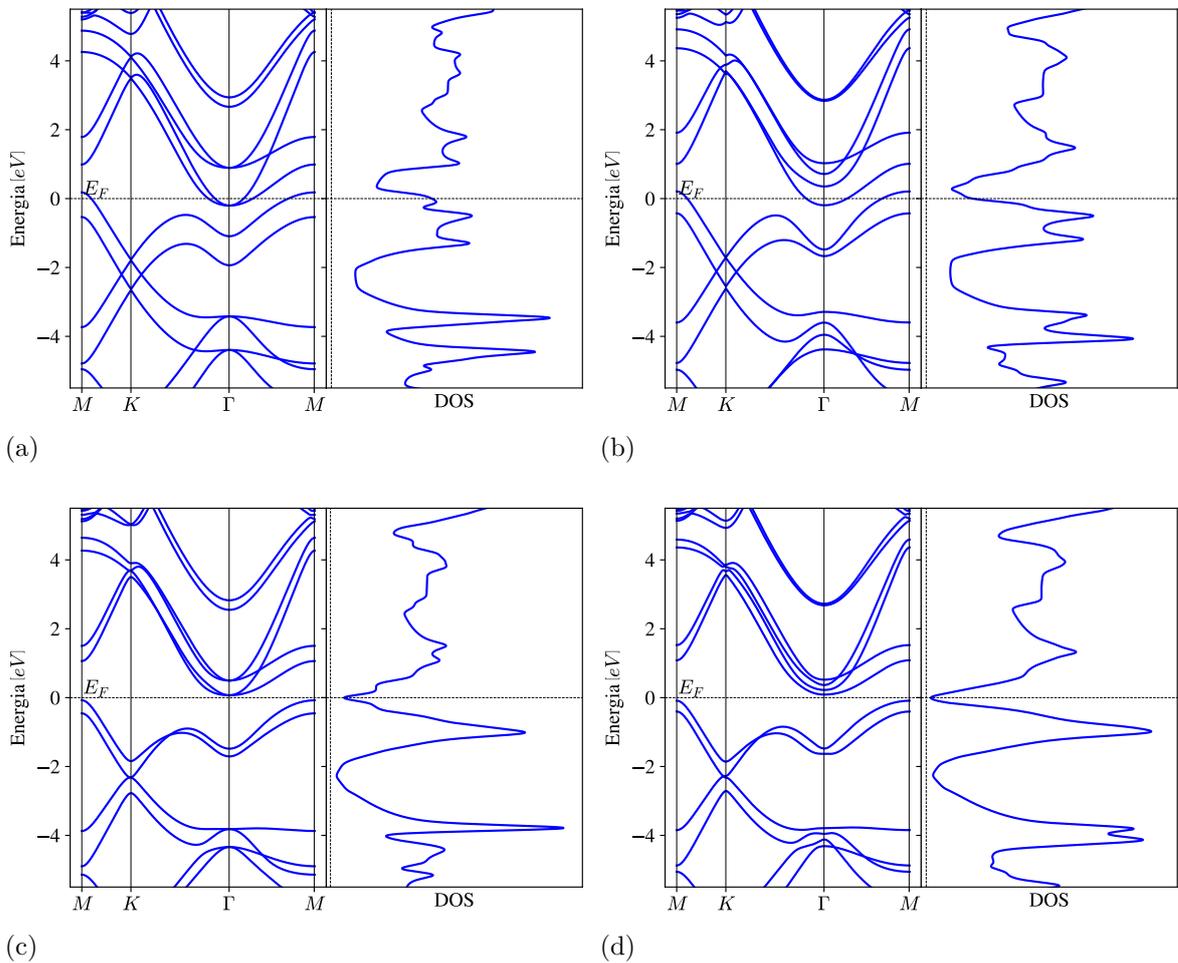


Legenda: A área sombreada no gráfico da DOS mostra a densidade de estados total. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi. As linhas horizontais tracejadas em cinza na DOS marcam o gap energético.

Fonte: A autora, 2024.

Com o comportamento semicondutor da monocamada confirmado, deu-se prosseguimento aos estudos para as estruturas bicamadas. Os resultados são mostrados na Figura 19. Os sistemas de bicamada AA , Figura 19(a), e AA' , Figura 19(b), apresentam caráter metálico, incompatível com o exposto pela literatura tomada como norte para a elaboração do presente trabalho^[7]. Os sistemas AB , Figura 19(c), e AB' , Figura 19(d), apresentam característica semicondutora com gap de energia indireto, conforme informado na literatura^[7]. Semelhante ao sistema monocamada, as disparidades entre os resultados calculados e os apresentados nas bibliografias podem ser atribuídas ao funcional adotado^{[7][53]}. No presente trabalho utilizou-se o funcionou vdW, que pode ser interpretado como uma combinação dos funcionais LDA e GGA, enquanto que, a literatura tomada por base faz uso do funcional híbrido HSE06^{[7][53]}.

Figura 19 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

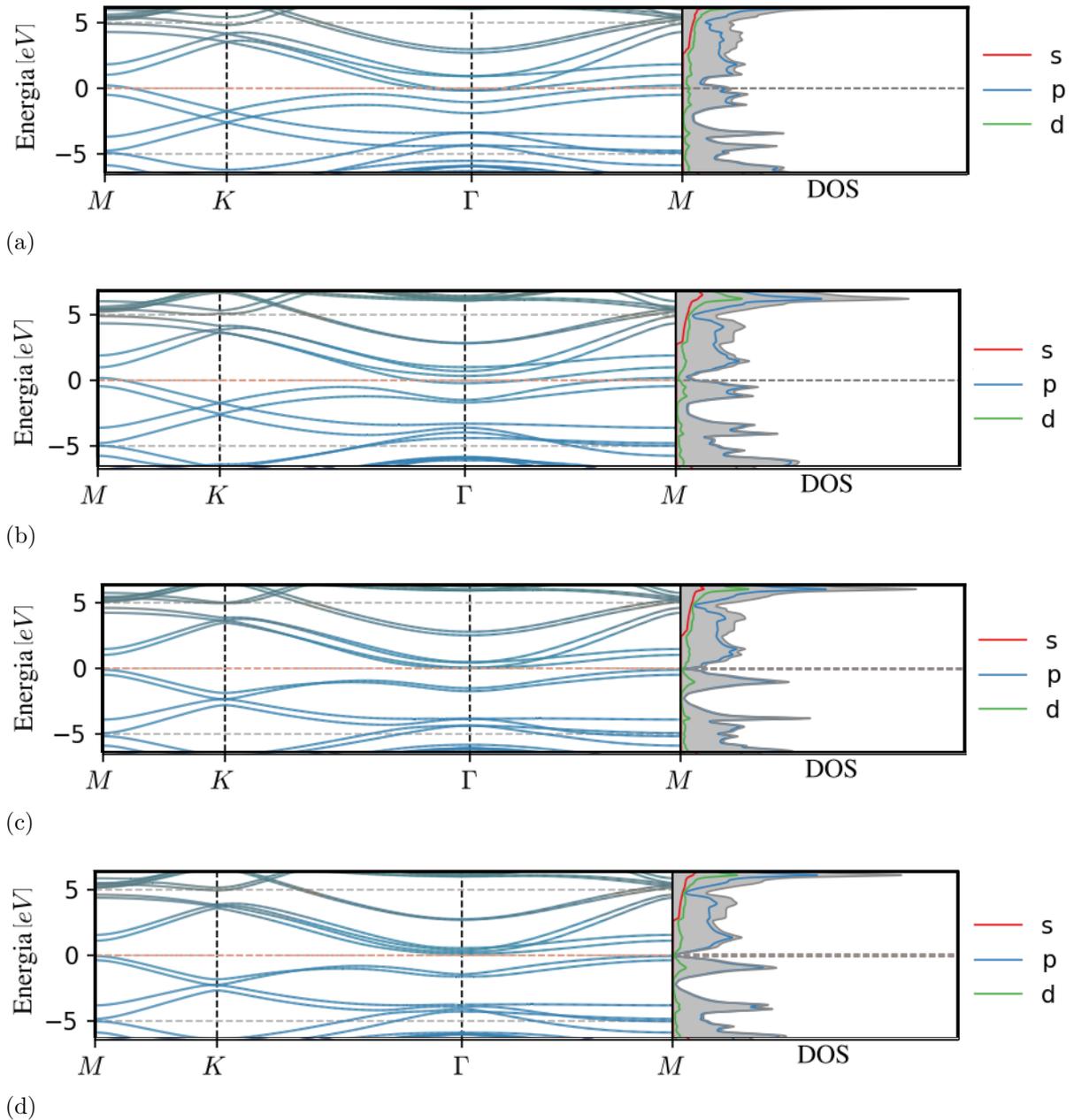


Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Com a finalidade de compreender quais orbitais contribuem para as bandas das bicamadas estudadas, decompuseram-se as mesmas, conforme mostrado na Figura 20. Da mesma forma que ocorre no sistema monocamada, o orbital p possui maior contribuição para as bandas próximas ao nível de Fermi.

Figura 20 – Decomposição da estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o DFT para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . A área sombreada no gráfico da DOS mostra a densidade de estados total. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi. As linhas horizontais tracejadas em cinza na DOS marcam o gap energético.

Fonte: A autora, 2024.

Ainda na Figura 20, nota-se que as diferenças da decomposição de orbitais para as estruturas AA , Figura 20(a), e AA' , Figura 20(b), são mínimas. Comportamento semelhante é apresentado pelos empilhamentos AB , Figura 20(c), e AB' , Figura 20(d).

Visando condensar os resultados qualitativos e quantitativos obtidos, mostra-se, na Tabela 5, os valores de gap dos sistemas mono e bicamadas de C_3N utilizando o método DFT.

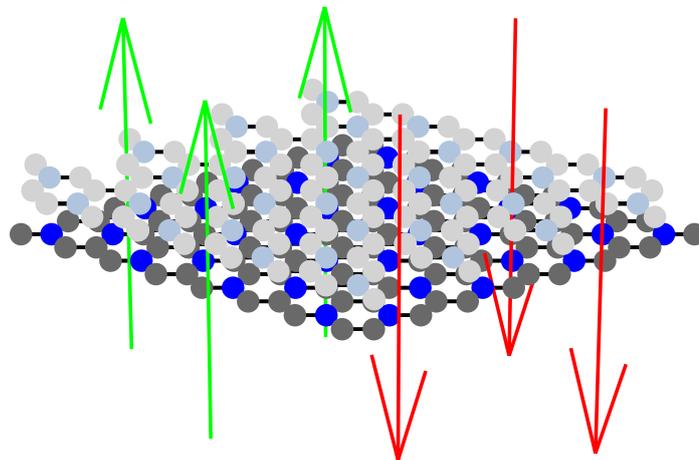
Tabela 5 – *Gaps* apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com DFT.

Propriedades eletrônicas		Estruturas				
		Monocamada	Bicamada			
			AA	AA'	AB	AB'
$Gap [eV]$	Calculado	0,52	-	-	0,14	0,18
	Teor.	1,23 ^[7]	-	0,30 ^[7]	-	0,89 ^[7]
		0,8 ^[53]	0 ^[53]	0 ^[53]	0,03 ^[53]	0,06 ^[53]
		1,21 ^[53]	0,31 ^[53]	0,24 ^[53]	0,80 ^[53]	0,85 ^[53]
	Exp.	2,67 ^[9]	-	-	-	-
-		-	0,40 ^[7]	-	0,85 ^[7]	

Fonte: A autora, 2024.

De acordo com a literatura, é possível controlar o *gap* de energia da estrutura AB' mediante a aplicação de campo elétrico^[7]. A fim de verificar tal fato, simulou-se, por meio do DFT, a variação do *gap* de energia desta estrutura quando um campo elétrico é aplicado perpendicular à mesma, conforme exposto na Figura 21.

Figura 21 – Representação esquemática da orientação de aplicação do campo elétrico à estrutura AB .



Legenda: As linhas verdes representam a orientação positiva e as linhas vermelhas caracterizam a orientação negativa do campo elétrico.

