



Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Pedro Elias Priori Spalenza

**Estudo de dopagem no Fosforeto de Carbono bidimensional (2D) e Interações
com Moléculas**

Vitória/ES

2022



Estudo de dopagem no Fosforeto de Carbono bidimensional (2D) e Interações com Moléculas

Pedro Elias Priori Spalenza

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPG-FIS), da Universidade Federal do Espírito Santo para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel

Coorientador: Fábio Arthur Leão de Souza

Vitória/ES

2022



Universidade Federal do Espírito Santo

Sistema Integrado de Bibliotecas

- Consulta ao catálogo
- Meu Pergamum
- Pagamento de multas
- Biblioteca na quarentena
- Agendamento para atendimento on-line
- Sobre o SIB
- Bibliotecas do Sistema
- Horário de funcionamento das Bibliotecas
- Ficha catalográfica (CIP)
- Ficha catalográfica on-line
- Orientações gerais
- Tutorial ficha dissertação e tese
- Repositório Institucional (RIUfes)
- Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD)
- Plataforma digital

Início > Ficha catalográfica (CIP) >

Ficha catalográfica

Qualquer dúvida, por favor, entre em contato no Tel. 4009-2403 (Biblioteca Central da UFES) ou pelo e-mail: fichacatalografica.biblioteca@ufes.br

Dados do autor

Nome do autor *

Nome principal, nome intermediário; se houver.

Sobrenome do autor

Último sobrenome + Júnior, Filho, Neto, etc.; se houver.

Ano de nascimento

Formato AAAA. Inserir somente números.

Curso

Dados da obra

Tipo de material

Tese Dissertação

Título da obra

Letra maiúscula somente nas iniciais dos nomes próprios, nas siglas e na primeira letra do título.

Subtítulo da obra

Pedro Elías Priori Spalenza

**Estudo de dopagem no Fosforeto de Carbono bidimensional (2D) e Interações
com Moléculas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS) da
Universidade Federal do Espírito Santo para a obtenção do título de Mestre em Física.
Aprovada por:

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Orientador - Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Fábio Arthur Leão de Souza
Coorientador - Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas,
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa,
Universidade Federal do Paraná

Vitória, 2022.

Agradecimentos

- Ao prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel, pela oportunidade que me foi dada, pela paciência e dedicação ao longo dos anos.
- Ao profs. Drs. Fábio Arthur Leão de Souza e Rodrigo Garcia Amorim, pelas contribuições ao trabalho e demais ensinamentos.
- À minha família, pelo amor e apoio incondicionais.
- Aos amigos de longa data e aos que eu fiz ao longo do caminho.
- À CAPES pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida, sem a qual não seria possível a dedicação exclusiva à pesquisa.

Quando não pensamos diariamente sobre as coisas boas da vida, tendemos a esquecê-las; logo, devemos separar alguns minutos para focar no que temos, em vez de pensar naquilo que não temos

S. Ema. Gyalwa Dokhampa

Resumo

A ampla variedade de propriedades físicas e químicas impressionantes dos materiais bidimensionais (2D), somada a possibilidade de se modificar as propriedades eletrônicas destes materiais, como por exemplo aplicando pressão, campo externo ou dopando, abre um vasto leque de possíveis aplicações. Nesse sentido, encontrar nanodispositivos capazes de detectar e distinguir moléculas gasosas via identificação elétrica é um grande desafio para pesquisadores. Neste trabalho investigou-se as propriedades eletrônicas e de transporte do Fosforeto de Carbono (Carbon-Phosphide) prístino e dopado, a partir da combinação da Teoria do Funcional Densidade (DFT) e Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF). Inicialmente, foi estudado a dopagem substitucional na fase γ -CP (semimetálico) para as seguintes condições: (i) substituição de átomos de Carbono por átomos de Boro e Nitrogênio, e (ii) substituição de átomos de Fósforo de por Silício e Enxofre. O processo de formação do γ -CP dopado com B (γ -CP-B) é exotérmico e a dopagem leva a um incremento no número de bandas cruzando o nível de Fermi, contribuindo para o aumento no número de canais de transmissão, quando em comparação com o sistema prístino. Além disso, estudou-se a de forma sistemática a interação das moléculas de CO, CO₂, NO e NH₃ com superfície do γ -CP dopado com B. Os resultados mostraram que existe uma modulação na transmissão para cada molécula adsorvida na superfície γ -CP com dopagem de Boro, sendo possível distinguir entre elas pela condutância do material. Estes resultados colocam o γ -CP-B como um material promissor para ser utilizado como sensor de gases, com alta sensibilidade e capacidade de seleção entre o grupo de moléculas alvo.

Palavras-chave: Fosforeto de Carbono. Transporte eletrônico. Dopagem. Sensor de gases.

Abstract

The wide variety of impressive physical and chemical properties of two-dimensional (2D) materials, along with the possibility of modifying the electronic properties of these materials, such as applying pressure, external field or doping, opens up a huge range of possible applications. In this sense, finding nanodevices capable of detecting and distinguishing gas molecules through electrical identification is a major challenge for researchers. This work explores the electronic and transport properties of Carbon-Phosphide (CP), doped and pristine, through a combination of Density Functional Theory (DFT) and Non-Equilibrium Green's Functions (NEGF). Initially was studied the substitutional doping on γ -CP (semimetallic) for the following situations: (i) substitution of atoms of carbon by boron and nitrogen atoms, and (ii) substitution of atoms of phosphorus by silicon and sulfur atoms. The formation of the B-doped γ -CP (γ -CP-B) is ruled by an exothermic process and the doping leads to an increase in the number of bands crossing the Fermi level, contributing to increment the number of transmission channels, when compared to the pristine one. Furthermore, was conducted, a systematic investigation of the interaction between CO, CO₂, NO and NH₃ molecules and the surface γ -CP-B. The results showed that there is a modulation on the transmission for each target molecule adsorbed on the surface of B-doped γ -CP, being possible to distinguish between each one by material's conductance. This results poses the γ -CP-B as a promising candidate to be used as a gas sensor, with high sensitivity and ability to select among the group of target molecules.

Keywords: Carbon Phosphide. Electronic transport. B-doping. Gas sensor.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Imagem de microscopia óptica do dispositivo sintetizado por Feng <i>et al.</i> . Em verde múltiplas camadas de fosforeno negro, enquanto azul escuro mostra poucas camadas de MoSe ₂ . Os números de 1-6 indicam os diferentes eletrodos, enquanto os gráficos a direita indicam a espessura do material.	3
Figura 2 – Geometria das três fases propostas por Wang <i>et al.</i> ¹ . (a) α -CP, (b) β -CP e (c) γ -CP.	6
Figura 3 – Estrutura de bandas das três fases propostas por Wang <i>et al.</i> ¹ . (a) α -CP, (b) β -CP e (c) γ -CP.	6
Figura 4 – Imagem de microscópio de força atômica (AFM) do transistor de efeito de campo realizado com poucas camadas de α -CP (os autores se referem ao material como b-PC em analogia ao fosforeno negro) ²	7
Figura 5 – Geometria das três fases propostas por Guan <i>et al.</i> ³ . (a) α_0 -CP, (b) β_0 -CP e (c) α_2 -CP.	8
Figura 6 – Estrutura de bandas das três fases propostas por Guan <i>et al.</i> ³ . (a) α_0 -CP, (b) β_0 -CP e (c) α_2 -CP.	8
Figura 7 – Geometria das fases γ -PC (a) e $P\bar{3}m1$ (b) ⁴	9
Figura 8 – Estrutura de bandas das fases γ -PC (a) e $P\bar{3}m1$ (b) ⁴	9
Figura 9 – Alterações induzidas pela presença das moléculas no dispositivo de γ -CP proposto Singh <i>et al.</i> ⁵	10
Figura 10 – Esquema representativo do ciclo autoconsistente proposto por Kohn e Sham.	17
Figura 11 – Esquema de um dispositivo no qual se deseja estudar o transporte eletrônico, composto pela fonte - também referida como eletrodo ou contato esquerdo, canal - ou região de espalhamento e por fim, dreno, chamado também de contato ou eletrodo direito.	21
Figura 12 – Esquema resumindo o que foi feito até o momento. O retângulo representa o canal, a matriz G^n é como o número de elétrons e a matriz A é como a densidade de estados. O fluxo dos elétrons entrando no canal é dado pelas expressões acima das setas azuis, e dos elétrons saindo do canal, pelas expressões abaixo das setas vermelhas. Γ é a razão pela qual os elétrons deixam a região de espalhamento, e Σ a razão pela qual os elétrons entram no canal.	26
Figura 13 – Células unitárias dos sistemas γ -CP (a) e γ -CP dopado com B (b), também referido como BC ₃ P ₄ e γ -CP-B.	30

