



**Universidade de Brasília**

**Instituto de Física**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Estudo dos Efeitos da Funcionalização em  
Monocamadas de Brometo de Manganês**

**Gabriel Henrique Lange Dias**

**Orientador: Prof. Ricardo Gargano**

**Co-orientador: Railson Vasconcelos**

Gabriel Henrique Lange Dias

# **Estudo dos Efeitos da Funcionalização em Monocamadas de Brometo de Manganês**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Ricardo Gargano

Co-orientador: Railson Vasconcelos

Brasília, Setembro de 2022

A partir dos recentes estudos envolvendo grafeno, importantes portas foram abertas para a pesquisa de novos nanomateriais com potenciais aplicações tecnológicas. Baseado nesses estudos, tem-se verificado que o processo de funcionalização de estruturas bidimensionais é determinante nas mudanças das propriedades intrínsecas dos materiais. Todas essas descobertas têm despertado grande interesse da comunidade científica e qualquer avanço neste sentido é muito bem-vindo. Com isso em mente, o presente estudo possui como objetivo principal determinar via método DFT (*Density Functional Theory*) os parâmetros de rede, estruturas de bandas, densidades de estados de polarização de spin e gap de monocamadas de brometo de manganês ( $\text{MnBr}_2$ ) funcionalizados por meio de técnicas de vacância e dopagem com semimetais e não metais. Através de uma comparação dos resultados encontrados preliminarmente com aqueles disponíveis na literatura, foi possível demonstrar que a combinação de metodologias DZP/GGA-PBE/*psf* descrevesse bem o parâmetro de rede, a forma das estruturas de bandas

---

e o gap da monocamada de  $\text{MnBr}_2$ . Sendo assim, a combinação citada foi utilizada para obter todos os resultados apresentados neste trabalho, além disso, outras variáveis de refinamento do cálculo foram mantidas o mais constante possível de forma que fosse obtida uma comparação legítima entre todas as estruturas apresentadas.

## ABSTRACT

From the recent studies involving graphene, important doors were opened for the study of new nanomaterials with potential technological applications. Based on these studies, it has been verified that the functionalization process of two-dimensional structures is decisive to change intrinsic properties of materials. All this information has aroused great interest in the scientific community and any advance in this direction is welcome. With this in mind, the main objective of the present study is to determine through the DFT (*Density Functional Theory*) method the lattice parameters, band structures, densities of spin, and gap polarization states of monolayers of bromide manganese ( $\text{MnBr}_2$ ) functionalized through vacancy and doping with transition metalloids and nonmetals. By comparing the results found preliminary with those found in the literature, it was possible to see that the combination of methodologies DZP/GGA-PBE/*psf* describes well the lattice constants, the shape of the band structures, and the gap of the  $\text{MnBr}_2$  monolayer. Therefore, the mentioned combination was used to obtain all the results pre-

---

sented in this work, in addition, other calculation refinement variables were kept as constant as possible so that a legitimate comparison between all the structures presented could be obtained.

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>11</b>
2.1	Problema de muitos corpos . . . . .	11
2.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	13
2.3	Teorema de Bloch . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>18</b>
3.1	Estrutura Molecular e detalhes computacionais . . . . .	18
3.2	Estrutura de Banda e Densidade de Estados . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>35</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>37</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

No campo da nanoeletrônica, materiais bidimensionais têm mostrado um grande potencial para criação de dispositivos (até então considerados impossíveis) com diversas aplicações tecnológicas. O isolamento do grafeno e a descoberta de suas propriedades mecânicas e eletrônicas foram decisivos para esta revolução tecnológica. Estudos envolvendo esse material têm despertado cada vez mais a atenção da comunidade científica, pois têm contribuído para o surgimento de novas classes de materiais com potenciais aplicações nunca antes estudadas [1].

De fato, com a descoberta da monocamada de grafeno, os estudos e buscas por materiais bidimensionais foram intensificados, esse fato levou à descoberta/síntese de vários outros compostos como o nitreto de boro [2] e o fosforeno [3]. Atualmente, diversas classes de materiais bidimensionais tais como os dichalcogeneto de metais de transição (DMT) [2] e os haletos de metais de transição (HMT) [4] têm sido amplamente estudados. Materiais que apresentam



---

magnetização e forte polarização de spin pertencem, em sua grande maioria, à classe dos HMT's e são muito utilizados em estudos relacionados à spintrônica [4].

Dentro da classe dos HMT pode-se citar a monocamada de brometo de manganês ( $\text{MnBr}_2$ ), a qual apresenta magnetização intrínseca [5]. Trabalhos referentes a estrutura de banda e densidade de estados[6] mostraram que esse material possui um grande potencial para funcionalização e construção de nanofitas. O brometo de manganês em sua forma bulk possui uma geometria com simetria trigonal e uma distância de ligação Br-Mn de  $2,71\text{Å}$  [7]. Em sua forma de monocamada, o  $\text{MnBr}_2$  pertence ao grupo de simetria  $P\bar{3}m1$ [164] [8], que representa uma simetria hexagonal em relação aos pontos da zona de Brillouin. Além disso, ela é caracterizada como antiferromagnética [9], ou seja, os momentos magnéticos do material estão na mesma direção, porém com sentidos contrários.

Na área de nanomateriais, diversas técnicas podem ser empregadas com a finalidade de alterar propriedades e/ou mudar a classe (isolante, semi-condutores, meio-metals, entre outros) em que o material se encontra. A funcionalização ou dopagem substitucional tem sido amplamente utilizada em cristais bidimensionais, especialmente com os metais de transição [10, 11]. A dopagem consiste na retirada de um ou mais átomos de uma estrutura, de forma que os mesmos podem ou não ser substituídos por outros elementos. Entre as técnicas de dopagem mais utilizadas estão: a vacância, a adsorção [12], a intercalação [13], a substitucional [14], entre outras [15, 16]. Esta funcionalização pode ser realizada por diferentes técnicas, dependendo do dopante e do material do cristal. Em geral as monocamadas são funcionalizadas durante sua fabricação através do procedimento de deposição química a vapor (CVD)[17], seguida pelo processo de esfoliação. As técnicas que envolvem feixes de plasmas estão em ascensão, princi-

---

palmente depois que as mesmas foram utilizadas com sucesso na dopagem dos cristais WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>[18].

Baseado nessas informações supracitadas, o presente trabalho explora outras propriedades e particularidade relacionadas a monocamada de MnBr<sub>2</sub>. Mais especificamente, além de estudadas as propriedades da monocamada pura de brometo de manganês, foram estudados os efeitos da funcionalização por vacância e dopagem da sua estrutura na estrutura de banda, densidade de estados e gap. Para a dopagem foram escolhidos o boro, pertencente a classe dos semimetais, e, da classe dos ametais, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor. Todo o estudo apresentado nesse trabalho foi realizado através do método DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) [19] com o funcional GGA-PBE [20] e o conjunto de funções de base DZP (do inglês, *Double Zeta Polarization*).

## 2.1 Problema de muitos corpos

Para estudar acuradamente sistemas microscópicos, devemos recorrer à equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo. Para um sistema constituído de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, onde os índices  $\{i, j, \dots\}$  representam os elétrons e os índices  $\{A, B, \dots\}$  os núcleos [21], pode-se definir as distâncias entre dois elétrons como  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  a distância entre dois núcleos como  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$  e  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|$  como a distância entre um elétron e um núcleo. Para essa configuração, a equação de Schrödinger independente do tempo e sem correções relativísticas pode ser escrita na seguinte forma

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

onde  $E$  é a energia do sistema e  $\hat{H}$  o operador Hamiltoniano descrito por

---


$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}. \quad (2.2)$$

Na equação acima,  $\hat{T}_e$  representa o operador energia cinética dos elétrons,  $T_n$  representa o operador energia cinética dos núcleos,  $V_{ee}$  a interação elétron-elétron,  $V_{nn}$  interação núcleo-núcleo e  $V_{en}$  interação elétron-núcleo. Expressando esses operadores no espaço das configurações e em unidades atômicas, podemos escrever a Eq. (2.1) como sendo

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

com  $m_A$  e  $Z_A$  representando, respectivamente, a massa e número atômico do núcleo  $A$ .

