

## **Estudo teórico de adsorção de moléculas em folhas de Fosfato de Germânio ( $\text{GeP}_3$ ) (Continuação do Edital PIIC 2018/2019)**

### **Identificação:**

Grande área do CNPq: Ciências Exatas e da Terra

Área do CNPq: Física

Título do Projeto: Estudo de Materiais 2D (Bidimensionais) via Simulação Atomística

Professor Orientador: Wanderlâ Luis Scopel

Estudante PIBIC/PIVIC: Filipe Gonçalves Jacinto

**Resumo:** Neste trabalho investigou-se a interação de uma monocamada de  $\text{GeP}_3$  com pequenas moléculas de gás. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que a interação induz uma grande deformação estrutural na superfície devido a interação com as moléculas de  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_2$ . Esse resultado indica instabilidade para esses sistemas e inviabiliza o uso da monocamada para o dispositivos do tipo sensor de gás para ambas as moléculas. Contudo, para a molécula de  $\text{NO}$  observou-se pouca deformação estrutural em acordo com energia de adsorção moderada e transferência de carga da monocamada para a molécula. Além disso, a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) indicam que ocorre uma mudança do caráter elétrico de semicondutor para metálico, o que viabiliza o uso da monocamada de  $\text{GeP}_3$  como sensor de gás para moléculas de  $\text{NO}$ .

**Palavras chaves:** Estrutura Eletrônica, Moléculas, Superfícies, Semicondutor, Sensor de gás.

## **1 Introdução**

Devido a grande demanda por inovação tecnológica, o estudo de materiais que apresentam propriedades promissoras visando a criação de novos dispositivos eletrônicos ou até mesmo um melhoramento de performance de suas versões anteriores vem aumentando. Nesse sentido, uma forma de estudar estes materiais são simulações computacionais feitas a partir de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), que possuem como vantagem, além de bons resultados em comparação com os resultados experimentais, serem também uma abordagem de baixo custo quando se trata de uma quantidade pequena de átomos.

Neste trabalho será investigado o potencial de aplicação de materiais 2D semicondutores como sensores de gás, uma vez que são de extrema importância em diversas áreas, tais como: controle de emissões de gases, segurança pública, indústria, agricultura e monitoramento ambiental (Tang et al. (2018)). Neste contexto, o Fosfato de Germânio ( $\text{GeP}_3$ ) é um material 2D metálico com estrutura Hexagonal na fase bulk. Porém, uma única monocamada de  $\text{GeP}_3$  tem caráter semicondutor com bandgap indireto de 0.27 eV (Jing et al. (2017)) e vem apresentando resultados promissores para um dispositivo de sensor de gás de pequenas moléculas tais como:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (Tian et al. (2019)).

Diante de todo o exposto anteriormente, neste subprojeto investigou-se teoricamente a interação entre uma superfície da monocamada de  $\text{GeP}_3$  e diferentes moléculas, tais como:  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_2$ . Nossos resultados mostram uma considerável deformação da estrutura para o sistema com as moléculas de  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_2$  enquanto, o sistema com a molécula de  $\text{NO}$  adsorvida, não apresenta grande mudança estrutural. Além disso, foram determinadas as respectivas energias de adsorção, distâncias de ligação para cada sistema, a densidade de estados (DOS) e projetadas (PDOS), estrutura de bandas e transferência de carga entre o sistema e a molécula de  $\text{NO}$  adsorvida. Por fim, os resultados indicam a possibilidade de que através de um mecanismo de controle de corrente pode-se utilizar o  $\text{GeP}_3$  como um sensor de gás para a molécula de  $\text{NO}$  devido a transição do sistema de semicondutor para metálico após a adsorção da molécula.

## 2 Objetivos

Este trabalho visa analisar a monocamada de Fosfato de Germânio como possível candidato para um dispositivo de sensor de gás de moléculas pequenas. Sendo assim, através do uso de simulações computacionais investigou-se a energia de adsorção das moléculas de  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_2$  e a deformação da estrutura devido a este processo além da transferência de carga, estrutura de bandas, e o PDOS verificando a possibilidade do uso do  $\text{GeP}_3$  para a construção do dispositivo.