Figura 14 – Bandas para o sistema γ -CP-B, com nível de Fermi no zero, padrão mantido em toda a dissertação, e sítios indicados na célula unitária. Os pontos de alta simetria na 1 ^a zona de Brillouin em uma rede retangular são indicados, de modo que o caminho Γ -X-S-Y- Γ -S é seguido em todas as estruturas de bandas apresentadas neste trabalho.	32
Figura 15 – Estrutura de bandas (a) e transmissão (b) para os sistemas prístino e dopado.	33
Figura 16 – Estrutura de bandas com orbital projetados para o γ -CP, para todos os átomos e orbitais do sistema (a), para os orbitais z (b), para átomos de C (c) e para os átomos de P (d).	34
Figura 17 – Estrutura de bandas com orbital projetados para o γ -CP-B, para todos os átomos e orbitais do sistema (a), para os orbitais z (b), para átomos de C (c), para os átomos de P (d) e átomos de B (e).	35
Figura 18 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com N e γ -CP prístino.	36
Figura 19 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com Si e γ -CP prístino.	37
Figura 20 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com S e γ -CP prístino.	38
Figura 21 – Transmissão feita no ponto Γ para as direções x e y do γ -CP-B.	39
Figura 22 – Dispositivo de γ -CP-B e moléculas estudadas. (a) Eletrodos e Região de Espalhamento, visão superior e lateral, indicados os sítios 1 - acima de um átomo de B, 2 - acima de um átomo de C, 3 - acima de um átomo de P, 4 - acima da ponte C-C e 5 - no meio do anel. (b)-(e) Indicadas as posições iniciais I e II, respectivamente, para as moléculas de CO, CO ₂ , NH ₃ e NO.	40
Figura 23 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de CO com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.	41
Figura 24 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de CO ₂ com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.	43
Figura 25 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de NH ₃ com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.	45
Figura 26 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de NO com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.	47

Figura 27 – Geometrias relaxadas das configurações mais estáveis para a interação da molécula de (a) CO, (b) CO ₂ , (c) NH ₃ e (d) NO com a folha de γ -CP-B.	49
Figura 28 – Propriedades de transporte eletrônico para o dispositivo de γ -CP-B isolado e com as moléculas adsorvidas: (a) Transmissão de bias nula e (b) Sensitividade do dispositivo para cada molécula em duas diferentes energias $E-E_F=-0,37$ eV e $+0,29$ eV, destacadas com linhas tracejadas no item (a).	51

Lista de tabelas

Tabela 1 – Configurações conhecidas para CP até o momento, contendo o nome da fase, os autores, a energia de coesão e a natureza do material. .	5
Tabela 2 – Parâmetros de rede (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) das células unitárias e distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Boro.	31
Tabela 3 – Distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Nitrogênio.	36
Tabela 4 – Distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Silício.	37
Tabela 5 – Distâncias médias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Enxofre.	38
Tabela 6 – Energias e distâncias para a interação da molécula de CO com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre CO e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.	42
Tabela 7 – Energias e distâncias para a interação da molécula de CO ₂ com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre CO ₂ e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.	44
Tabela 8 – Energias e distâncias para a interação da molécula de NH ₃ com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre NH ₃ e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.	46

Tabela 9 – Energias e distâncias para a interação da molécula de N com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre NO e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.	48
Tabela 10 – Configurações mais estáveis para as moléculas adsorvidas no γ -CP-B, com energia de adsorção E_{ads} , menor distância entre molécula de superfície (d) e carga transferida da superfície para a molécula (ΔQ), calculada com análise de Bader ⁶	49
Tabela 11 – Resultados obtidos por Singh <i>et al.</i> ⁵ para a adsorção das moléculas de CO, CO ₂ , NH ₃ e NO no γ -CP prístino, com energia de adsorção E_{ads} , menor distância entre molécula de superfície (d) e carga transferida da superfície para a molécula (ΔQ), calculada com análise de Bader ⁶	50

Lista de abreviaturas e siglas

2D: Bidimensionais

γ -CP-B: γ -CP dopado com B

DFT: Teoria do Funcional da Densidade

NEGF: Funções de Green Fora do Equilíbrio

QE: Quantum Espresso

EdS: Equação de Schrödinger

EdKS: Equação de Kohn-Sham

ab initio: Primeiros Princípios

XC: Exchange and Correlation

LDA: Aproximação da Densidade Local

GGA: Aproximação do Gradiente Generalizado

VdW: Van der Waals

PAW: Projector Augmented Waves

AE: all-electron

EdSDT: Equação de Schrödinger Dependente do Tempo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS	12
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	12
2.1.1	Sistemas de Muitos corpos	12
2.1.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn	14
2.1.3	Equações de Kohn-Sham	16
2.1.4	Potenciais de Troca e Correlação	17
2.1.5	Pseudopotenciais	19
2.2	Transporte Eletrônico	20
2.2.1	Modelo Quântico	22
2.3	Modelagem empregada no presente trabalho	27
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
3.1	Dopagens em γ-CP	30
3.1.1	Dopagem com Boro	30
3.1.2	Dopagem com N	35
3.1.3	Dopagem com Si	36
3.1.4	Dopagem com S	38
3.1.5	Escolha do γ -CP dopado com Boro para uso como sensor	39
3.2	Adsorção de moléculas em γ-CP dopado com Boro	40
3.2.1	CO	41
3.2.2	CO ₂	43
3.2.3	NH ₃	44
3.2.4	NO	46
3.2.5	Configurações mais estáveis	48
4	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A – MANUSCRITO SUBMETIDO AO PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS	63

1 Introdução

Sensores de gases podem ser utilizados para detectar e quantificar a presença de algum gás tóxico ou vapor orgânico específicos no ambiente atmosférico^{7, 8, 9} sendo muito importantes para finalidades como monitoramento ambiental e controle de emissões^{10, 11}, diagnóstico médico¹², produção agrícola¹³, segurança pública e militar¹⁴.

O advento dos nanomateriais levou a uma revolução nos sensores, já que apresentam uma relação superfície-volume espetacular e uma superfície bastante reativa a gases, ambas características extremamente desejadas num sensor de gases¹⁵. Em geral, a performance de um sensor de gás é baseada nas seguintes características: sensibilidade (a interação molécula/dispositivo deve gerar alguma alteração mensurável nas propriedades do dispositivo), seletividade (o sinal gerado deve ser capaz de diferenciar as moléculas dado um grupo alvo), limite de detecção (concentração máximas e mínimas da molécula alvo que podem ser detectadas), tempo de resposta (o tempo que o sensor leva para perceber a presença de uma molécula que antes tinha concentração nula), tempo de recuperação (o tempo que o dispositivo demora para poder ser utilizado novamente após uma detecção) e estabilidade (capacidade do sensor de manter seu desempenho por um determinado período de tempo)^{16, 15, 8, 17}. Temperatura de operação e gasto de energia também são pontos importantes na análise da viabilidade de um sensor de gases¹⁸.