Devido a correlação do movimento das partículas, torna-se muito difícil de resolver tanto analítico como numericamente a equação de muitos corpos (2.3). Por essa razão, a solução desta equação se dá apenas de forma aproximada. Devido a diferença de massa entre elétrons e núcleos espera-se que o movimento dos núcleos seja bem mais lento que o dos elétrons. Com essa questão em mente, pode expressar a função de onda original do sistema como o produto de duas outras funções: uma eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das posições dos núcleos, e uma outra nuclear que depende explicitamente das coordenadas nucleares. Desta forma, pode-se escrever:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \Psi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Psi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.4)$$

A eq. (2.4) é conhecida como *expansão adiabática*. Substituindo (2.4) em (2.3) chega-

se na seguinte expressão

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\Psi_{ele}} \nabla_i^2 \Psi_{ele} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{\Psi_{nuc}} \frac{\nabla_A^2 \Psi_{nuc}}{m_A} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = E. \quad (2.5)$$

A partir da equação (2.5) é possível desacoplar a equação de Schrödinger original em duas outras, uma eletrônica e outra nuclear. Este desacoplamento é conhecido como a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Dentro dessa aproximação, a equação eletrônica do sistema é expressa da seguinte forma

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_{ele} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\Psi_{ele}}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \Psi_{ele} = E_{el} \Psi_{ele}. \quad (2.6)$$

Dentro da ABO, a solução da equação de Schrödinger eletrônica é obtida para cada conjunto de configurações nucleares  $\{\mathbf{R}_A\}$ . O presente estudo se concentrará na solução da equação eletrônica e, por este motivo, não citaremos mais a equação da parte nuclear.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Dentre os vários métodos existentes para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, o presente trabalho irá focar no método da Teoria do Funcional de Densidade (*DFT* do inglês, Density Functional Theory). Essa escolha é baseada no fato que este método leva em conta a correlação eletrônica e por permitir tratar sistema com muitos corpos com os recursos computacionais atualmente disponíveis.

---

Dado um sistema qualquer de  $N$  elétrons submetidos a um potencial externo, seu estado pode ser descrito através de uma função de onda  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , porém quanto mais corpos existem no sistema, mais complexo se torna definir essa função de onda  $\Psi$ . Para contornar esse problema lembramos que, na mecânica quântica, a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em um espaço  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  é dada a partir do produto interno do seu estado, então pode-se definir a densidade eletrônica desse elétron como  $\rho = \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . A partir dessa ideia é possível escrever, em unidades atômicas, a densidade eletrônica de um sistema de  $N$  elétrons como

$$\rho = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.7)$$

O método DFT adquiriu um grande desenvolvimento após o surgimento de dois teoremas fundamentais. O primeiro deles, elaborado por Hohenberg-Kohn, prova que existe apenas uma densidade eletrônica para um cada potencial externo  $V$  [19]. O segundo diz respeito ao teorema variacional de Hohenberg-Kohn, que prova, a partir do princípio variacional, que a densidade de estado que minimiza o funcional da energia  $E_{ele}(\rho)$  é a do estado fundamental do sistema.

O primeiro teorema contorna a dificuldade de tratar uma autofunção multidimensional (2.1) ao propor que a densidade eletrônica do estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  pode ser definida através de um único potencial externo  $V(\mathbf{r})$  [22]

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.8)$$

---

O ultimo termo do lado direito da equação acima,  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ , é chamado funcional de Hohenberg-Khon e o mesmo é também conhecido como potencial universal, pois não diz respeito a um sistema ou potencial específico e depende apenas da densidade.

Somente os dois teoremas de Hohenberg-Kohn não nos leva, infelizmente, à forma do funcional  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ . Para contornar este problema Kohn-Shan propôs uma aproximação [23]. Esta aproximação (aproximação de Kohn-Shan) mostra que um sistema de equações interagentes pode ser solucionado por meio da solução de um sistema de elétrons não interagentes, análogo ao primeiro mas que move em um potencial efetivo externo e possui a mesma densidade de carga no estado fundamental que o sistema original. Esta aproximação pode ser expressa pela equação:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{KS}[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.9)$$

Na equação acima,  $T_{KS}[n(\mathbf{r})]$ ,  $U_H[n(\mathbf{r})]$  e  $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$  representam a energia cinética do sistema, a interação coulombiana e a energia de troca e correlação entre os elétrons, respectivamente. Essa ultima, contém a correção de energia cinética não-interagente e a energia de troca devido ao princípio de exclusão. Por não ser conhecida a forma de  $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ , não é possível chegar em uma solução exata para o problema de muitos corpos.

Entre os vários métodos de aproximação para o funcional de troca e correlação pode-se citar o método de aproximação da densidade local (LDA do inglês, *Local Density Approximation*) e o método do gradiente generalizado (GGA do inglês, *Generalized Gradient Approximation*)

---

tion) [19]. A LDA consiste na aproximação através da densidade de estados  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental do sistema e do termo de energia de troca e correlação por partícula  $\epsilon_{XC}$  e é expresso por

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Por outro lado, o método GGA utiliza, além da densidade de estados, o gradiente da densidade de estados, ou seja:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla_{n(\mathbf{r})}n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Uma possível forma de explicitar o termo  $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla_{n(\mathbf{r})}n(\mathbf{r}))$  foi proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof [20], e a mesma é conhecida como GGA-PBE. Esse método é muito utilizado para descrever sistemas cristalinos como o estudado neste trabalho.

## 2.3 Teorema de Bloch

Para o estudo de sistemas cristalinos é imprescindível conhecer as simetrias apresentadas pelo sistema. Monocamadas são estruturas cristalinas construídas a partir da repetição de uma célula unitária, a qual contém todas as informações eletrônicas necessárias para a caracterização do sistema. Essa construção se torna possível devido ao teorema de Bloch que diz que em materiais cristalinos periódicos a função de onda pode ser escrita como uma onda plana ( $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ) multiplicada pelo fator de periodicidade da rede  $u(\mathbf{r})$ , ou seja:



---

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Em um cristal periódico, a probabilidade de se encontrar um elétron em um sítio é a mesma de encontrar esse mesmo elétron em qualquer outro sítio da rede. Desta forma, é possível determinar a solução da função de onda na forma da equação (2.12) pela Teoria do Funcional da Densidade.

## CAPÍTULO 3

## RESULTADOS

### 3.1 Estrutura Molecular e detalhes computacionais

O pacote computacional *SIESTA* (do inglês, *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [24] foi utilizado para realizar os cálculos de primeiros princípios para os materiais apresentados nesse trabalho (brometo de manganês e os derivados de sua funcionalização). Esse programa utiliza como conjunto de funções de base orbitais atômicos numéricos para resolver a equação (2.6) [25]. A célula unitária, mostrada na figura (3.1 a) foi construída a partir de uma estrutura semelhante obtida do banco de dados *The Materials Project* [26] de forma que, quando construída pelo programa, o material resultante representasse uma monocamada.

Entre as diversas opções disponíveis na literatura no que diz respeito a descrição de um sistema molecular (base, funcional, pseudo-potenciais, correções e etc), para o sistema estudado

---

foram escolhidas a função de base *DZP*, o funcional *GGA-PBE* e o pseudo-potencial *psf*

Com o objetivo de melhorar a descrição do nosso sistema, testes foram realizados utilizando a função de base *TZP*, o pseudo-potencial *psml* e a correção de Hubbard [27]. A partir dos resultados obtidos, observou-se que não houve mudanças significativas em relação aos resultados obtidos usando *DZP/GGA-PBE/psf*. Esse fato sugere que a combinação *DZP/GGA-PBE/psf* é suficiente para descrever de forma apropriada a monocamada de brometo de manganês. Dessa forma, por questões de custo computacional optou-se por utilizar a combinação *DZP/GGA-PBE/psf* para realizar o presente estudo.