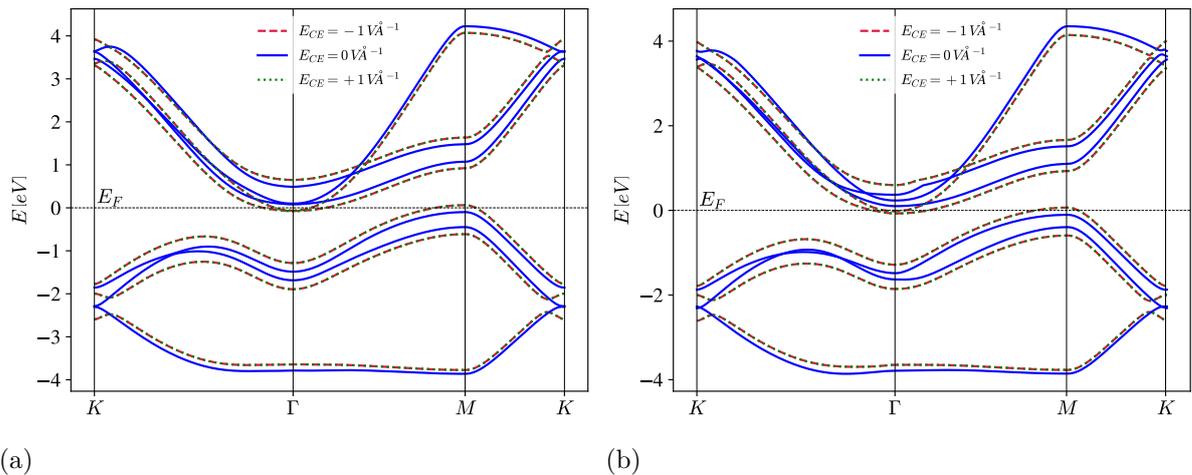
Fonte: A autora, 2024.

Adicionalmente, a fim de verificar se este comportamento se replica para as demais bicamadas, também calculou-se a variação do *gap* com o campo elétrico para as mesmas, por meio da seguinte expressão:

$$\Delta E_g = E_g(E_i) - E_g(0), \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5 \text{ V \AA}^{-1}, \quad (57)$$

onde ΔE_g representa a variação do *gap*, $E_g(E_i)$ caracteriza o *gap* para o valor i de campo elétrico e $E_g(0)$ representa o *gap* das estruturas sem aplicação de campo elétrico. Para as bicamadas AA e AA' não foram observadas alterações de *gap*, diferente do observado para a estrutura AB , Figura 22(a), onde, semelhante ao que ocorre com a estrutura AB' , Figura 22(b), verificou-se o fechamento de *gap* a partir da aplicação do campo elétrico.

Figura 22 – Estrutura de bandas para as bicamadas AB e AB' de C_3N obtidas com a aplicação dos campos elétricos de -1 V\AA^{-1} , 0 V\AA^{-1} e $+1 \text{ V\AA}^{-1}$ utilizando o método DFT.

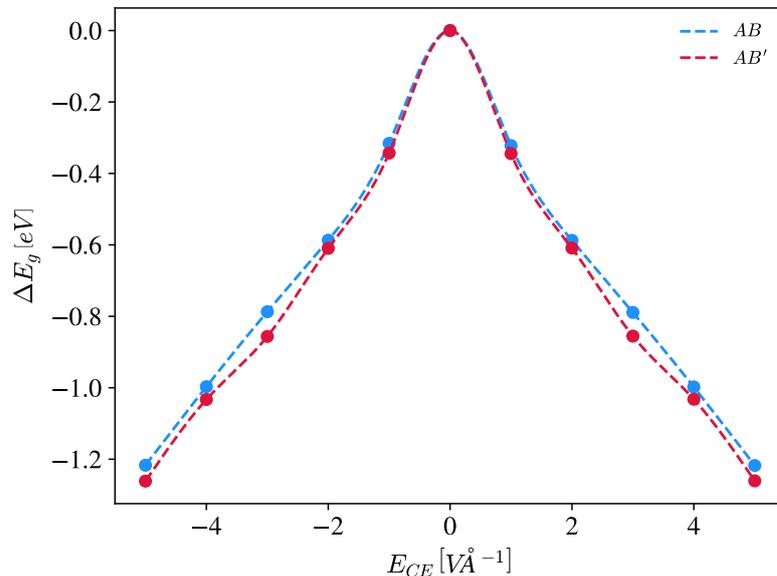


Legenda: Em (a) AB e (b) AB' . As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi.

Fonte: A autora, 2024.

De acordo com a Figura 23, observa-se que, para valores de campos inferiores à $E_{CE} \approx -1,0 \text{ V\AA}^{-1}$ e superiores à $E_{CE} \approx 1,0 \text{ V\AA}^{-1}$, os sistemas AB e AB' passam a apresentar comportamento metálico.

Figura 23 – Variação do *gap* das bicamadas AB e AB' de C_3N a partir da aplicação de campo elétrico utilizando o método DFT.



Fonte: A autora, 2024.

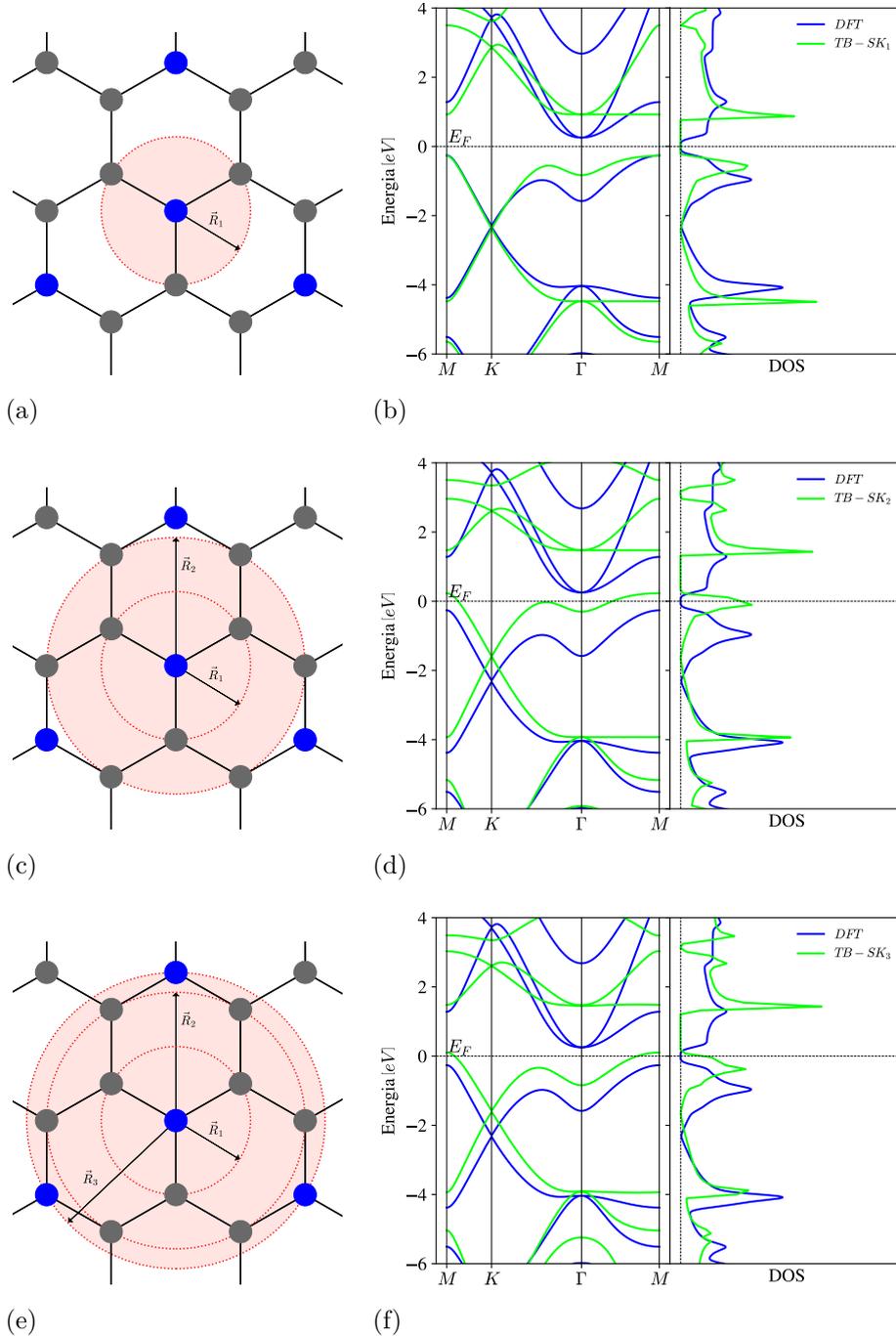
4.2 Resultados TB-SK

Para obter a estrutura de bandas e densidade de estados com o método *tight-binding* na formulação de Slater-Koster, implementou-se uma rotina computacional em Python para solucionar a Equação (2), onde a Hamiltoniana é dada pela Equação (45)^[54].

Na Figura 24 mostra-se, os resultados preliminares obtidos a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros TB-SK para a estrutura de bandas e densidade de estados para a monocamada de C_3N . Em princípio, considerou-se apenas os primeiros vizinhos, Figura 24(b). Neste caso, o sistema monocamada caracteriza-se como semicondutor de *gap* de energia direto. Ao comparar os resultados desta formulação com os do DFT, percebe-se algumas disparidades entre as curvas em certos pontos da estrutura de bandas, o que é diretamente refletido na densidade de estados. Porém, nota-se boa conformidade entre as curvas quando atenta-se ao redor dos pontos M e K , particularmente nas duas bandas de valência imediatamente abaixo do nível de Fermi. O comportamento semicondutor também está presente quando considera-se os segundos e terceiros vizinhos, conforme mostra as Figuras 24(d) e 24(f), respectivamente.

Nota-se que as duas bandas de valência logo abaixo do nível de Fermi para 1os e 2os, Figura 24(d), e, 1os, 2os e 3os vizinhos, Figura 24(f), estão consideravelmente deslocadas das curvas obtidas com o DFT. Isto se deve ao conjunto de parâmetros adotado, Tabela 6, pois tais parâmetros foram ajustados especificamente considerando apenas os primeiros vizinhos, por meio de comparação visual com o DFT.

Figura 24 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK considerando os primeiros ($TB - SK_1$), segundos ($TB - SK_2$) e terceiros vizinhos ($TB - SK_3$), para a monocamada de C_3N .



Legenda: Região compreendida pelos primeiros (a), segundos (c) e terceiros (e) vizinhos, determinada pelos raios \vec{R}_1 , \vec{R}_2 e \vec{R}_3 , respectivamente. Estrutura de bandas e densidade de estados considerando, (b) apenas 1os vizinhos, (d) 1os e 2os vizinhos e (f) 1os, 2os e 3os vizinhos. As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi calculado a partir do DFT. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 6 – Parâmetros de simulação TB-SK para o sistema monocamada de C_3N .