O trabalho de Geim *et al.*¹⁹, no qual foi isolado pela primeira vez uma folha de grafeno e desenvolvidas maneiras de caracterizar as propriedades elétricas e eletrônicas deste material, levando ao prêmio Nobel de Física de 2010, de Andre Geim e Konstantin Novoselov, disparou o interesse em materiais bidimensionais (2D). Isto representou uma quebra de paradigmas, pois existiam trabalhos posteriores, das décadas de 30 e 60, que descartavam a possibilidade de haver materiais 2D com ordem de longo alcance^{20, 21, 22}. Foi iniciada então uma corrida na busca por novas estruturas e composições, propriedades e aplicações, tanto de maneira teórica, via simulação computacional^{1, 23, 24, 25}, quanto esforços experimentais^{26, 27, 28, 29, 30}. A ampla variedade de propriedades física e químicas impressionantes, muitas vezes não encontradas nos materiais na fase *bulk*, somadas a múltiplas potenciais aplicações, explicam a explosão no número de trabalhos sobre o tema nas últimas décadas. Mais do que isto, a possibilidade de se modificar as propriedades eletrônicas destes materiais, como por exemplo engenharia de *band gap* via tensão mecânica ou aplicação de campo elétrico externo^{31, 32, 33, 34, 35, 36}, dopagem^{37, 38, 39}, entre outros, abre ainda mais possibilidades de aplicações. Como exemplo de aplicações, existem propostas de nanodispositivo de

bio-sensores^{40, 41, 42, 43, 44}, spintrônica^{45, 46}, optoeletrônica^{31, 47}, termoeletricidade^{48, 49}, sensores de gases^{50, 51, 52}, entre outros.

O primeiro sensor de gases baseado em materiais 2D a ser realizado experimentalmente foi o de Schedin *et al.*⁵³, em 2007. Demonstraram a possibilidade de se detectar uma única molécula adsorvida sobre uma folha de grafeno à temperatura ambiente. Mostrou-se que a interação com moléculas receptoras de elétrons (NO₂ e H₂O) leva a um aumento na concentração de buracos no material, resultando num aumento da condutividade, enquanto a adsorção de moléculas doadoras de elétrons (CO e NH₃) resulta na redução da condutividade^{53, 54, 55}. Posteriormente, o grafeno seguiu sendo explorado como sensor para outras moléculas, como por exemplo NH₃⁵⁶, NO₂⁵⁷, O₂⁵⁸, CO₂⁵⁹, etc. A viabilidade do grafeno dopado e com defeitos como sensor de gases também foi extensamente explorada em outros trabalhos^{60, 52, 61, 62, 63, 64}.

Outro exemplo de material 2D empregado na detecção de moléculas são os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs), apresentando fórmula MX₂, onde M = Mo, W, Ti, Zr ou Re, enquanto X = Se, S ou Te, e possuindo natureza semicondutora. O primeiro trabalho sobre sensores para essa classe de materiais foi de Liu *et al.*⁶⁵, onde demonstraram o MoS₂ como um sensor de alta performance a temperatura ambiente, podendo detectar com bastante qualidade NO₂ e NH₃ em baixíssimas concentrações, enquanto Kumar *et al.*⁶⁶ produziram um sensor baseado no mesmo material com mais de uma camada, apresentando excelentes tempos de resposta e recuperação para a detecção do NO₂. Outro material nesta mesma classe, WS₂, foi sintetizado como um dispositivo por Huo *et al.*⁶⁷ via esfoliação mecânica partindo do material em multicamadas, com excelentes resultados moléculas com tendência a perder elétrons, em especial para o NH₃, porém sendo pouco sensível para moléculas com tendência a ganhar elétrons, como o O₂. Quando aplicada uma luz UV, a sensibilidade para O₂ cresce, porém o NH₃ decresce.

Uma outra classe de materiais bidimensionais também vastamente explorada como sensor de gás foram os MXenes. Com fórmula M_{n+1}X_nT_x, com n variando de 1 a 3, M denotando um metal de transição, X sendo carbono ou nitrogênio, e T sendo um grupo funcional, por exemplo O, F, OH ou Cl^{68, 69}. É um material cerâmico, sendo possíveis mais de 100 estequiometrias, oferecendo uma combinação única de propriedades, além de muitas possibilidades de se manipular essas propriedades mudando as concentrações de M ou X. Kim *et al.*⁷⁰ demonstraram a possibilidade de um sensor baseado em Ti₃C₂T_x para detecção de compostos orgânicos voláteis em baixíssima concentração, funcionando a temperatura ambiente. Outro material, V₂CT_x, em trabalho de Lee *et al.*⁷¹, foi proposto como sensor para etanol, acetona, metanol, amônia e sulfeto de hidrogênio.

Além disso, heterojunções também foram exploradas como sensor de gases ba-

seado em material 2D. O trabalho de Feng *et al.*⁷² por exemplo, traz um sensor de gás baseado na heterojunção de fosforeno negro-MoSe₂. Mais do que isso, como pode ser visto na Figura (1), foram construídos três dispositivos, um transistor de efeito de campo (Field-effect transistors - FETs) de fosforeno negro, um FET de MoSe₂ e a heterojunção. Compararam então os três dispositivos, mostrando que a resposta para a molécula de NO₂ é 4,4x maior na heterojunção do que no FET de MoSe₂ e 46x maior do que no fosforeno negro. O limite de detecção da heterojunção também foi melhor quando em comparação com os outros dois dispositivos.

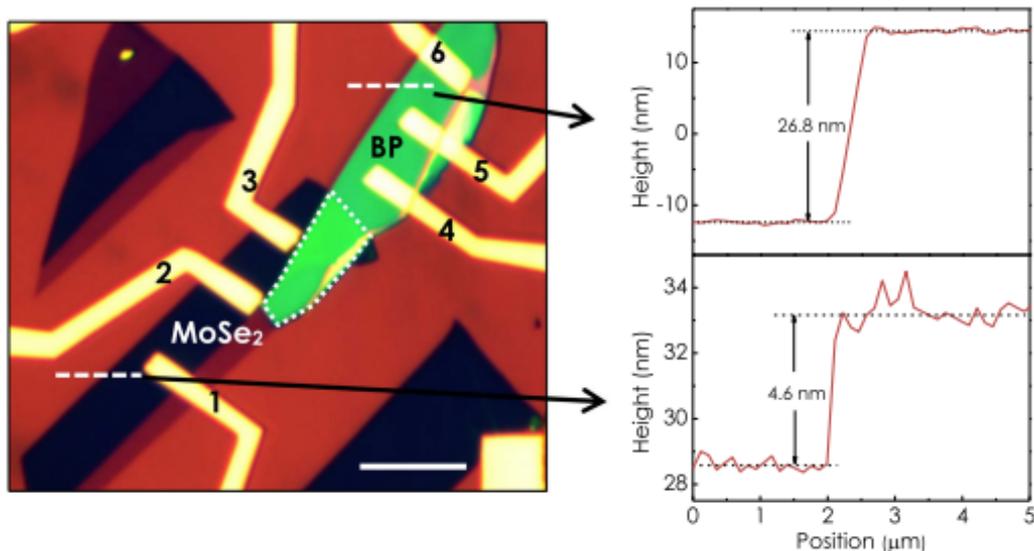


Figura 1 – Imagem de microscopia óptica do dispositivo sintetizado por Feng *et al.*. Em verde múltiplas camadas de fosforeno negro, enquanto azul escuro mostra poucas camadas de MoSe₂. Os números de 1-6 indicam os diferentes eletrodos, enquanto os gráficos a direita indicam a espessura do material.