## 3 Metodologia

Para a realização dos cálculos fez-se uso do formalismo *ab-initio*, que se vale apenas dos números atômicos e das constantes fundamentais da natureza. O estudo da interação entre a superfície e as moléculas pequenas, foram executados através de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT, sendo utilizado o funcional "Generalized Gradient Approximation" (GGA/PBE) (Perdew et al. (1996)), sendo a interação elétron-íon descrita pelo método "projector-augmented wave" (PAW) (Blüchl (1994)), utilizando o código computacional *Quantum Espresso* (Giannozzi 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  $10^{-4}$  eV. Além disso, a estabilidade entre a superfície e as moléculas foram calculadas a partir da equação (1):

$$E_{ad} = E_{GeP_3+Gas} - E_{GeP_3} - E_{Gas} \quad (1)$$

em que  $E_{ad}$  é a energia de adsorção,  $E_{GeP_3}$ ,  $E_{Gas}$  é a energia da super-célula e a energia da molécula de gás sozinha respectivamente, enquanto  $E_{GeP_3+Gas}$  representa a energia da estrutura com a molécula adsorvida.

## 4 Resultados

Considerando uma célula unitária de uma monocamada de  $GeP_3$  completamente convergida, obteve-se os parâmetros de rede  $a = 6,96 \text{ \AA}$  e  $b = 6,96 \text{ \AA}$ . Também considerou-se uma distância de  $20 \text{ \AA}$  perpendicular a superfície, o suficiente para evitar a interação entre imagens nesta direção. A partir da célula unitária foi construído uma supercelula  $2 \times 2 \times 1$  de  $GeP_3$ . Em seguida, foi colocado na proximidade da superfície diferentes moléculas na região do anel de fósforo (veja: Figura 1 letras (A),(C) e (E)), como indicado na referência Tian et al. (2019) como sendo o sítio mais estável.

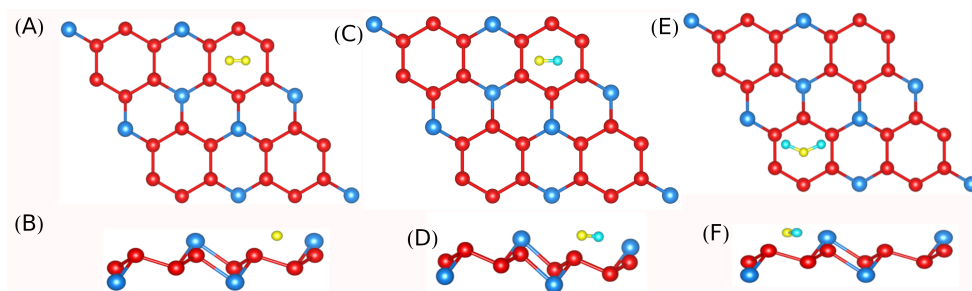


Figura 1: Geometria da supercelula de  $GeP_3$  com adsorção de diferentes moléculas. (A) vista superior e (B) vista lateral de  $N_2$ , (C) vista superior e (D) vista lateral de  $NO$ , (E) vista superior e (F) vista lateral de  $NO_2$ , onde as esferas azuis, vermelhas, amarelas e ciano representam os átomos de  $Ge$ ,  $P$ ,  $N$  e  $O$ , respectivamente.

A Figura 2 mostra as geometrias de diferentes moléculas adsorvidas na superfície de uma monocamada de  $GeP_3$ .

A partir da Figura 2 verifica-se que a interação da molécula de  $N_2$  (Figura 2(A) e (B)) com a superfície de  $GeP_3$  induz uma grande deformação na estrutura da monocamda de  $GeP_3$ , cuja as distâncias de ligação do átomo de  $N$  mais próximo do anel de fósforo para a molécula de gás é  $3,27 \text{ \AA}$ . No entanto, para o sistema com a molécula de  $NO_2$  (Figura 2 (E) e (F)), ao ser adsorvida na superfície sofre um processo de catálise destruindo a estrutura da monocamada de  $GeP_3$ , resultando em uma molécula de  $NO$  e um átomo de  $O$ . Neste processo , a molécula de  $NO$  se liga ao átomo de  $P$  mais próximo através do átomo de  $N$  com distância de ligação de  $1,80 \text{ \AA}$ . Enquanto que o átomo de  $O$  faz duas ligações, uma com o átomo  $P$  mais próximo com distância