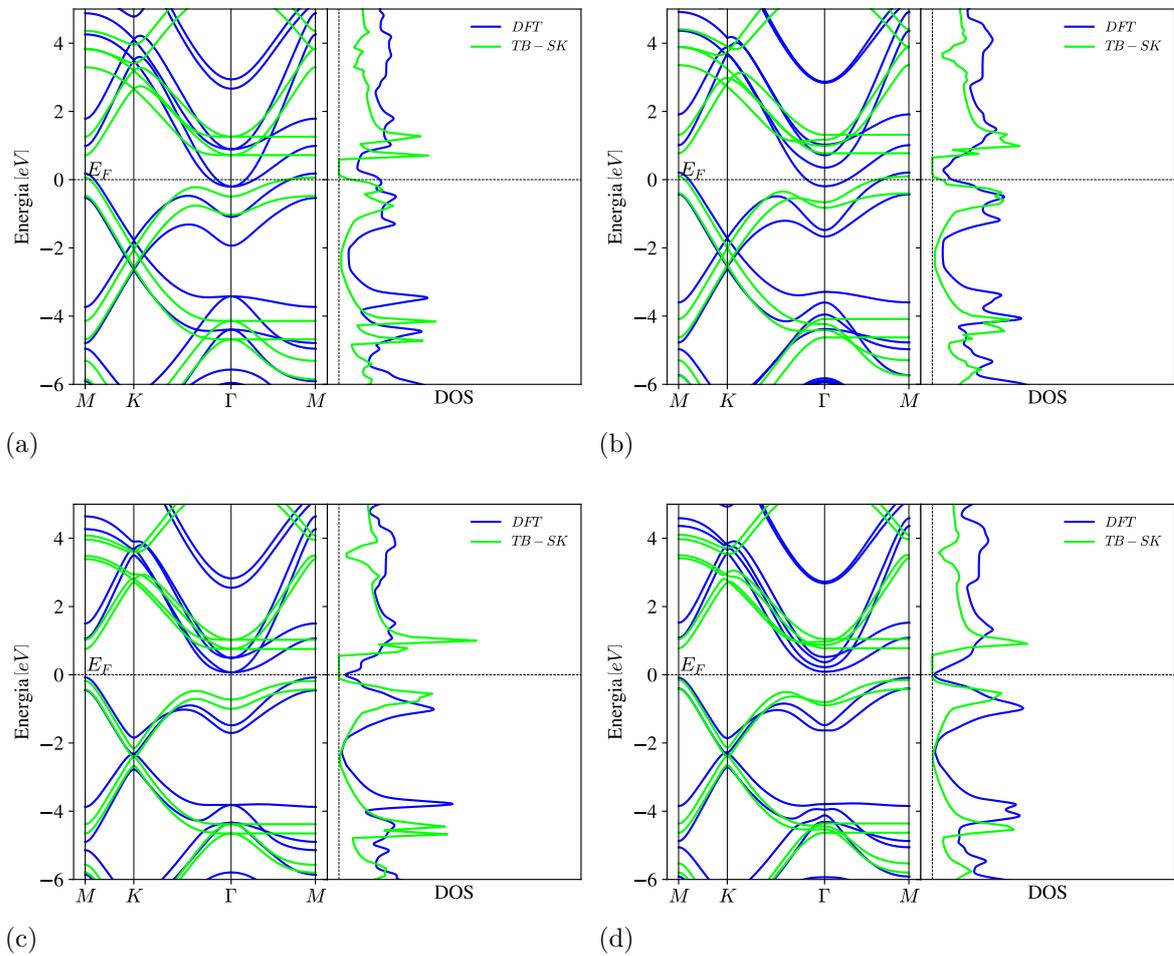
Parâmetros	Vizinhos		
	1os	1os e 2os	1os, 2os e 3os
ϵ_C [eV]	-3,67	-3,67	-3,67
ϵ_N [eV]	-6,17	-6,17	-6,17
t_{CC1} [eV]	-2,7	-2,7	-2,7
t_{CN1} [eV]	-2,7	-2,7	-2,7
t_{CC2} [eV]	-	-0,2754	-0,2754
t_{CN2} [eV]	-	-0,2754	-0,2754
t_{CC3} [eV]	-	-	-0,02754
t_{CN3} [eV]	-	-	-0,02754
t_{NN3} [eV]	-	-	-0,2727

Legenda: ϵ_C e ϵ_N representam as energias de sítio do carbono e do nitrogênio, respectivamente. t_{CC1} e t_{CN1} são os *hoppings* de primeiros vizinhos carbono-carbono e carbono-nitrogênio. t_{CC2} e t_{CN2} são os *hoppings* de segundos vizinhos carbono-carbono e carbono-nitrogênio. t_{CC3} , t_{CN3} e t_{NN3} são os *hoppings* de terceiros vizinhos carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio.

Fonte: A autora, 2024.

A partir dos parâmetros adotados para a monocamada, considerou-se que os *hoppings* entre sítios atômicos de camadas distintas seria avaliado em 10% do *hopping* entre esses mesmos sítios localizados na mesma camada^[55]. Para os sistemas bicamada, nota-se, por meio da Figura 25, que todas apresentam comportamento semicondutor, fato condizente com a literatura^[7]. Novamente, para todos os sistemas bicamada estudados, observa-se boa concordância no entorno dos pontos M e K , principalmente nas duas bandas de valência imediatamente abaixo do nível de Fermi. Fato que se deve aos parâmetros utilizados, Tabela 7, terem sido ajustados por meio visual para o sistema monocamada considerando apenas os primeiros vizinhos.

Figura 25 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi calculado a partir do DFT. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 7 – Parâmetros de simulação TB-SK para os sistemas bicamada AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

Parâmetros	Bicamada			
	AA	AA'	AB	AB'
ϵ_{C1} (ϵ_{C2}) [eV]	-3,67	-3,67	-3,67	-3,67
ϵ_{N1} (ϵ_{N2}) [eV]	-6,17	-6,17	-6,17	-6,17
t_{C1C1} (t_{C2C2}) [eV]	-2,7	-2,7	-2,7	-2,7
t_{C1N1} (t_{C2N2}) [eV]	-2,7	-2,7	-2,7	-2,7
t_{C1C2} [eV]	-0,27	-0,27	-0,27	-0,27
t_{C1N2} [eV]	-	-0,27	-	-0,27
t_{N1N2} [eV]	-0,27	-	-0,27	-

Legenda: ϵ_{Ai} rotula a energia de sítio do átomo A na camada i . t_{AiAi} , t_{AiBi} , t_{AiAj} e t_{AiBj} são os *hoppings* de primeiros vizinhos entre átomos A da camada i , entre átomos A e B da camada i , do átomo A da camada i para o átomo A da camada j e do átomo A da camada i para o átomo B da camada j , respectivamente. Os índices 1 e 2 determinam as camadas e, C e N identificam as espécies carbono e nitrogênio, por essa ordem.

Fonte: A autora, 2024.

Na Tabela 8, tem-se sintetizado os valores do *gap*, e sua natureza, dos sistemas estudados utilizando o método TB-SK.

Tabela 8 – Caráter, valores e natureza dos *gaps* apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-SK.

Estrutura	Gap [eV]	Caráter	Natureza do gap
Monocamada	1,20	semicondutor	direto
	1,24	semicondutor	direto
	1,34	semicondutor	direto
Bicamada	AA	0,66	semicondutor
	AA'	0,68	semicondutor
	AB	0,94	semicondutor
	AB'	0,93	semicondutor

Fonte: A autora, 2024.

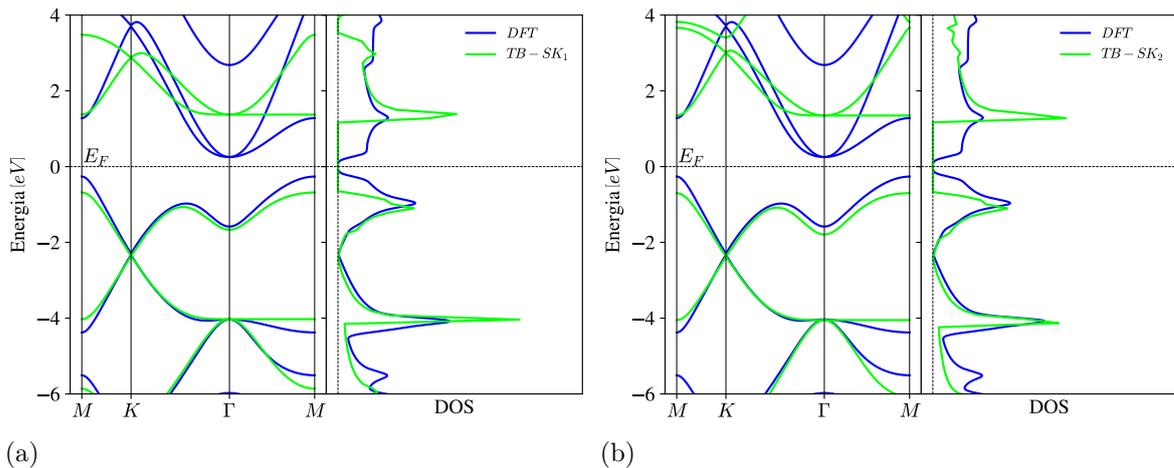
Em uma análise mais ampla, os resultados obtidos foram satisfatórios perante as considerações e parâmetros adotados. Resultados melhores podem ser obtidos por meio do ajuste dos parâmetros envolvidos nos cálculos, como será mostrado na seção 4.2.1.

4.2.1 Ajuste de parâmetros TB-SK via DFT

Para a realização do *fitting* dos parâmetros TB-SK a partir do DFT para o sistema monocamada, primeiramente, aproximou-se, com o auxílio do *software* Wolfram Mathematica, cada trecho do caminho de alta simetria para cada banda através de uma função polinomial^[56]. Em seguida, fez-se uso da função *curve fit* disponível no Python, que viabiliza o ajuste de curvas por meio do método dos mínimos quadrados não linear^{[54][57]}.

Dentre as diversas formas de se realizar o *fitting* de parâmetros, seguiu-se, em primeiro plano, ajustando somente as energias de sítio e mantendo os demais parâmetros fixos. Em seguida, fixou-se as energias de sítio nos valores iniciais e ajustou-se as energias de *hopping*, começando pelos termos associados aos primeiros vizinhos e assim sucessivamente. Posteriormente, ajustou-se as energias de sítio e em continuidade foi-se ajustando as energias de *hopping* a partir das energias de sítio já otimizadas. Adicionalmente, verificou-se a influência de se considerar uma e duas bandas de condução na parametrização. Ademais, os ajustes foram realizados considerando quatro bandas de valência. Após alguns testes, selecionou-se, para as considerações de apenas os 1os e 1os e 2os vizinhos, os melhores ajustes, contidos na Tabela 9. Neste caso, os melhores conjuntos de parâmetros foram obtidos com os ajustes considerando apenas uma banda de condução. Em seguida, calculou-se a estrutura de bandas e densidade de estados, mostradas na Figura 26.

Figura 26 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-SK a partir da parametrização realizada considerando uma banda de condução para os primeiros ($TB - SK_1$) e segundos ($TB - SK_2$) vizinhos para a monocamada de C_3N .



Legenda: As energias foram deslocadas com relação ao nível de Fermi calculado a partir do DFT. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 9 – Parâmetros TB-SK ajustados para o sistema monocamada de C_3N considerando os 1os e 2os vizinhos.

Parâmetros	Vizinhos	
	1os	1os e 2os
ϵ_C [eV]	-3,22	-3,67
ϵ_N [eV]	-7,88	-6,17
t_{CC1} [eV]	-2,7	-2,7
t_{CN1} [eV]	-2,7	-2,7
t_{CC2} [eV]	-	-0,2127
t_{CN2} [eV]	-	0,2139

Legenda: Os símbolos ϵ_C e ϵ_N representam as energias de sítio do carbono e do nitrogênio, respectivamente. t_{CC1} e t_{CN1} são os *hoppings* de primeiros vizinhos carbono-carbono e carbono-nitrogênio. t_{CC2} e t_{CN2} são os *hoppings* de segundos vizinhos carbono-carbono e carbono-nitrogênio.

Fonte: A autora, 2024.

Após os ajustes realizados é possível observar boa concordância para as bandas de valência, o que não acontece para as bandas de condução. Os testes realizados com duas bandas de condução se mostraram ineficazes na captura do comportamento das mesmas. Pois, levou-se em conta apenas um orbital nos cálculos e tais bandas possuem contribuição de outros orbitais como mostrado nos resultados DFT, Figura 20. É provável que, ao contabilizar mais de um orbital no TB-SK, as bandas de condução comecem a apresentar comportamento semelhante às bandas do DFT.