Existem diferentes tipos de mecanismos utilizados para se detectar gases^{9, 73}. O mecanismo de íons de Oxigênio adsorvidos na superfície⁷⁴ é comumente empregado nos sensores baseados em óxidos metálicos (como ZnO e SnO₂ por exemplo). Nas temperaturas convencionais de operação (200-500°C), íons como O₂⁻, O⁻ e O²⁻ são adsorvidos na superfície o óxido metálico, e parte dos elétrons dos oxigênios adsorvidos podem ser transferidos do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução do óxido metálico. Os ânions de oxigênio então interagem com o gás a ser medido, alterando a condutividade do óxido metálico.

O mecanismo de transferência de carga também é utilizado⁵³, como por exemplo o grafeno e outros materiais 2D relacionados, onde os materiais de detecção atuam como aceitadores ou doadores de carga. Quando expostos a diferentes gases, diferentes direções e quantidades de transferência de carga são observadas, levando a diferentes mudanças na resistência do material. O dispositivo pode ser retornado a

seu estado inicial pela liberação da molécula que foi adsorvida, como por exemplo pelo aumento da temperatura ou aplicando uma luz UV.

Há ainda diferentes tipos de sensores⁹, como os quimiresistivos, onde a superfície que constitui o material interage com a molécula alvo, e é induzida uma alteração nos portadores de carga, sendo medida através da mudança na resistência. Transistor de efeito de campo (FET), no qual tipicamente um canal semiconductor é sanduichado entre dois eletrodos metálicos que servem como fonte e dreno de elétrons. A condutância do canal pode ser modulada com a aplicação de diferentes voltagens de porta, assim levando o nível de Fermi para a energia onde será realizada a medição. A detecção do gás se dá medindo a corrente antes e depois do dispositivo ser exposto a molécula alvo sob uma voltagem constante⁴⁰.

Neste contexto, dois materiais 2D que atraíram grande atenção, tanto em sua forma prístina, como dopados, inclusive como sensor de moléculas, são o grafeno^{53, 75} e o fosforeno^{76, 77, 78}. O primeiro apresenta uma estrutura cristalina planar de átomos de carbono, que leva a uma grande resistência mecânica e alto módulo de Young⁷⁹, ou seja, é um material com boa elasticidade, podendo retornar a sua estrutura inicial após sofrer uma tensão considerável⁸⁰. A presença de cones de Dirac em sua estrutura de bandas, leva a uma mobilidade de portadores extremamente alta, devido a existência de férmions de Dirac sem massa, sua aplicabilidade em transistores porém, é limitada devido sua natureza de ausência de gap⁸¹. Já o fosforeno é um semiconductor de gap direto com condutância anisotrópica e alta mobilidade de buracos, mas se degrada quando em contato com o ar, limitando sua aplicabilidade⁸².

Vale notar que existem semelhanças estruturais entre estes dois materiais, ambos apresentam coordenação tripla e rede hexagonal. No grafeno, cada átomo de C apresenta hibridização sp^2 , se ligando a outros três C por ligações σ , com os orbitais p_z fora do plano formando ligações π e π^* , que levam ao aparecimento de cones de Dirac na estrutura de bandas. No fosforeno, cada P se hibridiza sp^3 , compartilhando três elétrons com seus vizinhos, enquanto os dois elétrons restante formam um par em um dos orbitais sp^3 , formando uma rede hexagonal quasi-planar. Devido a preferência por coordenação tripla para ambos os elementos quando monocamadas, surge a ideia da possibilidade de uma nova classe de materiais 2D composta por átomos de C e P.

Diversos grupos ao redor do mundo empreenderam esforços na busca deste novo material, que quando na estequiometria de 1:1, é denominado Fosforeto de Carbono (CP) ou Carboneto de Fósforo (Phosphorus Carbide - PC). As primeiras respostas vieram em 2016, quando de forma independente, via cálculos ab initio (primeiros princípios), Wang *et al.*¹ e Guan *et al.*³ propuseram múltiplas fases polimórficas de CP. Trabalhos posteriores, trouxeram mais algumas formas estáveis desta classe de material 2D^{83, 4, 84}. As fases conhecidas até hoje estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Configurações conhecidas para CP até o momento, contendo o nome da fase, os autores, a energia de coesão e a natureza do material.

Configuração	Referências	Energia de Coesão (eV/átomo)	Natureza
α -CP	1, 3	5,05~5,32	Semicondutor
β -CP	1, 3	5,06~5,33	Semicondutora
γ -CP	1, 3	5,20~5,35	Semimetal
α_0 -PC	3	4,80	Semicondutor
β_0 -PC	3	4,75	Metal
α_2 -PC	3	5,20	Semimetal
γ -PC	84, 4, 83	5,35~5,50	Semicondutor
P $\bar{3}$ m1	4	5,37	Semicondutor

Wang *et al.* ¹, em 2016, foram os primeiros a propor a monocamada de CP através de investigação estrutural com o software CALYPSO ⁸⁵, encontrando três fases, cujo geometria é mostrada na Figura 2. As chamadas α e β são semicondutoras e com propriedades eletrônicas e mecânicas altamente anisotrópicas, possuindo os elétrons e buracos mais leves conhecidos entre os semicondutores 2D até o momento ¹. Já a fase γ é semimetálica e apresenta cone de Dirac, como pode ser visto na Figura 3. Com dispersão de fônons, verificaram que não há nenhum modo de vibração imaginário (negativo), demonstrando estabilidade dinâmica. Estudaram também propriedades mecânicas, demonstrando que a rigidez das fases do CP é menor que a do grafeno e maior que a do fosforeno (exceto para *armchair* do α -CP). Para a mobilidade das cargas, α e β demonstraram possuir elétrons e buracos mais leves que no fosforeno, enquanto a velocidade dos elétrons na fase γ é comparável com a do grafeno. Com cálculos de HSE06, o gap das fases α (indireto) e β (quase-direto) foi de 1,26 eV e 0.87 eV respectivamente, enquanto ficou confirmado o carácter semi-metálico da fase γ , exibindo cone de Dirac em célula unitária retangular assim como o grafeno.

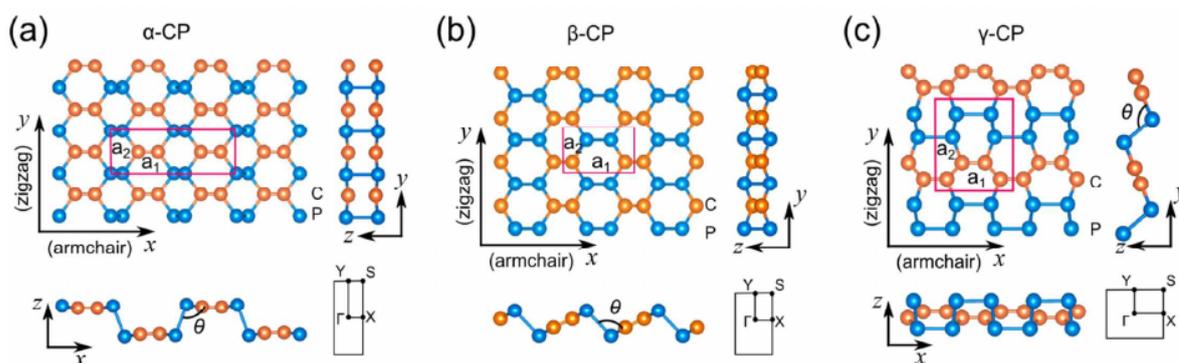


Figura 2 – Geometria das três fases propostas por Wang *et al.*¹. (a) α -CP, (b) β -CP e (c) γ -CP.

