

## Título do Subprojeto

### Identificação:

Grande área do CNPq: Ciências Exatas e da Terra  
Área do CNPq: Física da Matéria Condensada  
Título do Projeto: Estudo de Materiais 2D (Bidimensionais)  
via Simulação Atomística  
Professor Orientador: Wanderlã Luis Scopel  
Estudante PIBIC/PIVIC: Filipe Gonçalves Jacinto

**Resumo:** *Neste trabalho foi investigado as propriedades estruturais e eletrônicas do Fosfato de Germânio( $GeP_3$ ), um material bidimensional (2D) composto de monocamadas de átomos de Ge e P. Mas especificamente, estudamos a fase bulk e a monocamada de 2D- $GeP_3$  isolado, utilizando cálculos de mecânica quântica, baseado na teoria do funcional densidade (DFT). Os resultados mostram que a forma bulk possui características metálicas enquanto uma monocamada  $GeP_3$  isolado possui comportamento de semicondutor com gap indireto.*

**Palavras chaves:** DFT, Materiais 2D, Propriedades Eletrônicas.

## 1 Introdução

Atualmente têm crescido a busca por novos materiais com potencial de aplicação em nanotecnologia, isto é, à produção de circuitos e dispositivos eletrônicos com as dimensões de átomos ou moléculas. Neste sentido, o estudo de materiais cristalinos como o Fosfato de Germânio( $GeP_3$ ), um material 2D metálico com estrutura Hexagonal (Jing et al. (2017)), são de extrema relevância para o desenvolvimento de nanodispositivos na plataforma 2D, muito possivelmente diminuindo custos e aumentando a eficiência. Neste aspecto, o estudo teórico utilizando cálculos de propriedades físicas de materiais cristalinos via métodos de primeiros princípios são extensamente utilizados para predição de propriedades, interpretação de resultados experimentais, design de novos materiais, etc. Dentre as propriedades que podem ser eficientemente calculadas teoricamente e confrontadas com resultados experimentais, podemos citar: propriedades estruturais (parâmetros da rede cristalina, energia de formação, etc.), propriedades eletrônicas (densidades de estados(DOS), XAS (X-ray absorption spectroscopy), etc...) e propriedades magnéticas e de transporte quântico. O material denominado como Fosfato de Germânio( $GeP_3$ ) na fase bulk é conhecido desde de 1970 quando foi sintetizado experimentalmente (Donohue & Young

(1970);Gullman & Olofsson (1972)). Entretanto, com uso do processo de esfoliação (Nicolosi et al. (2013)) foi possível obter esse materiais com algumas camadas. No intuito de investigarmos o efeito nas propriedades físicas do GeP<sub>3</sub> devido a redução do número de camadas a partir da fase bulk (GeP<sub>3</sub>) e o efeito de interação de van der waals na estrutura eletrônica, foi utilizado métodos de cálculo de primeiros princípios baseados na teoria do funcional densidade (DFT) implementados no código *quantum espresso*. A partir do cálculo de energia total, foram investigadas propriedades eletrônicas do "bulk"e da monocamada de GeP<sub>3</sub>.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal demonstrar os conhecimentos adquiridos ao longo do desenvolvimento projeto de iniciação cietífica na área de física do estado sólido, estrutura da matéria e DFT e aplicá-lo de maneira prática para o estudo do 2D-GeP<sub>3</sub>. De forma mais específica, pretende-se investigar as propriedades físicas do GeP<sub>3</sub>, onde será construído a geometria de sua estrutura cristalina fase *bulk* e da monocamada. Em seguida, será determinado a estrutura de eletrônica do *bulk* e da monocamanda de GeP<sub>3</sub>, isto é, identificando suas características elétricas e verificando sua potencialidade para possíveis aplicações tecnológicas.