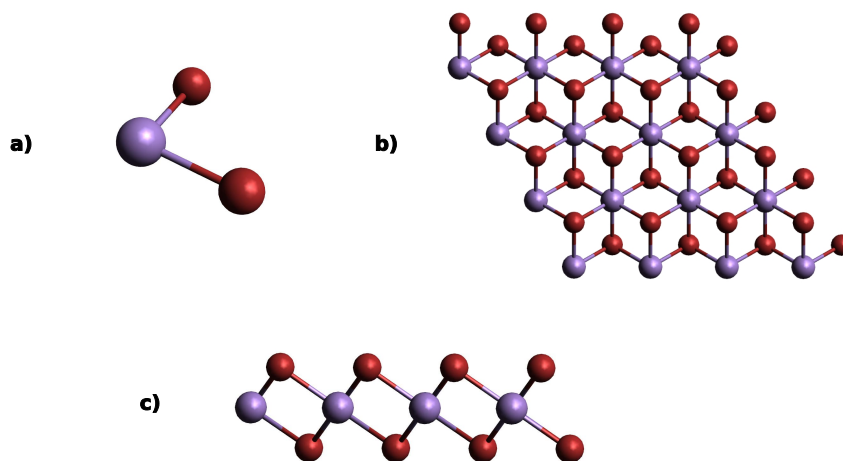


Figura 3.1: Estrutura geométrica do brometo de manganês nos formatos: **a)** Célula unitária utilizada na construção da nanoestrutura vista a a partir do plano *xz*. **b)** Estrutura da monocamada vista a partir do plano *xy*. **c)** Vista lateral da nano estrutura. O esquema de cores utilizado indica átomos de manganês com a cor lilás e átomos de bromo com a cor vermelha.

A Figura 3.1 apresenta a célula unitária utilizada e a correspondente monocamada construída em duas perspectivas. A primeira (imagem **b**) se refere a visão do plano *xy*, enquanto a segunda (imagem **c**) mostra a visão lateral da monocamada a qual representa o plano *xz*.

---

Devido a periodicidade do material em  $x$  e  $y$ , a integração da zona de Brillouin foi feita a partir de uma grilha Monkhorst-Pack de pontos  $k$  no formato  $15 \times 15 \times 1$ . Para a direção  $z$ , como forma de garantir a ausência de qualquer tipo de interação além das existentes na monocamada, foi aplicado um vácuo de aproximadamente  $20\text{\AA}$ . O valor do parâmetro de rede obtido para a monocamada de brometo de manganês foi de  $3,89\text{\AA}$ , o qual concorda muito bem com o valor experimental de  $3,86\text{\AA}$  [28].

Para o estudo da vacância da monocamada a modificação da célula unitária se faz necessária. Para isso alteramos a célula unitária para uma super-célula  $4 \times 4$  (como mostrado na Figura 3.1b) que inicialmente representasse uma estrutura de  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{32}$ , a partir dessa super-célula foram gerados os sistemas  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $\text{Mn}_{15}\text{Br}_{32}$  (imagem 3.2), que representam a vacância de um átomo de bromo ( $V_{\text{Br}}$ ) e a vacância de um átomo de manganês ( $V_{\text{Mn}}$ ), respectivamente. A escolha de retirar o átomo do meio da super-célula foi motivada pela facilidade em observar a alteração gerada, tendo em vista que consideramos a monocamada como material bidimensional infinito e não haveria diferença em retirar o átomo da borda ou de qualquer outra região do material. Apesar dessa alteração no material, não houve deformidade suficientemente grande a ponto de alterar a periodicidade ou o formato da estrutura, logo optou-se por manter os parâmetros de cálculo utilizados anteriormente.

Para identificar qual tipo de vacância é energeticamente mais fácil de ser produzida calcula-se a energia de formação das monocamadas. Essa energia de formação ( $E_{\text{form}}$ ) é definida como  $E_{\text{form}} = E_{\text{vac}} - (E_{\text{folha}} - E_i)$ , onde  $E_{\text{folha}}$  e  $E_{\text{vac}}$  são a energia total do sistema com e sem o átomo escolhido para vacância e  $E_i$  é a energia do átomo em questão. A partir desse cálculo encontramos os valores de energia de formação de  $5,78\text{ eV}$  para  $V_{\text{Br}}$  e  $7,98\text{ eV}$  para  $V_{\text{Mn}}$ , logo,

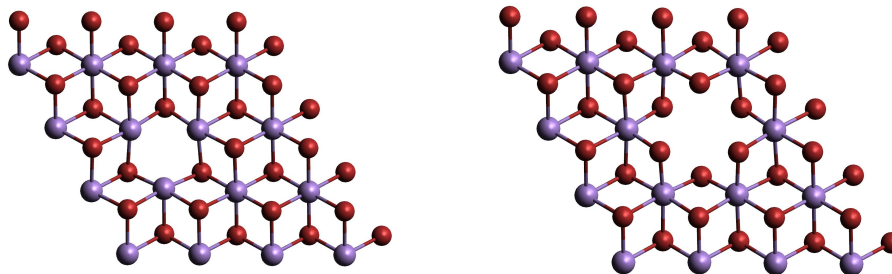


Figura 3.2: Estrutura geométrica da super-célula de  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $\text{Mn}_{15}\text{Br}_{32}$

é energeticamente mais fácil produzir a monocamada de  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  utilizando técnicas como a irradiação por elétrons [29].

A partir da estrutura com vacância foi possível criar novas estruturas com a técnicas de dopagem, como as simuladas no presente trabalho. Nesse caso, ao invés de apenas retirar um átomo da super-célula, esse átomo é substituído por um átomo de outro elemento. A Figura 3.3 mostra, respectivamente, os sistemas dopados no modelo  $1\text{X-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $1\text{X-Mn}_{15}\text{Br}_{32}$ , onde  $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$  e  $\text{F}$  refere-se ao átomo dopante utilizado no presente trabalho.

## 3.2 Estrutura de Banda e Densidade de Estados

A Figura 3.4 apresenta os resultados para a estrutura de banda e a densidade de estados da monocamada de  $\text{MnBr}_2$ . A partir desta figura, pode-se observar que a transição entre a banda de valência e a banda de condução se dá de forma indireta entre os pontos de alta simetria  $\Gamma$  e  $\text{M}$ . Mais detalhadamente, a transição acontece entre um elétron com *spin up* para um outro com

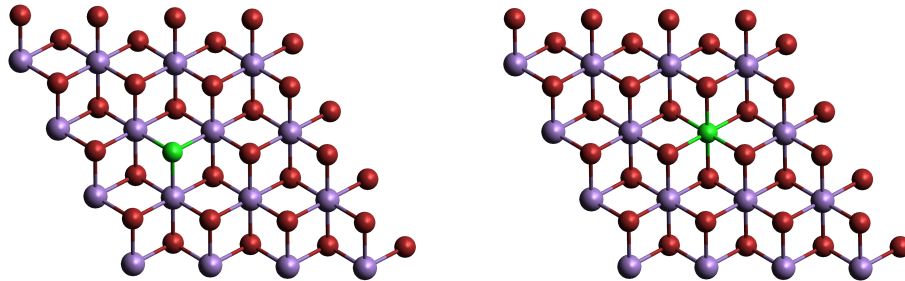


Figura 3.3: Estrutura geométrica da super-célula de  $1X\text{-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $1X\text{-Mn}_{15}\text{Br}_{32}$ , átomos na cor verde representam elementos dopantes dentro da estrutura estudada

*spin down* com um gap de 3,68 eV. No que diz respeito a densidade de estados, observa-se que as camadas inferiores da banda de condução são ocupadas por elétrons com *spin down*, enquanto as camadas superiores da banda de valência são ocupadas por elétrons com *spin up*. Estes resultados sugerem que a monocamada pura de  $\text{MnBr}_2$  se comporta como um semi-condutor.