Durante os cálculos com o método TB-SK, foi difícil definir um Hamiltoniano mínimo efetivo¹² para uma monocamada de C_3N pois o mesmo deve ser simples e preciso. Além disso, ajustar esse Hamiltoniano para sistemas mais complexos, como bicamadas de C_3N , é ainda mais desafiador devido às interações adicionais entre as camadas. Complementarmente, notou-se grandes adversidades para a realização da parametrização para os

¹² Neste caso, considera-se como Hamiltoniano mínimo efetivo um Hamiltoniano construído com o menor número de parâmetros possível que descreva adequadamente o comportamento dos sistemas em estudo. No que tange à este ponto, buscou-se a construção de um Hamiltoniano efetivo para a monocamada e que capturasse também, corretamente, o comportamento dos sistemas bicamadas.

sistemas monocamada, adotando 1os, 2os e 3os vizinhos, uma vez que tem-se nove parâmetros a ser ajustados e diversas combinações de ajustes possíveis. Vale destacar também que para cada sistema teve-se que desenvolver um Hamiltoniano distinto. Adicionalmente, os ajustes são feitos para cada Hamiltoniano, ou seja, é raro a replicabilidade de parâmetros ser eficaz, como mostrado nos cálculos para as bicamadas a partir dos parâmetros da monocamada. Diante disso, ao invés de otimizar ainda mais os resultados com essa formulação, optou-se por explorar outras formulações *tight-binding* que possibilitassem a busca por melhores resultados de forma mais simplificada. Dentre estas, devido à forma como os parâmetros são definidos, a formulação de Hückel Estendido se destaca, devido à transferibilidade dos mesmos, pois uma vez ajustados para sistemas mais simples, é possível utilizá-los para sistemas mais complexos, como será descrito na seção 4.3.

4.3 Resultados com TB-HE

Em colaboração com o docente-pesquisador Adriano de Souza Martins¹³, do Instituto de Ciências Exatas da UFF em Volta Redonda, buscou-se estudar as propriedades eletrônicas dos sistemas mono e bicamadas de C_3N por meio do método de Hückel Estendido. Para isso, fez-se uso de uma implementação computacional desenvolvida em Fortran 77 pelo professor^[47]. Após fornecer os dados estruturais, as energias associadas aos orbitais juntamente com os coeficientes c_i e as constantes de decaimento ζ_i das espécies, pode-se calcular a estrutura de bandas e densidade de estados do sistema em questão^[47].

Como uma estimativa inicial, adotou-se os parâmetros informados pela literatura, sendo estes, disponíveis para outros compostos, uma vez que, valores específicos para o C_3N não foram encontrados^{[47][52]}. Devido a isso, viu-se a necessidade da realização de um ajuste destes parâmetros, visando, de fato, obter valores para o C_3N ^[47]. Para tal, o professor Adriano havia elaborado uma outra rotina computacional, também em Fortran 77, utilizando o método de recozimento simulado, comumente conhecido como *simulated annealing*^[47]. Tal método é inspirado no processo de recozimento metálico, onde um material é aquecido a uma alta temperatura e então resfriado lentamente para minimizar defeitos em sua estrutura cristalina^[58]. O funcionamento do método se dá por meio da localização de um mínimo global a partir de um conjunto de simulações de Monte Carlo, o tornando eficaz na aplicação de uma ampla variedade de problemas de otimização^[47].

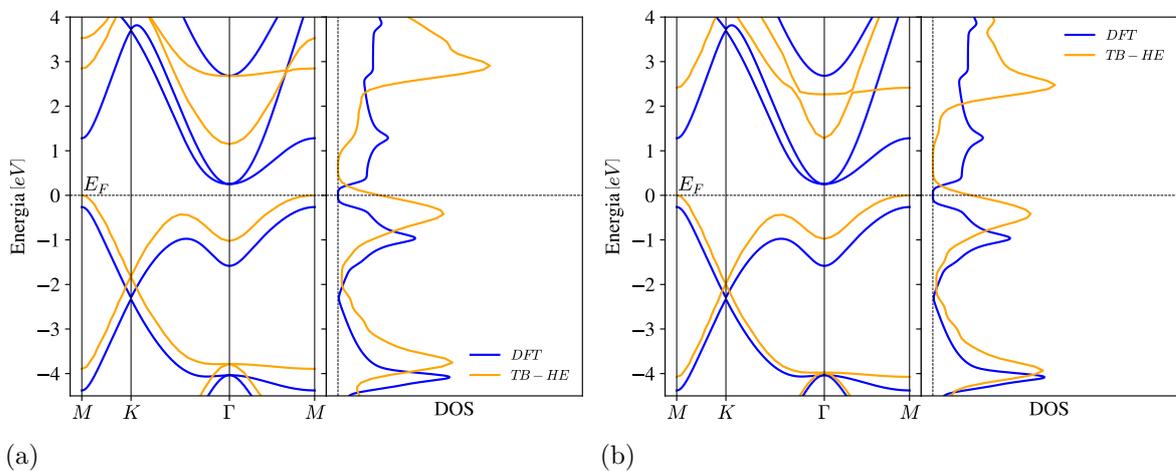
Para a realização do ajuste de parâmetros, é necessário fornecer, além de uma estimativa inicial para os mesmos, dados estruturais, como por exemplo, parâmetros de rede e posições atômicas dentro da célula unitária^[47]. É fundamental também disponibilizar

¹³ Clique aqui para acessar o currículo Lattes do docente-pesquisador Adriano de Souza Martins.

um conjunto de dados a serem utilizados como referência, que, nesse caso, foram os dados relacionados à estrutura de bandas calculada com o DFT para o sistema monocamada de C_3N . Adicionalmente, é possível fornecer o valor do *gap* eletrônico, fazendo do mesmo um referencial para o *fitting* realizado^[47]. Outro fator que deve ser destacado é a possibilidade de escolha do número de bandas e orbitais a ser considerado nos ajustes, além da viabilidade da parametrização ser realizada considerando um menor número de pontos^[47].

Para saber quais orbitais contabilizar na parametrização, analisou-se, a partir dos cálculos DFT, como se dá a decomposição das bandas próximas ao nível de Fermi do sistema monocamada, Figura 18. Percebeu-se a contribuição dos orbitais s , p e d , onde, dentre estes, o orbital p é o que possui maior aporte. Sendo assim, decidiu-se testar se, ao contabilizar apenas os orbitais s e p , seria possível obter uma boa descrição para as bandas próximas ao nível Fermi para o sistema monocamada. Para isso, primeiramente adotou-se a base de orbitais sp^3 , avaliando a consideração tanto de uma quanto de duas bandas de condução, fixando, em quatro, a quantidade de bandas de valência computadas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 27 e os parâmetros ajustados sintetizados na Tabela 10.

Figura 27 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE a partir da parametrização realizada considerando a base sp^3 com uma e duas bandas de condução para a monocamada de C_3N .



Legenda: Ajustes considerando uma (a) e duas (b) bandas de condução. As energias das curvas TB-HE e DFT foram deslocadas com relação aos seus respectivos níveis de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

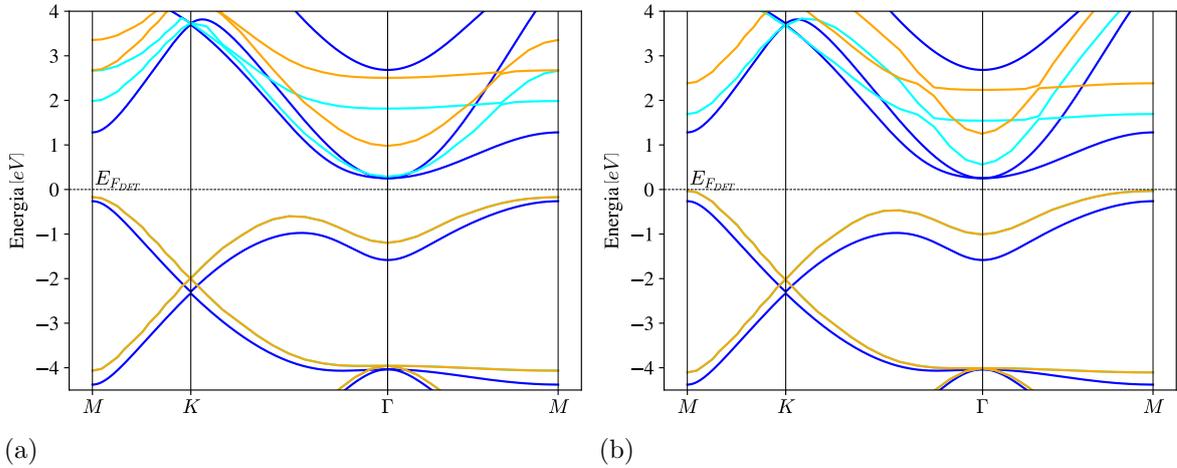
Tabela 10 – Parâmetros TB-HE ajustados para a monocamada de C_3N utilizando a base sp^3 contabilizando uma e duas bandas de condução.

Bandas de condução	Espécie	φ	Parâmetros ajustados				
			E_φ [eV]	c_1	ζ_1 [$u.c.^{-1}$]	c_2	ζ_2 [$u.c.^{-1}$]
1	C	s	-21,62	0,93	1,99	0,31	22,00
		p	-14,56	0,14	2,43	0,86	2,00
	N	s	-25,72	0,93	3,79	0,23	22,00
		p	-17,47	0,92	2,37	0,34	22,00
2	C	s	-24,15	0,89	2,61	0,39	22,00
		p	-14,65	0,72	2,11	0,28	2,01
	N	s	-25,54	0,98	3,17	0,12	22,00
		p	-17,65	0,89	2,26	0,40	22,00

Fonte: A autora, 2024.

Através das Figuras 27(a) e 27(b), é possível observar que as bandas calculadas a partir do método TB-HE com os parâmetros ajustados ainda se diferem das bandas DFT, utilizadas para a realização do ajuste. Tal fato pode ser atribuído à base de orbitais adotada, uma vez que as bandas de condução possuem contribuição do orbital d . A diferença entre os *gaps* entre o TB-HE e o DFT deve-se à aplicação do "operador tesoura", uma vez que as bandas de condução são rigidamente deslocadas, como mostra a Figura 28^[47]. Em termos quantitativos, o "operador tesoura" desloca as bandas de condução com respeito à diferença entre o *gap* da monocamada de C_3N calculado com a DFT e *gap* contido na literatura para esse sistema^[47]. Em suma, o "operador tesoura" representa apenas uma correção numérica, sem correspondência direta com um mecanismo físico subjacente, sendo utilizado para otimizar a discussão e a concordância entre os resultados teóricos calculados e os resultados disponibilizados pela literatura^[47]. Portanto, para obter resultados sem o "operador tesoura", basta subtrair tal diferença de energia das bandas de condução^[47].

Figura 28 – Deslocamento das bandas de condução a partir da aplicação do "operador tesoura" para o sistema monocamada de C_3N considerando a base sp^3 .