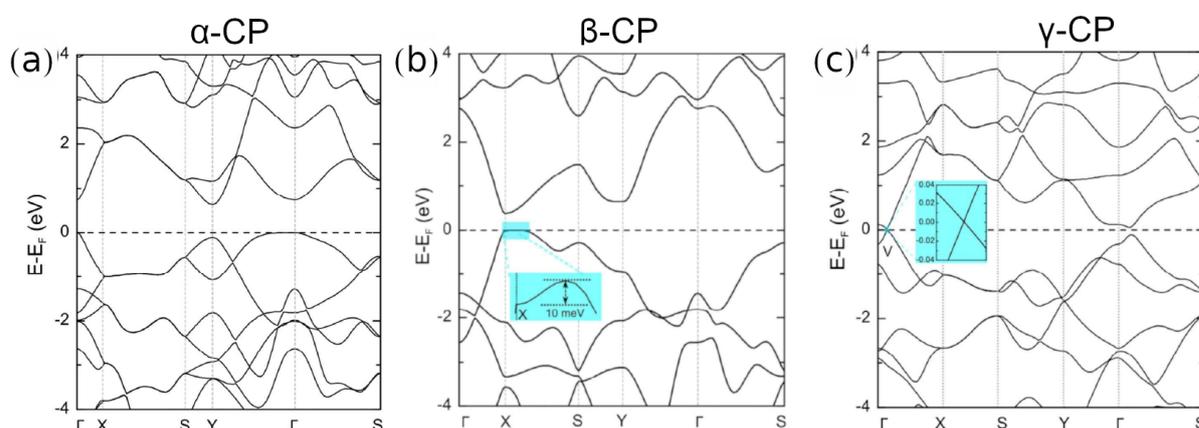


Figura 3 – Estrutura de bandas das três fases propostas por Wang *et al.*¹. (a) α -CP, (b) β -CP e (c) γ -CP.

Cabe destaque a fase α -CP, sintetizada na forma de poucas camadas (*few layers*) por Tan *et al.*² no ano de 2017, via dopagem de C em fosforeno negro, no qual foi ainda, fabricado um transistor de efeito de campo com o material. Este mesmo autor, em artigo posterior, propôs esta fase como fototransistor no infravermelho⁸⁶. Em 2019, Qi *et al.*⁸⁷ propuseram esta fase como anodo em baterias alcalinas, com o material fornecendo um sítio estável de adsorção para os átomos de Li e Na, com energias maiores do que para outros materiais 2D. Em 2021, Liu *et al.*⁸⁸ estudaram a bicamada da fase α (com camadas girados em 90°), levando a uma dispersão de banda simétrica e separação espacial de estados eletrônicos, como resultado o transporte eletrônico se torna isotrópico.

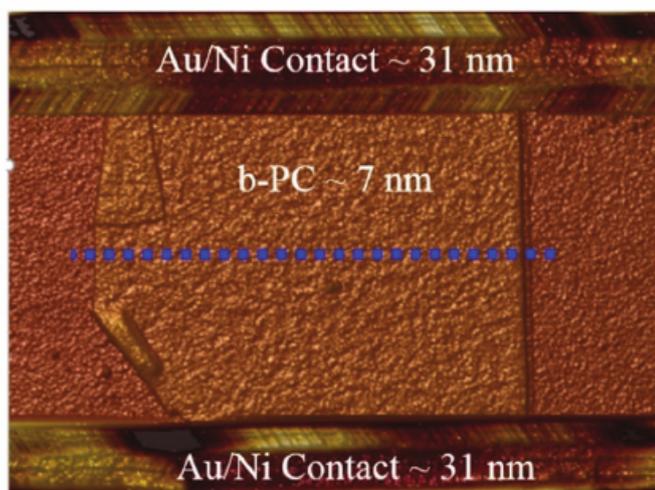


Figura 4 – Imagem de microscópio de força atômica (AFM) do transistor de efeito de campo realizado com poucas camadas de α -CP (os autores se referem ao material como b-PC em analogia ao fosforeno negro) ².

Em 2018, Singh *et al.* ⁸⁹ estudaram as propriedades ópticas e termoelétricas das três monocamadas propostas por Wang *et al.*, citando possíveis aplicações em produção de energia solar, eletrônicos de alta performance e dispositivos optoeletrônicos. No mesmo ano, Sorkin *et al.* ⁹⁰, conduziram vasto estudo sobre as propriedades mecânicas e de vacâncias das fases α e β , concluindo que defeitos nestes fases podem ser úteis para aplicação em sistemas nanoeletromecânicos.

Em 2020, Chen *et al.* ⁹¹ estudaram a fase α como nanofita (nanoribbon), e concluíram que o gap pode ser zerado com tensão em torno de 10%. No mesmo ano, Cao *et al.* ⁹² avançaram no estudo de uma nanofita desta fase, propondo sua usabilidade em dispositivos de spintrônica, já que o material combina os pontos fortes do grafeno e do fosforeno. Ainda em 2020, Singh *et al.* ⁵, propuseram a fase γ como sensor para as moléculas de NO, NO₂, CO, CO₂ e NH₃, no qual o dispositivo foi eficiente para NO_x, mas os sinais foram praticamente indistinguíveis para CO, CO₂ e NH₃. Em 2021 Dehdast *et al.* ⁹³ olharam para as propriedades ópticas da fase β , com dopagem eletrostática é possível trabalhar com este material na faixa do infravermelho, abrindo novas possibilidades de dispositivos.

Outro trabalho que propõe fases 2D de Carbon-Phosphide foi o de Guan *et al.* ³, também de 2016, e menos de um mês depois da publicação de Wang *et al.*, onde propuseram, via considerações sobre geometria e hibridizações, seis configurações de CP, as três propostas anteriormente por Wang *et al.*, e ainda β_0 , metálica, α_0 , semicondutora de gap indireto de 0.70 eV e α_2 , semimetálica, com bandas bastante parecidas com a fase γ -CP já citada. As geometrias e estrutura de bandas podem ser vistas respectivamente nas Figuras 5 e 6.

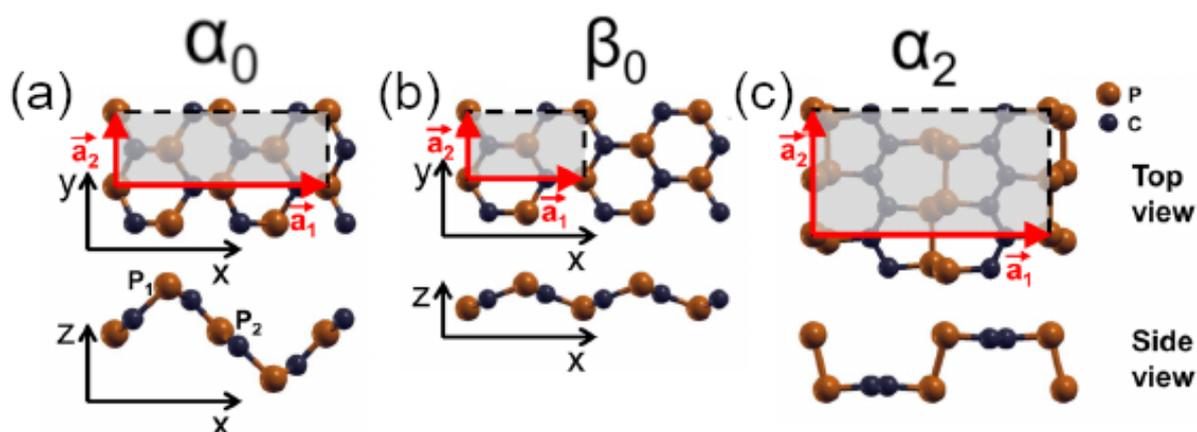


Figura 5 – Geometria das três fases propostas por Guan *et al.*³. (a) α_0 -CP, (b) β_0 -CP e (c) α_2 -CP.