Observando a densidade parcial de estados calculada, é possível notar que os orbitais com maior participação na transição entre a banda de valência e banda de condução são Br-4p e Mn-3d, respectivamente. Esse resultado é esperado devido a distribuição eletrônica desses dois átomos, tanto o bromo como o manganês apresentam orbitais parcialmente ocupados ( $4p^5$  referente ao bromo e  $3d^5$  referente ao manganês)

O fato do gap do sistema ser indireto sugere que, para haver a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução do material, além da energia mínima necessária também é preciso algo que mude o momento do elétron.

Os nossos resultados foram comparados com outros trabalhos encontrados na literatura

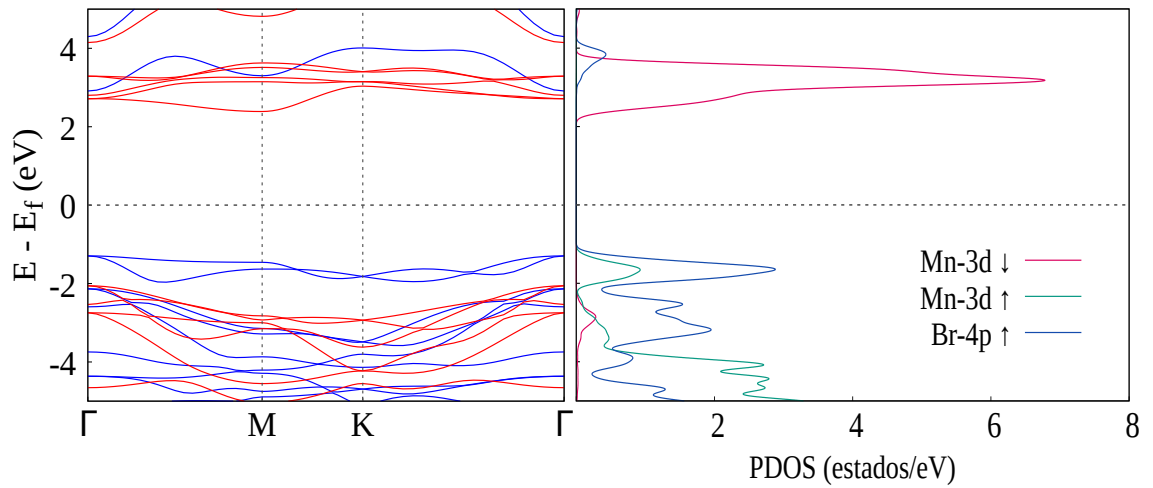


Figura 3.4: Estrutura de banda e densidade parcial de estados obtidos para a monocamada de  $\text{MnBr}_2$ .

envolvendo a monocamada de brometo de manganês como mostra a tabela 3.1. Foram utilizadas as referências [5] e [30] como base principal desse trabalho. O primeiro foi o realizado por Luo e colaboradores [5]. Neste trabalho foi encontrado um gap indireto no valor de 4,21 eV e um parâmetro de rede de 3,88 Å. Esses valores foram encontrados usando o funcional HSE06 e funções de base do tipo ondas planas, como implementados no pacote computacional VASP (do inglês, *Vienna ab initio simulation package*). O segundo foi desenvolvido por Hu e colaboradores [30] que acharam um gap direto no valor de 3,35 eV e um parâmetro de rede encontrado de 3,95 Å. Estes resultados foram obtidos com o funcional PBE (com a correção de Hubbard) e usando o código computacional VASP.

Ao comparar os resultados apresentados nesse trabalho com os encontrados na literatura, observa-se uma boa concordância entre os formatos das estruturas de banda, principalmente com o trabalho de Luo. As diferenças encontradas entre os nossos resultados do parâme-

	a (Å)	Gap (eV)	Funcional	Programa
<b>Presente trabalho</b>	3,89	3,68 - Indireto	GGA-PBE	SIESTA
[5]	3,88	4,21 - Indireto	HSE06	VASP
[30]	3,95	3,35 - Direto	GGA-PBE + U	VASP
[6]	3,82	3,70 - Indireto	GGA-PBE + U	VASP
<b>Experimental</b>	3,86	-	-	-

Tabela 3.1: Dados comparativos entre resultados obtidos e encontrados na literatura

tro de rede e os de Luo e Hu foram 0,01 Å e 0,06 Å, respectivamente. Para o gap, as diferenças encontradas foram de 0,53 eV e 0,47 eV quando comparados com os resultados de Luo e Hu, respectivamente. Apesar dessas maiores diferenças encontradas no valor do gap, acreditamos que os nossos resultados concordam bem com os dados da literatura. É importante salientar que não existem ainda dados experimentais para o gap de monocamadas de brometo de manganês.

### 3.2.1 Vacância

Dando sequência aos resultados previamente apresentados, as Figuras 3.5 e 3.6 apresentam os resultados da estrutura de banda e densidade parcial de estados para as monocamadas funcionalizadas por vacância para as estruturas de  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $\text{Mn}_{15}\text{Br}_{32}$ , respectivamente.

O sistema  $\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  apresentou resultados extremamente interessante relacionados a transição entre a banda de valência e a banda de condução. Assim como o apresentado na estrutura original ( $\text{MnBr}_2$ ), a estrutura de  $\text{V}_{\text{Br}}$  apresenta uma transição indireta entre elétrons *spin up* para *spin down*, porém entre os pontos de alta simetria  $\mathbf{M}$  e  $\Gamma$ , se mostrando inverso ao apresentado anteriormente. A monocamada apresentou uma redução no valor do gap de 3,68 eV para 0,75 eV, com esse valor de gap o material passa a ser considerado um condutor. No



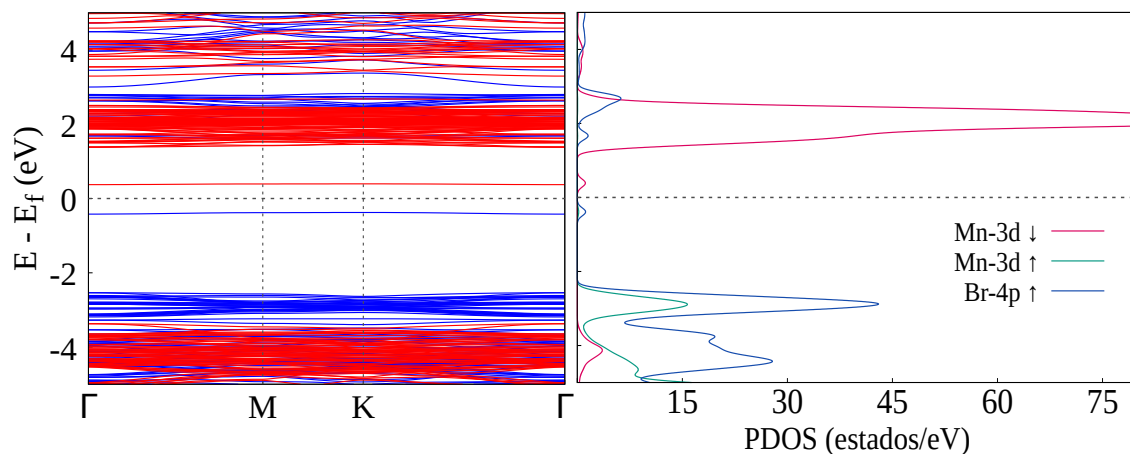


Figura 3.5: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o estrutura  $V_{Br}$

que diz respeito a densidade parcial de estados, o resultado original se mantém, elétrons do orbital Br-4p presentes na banda de valência e elétrons do orbital Mn-3d presentes na banda de condução.

Para o sistema  $Mn_{15}Br_{32}$ , mostrado na Figura 3.6, observa-se uma maior diferença entre a estrutura original e a estrutura com vacância. Nesse formato, podemos observar que os elétrons com *spin up* da camada de valência estão ocupando o nível de fermi enquanto os *spin down* permanecem abaixo do nível de fermi. Nessa configuração eletrônica o material recebe a classificação de um meio-metal, ou seja, para elétrons up a estrutura se comporta como um condutor metálico, já para os elétrons down o material tem um comportamento de um semi-condutor, devido a seu gap no valor de 4,18 eV, mais especificamente, o gap se mostra de forma indireta entre os pontos de alta simetria **M** e  $\Gamma$ .