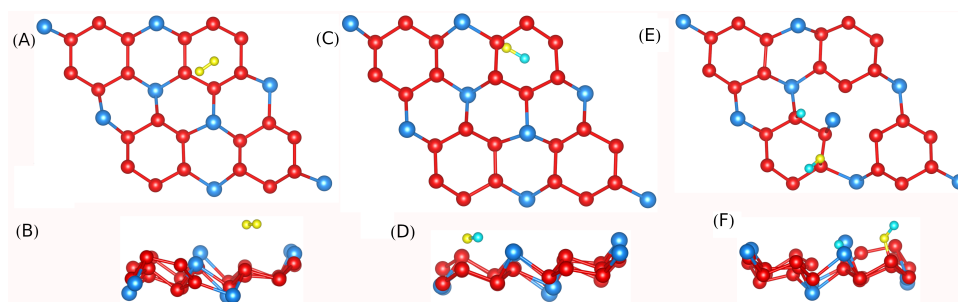


Figura 2: Geometria da supercelula de  $GeP_3$  com adsorção de diferentes moléculas. (A) vista superior e (B) vista lateral de  $N_2$ , (C) vista superior e (D) vista lateral de  $NO$ , (E) vista superior e (F) vista lateral de  $NO_2$ , onde as esferas azuis, vermelhas, amarelas e ciano representam os átomos de  $Ge$ ,  $P$ ,  $N$  e  $O$ , respectivamente.

Tabela 1: Tabela com as respectivas distâncias de ligação ( $d$ ) do átomo mais próximo da monocamada de  $GeP_3$ , energia de adsorção de cada sistema ( $E_{ads}$ ) e transferência de carga ( $e$ ).

Molécula	$d$ [Å]	$E_{ads}$ [eV]	Carga[e]
$N_2$	3,27	-0,28	0,0503
$NO$	1,91	-1,23	1,1339
$NO_2$	—	-2,49	—

de 1,59 Å e outra com o átomo de  $Ge$  deslocado com distância de 2,04 Å. Contudo, para o sistema com a molécula de  $NO$  (Figura 2 (C) e (D)), a interação não induz uma deformação considerável, como pode-se observar claramente na Figura 2 (C) e (D). Além disso, para a molécula de  $NO$ , o átomo mais próximo ao anel de fósforo é o átomo de Nitrogênio com uma distância de ligação de 1,91 Å.

Após a relaxação completa das posições atômicas, conforme mostrado na Figura 2, foi investigado a estabilidade energética das moléculas na superfície determinando a energias de adsorção das moléculas, a partir da equação 1. Os resultados obtidos foram  $E_{ads} = -0,28$  eV/molécula,  $E_{ads} = -1,23$  eV/molécula e  $E_{ads} = -2,49$  eV/molécula para as moléculas de  $N_2$ ,  $NO$  e  $NO_2$ , respectivamente. As energias de adsorção negativas indicam um processo exotérmico, isto é, liberação de energia durante a formação da estrutura.

Com o intuito de investigar as mudanças na estrutura eletrônica da monocamada de  $GeP_3$  induzidas devido as moléculas de gás adsorvidas na superfície, determinou-se a densidade de estados projetados (PDOS) para o sistema da supercélula de  $GeP_3$  e para o sistema com a molécula de  $NO$  adsorvida, conforme indicado na Figura 3. As Figuras 3-A e B mostram a densidade de estados projetados (PDOS) e a densidade total de estados (DOS) para o sistema  $GeP_3 + NO$ , respectivamente. Já, a Figura 3-C mostra a densidade total de estados para a monocamada de  $GeP_3$ . Além disso, nota-se através da análise da Tabela 1 que após a adsorção da molécula de