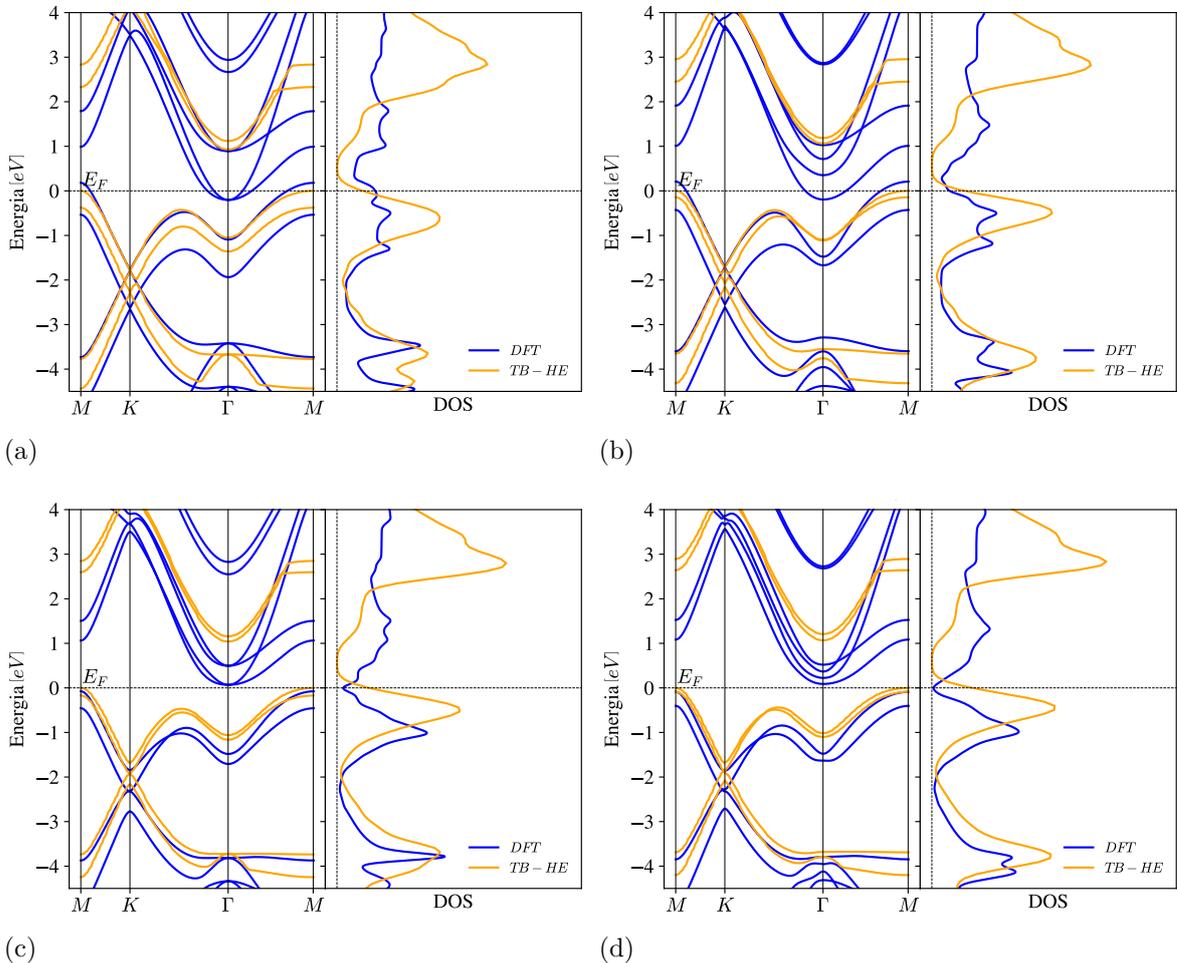
Legenda: Considerando uma (a) e duas (b) bandas de condução. Em azul escuro, resultados DFT, os cálculos TB-HE com, em amarelo, e sem, em azul claro, o "operador tesoura". As energias das curvas DFT foram deslocadas com relação ao nível de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Em uma análise mais ampla, observa-se que o material apresenta característica semicondutora de *gap* de energia indireto, conforme informa a literatura. Ao considerar a base sp^3 e apenas uma banda de condução, Figura 27(a), é possível notar boa concordância entre os resultados TB-HE e DFT. Esta conformidade é observada principalmente quando atenta-se às bandas de valência e à primeira banda de condução acima do nível de Fermi. Na Figura 27(b), nota-se que as bandas de valência de ambos os métodos admitem boa concordância, o que não acontece com as bandas de condução.

Uma explicação plausível para a não concordância das bandas de condução quando considera-se duas destas no ajuste, é o fato de contabilizar apenas os orbitais s e p . De acordo com a Figura 18, as bandas de condução contêm contribuições provenientes do orbital d , ou seja, as mesmas são geradas por meio da combinação destes orbitais. Mais adiante, ver-se-á como a consideração de mais uma família de orbitais influencia na concordância entre os resultados TB-HE e DFT. Momentaneamente, almeja-se verificar e analisar a transferibilidade dos parâmetros ajustados para a monocamada por meio da aplicação dos mesmos às bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N . Primeiramente, escolheu-se o conjunto de parâmetros que julgou-se ser o mais adequado por meio da concordância entre as bandas de condução. Sendo assim, adotou-se o conjunto de parâmetros ajustados utilizando apenas uma banda de condução. Em seguida, calculou-se a estrutura de bandas e densidade de estados para as bicamadas de C_3N , conforme mostrado na Figura 29. Os resultados numéricos estão sintetizados na Tabela 11.

Figura 29 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N a partir da parametrização realizada considerando a base sp^3 e uma banda de condução.



Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . As energias das curvas TB-HE e DFT foram deslocadas com relação aos seus respectivos níveis de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Analisando a Figura 29, nota-se certa concordância entre os resultados TB-HE e DFT, principalmente na banda de valência imediatamente abaixo do nível de Fermi, ao redor dos pontos M e K . Adicionalmente, os resultados TB-HE, com e sem aplicação do "operador tesoura", mostram que as estruturas estudadas possuem comportamento semicondutor, conforme informado na literatura^[7]. Por se tratar de uma parametrização realizada a partir da monocamada de C_3N , é possível notar que as bandas, tanto de valência, quanto de condução, dos sistemas bicamada não se deslocam adequadamente, conforme fica evidente na Figura 29(a). Destaca-se também as bandas de condução, uma vez que possuem perfil semelhante às curvas DFT, mesmo quando não considera-se o orbital d , o qual possui maior contribuição para as mesmas.

Tabela 11 – Caráter, valores e natureza dos *gaps* apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-HE a partir do *fitting* realizado considerando uma banda de condução e base sp^3 .

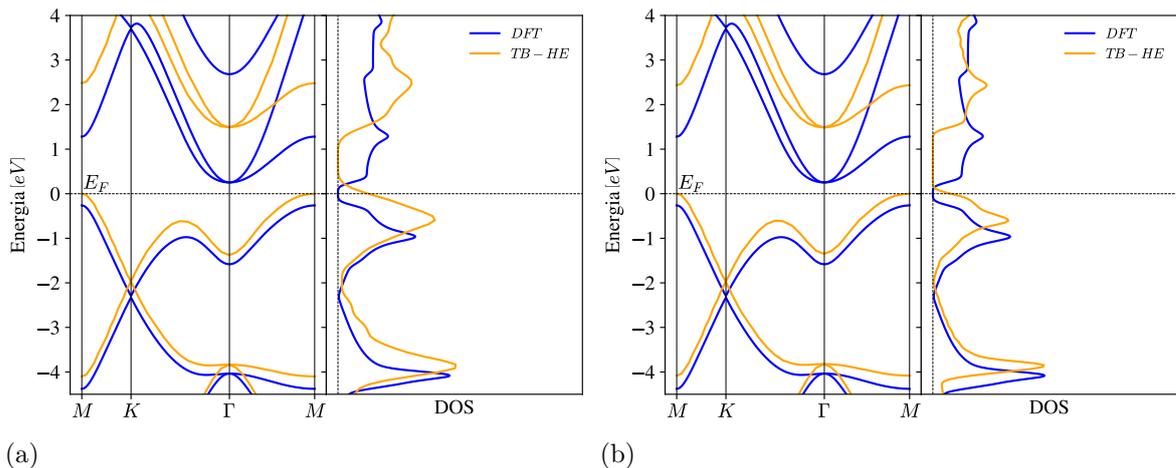
Propriedades eletrônicas		Estrutura				
		Monocamada	Bicamada			
			AA	AA'	AB	AB'
Com "operador tesoura"	$Gap[eV]$	1,15	0,93	1,07	1,04	1,07
	Caráter	SM	SM	SM	SM	SM
	Natureza do <i>gap</i>	IN	IN	IN	IN	IN
Sem "operador tesoura"	$Gap[eV]$	0,44	0,22	0,36	0,33	0,36
	Caráter	SM	SM	SM	SM	SM
	Natureza do <i>gap</i>	IN	IN	IN	IN	IN

Legenda: SM significa semicondutor e IN, indireto.

Fonte: A autora, 2024.

A fim de testar os efeitos de se considerar mais um orbital, deu-se seqüência aos estudos realizando o *fitting* com a base sp^3d^5 considerando uma e duas bandas de condução. Os resultados são mostrados na Figura 30 e os parâmetros ajustados estão sintetizados na Tabela 12.

Figura 30 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE a partir dos parâmetros ajustados considerando a base sp^3d^5 com uma e duas bandas de condução para a monocamada de C_3N .



Legenda: Ajustes considerando uma (a) e duas (b) bandas de condução. As energias das curvas TB-HE e DFT foram deslocadas com relação aos seus respectivos níveis de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 12 – Parâmetros TB-HE ajustados para a monocamada de C_3N utilizando a base sp^3d^5 contabilizando uma e duas bandas de condução.

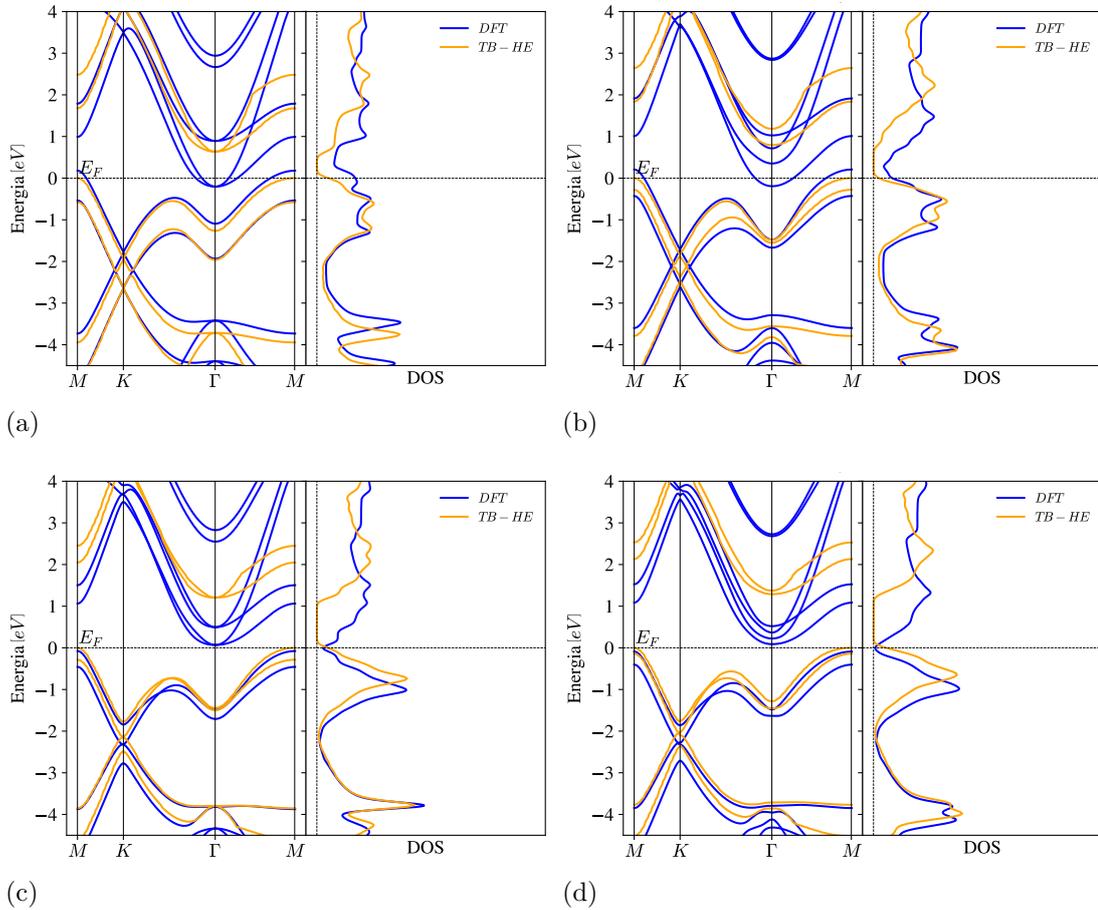
Bandas de condução	Espécie	φ	Parâmetros ajustados				
			E_φ [eV]	c_1	ζ_1 [u.c. ⁻¹]	c_2	ζ_2 [u.c. ⁻¹]
1	C	s	-22,68	0,91	2,16	0,36	22,00
		p	-14,03	0,00	3,08	1,00	1,98
		d	-3,37	0,50	0,75	0,86	22,00
	N	s	-27,35	0,98	3,34	0,10	22,00
		p	-17,38	0,92	2,35	0,34	22,00
		d	-3,19	0,52	1,34	0,85	22,00
2	C	s	-22,60	0,92	2,30	0,34	22,00
		p	-14,02	0,01	3,07	0,99	1,98
		d	-3,36	0,47	0,74	0,88	22,00
	N	s	-27,34	0,99	3,31	0,01	22,00
		p	-17,45	0,93	2,35	0,31	22,00
		d	-3,26	0,52	1,35	0,85	22,00

Legenda: u.c. significa unidade de comprimento.