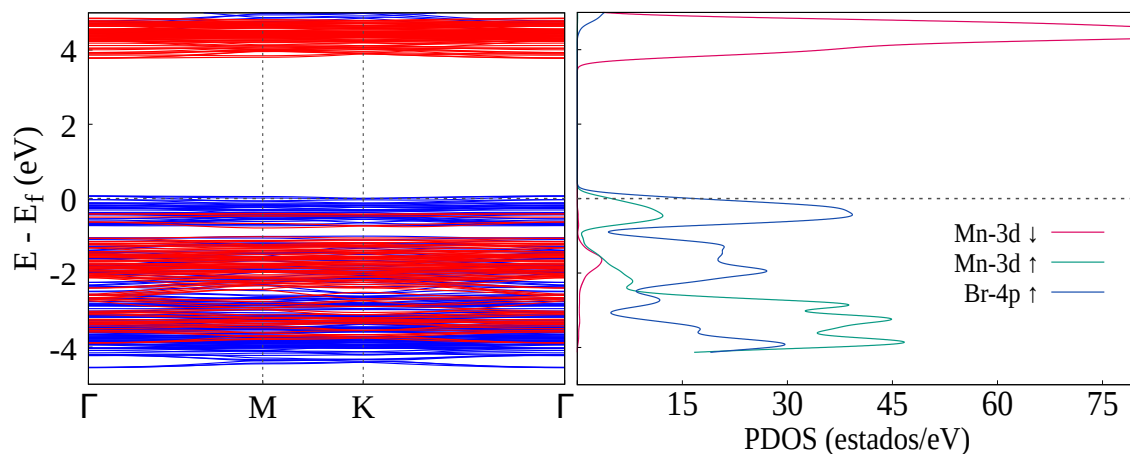


Figura 3.6: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o estrutura  $V_{Mn}$

### 3.2.2 Dopagem

Como comentado anteriormente, partindo da super-célula com vacância de um dos átomos do sistema pode-se gerar estruturas com dopantes. A seguir são apresentados os resultados obtidos para dopagem para as estruturas  $1X-Mn_{16}Br_{31}$  e  $1X-Mn_{15}Br_{32}$ , onde X representa átomos dopantes de boro, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor.

#### Dopagem com Boro

Iniciamos a apresentação dos resultados obtidos a partir da dopagem correspondente ao elemento boro que, diferente dos demais que serão apresentados, pertence a classe dos ametais. A Figura 3.7 mostra os resultados obtidos para a dopagem da estrutura de  $V_{Br}$  enquanto a 3.8 se refere a estrutura  $V_{Mn}$

Observando a estrutura de banda calculada para o sistema  $1B-Mn_{16}Br_{31}$  é possível

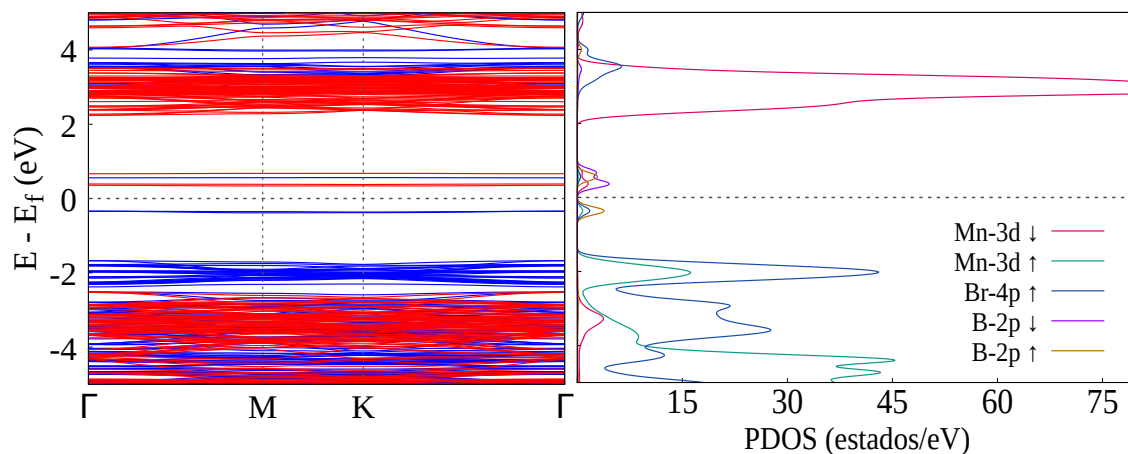


Figura 3.7: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema 1B-Mn<sub>16</sub>Br<sub>31</sub>

notar a banda superior da camada de valência como uma banda, de certa forma isolada próximo ao nível de Fermi, algo semelhante ocorre com a banda inferior da camada de condução, algumas poucas bandas próximas do nível de Fermi, porém mais distantes das demais que compõem a banda. Analisando mais a fundo, a estrutura se mostra com uma transição indireta entre as bandas de valência e condução com um gap no valor de 0,67 eV ocorrendo entre elétrons *spin up* do ponto  $\Gamma$  e elétrons *spin down* do ponto  $M$ . Com esse valor de gap esperava-se que a estrutura tivesse um comportamento de um condutor. A densidade parcial de estados vista na Figura 3.7 nos mostra que, apesar das contribuições do Mn e Br, os elétrons do átomo de boro são os principais responsáveis pela gap da estrutura, mais precisamente o orbital parcialmente ocupado 2p.

Os gráficos presentes na Figura 3.8 fazem referência aos valores obtidos para a estrutura dopada de 1B-Mn<sub>15</sub>Br<sub>32</sub>, comparativamente com a estrutura original é possível notar uma

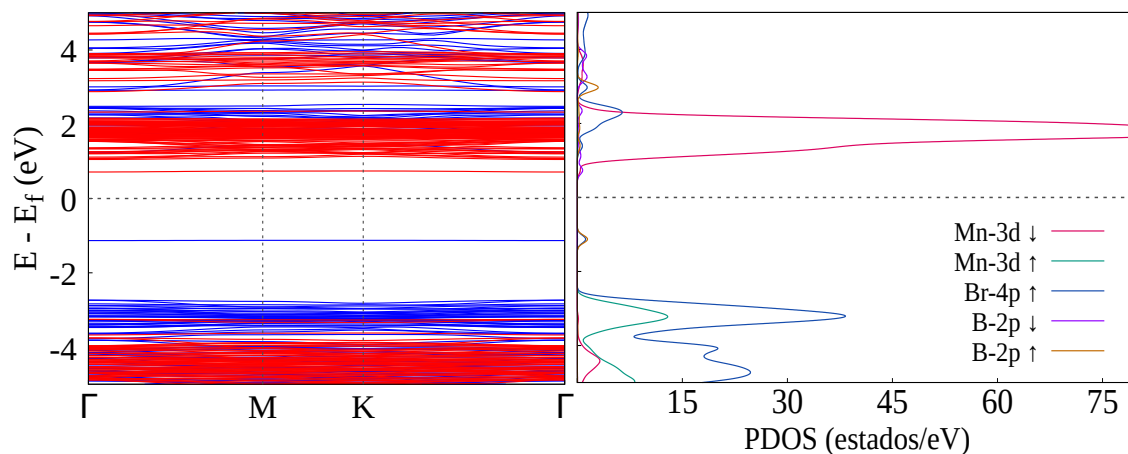


Figura 3.8: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema 1B-Mn<sub>15</sub>Br<sub>32</sub>

aproximação das bandas presentes na camada de condução do nível de fermi, detalhe esse que contribui para as alterações na transição de elétrons entre as camadas de valência e condução. Esse sistema se apresenta com uma transição indireta entre os pontos **K** e  $\Gamma$  da zona de Brillouin com o valor de 1,68 eV para o gap. Diferentemente do apresentado para a dopagem com substituição do átomo de bromo, nesse caso o orbital parcialmente ocupado do B não é o principal contribuinte para a transição, como mostrado na PDOS da Figura 3.8, a contribuição é bem equilibrada entre os orbitais do bromo e boro, presentes na banda de valência, e pelos orbitais do manganês e boro na banda de condução.