## 3 Metodologia

No presente trabalho foi utilizado o formalismo *ab initio*, que se vale apenas dos números atômicos e das constantes fundamentais da natureza. Em particular, foram utilizados cálculos de primeiros princípios baseados em DFT(Kohn et al. (1996)), sendo utilizado o funcional Generalized Gradient Approximation (GGA/PBE)e o pacote Quantum Espresso(Gianozzi et al. (2009)). A região de vácuo considerada foi de 20 Å e foi definida na direção Z. O sistema foi relaxado até diferenças de energias de 10<sup>-5</sup> eV. As células unitárias foram construídas a partir de parâmetros de redes obtidos experimentalmente(Donohue & Young (1970);Gullman & Olofsson (1972)), testes de convergência da energia total em função da energia de corte (número máximo de funções de ondas planas) e do número de pontos K na primeira zona de Brillouin, a fim de limitar o custo computacional. A partir dos testes realizados anteriores, isto é, utilizando o  $E_{cut}$  e a malha de pontos  $k - points$  obtidos, será feito a variação do parâmetro de rede  $a$  e determinaremos sua energia total correspondente, sendo que a mínima energia será associada ao parâmetro de rede teórico, ou seja, os valores para os quais as estruturas são mais estáveis.

## 4 Resultados

Com auxilio do software XcrysDen (Kokalj (1999)) e consultando a literatura foi possível construir a estrutura do GeP<sub>3</sub> com parâmetro de rede  $a = 6,92995 \text{ \AA}$ . Na Fig.1 verifica-se que a estrutura

é hexagonal e cada átomo de *Ge* (representado pelas esferas azuis) apresenta três ligações químicas do tipo *Ge – P* com átomos de *P*(representado pelas esferas vermelhas) próximos, e cada átomo de *P* forma uma ligação *P – Ge* e uma ligação *P – P* também com os átomos mais próximos. Além disso, observa-se que para o *bulk* cada camada é formada por dois planos hexagonais.

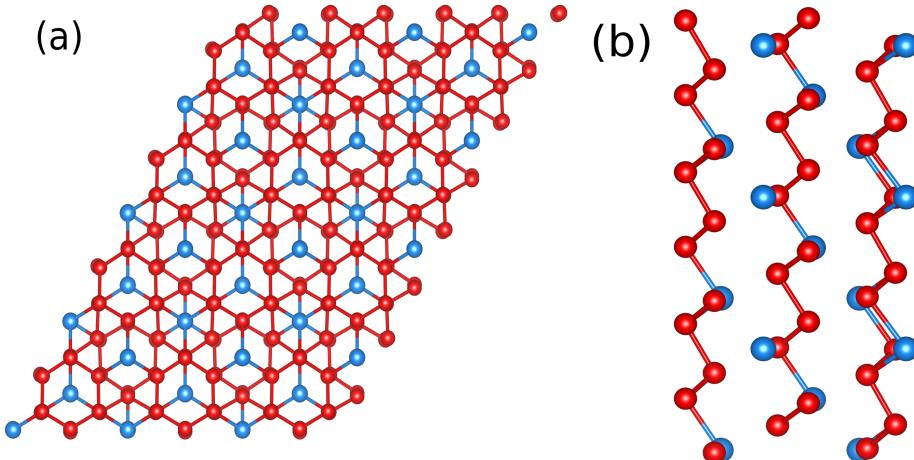


Figura 1: Posições atômicas da estrutura do bulk  $\text{GeP}_3$  completamente relaxada, onde (a) é a vista superior e (b) é a vista lateral.

Utilizando a estrutura construída anteriormente foi realizado 3 (três) testes de convergência. Sendo o que *primeiro teste*, determinamos o comportamento da energia total em função do número de funções de onda ( $E_{cut}$ ). Analisando a Figura2 nota-se que a energia total decresce a medida que  $E_{cut}$  aumenta. Além disso, observa-se que a energia converge de forma satisfatória a partir de 55 Ry. Portanto, esse valor será utilizado para o próximo teste.