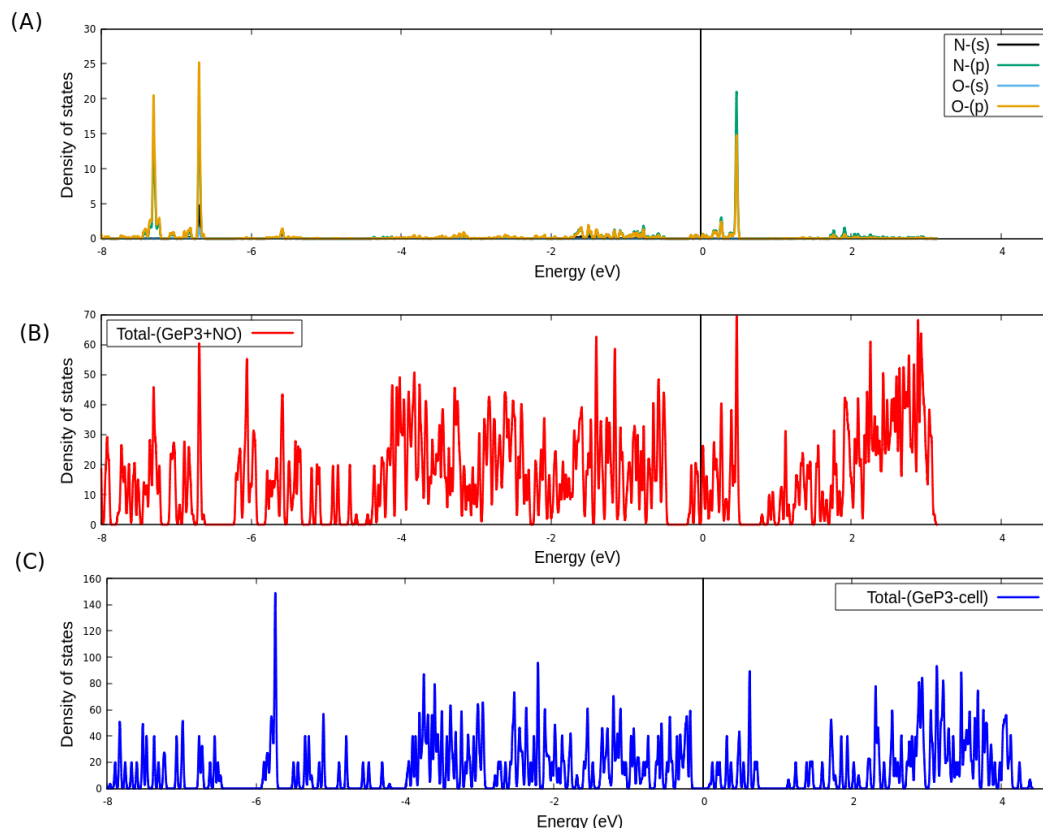


Figura 3: Densidade projetada e total de estados para o sistema com a molécula de  $NO$  onde: (A) é a densidade parcial de estados projetados no  $NO$  do sistema  $GeP_3 + NO$ ; (B) densidade total de estados para o sistema  $GeP_3 + NO$ ; (C) densidade total de estados para a monocamada de  $GeP_3$ . A linha contínua vertical na cor preta representa a energia de Fermi.

$NO$ , ocorreu uma transferência de carga da monocamada de  $GeP_3$  para a molécula de  $NO$  calculada através da análise de Bader Tang et al. (2009). Ademais, observa-se na Figura 3-B que o valor da energia de Fermi deslocou-se para níveis mais altos de energia quando comparado com a Figura 3-C. Neste mesmo contexto, a estrutura de bandas no caminho  $G - K - M - G$  para o  $GeP_3$  e  $GeP_3 + NO$  é mostrada na Figura 4-A e B, respectivamente.

A Figura 4-A mostra o caráter semiconductor do  $GeP_3$  que apresenta um "bandgap" indireto de 0,19 eV, enquanto que na Figura 4-B apresenta um caráter metálico para o sistema  $GeP_3 + NO$ . Desta forma, verifica-se que a molécula induz um caráter metálico no  $GeP_3$  após a adsorção. Além disso, observa-se o surgimento de uma banda plana (com estados desocupados) em 0,5 eV que é atribuído aos orbitais  $p$  do oxigênio e do nitrogênio, como pode-se visualizar na Figura 3-A. Além disso, verifica-se o surgimento de duas novas bandas abaixo no nível de Fermi na Figura 4-B, o que também é devido a contribuição do orbital  $p$  do oxigênio como se pode ver na Figura 3-A.