No geral obteve-se comportamentos bem semelhantes entre as duas estruturas mostradas acima, ambas reduziram o valor de gap da estrutura original mantendo-o de forma indireta, porém a estrutura  $V_{Mn}$  dopada apresentou resultados significativamente diferentes da estrutura funcionalizada apenas por vacância.

---

## Dopagem com Carbono

Dando sequência aos estudos de dopagem, agora com elementos da classe dos ametais, os gráficos presentes nas Figuras 3.9 e 3.10 apresentam a estrutura de banda e PDOS obtida para os sistemas  $1\text{C-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  e  $1\text{C-Mn}_{15}\text{Br}_{32}$ , respectivamente.

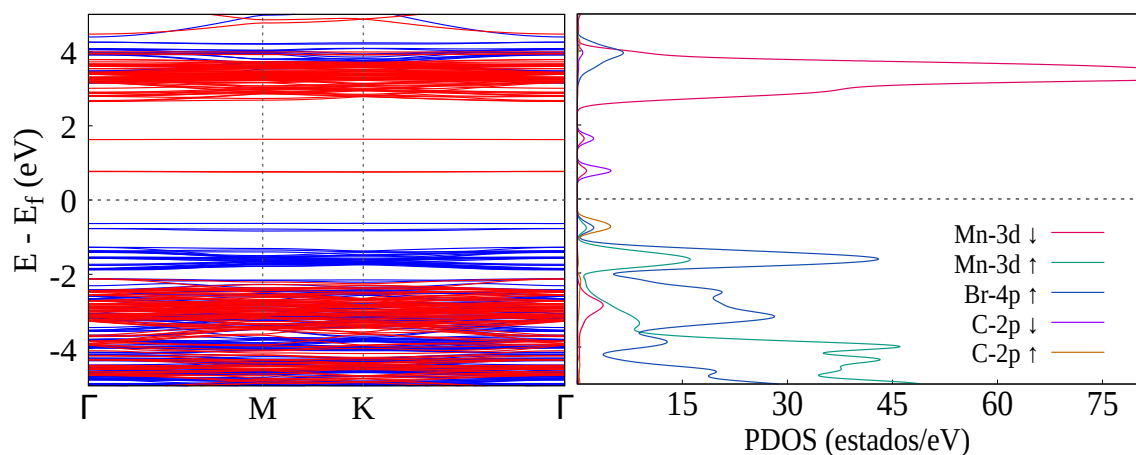


Figura 3.9: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema  $1\text{C-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$

Seguindo a linha do que foi apresentado pelo sistema de  $V_{\text{br}}$  (Figura 3.5), a estrutura de  $1\text{C-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  mostra-se com um gap consideravelmente menor que o valor originalmente obtido para a monocamada pura de  $\text{MnBr}_2$ , com valor de 1,38 eV, porém nesse caso foi obtida uma transição indireta entre a banda de valência e banda de condução posicionada no ponto de alta simetria **K** e **M**. Com esse valor de gap o material se apresenta em uma faixa divisória entre condutores e semi-condutores.

Por meio dos resultados relativos a densidade parcial de estados é possível verificar que, ainda que os orbitais Br-4p e Mn-3d participem ativamente da transição entre as bandas de

valência e condução, a maior contribuição advém dos orbitais C-2p *spin up* (valência) e C-2p *spin down* (condução).

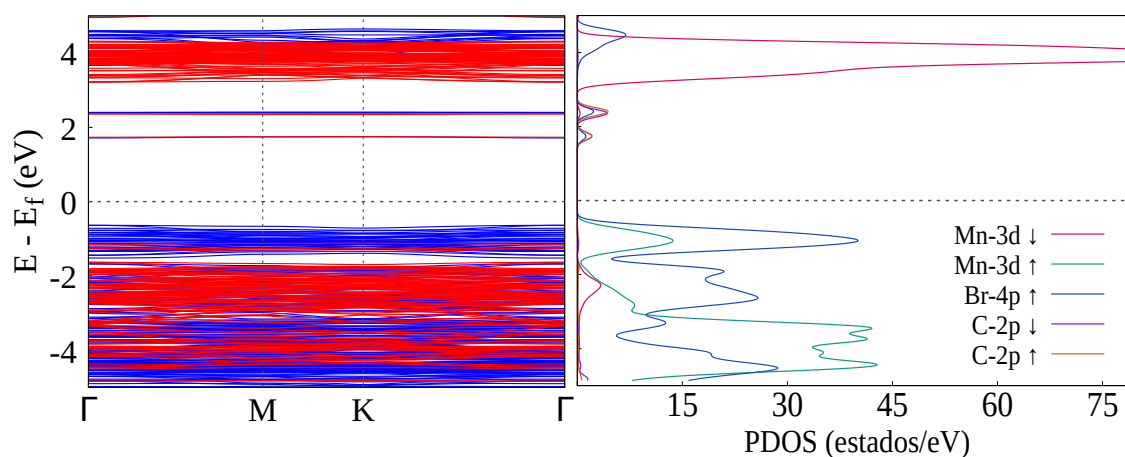


Figura 3.10: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema 1C-Mn<sub>15</sub>Br<sub>32</sub>

Para o sistema 1C-Mn<sub>15</sub>Br<sub>32</sub> (3.10) observou-se gap direto localizado no ponto de alta simetria  $\Gamma$ , com um valor de 2,25 eV. Esse valor de gap indica uma redução no valor apresentado na monocamada pura, porém ainda com um valor maior do que o obtido para o caso 1C-Mn<sub>16</sub>Br<sub>32</sub>. Nesse caso, o material mantém o comportamento de semi-condutor apresentado pela estrutura original de MnBr<sub>2</sub>.

É interessante observar os orbitais presentes nas bandas de interesse, diferentemente do observados para a outra estrutura dopada com carbono, nesse caso o orbital 1C-2p apenas participa da transição por parte da banda de condução, sendo as contribuições de *spin up* e *spin-down* praticamente iguais. Já para a banda de valência, observa-se um comportamento bem semelhante a estrutura original, com elétrons *spin up* ocupando a parte mais próxima ao nível

---

de fermi.

## Dopagem com Nitrogênio

Dando continuidade aos elementos da classe dos ametais, a Figura 3.11 apresenta os resultados obtidos para a estrutura dopada com nitrogênio  $1\text{N-Mn}_{16}\text{Br}_{32}$ . Para esse sistema é interessante notar que apesar da PDOS mostrar a presença de elétrons no nível de fermi, a estrutura de banda indica que as bandas apenas se aproximam do nível, porém sem sobrepor. Esse comportamento sugere uma provável classificação de condutor para essa estrutura. Caso as bandas estivessem no mesmo nível de energia do nível de fermi, o material em questão apresentaria o comportamento de meio-metal, da mesma forma como as outras estruturas apresentadas anteriormente.