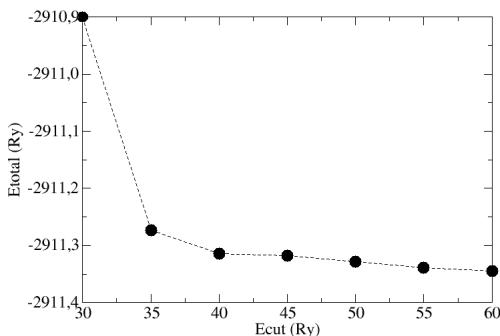


Figura 2: Comportamento da energia total em função  $E_{cut}$ .

No *segundo teste*, foi analisado o comportamento da energia total em função do mapeamento da primeira zona de Brillouin como apresentado na Figura3. Na Figura3, observa-se um

decréscimo da energia total em função do aumento do número de  $K-points$  e que a convergência ocorre de forma satisfatória a partir de  $3 = K-points$  e este será o valor a ser considerado para o próximo teste.

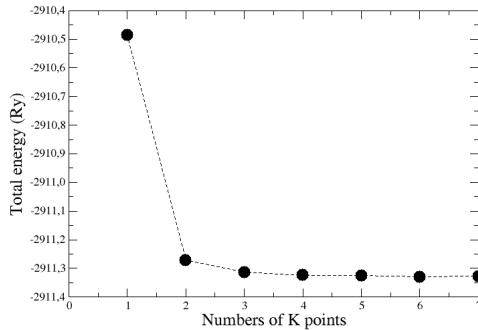


Figura 3: Energia total em função do número de k-points na primeira zona de Brilloiun.

Já no *terceiro teste*, foi realizado a variação o parâmetro de rede ( $a$ ) em função da energia total para o obter o valor do parâmetro de rede do sistema estudado considerando os parâmetros ( $E_{cut}$ ) e malha de  $k-points$ ) obtidos nos testes anteriores. Note que na figura 4 apresenta um mínimo de energia total próximo de  $a = 6.9 \text{ \AA}$  ao que esta bem próximo do valor sugerido pela literatura de  $7.09 \text{ \AA}$ (Jing et al. (2017)).

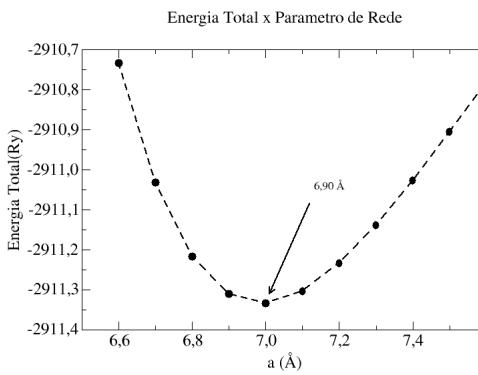


Figura 4: Energia total em função do parâmetro de rede  $a$  para a fase *bulk*.

Então, a partir da estrutura cristalina determinada e com o parâmetros de convergência encontrados, determinamos a estrutura de bandas do sistema estudado. Dessa forma, o passo seguinte determinamos a estrutura de bandas da fase *bulk* do  $\text{GeP}_3$ , como mostrado na Figura 5. A partir Fig. 5 verifica-se um que o material 2D possui um caráter metálico nas direções de alta simetria da zona de Brillouin analisadas (*KGML*) já que existem estados eletrônicos atravessando o nível de Fermi. Esse resultado está em excelente acordo com resultados reportados na literatura (Jing et al. (2017)).

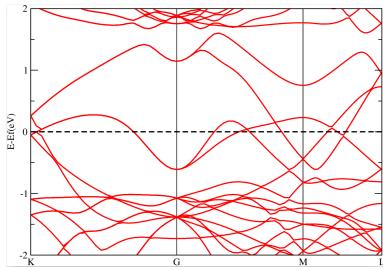


Figura 5: Estrutura de bandas da fase *bulk* de GeP<sub>3</sub>. O nível de Fermi foi deslocado para o zero.