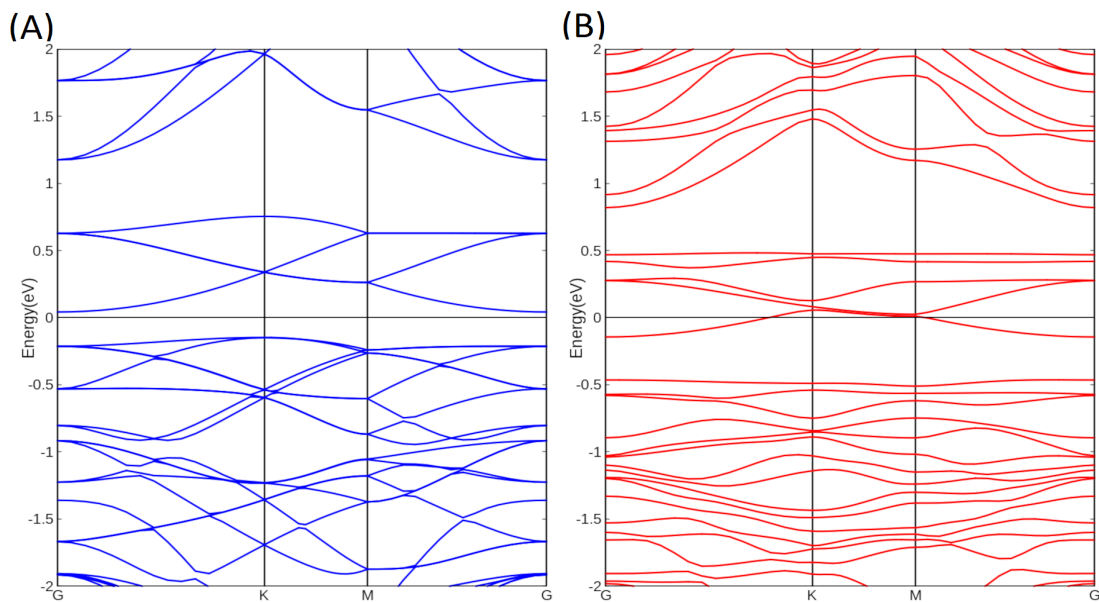


Figura 4: (A) Estrutura de bandas da supercélula de  $GeP_3$  pristino e (B) Estrutura de bandas para o sistema de  $GeP_3 + NO$ . A linha horizontal contínua na cor preta representa a energia de Fermi.

## 5 Discussão e Conclusões

Neste trabalho, investigou-se a adsorção de moléculas na superfície de uma monocamada de  $GeP_3$ , a partir de cálculos de estrutura eletrônica, baseados em DFT. Neste contexto, investigou-se o potencial de aplicação da monocamada de  $GeP_3$ , como um sensor de gás. Considerando as características necessárias para construir um bom sensor de gás (Tang et al. (2018)), podemos notar pela Tabela 1 que a energia de adsorção é moderada para todos os sistemas analisados e é comparável, por exemplo, ao siliceno que tem energia de adsorção igual a 0,73 eV para o  $NO$  e 1,30 eV para o  $NO_2$  (Prasongkit et al. (2015)), o que garante que a interação da molécula com a superfície seja suficientemente forte para garantir sua detecção e não tão alta que dificulte o processo de retirada da molécula do sensor.

Contudo, ao analisarmos as geometrias atômicas relaxadas com as moléculas de  $N_2$  e  $NO_2$  adsorvidas, verifica-se que houve uma grande deformação da estrutura da monocamada de  $GeP_3$ , suficiente para destruir o plano da estrutura da super-célula  $GeP_3$ , o que impossibilita o seu uso para sensores de gás. Por outro lado, para o sistema com a molécula de  $NO$ , nota-se que não houve grande deformação e que a menor distância entre a superfície e a molécula foi de 1,91 Å. Esse fato está em acordo com a energia de adsorção moderada, o que sugere uma interação suficiente com a superfície para garantir a detecção da molécula.

Portanto ao aplicar um potencial elétrico maior do que o *bandgap* tem-se uma corrente elétrica através da monocamada. Entretanto, essa corrente será modulada devido a adsorção da molécula sendo um indicador de que a molécula de  $NO$  está interagindo com o sistema. E deste modo, viabilizando o uso da monocamada de  $GeP_3$  como um sensor de gás.

## Referências

- Blüochl, P. (1994). *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 50:17953–17979.
- 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.
- 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.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.
- Prasongkit, J., Amorim, R. G., Chakraborty, S., Ahuja, R., Scheicher, R. H., & Amornkitbamrung, V. (2015). Highly sensitive and selective gas detection based on silicene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(29):16934–16940.
- Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204.
- Tang, X., Du, A., & Kou, L. (2018). Gas sensing and capturing based on two-dimensional layered materials: Overview from theoretical perspective. *WIREs Computational Molecular Science*, 8(4):e1361, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1361>.
- 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.