Fonte: A autora, 2024.

Percebe-se que a inclusão de mais um orbital, no caso, o orbital d , já é suficiente para alcançar a conformidade desejada para as bandas de condução. Para tanto, nota-se que independentemente da quantidade de bandas de condução considerada no ajuste, os perfis das curvas obtidas com o TB-HE são muito semelhantes aos resultados calculados com o DFT. Assim sendo, decidiu-se que, para a escolha do melhor conjunto de parâmetros, analisou-se a densidade de estados. Posto isso, é possível verificar que o perfil da densidade de estados quando considera-se duas bandas de condução, Figura 30(b), melhor se assemelha com a densidade de estados obtida com o DFT. Dessa forma, adotou-se os ajustes realizados na base sp^3d^5 considerando duas bandas de condução. Em sequência, calculou-se a estrutura de bandas e densidade de estados para os sistemas bicamada, apresentada na Figura 31, a partir do conjunto de parâmetros adotado. Os resultados numéricos obtidos se encontram sintetizados na Tabela 13.

Figura 31 – Estrutura de bandas e densidade de estados obtidas com o método TB-HE para as bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Empilhamentos (a) AA , (b) AA' , (c) AB e (d) AB' . As energias das curvas TB-HE e DFT foram deslocadas com relação aos seus respectivos níveis de Fermi. As linhas verticais tracejadas nos gráficos da DOS marcam o zero de densidade de estados.

Fonte: A autora, 2024.

Os cálculos com o "operador tesoura" mostram que os sistemas em estudo possuem comportamento semicondutor, conforme evidenciado na Tabela 13. Porém, quando o mesmo não é considerado, percebe-se que a estrutura AA é metálica, condizendo com os cálculos realizados com o DFT. As demais estruturas se mantêm com o comportamento semicondutor mesmo desconsiderando o "operador tesoura".

Tabela 13 – Caráter, valores e natureza dos *gaps* apresentados pelos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N obtidos com TB-HE a partir do *fitting* realizado considerando duas bandas de condução e base sp^3d^5 .

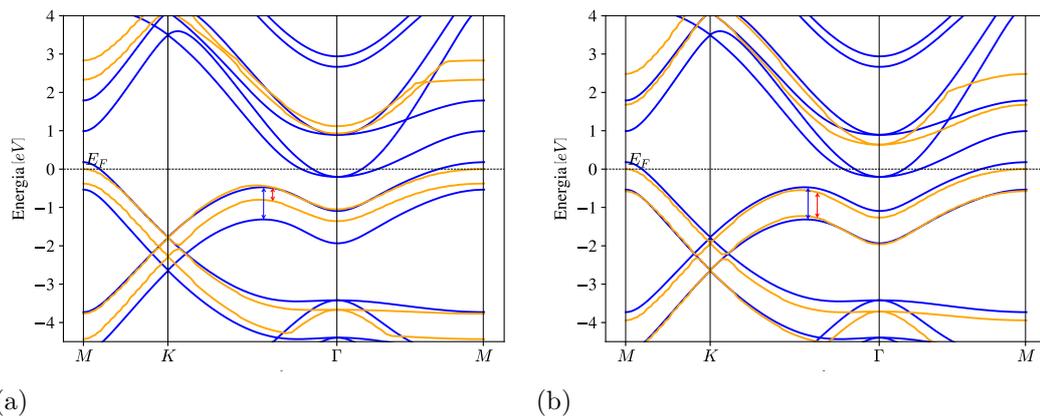
Propriedades eletrônicas		Estrutura				
		Monocamada	Bicamada			
			AA	AA'	AB	AB'
Com "operador tesoura"	$Gap[eV]$	1,49	0,64	0,79	1,20	1,29
	Caráter	SM	SM	SM	SM	SM
	Natureza do <i>gap</i>	IN	IN	IN	IN	IN
Sem "operador tesoura"	$Gap[eV]$	0,78	-	0,08	0,49	0,58
	Caráter	SM	M	SM	SM	SM
	Natureza do <i>gap</i>	IN	-	IN	IN	IN

Legenda: SM significa semicondutor, M, metálico e IN, indireto.

Fonte: A autora, 2024.

Observando a Figura 31 nota-se que, para os sistemas AA e AA' , o deslocamento entre as bandas se amplifica somente por se considerar mais um orbital. Na Figura 32, as setas vermelhas indicam a separação das bandas, originada pelo levantamento de degenerescência devido ao *hopping* entre camadas nos sistemas bicamada, calculadas com o TB-HE, para a estrutura AA . Para os sistemas AB e AB' , o distanciamento das bandas, mesmo considerando a base sp^3d^5 , é subestimado, quando comparado aos resultados DFT.

Figura 32 – Distância entre bandas para o sistema bicamada AA a partir das parametrizações realizadas com as bases sp^3 e sp^3d^5 .



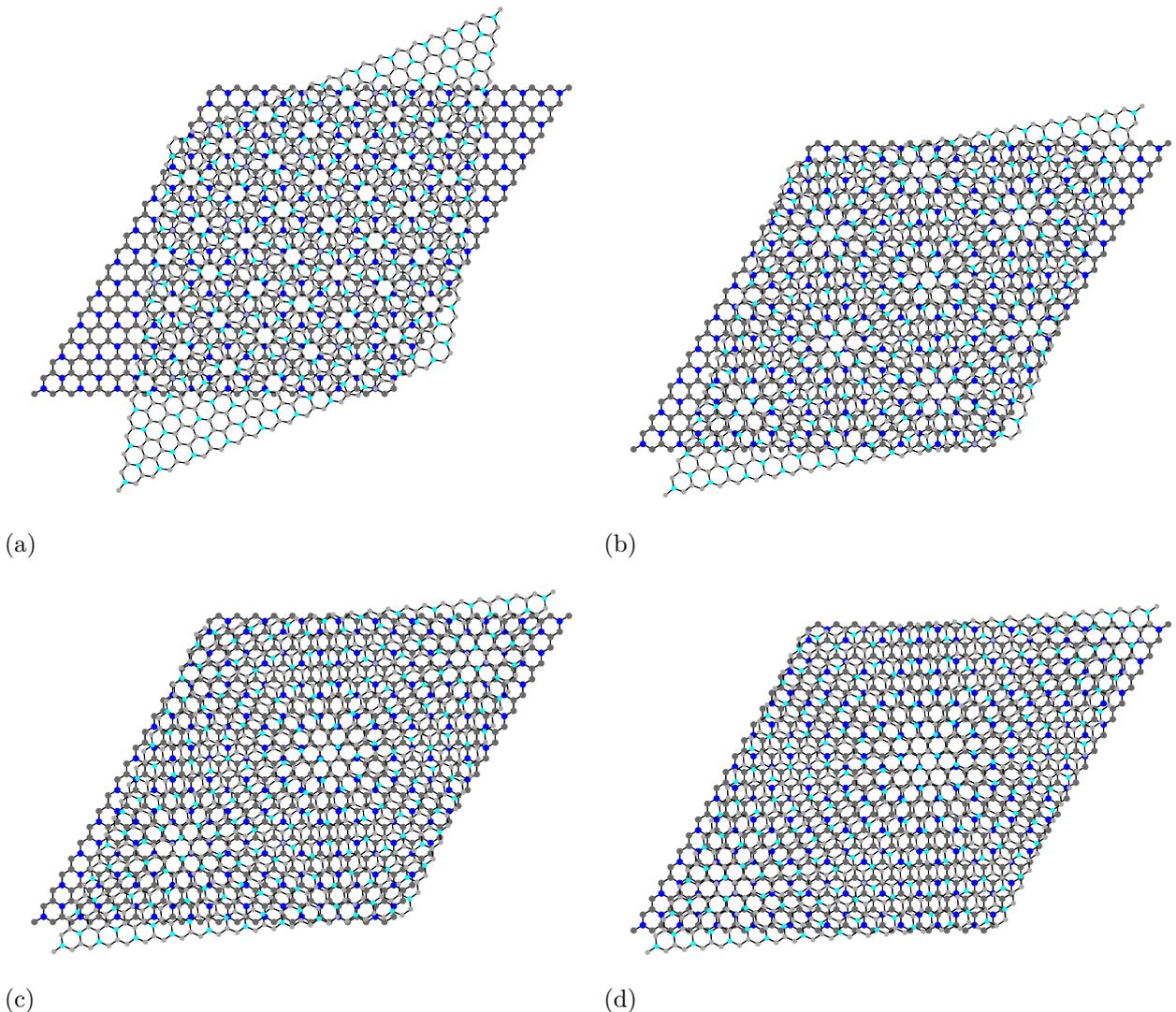
Legenda: Resultados considerando as bases sp^3 , (a), e sp^3d^5 , (b). As setas em vermelho sinalizam o deslocamento das bandas calculadas com o método TB-HE e, em azul, obtidas com o DFT. As energias das curvas TB-HE e DFT foram deslocadas com relação aos seus respectivos níveis de Fermi.

Legenda: Fonte: A autora, 2024.

Num panorama geral, observou-se que os parâmetros TB-HE ajustados a partir da monocamada possuem boa transferibilidade, principalmente quando admitiu-se mais

um orbital nos cálculos. Uma forma de se obter resultados melhores seria realizar o *fitting* para os sistemas bicamada a partir de uma bicamada, pois assim, características destes sistemas, como por exemplo, o *gap* e o deslocamento das bandas, teriam altas probabilidades de serem preservados. Buscando explorar a transferibilidade para outros sistemas, almeja-se, em trabalhos futuros, explorar as propriedades eletrônicas de sistemas rotacionados (*twisted*) de C_3N . Exemplos destes sistemas podem ser observados na Figura 33.

Figura 33 – Estruturas *twisted* de C_3N obtidas a partir do empilhamento AA.



Legenda: Ângulos de rotação adotados: (a) 21,79°, (b) 9,43°, (c) 6,01° e (d) 4,41°. Em cinza, átomos de carbono, e, em azul, átomos de nitrogênio. Os tons escuros e pontos maiores representam átomos da camada 1, tons mais claros e pontos menores indicam os átomos da camada 2.

Fonte: A autora, 2024.

De acordo com a Figura 33 é possível observar que quanto menor o ângulo de rotação da segunda camada, maior é quantidade de sítios atômicos na célula unitária. Como exemplo, ao rotacionar a segunda camada 4,41°, a célula unitária desse novo sistema contém 2.704 sítios atômicos. Nesse caso, os cálculos DFT seriam mais custosos devido

à quantidade de átomos presentes na célula primitiva. Com base nos resultados e nas análises realizadas com o método de Hückel Estendido, prevê-se que o mesmo seria um bom método a ser aplicado no cálculo das propriedades eletrônicas dos sistemas rotacionados de C_3N , devido a transferibilidade de parâmetros. Á vista disso, para melhores resultados, uma parametrização a partir de uma das bicamadas de C_3N poderia ser realizada.

CONCLUSÃO

Com o intuito de compreender melhor as propriedades eletrônicas dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N , o presente trabalho buscou obtê-las através de simulações computacionais. Para isso, fez-se uso dos métodos da teoria do funcional da densidade (DFT) e *tight-binding* nas formulações de Slater-Koster (TB-SK) e Hückel Estendido (TB-HE). Adicionalmente, observou-se o desempenho destes no que tange a sua simplicidade e eficiência seja do ponto de vista físico e/ou computacional.

A partir dos cálculos DFT, verificou-se que o C_3N monocamada é caracterizado como um semicondutor de *gap* de banda indireto, e que os sistemas bicamada AA e AA' , apresentam caráter metálico, diferentemente das bicamadas AB e AB' que são semicondutoras. Ainda com o DFT, observou-se e constatou-se, o controle do *gap* das bicamadas AB e AB' por meio da aplicação de campo elétrico, onde, para determinadas faixas de valores, estas estruturas passavam a ser metálicas.