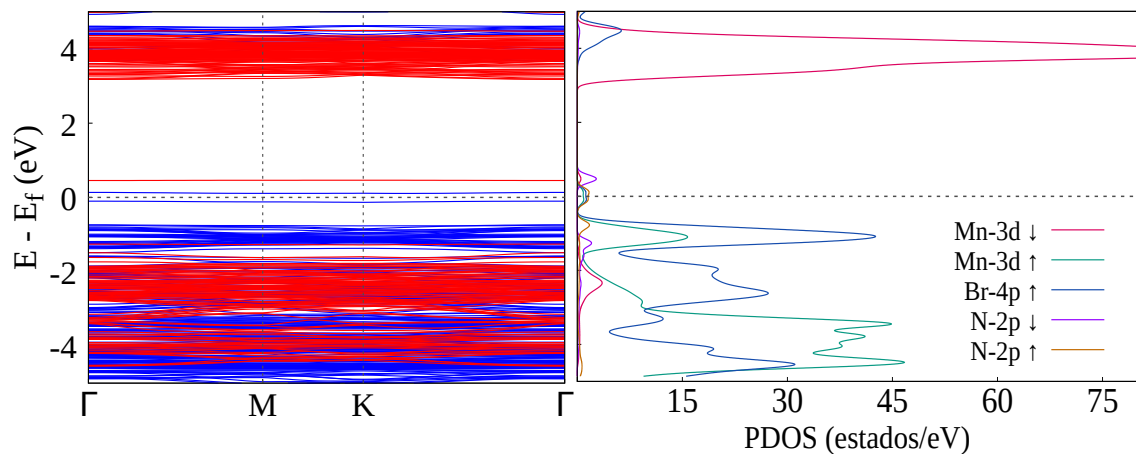


Figura 3.11: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema  $1\text{N-Mn}_{16}\text{Br}_{32}$

Mais especificamente, considerando a estrutura como um condutor, o sistema  $1\text{N-}$

---

$\text{Mn}_{16}\text{Br}_{31}$  apresenta uma transição indireta entre os pontos de alta simetria  $\Gamma$  e  $\mathbf{K}$  com um valor de gap de 0,2 eV. Analisando a densidade parcial de estados é possível perceber que a contribuição para a transição entre as camadas de valência e condução é feita de forma bem equilibrada entre os elétrons *spin up* dos orbitais N-2p, Br-4p e Mn-3d.

## Dopagem com Oxigênio

Outro material dopante que apresentou resultados interessantes foi o oxigênio. A Figura 3.12 referente a estrutura  $1\text{O-Mn}_{15}\text{Br}_{32}$  mostra um comportamento semelhante ao observado para a monocamada com vacância de Manganês ( $V_{\text{Mn}}$ ). A estrutura de banda do material o descreve como um meio-metal, onde os elétrons da camada de valência estão ocupando o nível de Fermi, mais especificamente, elétrons *spin up* dos orbitais parcialmente ocupados dos átomos de Bromo, manganês e oxigênio. Para elétrons com *spin down* observa-se um gap direto entre os pontos  $\Gamma$  no valor de 1,59 eV, com grande participação dos elétrons do orbital O-2p na banda inferior da camada de condução. Com essa formato, o sistema se comporta como metal para elétrons *spin up* e como semi-condutor para elétrons *spin down*.

## Dopagem com Flúor

Finalizando a parte de resultados obtidos, a Figura 3.13 apresenta os resultados obtidos para o sistema  $1\text{F-Mn}_{16}\text{Br}_{31}$ . A estrutura em questão foi a que mais se aproximou dos resultados obtidos para a monocamada pura de  $\text{MnBr}_2$ , tanto em relação ao padrão da estrutura de banda como no valor de gap e densidade de estados. A monocamada dopada possui um gap direto no



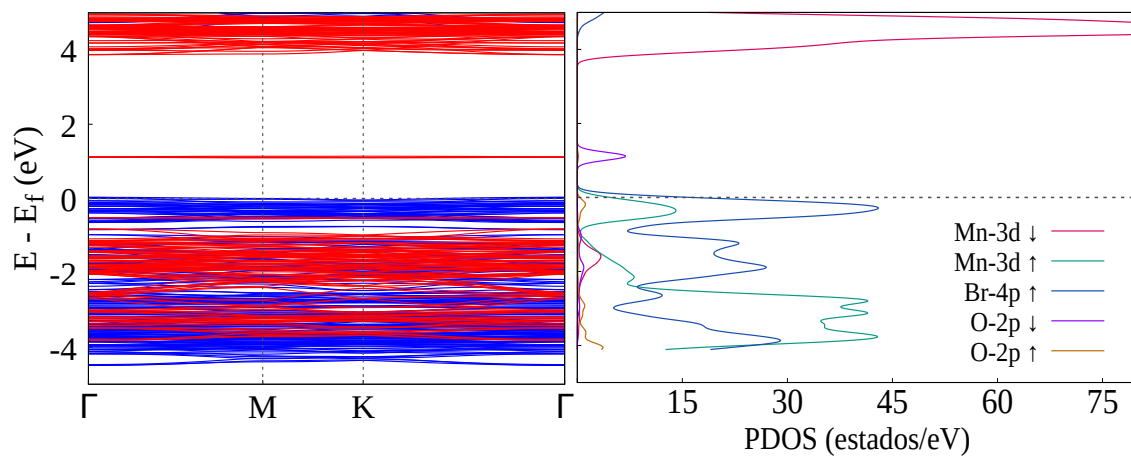


Figura 3.12: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema 10-Mn<sub>15</sub>Br<sub>32</sub>

valor de 3,92 eV entre os pontos  $\Gamma$ , o qual se aproxima bastante do valor apresentado para a monocamada de MnBr<sub>2</sub> (3,68 eV), mantendo-se como semi-condutor. Diferentemente do que foi observado na densidade de estados para os outros sistemas dopados, é possível notar que os orbitais parcialmente ocupados do átomo de flúor não contribuem de maneira efetiva para a transição entre as camadas de valência e condução, mantendo um comportamento semelhante ao da estrutura original.

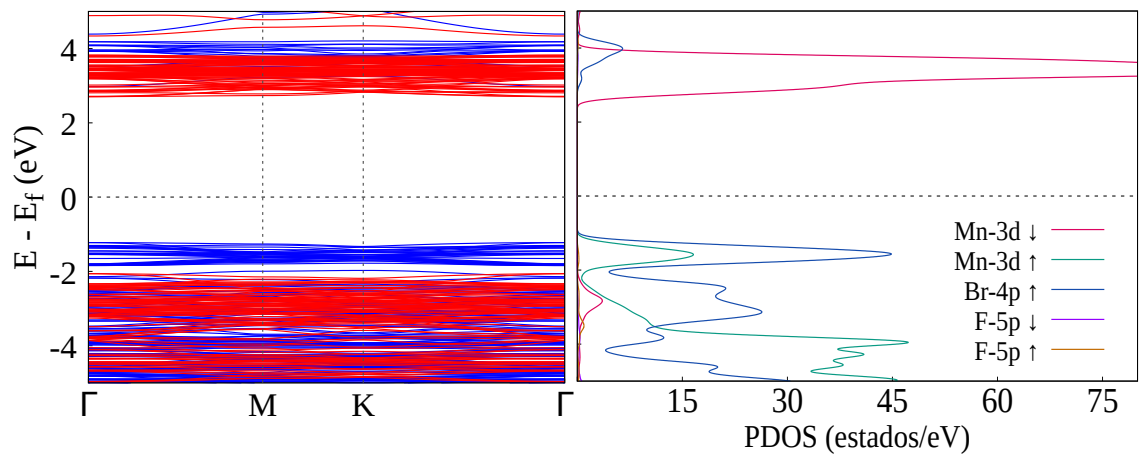


Figura 3.13: Estrutura de banda e configuração de PDOS para o sistema  $1F-Mn_{16}Br_{31}$

## CAPÍTULO 4

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, foram apresentados os estudos acerca das propriedades eletrônicas de materiais bidimensionais a base de brometo de manganês. Esses materiais foram analisados a partir da construção de monocamadas a base de bromo de manganês com e sem a utilização de diferentes tipos de funcionalizações existente.

Observou-se que a funcionalização do material resultou em uma boa variedade de estruturas que podem ser de grande interesse para a comunidade científica. A alteração das propriedades foi observada tanto para o caso da utilização de técnicas de vacância quanto para os casos em que o material foi dopado com outros átomos. Foram obtidas monocamadas pertencentes as classes dos semi-condutores, condutores e meio-metais. Dessa forma, a estrutura de  $\text{MnBr}_2$  se mostrou muito versátil para possíveis aplicações desde a industria de condutores até estudos envolvendo spintrônica

Comparativamente, as estruturas funcionalizadas através de vacância também se mos-

---

traram muito importantes do ponto de vista de possíveis aplicações tecnológicas. O sistema  $V_{Br}$  se apresentou como um condutor, devido ao baixo valor de gap, e energeticamente mais fácil de ser produzido. Apesar da estrutura  $V_{Mn}$  ser energeticamente mais difícil de ser produzida, o seu resultado como meio-metal abre portas para novos estudos desse material na área de spintrônica.