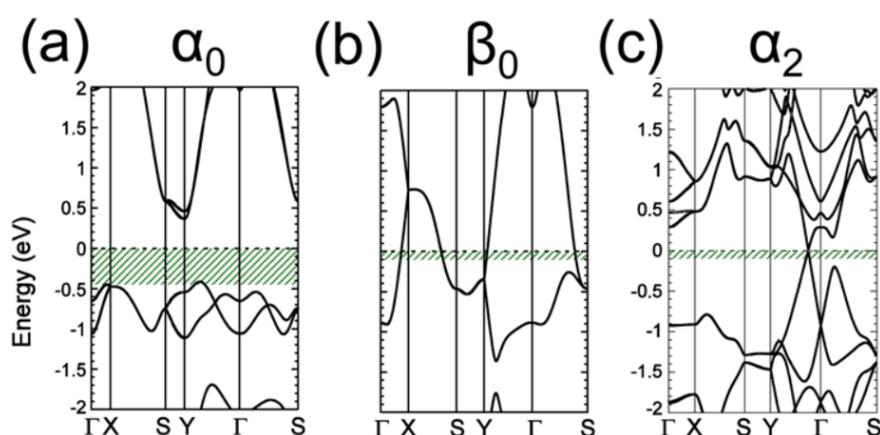


Figura 6 – Estrutura de bandas das três fases propostas por Guan *et al.*³. (a) α_0 -CP, (b) β_0 -CP e (c) α_2 -CP.

A fase β_0 teve sua estabilidade amplamente explorada em artigo posterior⁹⁴, no qual a ambiguidade entre a coexistência de elétrons não-ligantes e o carácter metálico do material foi explicada em termos da deslocalização de elétrons de P e C ao longo da cadeia zig-zag. Em 2018⁹⁵, foi mostrado teoricamente que esta fase é supercondutora à 13K.

A fase γ -PC^{84, 4, 83} é semicondutora, apresentando gap direto de 2,65 eV quando o cálculo é realizado com HSE06⁸³ e a dispersão de fônons indica sua estabilidade. Foi proposto para separação fotocatalítica da água e mostrado que tensão é eficiente para transicionar para gap indireto e até mesmo metal, além de que vacâncias induzem momento magnético na estrutura, abrindo novas possibilidades de dispositivos optoeletrônicos^{83, 96, 97}. Foi proposto ainda como anodo em baterias de Lítio⁸⁴ e como

sensor para NO_x e NH_3 ⁹⁸. Defeitos pontuais também foram investigados⁹⁹, e se concluiu que devem ser facilmente diferenciados experimentalmente quando o material for sintetizado. Por fim, a fase $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ ⁴ é mostrada estável via cálculo de fônons, sendo semicondutora de gap indireto de 2,73 eV. Geometrias e estrutura de bandas para estas duas fases são mostradas nas Figuras 7 e 8 respectivamente.

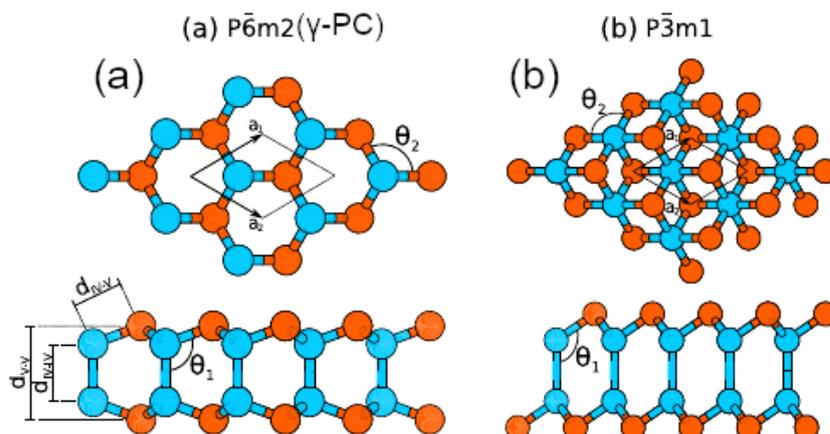


Figura 7 – Geometria das fases $\gamma\text{-PC}$ (a) e $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (b)⁴.

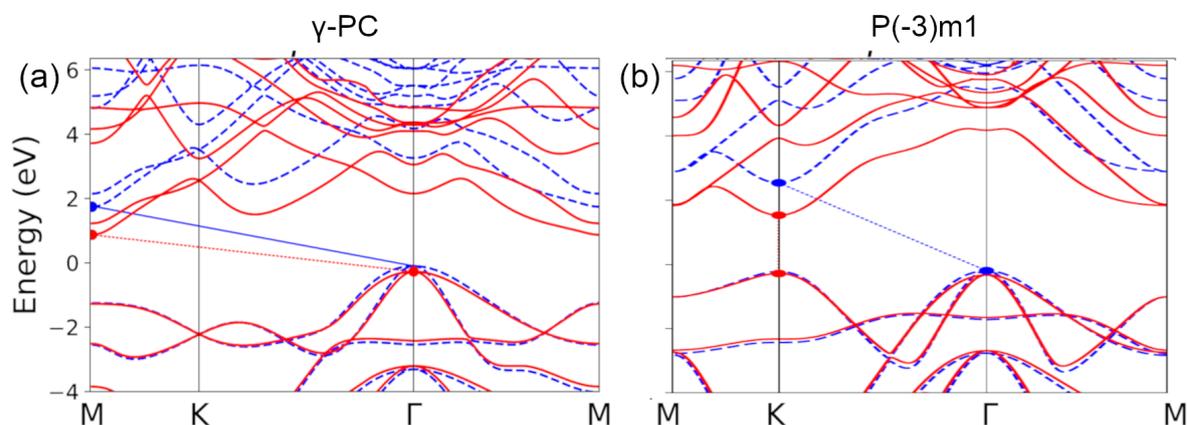


Figura 8 – Estrutura de bandas das fases $\gamma\text{-PC}$ (a) e $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (b)⁴.

A possibilidade de se manipular e modificar as já incríveis propriedades de materiais 2D abre novos caminhos, como já discutido anteriormente. Neste contexto, a dopagem é extensamente utilizada, sendo possível destacar, a dopagem de Boro no grafeno, que passa a exibir excelente atividade eletrocatalítica quando comparado ao prístino, na redução de O_2 e N_2 ^{100, 101}, além de melhora nas propriedades elétricas e ópticas¹⁰². Há ainda trabalhos mostrando que em sistemas dopados com Boro, o sítio

onde ocorreu a dopagem é mais favorável a adsorção de moléculas, tanto no grafeno¹⁰³, como no fosforeno¹⁰⁴.

Diante de todo este cenário, motivados pelo trabalho de Singh *et al.*⁵, anteriormente citado, no qual foi proposta a fase γ -CP como sensor para as moléculas de NO, NO₂, CO, CO₂ e NH₃, porém com sinais foram praticamente indistinguíveis para CO, CO₂ e NH₃ como pode ser observado na Figura 9, exploramos a dopagem do material buscando uma melhora na sensibilidade e seletividade para as moléculas alvo.