Resultados obtidos com o TB-SK mostraram, semelhante aos cálculos DFT, que o sistema monocamada caracteriza-se como semicondutor de *gap* de banda indireto. Este comportamento também foi observado quando considerou-se os segundos e terceiros vizinhos. Quanto às bicamadas estudadas, todas apresentaram comportamento semicondutor, condizente com a literatura. Após o ajuste de parâmetros realizado, notou-se boa concordância para as bandas de valência, diferentemente do ocorrido com as bandas de condução. Tal fato se deve aos cálculos realizados considerando apenas um orbital, uma vez que estas bandas podem ser melhor descritas quando mais orbitais são contabilizados.

Quanto aos cálculos com o método TB-HE, ao considerar a base sp^3 e apenas uma banda de condução, foi possível notar boa concordância entre os resultados TB-HE e DFT, especialmente para a monocamada de C_3N . Estes resultados se estendem às bicamadas estudadas, uma vez que todas elas, a partir dos cálculos realizados, se caracterizam como semicondutores de *gap* de banda indireto, independentemente da aplicação do "operador tesoura". Verificou-se que ao adotar a base sp^3d^5 para os cálculos, resultados melhores foram obtidos, para todos os sistemas estudados, principalmente no que diz respeito às bandas de condução, visto que as mesmas possuem contribuições dos orbitais s , p e d . Contudo, para esta base em específico, ao aplicar o "operador tesoura", notou-se que a estrutura AA passou a ser caracterizada como semicondutora, enquanto que, sem a aplicação do operador, a mesma era descrita como metálica. Ademais, corroborou-se a transferibilidade dos parâmetros TB-HE ajustados para a monocamada e, posteriormente, sua aplicação no cálculo de propriedades eletrônicas para os sistemas bicamada. Resultados melhores para as bicamadas poderiam ser obtidos a partir do ajuste realizado em uma das quatro bicamadas consideradas.

Numa visão geral, os resultados obtidos com os métodos e formulações adotados se

mostraram satisfatórios. Foi possível observar, no que diz respeito aos cálculos realizados com o DFT, a grande influência do funcional adotado, uma vez que o uso de um funcional híbrido proporciona resultados mais próximos daqueles esperados, conforme visto na literatura. Ajustes na formulação de Slater-Koster, como, por exemplo, a consideração de mais orbitais possibilitará resultados melhores, uma vez que seria possível capturar com mais exatidão o comportamento das bandas de condução. Quanto à formulação de Hückel Estendido, a mesma se mostrou muito eficiente no cálculo das propriedades eletrônicas dos sistemas mono e bicamada de C_3N . A transferibilidade da parametrização feita para um sistema mais simples se mostrou eficaz quando aplicada a sistemas mais complexos, proporcionando análises mais rápidas sobre as características da estrutura em estudo. Assim sendo, almeja-se, num futuro próximo, compreender de forma mais ampla as potencialidades desta formulação, a fim de aplicá-la no estudo de sistemas de bicamadas rotacionadas (*twisted*) de C_3N . Adicionalmente, aspira-se entender de forma mais profunda sobre o método DFT, com intuito de explorar ao máximo suas aplicabilidades e usá-las para uma análise mais completa das propriedades apresentadas por materiais 2D, a exemplo, o C_3N .

REFERÊNCIAS

- [1] MALIK, S.; MUHAMMAD, K.; WAHEED, Y. Nanotechnology: A revolution in modern industry. *Molecules*, MDPI, v. 28, n. 2, p. 661, 2023.
- [2] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [3] URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. Graphene properties, synthesis and applications: a review. *Jom*, Springer, v. 75, n. 3, p. 614–630, 2023.
- [4] TIAN, C. et al. Graphene nanoribbons: Current status and challenges as quasi-one-dimensional nanomaterials. *Reviews in Physics*, Elsevier, v. 10, p. 100082, 2023.
- [5] KANG, M. H. et al. Structure and chemistry of 2D materials. Elsevier, p. 55–90, 2019.
- [6] CHEN, Z.; WANG, H.; LI, Z. First-principles study of two dimensional C_3N and its derivatives. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 55, p. 33469–33474, 2020.
- [7] WEI, W. et al. Bandgap engineering of two-dimensional C_3N bilayers. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 7, p. 486–494, 2021.
- [8] SEO, D.-K.; HOFFMANN, R. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 102, p. 23–32, 1999.
- [9] MAHMOOD, J. et al. Two-dimensional polyaniline (C_3N) from carbonized organic single crystals in solid state. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 113, n. 27, p. 7414–7419, 2016.
- [10] ZHOU, X. et al. Computational characterization of monolayer C_3N : A two-dimensional nitrogen-graphene crystal. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 32, n. 15, p. 2993–3001, 2017.
- [11] RAHMAN, M. A. A review on semiconductors including applications and temperature effects in semiconductors. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, v. 7, n. 1, p. 50–70, 2014.
- [12] CHAVES, A. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 29, 2020.
- [13] CAPASSO, F. Band-gap engineering: from physics and materials to new semiconductor devices. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 235, n. 4785, p. 172–176, 1987.
- [14] SITT, A.; HADAR, I.; BANIN, U. Band-gap engineering, optoelectronic properties and applications of colloidal heterostructured semiconductor nanorods. *Nano Today*, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 494–513, 2013.
- [15] THE SIESTA GROUP. *User's guide: Siesta 4.0*. [S.l.], 2016. Disponível em: <https://siesta.icmab.es/SIESTA_MATERIAL/Docs/Manuals/siesta-4.0.pdf>.

- [16] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. New York: Harcourt College Publishers, 1976. 848 p.
- [17] CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Van der waals heterostructures. *Nature Reviews Methods Primers*, Nature Publishing Group UK London, v. 2, n. 1, p. 58, 2022.
- [18] SANTIAGO, T. Átomo de hélio. novembro 2015. Disponível em: <<https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2015-2%20SFI5814%20Atomicamolecular/Seminario%20-%20Tiago%20Santiago%20-%20Helio.pdf>>.
- [19] LINDSEY, M. *The Quantum Many-Body Problem: Methods and Analysis*. 2019. 344 p. Tese (Doutorado em Filosofia em Matemática Aplicada) — Universidade da Califórnia, Kerkeley, 2019.
- [20] AMORIM, R. G. *Cálculo de Primeiros Princípios para o BaO*. 2005. 78 p. Tese (Mestrado em Física) — Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2005.
- [21] MOURIK, T. V.; BÜHL, M.; GAIGEOT, M.-P. Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society Publishing, v. 372, n. 2011, p. 20120488, 2014.
- [22] COLE, D. J.; HINE, N. D. Applications of large-scale density functional theory in biology. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 39, p. 393001, 2016.
- [23] HIRAO, H.; THELLAMUREGE, N.; ZHANG, X. Applications of density functional theory to iron-containing molecules of bioinorganic interest. *Frontiers in Chemistry*, Frontiers Media SA, v. 2, p. 14, 2014.
- [24] HAFNER, J. Materials simulations using vasp—a quantum perspective to materials science. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 177, n. 1-2, p. 6–13, 2007.
- [25] LEHTOLA, S.; KARTTUNEN, A. J. Free and open source software for computational chemistry education. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1610, 2022.
- [26] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- [27] SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- [28] GONZE, X. et al. Abinit: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 180, n. 12, p. 2582–2615, 2009.
- [29] ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 215, n. 1, p. 809–817, 1999.
- [30] ARTACHO, E. et al. The siesta method; developments and applicability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 064208, 2008.

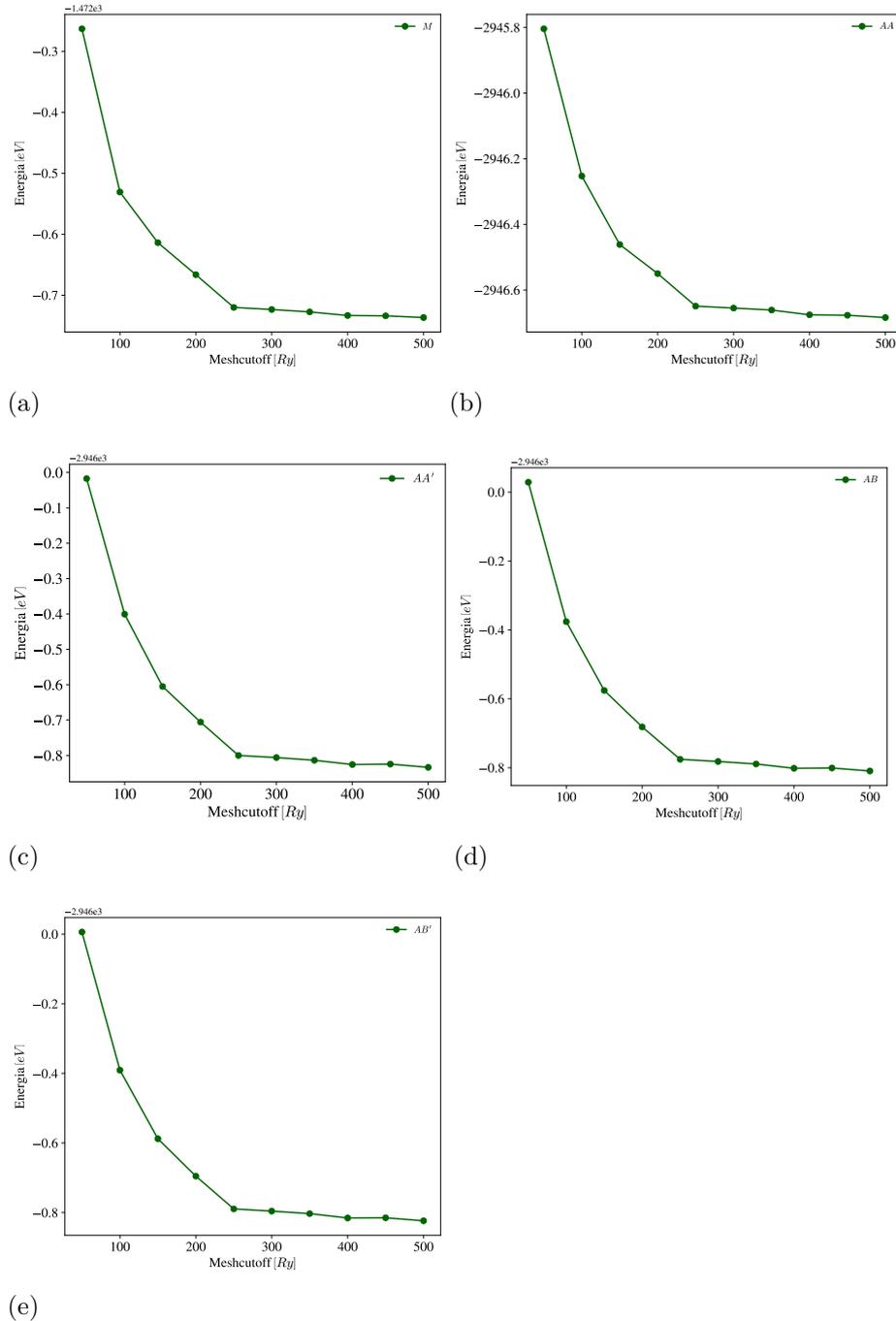
- [31] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. São Paulo: GEN LTC, 1979. 936 p.
- [32] SANTOS, P. S. d. *Estudo dos mecanismos de formação das espécies PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias*. 2008. 134 f. Tese (Mestrado em Química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [33] GRIMM, R.; STORER, R. Monte-carlo solution of Schrödinger's equation. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 7, n. 1, p. 134–156, 1971.
- [34] SLATER, J. C. The electronic structure of atoms—the hartree-fock method and correlation. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 35, n. 3, p. 484, 1963.
- [35] BAIERLE, R. J.; ROSSO, E. F. Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados. *Ciência e Natura*, Universidade Federal de Santa Maria, n. III, p. 43–57, 2007.
- [36] MARTIN, R. M. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 791 p.
- [37] KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge: Cambridge University Press. 368 p.
- [38] ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M. Efficient implementation of a van der waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, agosto 2009. V. 103, p. 096102-1–096102-4.
- [39] RÅSANDER, M. *A theoretical perspective on the chemical bonding and structure of transition metal carbides and multilayers*. 2010. 61 p. Tese (Doutorado em Filosofia) — Universidade de Uppsala, Uppsala, 2010.
- [40] ROSSO, E. F. *Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos mistos de silício-germânio*. 2008. 49 p. Tese (Bacharelado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.
- [41] CUSTÓDIO, R.; MORGON, N. H. Método LCAO. *Chemkeys*, março 2000.
- [42] MARTÍNEZ-DUART, J. *Nanotechnology for microelectronics and optoelectronics*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 269 p.
- [43] CHATURVEDI, S.; BISWAS, S. Fermi–dirac statistics: Derivation and consequences. janeiro 2014.
- [44] SRINIVASAN, G. *Life and Death of the Stars*. 2014. ed. Berlin: Springer, 2014. 242 p.
- [45] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations*. *American Physical Society*, junho 1976.
- [46] ROY, M. The tight binding method. *Rutgers University*, v. 5, p. 57, 2015.
- [47] MARTINS, A. *Relatório de progresso*. Volta Redonda-RJ, 2024.