Em relação as estruturas dopadas, os resultados obtidos sugerem que a estrutura de  $MnBr_2$  pode ser transformada de diversas formas dependendo do objetivo desejado. Assim como o apresentado pela funcionalização por vacância, a dopagem também foi capaz de produzir estruturas condutoras e meio-metálicas.

Os resultados alcançados neste trabalho sugerem que as monocamadas funcionalizadas de brometo de manganês ( $MnBr_2$ ) possuem potenciais aplicações tecnológicas importantes. Este fato pode servir como motivação para futuros trabalhos experimentais envolvendo estes tipos de materiais.

Como perspectivas, pretende-se estudar as estruturas dopadas  $1N-Mn_{15}Br_{32}$ ,  $1O-Mn_{16}Br_{31}$  e  $1F-Mn_{15}Br_{32}$  com o objetivo de detalhar mais a parte estrutural e eletrônica dos materiais bidimensionais à base de brometo de manganês [31].

---

## Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *306(5696):666–669*, oct 2004.
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [3] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8(4):4033–4041, 2014. PMID: 24655084.
- [4] Gargee Bhattacharyya, Indrani Choudhuri, Preeti Bhauriyal, Priyanka Garg, and Biswarup Pathak. Ferromagnetism in magnesium chloride monolayer with an unusually large spin-up gap. *Nanoscale*, 10:22280–22292, 2018.
- [5] Jia Luo, Gang Xiang, Yongliang Tang, Kai Ou, and Xianmei Chen. The electric and magnetic properties of novel two-dimensional mnbr2 and mni2 from first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 128(11):113901, 2020.
- [6] E.A. Kovaleva, Iuliia Melchakova, N.S. Mikhaleva, F.N. Tomilin, S.G. Ovchinnikov, Woohyeon Baek, V.A. Pomogaev, P. Avramov, and A.A. Kuzubov. The role of strong electron correlations in determination of band structure and charge distribution of transition metal dihalide monolayers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134:324–332, 2019.

- 
- [7] E.O. Wollan, W.C. Koehler, and M.K. Wilkinson. Neutron diffraction study of the magnetic properties of  $MnBr_2$ . Physical Review (1,1893-132,1963/141,1966-188,1969), 110:638–646, 1958.
- [8] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, and Kristin a. Persson. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. APL Materials, 1(1):011002, 2013.
- [9] A. S. Botana and M. R. Norman. Electronic structure and magnetism of transition metal dihalides: Bulk to monolayer. Phys. Rev. Materials, 3:044001, Apr 2019.
- [10] Peng Luo, Fuwei Zhuge, Qingfu Zhang, Yuqian Chen, Lv Liang, Yu Huang, Huiqiao Li, and Tianyou Zhai. Doping engineering and functionalization of two dimensional metal chalcogenides. Nanoscale Horizons, 4, 08 2018.
- [11] Ai-Ming Hu, Ling-ling Wang, Bo Meng, and Wen-Zhi Xiao. Ab initio study of magnetism in nonmagnetic metal substituted monolayer  $MoS_2$ . Solid State Communications, 220:67–71, October 2015.
- [12] Zahra Ghasemi majd, Seyed Fardin Taghizadeh, Peiman Amiri, and B. Vaseghi. Half-metallic properties of transition metals adsorbed on  $ws_2$  monolayer: A first-principles study. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019.
- [13] Jiayu Wan, Steven D. Lacey, Jiaqi Dai, Wenzhong Bao, Michael S. Fuhrer, and Liangbing

- 
- Hu. Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications. Chem. Soc. Rev., 45:6742–6765, 2016.
- [14] Qu Yue, Shengli Chang, Shiqiao Qin, and Jingbo Li. Functionalization of monolayer mos<sub>2</sub> by substitutional doping: A first-principles study. Physics Letters A, 377(19-20):1362–1367, 2013.
- [15] Jianlu Wang, Hehai Fang, Xudong Wang, Xiaoshuang Chen, Wei Lu, and Weida Hu. Recent progress on localized field enhanced two-dimensional material photodetectors from ultraviolet—visible to infrared. Small, 13(35):1700894, 2017.
- [16] Xiujuan Zhang, Zhibin Shao, Xiaohong Zhang, Yuanyuan He, and Jiansheng Jie. Surface charge transfer doping of low-dimensional nanostructures toward high-performance nanodevices. Advanced Materials, 28(47):10409–10442, 2016.
- [17] Jian Gao, Young Duck Kim, Liangbo Liang, Juan Carlos Idrobo, Phil Chow, Jiawei Tan, Baichang Li, Lu Li, Bobby G. Sumpter, Toh-Ming Lu, Vincent Meunier, James Hone, and Nikhil Koratkar. Transition-metal substitution doping in synthetic atomically thin semiconductors. Advanced Materials, 28(44):9735–9743.
- [18] Baoshan Tang, Zhi Gen Yu, Li Huang, Jianwei Chai, Swee Liang Wong, Jie Deng, Weifeng Yang, Hao Gong, Shijie Wang, Kah-Wee Ang, Yong-Wei Zhang, and Dongzhi Chi. Direct n- to p-type channel conversion in monolayer/few-layer ws<sub>2</sub> field-effect transistors by atomic nitrogen treatment. ACS Nano, 12(3):2506–2513, 2018. PMID: 29505235.

- 
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964.
- [20] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, Oct 1996.
- [21] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [22] K. S. Pitzer. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry. Journal of the American Chemical Society, 82(15):4121–4121, 1960.
- [23] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [24] Alberto García, Nick Papior, Arsalan Akhtar, Emilio Artacho, Volker Blum, Emanuele Bosoni, Pedro Brandimarte, Mads Brandbyge, J. I. Cerdá, Fabiano Corsetti, Ramón Cuadrado, Vladimir Dikan, Jaime Ferrer, Julian Gale, Pablo García-Fernández, V. M. García-Suárez, Sandra García, Georg Huhs, Sergio Illera, Richard Korytár, Peter Koval, Irina Lebedeva, Lin Lin, Pablo López-Tarifa, Sara G. Mayo, Stephan Mohr, Pablo Ordejón, Andrei Postnikov, Yann Pouillon, Miguel Pruneda, Roberto Robles, Daniel Sánchez-Portal, Jose M. Soler, Rafi Ullah, Victor Wen-zhe Yu, and Javier Junquera. Siesta: Recent developments and applications. The Journal of Chemical Physics, 152(20):204108, 2020.



- 
- [25] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. Phys. Rev. B, 64:235111, Nov 2001.
- [26] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, and Kristin A. Persson. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. APL Materials, 1(1):011002, 2013.
- [27] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. Phys. Rev. B, 52:R5467–R5470, Aug 1995.
- [28] E. O. Wollan, W. C. Koehler, and M. K. Wilkinson. Neutron diffraction study of the magnetic properties of  $\text{mnbr}_2$ . Phys. Rev., 110:638–646, May 1958.
- [29] Hannu-Pekka Komsa, Jani Kotakoski, Simon Kurasch, Ossi Lehtinen, Ute Kaiser, and Arkady V. Krasheninnikov. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping. Phys. Rev. Lett., 109:035503, Jul 2012.
- [30] Yan Hu, Shuo Jin, ZF Luo, HH Zeng, JH Wang, and Xiao-Li Fan. Conversation from antiferromagnetic  $\text{mnbr}_2$  to ferromagnetic  $\text{mn}_3\text{br}_8$  monolayer with large mae. Nanoscale Research Letters, 16(1):1–13, 2021.
- [31] E. O. Wollan, W. C. Koehler, and M. K. Wilkinson. Neutron diffraction study of the magnetic properties of  $\text{mnbr}_2$ . Phys. Rev., 110:638–646, May 1958.