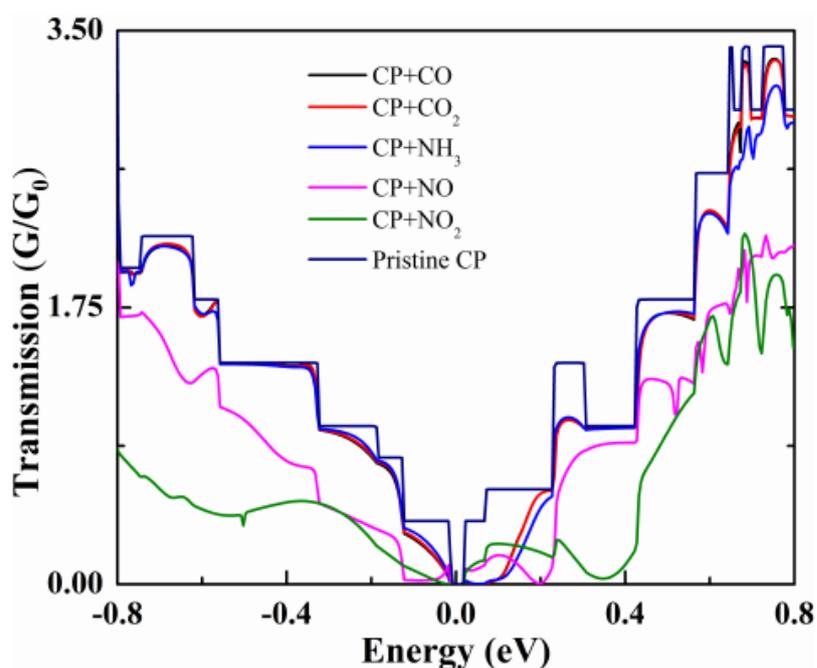


Figura 9 – Alterações induzidas pela presença das moléculas no dispositivo de γ -CP proposto Singh *et al.*⁵.

Neste trabalho, via métodos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^{105, 106} implementados com código computacional Quantum Espresso¹⁰⁷ foi realizado um estudo sistemático da dopagem substitucional de: (i) Carbono por Boro e Nitrogênio; (ii) de Fósforo por Silício e Enxofre, assim como das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos sistemas dopados e prístino. Posteriormente foi explorada a interação entre as moléculas alvo (CO, CO₂, NO e NH₃) com superfície do γ -CP-B. Por fim, utilizando uma combinação de DFT com Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF) foram estudadas as propriedades de transporte para o sistema prístino e dopado com B implementados pelo código TranSIESTA¹⁰⁸.

Sobre a organização da dissertação, no capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos da DFT (seção 2.1) e do transporte eletrônico (seção 2.2), assim como a modelagem adotada no presente trabalho (seção 2.3). No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as dopagens (seção 3.1) e interação entre

moléculas alvo e folha de γ -CP-B e propriedades de transporte (seção 3.2). O capítulo 4 traz as conclusões e perspectivas futuras, seguido das referências e apêndices.

2 Fundamentos Metodológicos

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Em matéria condensada lida-se com o problema de muitos corpos interagentes da mecânica quântica (átomos, moléculas, sólidos, etc). Exceto para o átomo de Hidrogênio, a Equação de Schrödinger (EdS) não possui solução analítica, então por meio de modelagem computacional buscam-se soluções numéricas. Neste contexto surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), uma das teorias mais utilizadas atualmente para a descrição do estado fundamental de moléculas, sólidos, superfícies e nanoestruturas, que na faixa de dezenas até alguns milhares de átomos, não apresenta bons concorrentes, seja por elevado custo computacional ou falta de acurácia nos resultados.

Lançando mão de aproximações, como Born-Oppenheimer, potencial de troca-correlação e teoria de pseudopotenciais, é possível tratar o problema de muitos corpos com bastante sucesso dado o poder de processamento dos computadores atuais. De maneira geral, a grande maioria das propriedades físicas ou químicas de um material ou molécula estão relacionadas com a forma como os elétrons se distribuem neste sistema. Desta maneira, a DFT é utilizada como método estrutura eletrônica, no qual a densidade de probabilidade da distribuição espacial eletrônica substitui a função de onda no posto de quantidade física relevante na descrição do sistema. Isto representa, para um sistema de N elétrons, cujo problema antes dependia de $3N$ coordenadas espaciais, mais N coordenadas de spin, uma redução para a dependência de três coordenadas espaciais, que descrevem a densidade eletrônica. A revisão que se segue é baseada no livro *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions* de Feliciano Giustino¹⁰⁹.

2.1.1 Sistemas de Muitos corpos

No estudo de um material ou molécula, compostos por núcleos e elétrons, a interação gravitacional é desprezível porque as massas envolvidas são muito pequenas, enquanto as forças forte e fraca são desprezíveis já que as interações nucleares só são relevantes dentro do núcleo, na ordem de 10^{-15} Å. Na ausência de campo magnético, a única interação relevante é governada pela equação de Coulomb. Assim, o Hamiltoniano não-relativístico dos sistemas de muitos corpos tratados em matéria

condensada é escrito:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{en} \quad (2.1)$$

Onde \widehat{T}_e e \widehat{T}_n representam as energias cinéticas eletrônicas e nucleares respectivamente, enquanto em ordem, \widehat{V}_{ee} , \widehat{V}_{nn} e \widehat{V}_{en} representam os potencial Coulombiano de interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Utilizando unidades atômicas (Energia em Hartree (1 Ha = 27,211 eV), distância em Raio de Bohr (1 bohr = 0,529 Å)) e massa em unidades da massa do elétron (1 a.u. = 9,109.10³¹ Kg), com M sendo a massa do núcleo, Z o número atômico, \mathbf{r} e \mathbf{R} respectivamente as posições dos elétrons e núcleos, com os índices minúsculos sendo referentes aos elétrons, enquanto os maiúsculos se relacionam com os núcleos, a EdS de muitos corpos é escrita:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.2)$$

Onde a Função de Onda de Muitos Corpos, com N elétrons e M íons (eq. 2.3) e a probabilidade de encontrar um elétron na posição \mathbf{r} (η), ou seja, a densidade eletrônica (eq. 2.4), são:

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.3)$$

$$\eta(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_M \quad (2.4)$$

A primeira Aproximação empregada é a de Born-Oppenheimer, que constitui no desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear (matematicamente, a função de onda total vai ser o produto entre as funções de onda eletrônica e nuclear), justificada pela massa do núcleo ser muito superior à massa dos elétrons (1:1836), como consequência, há uma diferença na escala temporal dos movimentos nucleares e eletrônicos, tem-se que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, podendo ser considerados assim fixos. Sendo assim, no Hamiltoniano (eq. 2.1), \widehat{T}_n se anula e \widehat{V}_{nn} fica constante, levando a definição de Hamiltoniano eletrônico:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} \quad (2.5)$$

Onde \widehat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \widehat{V}_{ee} o potencial de repulsão de Coulomb devido a interação elétron-elétron e \widehat{V}_{ext} é o potencial externo ao sistema eletrônico, que traz a atração Coulombiana núcleo-elétron, e pode incluir também potenciais

resultantes de campos elétricos e magnéticos externos, que se somam ao potencial de atração.

2.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn ¹⁰⁵, publicaram um artigo com dois teoremas fundamentais da Teoria do Funcional Densidade, que permitem reformular o problema de muitos elétrons interagindo em um potencial externo, com a densidade eletrônica como variável fundamental, de maneira geral:

Teorema 1. *Para um sistema de partículas interagentes, a densidade eletrônica $\eta(\mathbf{r})$ do sistema é univocamente determinada, a menos de uma constante, pelo potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ no qual estas partículas interagem.*

Em outras palavras, o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é funcional único da densidade eletrônica do estado de mais baixa energia do sistema.

Demonstração. Supondo que existem dois potenciais $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, diferindo por mais do que uma constante aditiva, que dão origem a mesma densidade fundamental $\eta(\mathbf{r})$, isto é $\eta[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] = \eta[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})]$. Emergem então dois distintos Hamiltonianos $\hat{H}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $\hat{H}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, conseqüentemente duas distintas funções de onda, respectivamente $\Psi_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $\Psi_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$.