- [48] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. junho 1954.
- [49] ADHIKARY, A. et al. A survey of electronic properties in bilayer graphene. *University of British Columbia*, November 2019. Disponível em: <<https://phas.ubc.ca/~berciu/TEACHING/PHYS502/PROJECTS/BiGraph.pdf>>.
- [50] UTERMOHLEN, F. Tight-binding model in the second quantization formalism. *URL: <https://www.physics.rutgers.edu/pythtb/about.html>*, 2018.
- [51] HOFFMANN, R. An extended hückel theory. i. hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 39, n. 6, p. 1397–1412, 1963.
- [52] CERDÁ, J.; SORIA, F. Accurate and transferable extended hückel-type tight-binding parameters. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 12, p. 7965, 2000.
- [53] WEI, Z.; QINGHONG, Y. Bandgap tuning of C_3N : A first-principles study. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, v. 2022, n. 4, p. 114, 2022.
- [54] ROSSUM, G. V.; DRAKE, F. L. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: GEN LTC, 2009.
- [55] ROZHKOVA, A. et al. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, v. 648, 2016.
- [56] Wolfram Research, Inc. *Mathematica*. Champaign, IL, 2023. Versão 14.0.
- [57] VIRTANEN, P. et al. Scipy 1.0: Fundamental algorithms for scientific computing in python. *Nature Methods*, Nature Publishing Group, v. 17, p. 261–272, 2020.
- [58] BLOCHO, M. Chapter 4 - heuristics, metaheuristics, and hyperheuristics for rich vehicle routing problems. In: NALEPA, J. (Ed.). *Smart Delivery Systems*. [S.l.]: Elsevier, 2020, (Intelligent Data-Centric Systems). p. 101–156.

APÊNDICE A – Otimização de parâmetros estruturais - DFT

A.1 Meshcutoff

Figura 34 – Representação gráfica para *meshcutoff* dos sistemas mono e bicamadas AA, AA', AB e AB' de C_3N .

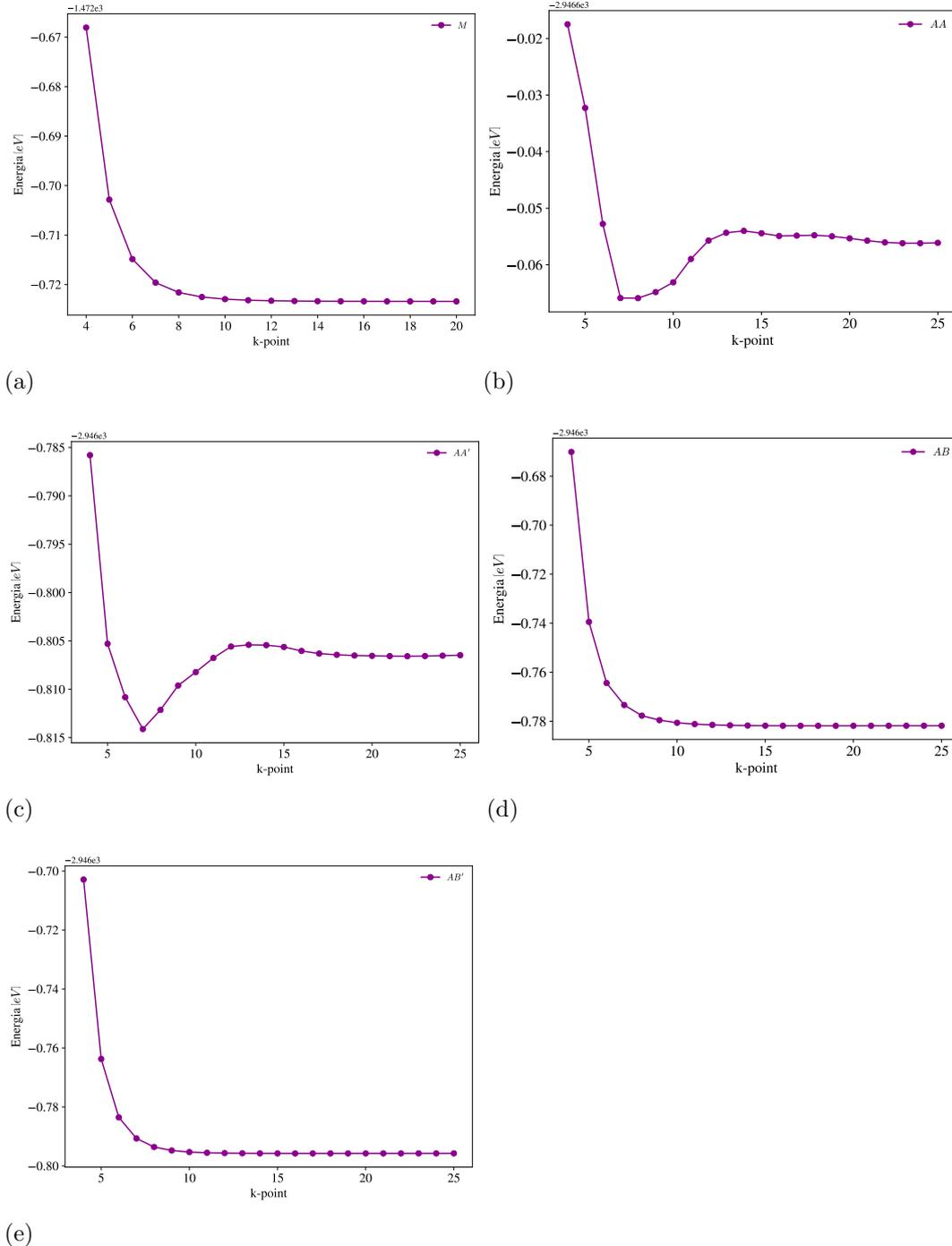


Legenda: Estruturas monocamada (a) e bicamadas (b) AA, (c) AA', (d) AB, (e) AB'. Para a otimização da grade do espaço real, considerou-se um *range* de 50 Ry a 500 Ry onde cada ponto está espaçado por 50 Ry. Após as simulações realizadas, obteve-se, para todas as estruturas, o valor de 300 Ry para *meshcutoff*.

Fonte: A autora, 2024.

A.2 k -point

Figura 35 – Representação gráfica para k -point dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .

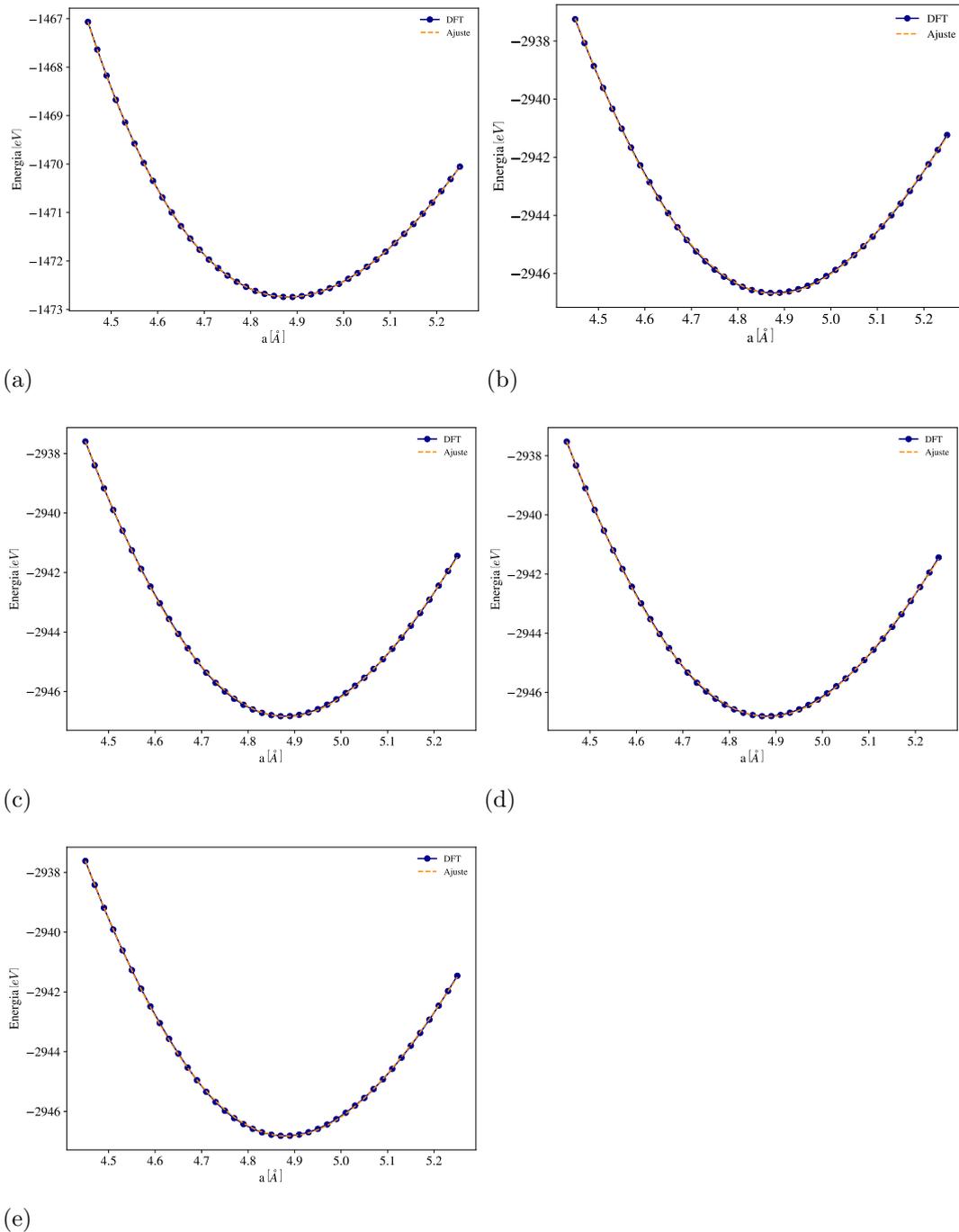


Legenda: Estruturas monocamada (a) e bicamadas (b) AA , (c) AA' , (d) AB e (e) AB' . Para a otimização da grade do espaço recíproco, considerou-se um *range* de 4 a 25 pontos onde cada ponto está espaçado por 1. Após as simulações realizadas, obteve-se, para a monocamada, a grade $14 \times 14 \times 1$. Para a bicamada AA , $14 \times 14 \times 1$, para AA' , $13 \times 13 \times 1$, para AB , $11 \times 11 \times 1$ e, por fim, para a estrutura AB' , $10 \times 10 \times 1$.

Fonte: A autora, 2024.

A.3 Parâmetro de rede

Figura 36 – Representação gráfica para o parâmetro de rede dos sistemas mono e bicamadas AA , AA' , AB e AB' de C_3N .



Legenda: Estruturas monocamada (a) e bicamadas (b) AA , (c) AA' , (d) AB e (e) AB' . Para a otimização do parâmetro de rede a , considerou-se um *range* de 4,45 Å a 5,25 Å onde cada ponto está espaçado por 0,02 Å. Após as simulações realizadas, obteve-se, para a monocamada, o parâmetro de rede de 4,8856 Å. Para a bicamada AA , 4,8752 Å, para AA' , 4,8761 Å, por fim, para os empilhamentos AB e AB' , 4,8765 Å.

Fonte: A autora, 2024.