Por outro lado, a partir da geometria da fase *bulk* do GeP<sub>3</sub> (veja Fig.1) construímos a monocamada de GeP<sub>3</sub> Figura 6 removendo uma camada da estrutura da fase *bulk*.

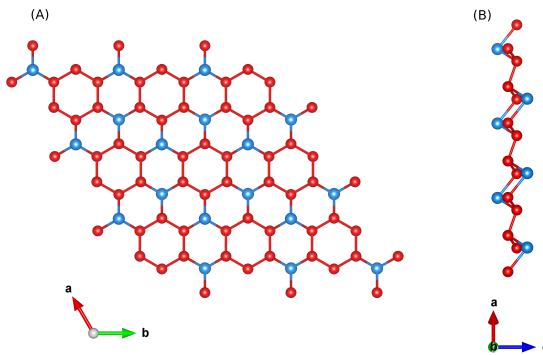


Figura 6: Geometria relaxada da monocamada de GeP<sub>3</sub>, sendo (a) é a vista superior e (b) é a vista lateral.

Então, a partir da geometria completamente relaxada da monocamada de GeP<sub>3</sub>, determinamos a estrutura de bandas, conforme mostra Fig.7.

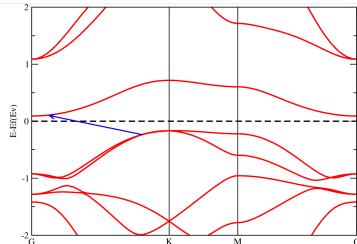


Figura 7: Banda da monocamada de GeP<sub>3</sub> em que o nível de Fermi foi deslocado para o zero.

A Fig.7 mostra a estrutura eletrônica da monocamada de 2D-GeP<sub>3</sub>, onde pode-se verificar o caráter semicondutor de gap indireto de 0,55 eV, uma vez que existe uma região proibida entre os estados vazios (abaixo do nível de Fermi) e ocupados (acima do nível de Fermi). Esse resultado está em exelente acordo com resultados reportados na literatura Jing et al. (2017). Desta forma, nossos resultados mostram que a estrutura eletrônica de materiais bidimensionais do tipo GeP<sub>3</sub>

depende do número de camadas.

## 5 Discussão e Conclusões

Neste trabalho foi explorado as propriedades eletrônicas da fase *bulk* e monocamada do GeP<sub>3</sub> utilizando cálculos de primeiros princípios baseado em DFT. Os resultados evidenciam uma mudança da estrutura eletrônica da fase *bulk* em relação a uma monocamada, isto é, a estrutura é afeta devido ao efeito da interação de van der waals entre as camadas. Mais especificamente, a fase *bulk* possui um comportamento metálico. Por outro lado, a monocamada de GeP<sub>3</sub> possui características semicondutoras de gap indireto. Dessa forma, o material denominado de GeP<sub>3</sub> possui características promissoras para construção de nanodispositivos como sensores de gás (Tian et al. (2019)).

## Referências

- Donohue, P. & Young, H. (1970). Synthesis, structure, and superconductivity of new high pressure phases in the systems ge p and ge as. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(2):143–149.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al. (2009). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502.
- Gullman, J. & Olofsson, O. (1972). The crystal structure of snp3 and a note on the crystal structure of gep3. *Journal of Solid State Chemistry*, 5(3):441–445.
- Jing, Y., Ma, Y., Li, Y., & Heine, T. (2017). Gep3: A small indirect band gap 2d crystal with high carrier mobility and strong interlayer quantum confinement. *Nano letters*, 17(3):1833–1838.
- Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980.
- Kokalj, A. (1999). Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4):176–179.
- Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., & Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139):1226419.
- Tian, B., Huang, T., Guo, J., Shu, H., Wang, Y., & Dai, J. (2019). Gas adsorption on the pristine monolayer gep3: A first-principles calculation. *Vacuum*, 164:181–185.