A densidade eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$\eta(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.6)$$

Como $\Psi^{(2)}$ não é o autoestado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$ tem-se o seguinte:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.7)$$

Assumindo que o estado de mais baixa energia não é degenerado a desigualdade se mantém, como as densidades do estado fundamental coincidem para ambos os hamiltonianos, o valor esperado da energia da eq. (2.7) pode ser reescrito como:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \eta(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

De maneira análoga:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] \eta(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Adicionando as Equações (2.8) e (2.9), prova-se o Teorema (1) com a seguinte inconsistência:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.10)$$

□

Teorema 2. *Um funcional universal para a energia $E[\eta(\mathbf{r})]$ pode ser definido em termos de densidade. O estado fundamental é o valor mínimo global deste funcional.*

Demonstração. Como o potencial externo é determinado exclusivamente pela densidade de elétrons, e exceto em situações degeneradas, o potencial determina a função de onda no estado fundamental, todos os outros observáveis do sistema são determinados univocamente. Assim, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E[\eta(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = F[\eta(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\eta(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Onde T representa a energia cinética e V_{ee} a interação elétron-elétron, cujo tratamento é o mesmo para todos os sistemas, assim, $F[\eta(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade de cargas, já que não depende de potenciais externos para ser determinado.

A energia do estado fundamental $E^{(1)}$ é definida por uma única densidade $\eta^{(1)}(\mathbf{r})$, pelo princípio variacional, uma densidade diferente $\eta^{(2)}(\mathbf{r})$ necessariamente resultará em uma energia maior $E^{(2)}$.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}$$

□

São possíveis ainda generalizações destes teoremas para estados degenerados, sistemas de spin, campos magnetostáticos, etc. Apesar do brilhante trabalho, Hohenberg e Kohn não forneceram uma maneira viável de realizar os cálculos, a solução veio um ano mais tarde, em 1965, pelo próprio Kohn, juntamente com Lu Jeu Sham¹⁰⁶.

2.1.3 Equações de Kohn-Sham

Sendo a energia um funcional da densidade, pode ser escrito:

$$F(\eta) = E = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[\eta] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\eta] \rangle \quad (2.12)$$

O problema é que não se conhece como escrever a energia cinética dos elétrons interagentes (\hat{T}) e nem todos os termos da interação elétron-elétron (\hat{W}). A solução para isto é escrever o que se sabe de maneira aproximada e relegar o desconhecido a um termo específico deste funcional, que no caso será o potencial de troca e correlação V_{xc} , (XC - Exchange and Correlation). Sabe-se que a interação dos elétrons com o potencial externo, é a integral da densidade eletrônica multiplicando o potencial externo. A energia cinética é construída a partir da energia cinética de uma única partícula, ou seja, energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes. A interação clássica entre duas nuvens eletrônicas é dada pela energia de Hartree.

$$F(\eta) = E = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\eta(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[\eta] \quad (2.13)$$

Da eq. (2.13), os termos a direita são em ordem, potencial externo, energia cinética, energia de Hartree e Energia de troca e correlação. Em E_{xc} esta contido a interação de troca, a correlação eletrônica entre os elétrons e a correção para o termo de energia cinética de muitos corpos.

A ideia proposta por Kohn e Sham, é escolher uma aproximação para a E_{xc} (que serão discutidas em maiores detalhes mais a frente neste trabalho), propor possíveis densidades eletrônicas (em geral usa-se a densidade eletrônica dos átomos isolados como palpite inicial) e então calcular a energia. A energia mais baixa encontrada neste processo é a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica é a densidade do estado fundamental.

A densidade eletrônica pode ser expandida em termos dos orbitais para cada elétron do sistema (eq. 2.14), e então, diferencia-se os funcionais (eq. 2.13) em relação a densidade, igualando essas quantidades até ser encontrado o mínimo, conforme dita o cálculo variacional.

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

O algoritmo autoconsistente proposto por Kohn-Sham pode ser visto na Figura 10.

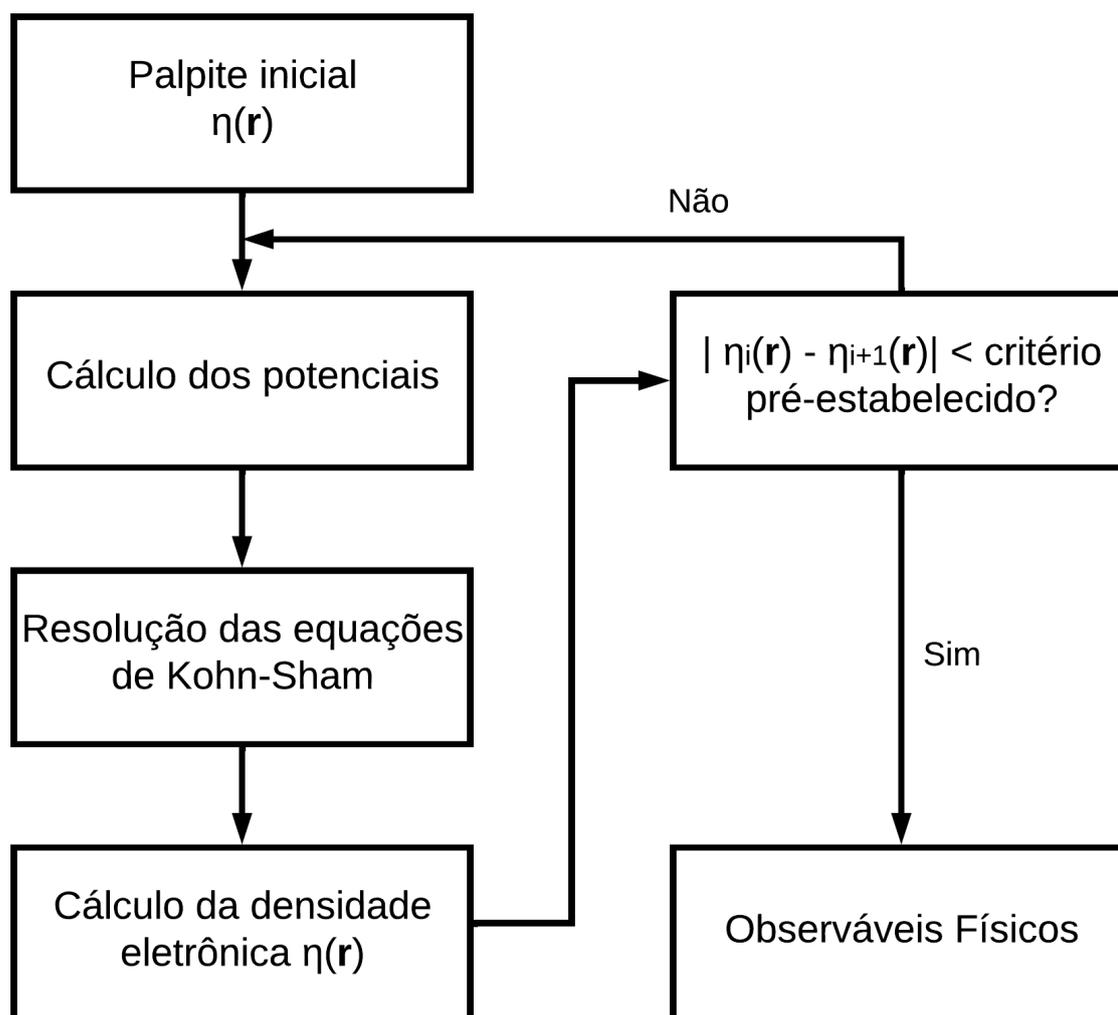


Figura 10 – Esquema representativo do ciclo autoconsistente proposto por Kohn e Sham.

2.1.4 Potenciais de Troca e Correlação

O problema eletrônico agora está restrito ao cálculo do potencial de troca (que vem da necessidade de anti-simetria da função de onda devido ao princípio da exclusão de Pauli) e correlação (correções para as energias cinética e de interação), cujo a expressão analítica não existe, mas seu valor pode ser determinado por uma série de aproximações sistemáticas. Num primeiro momento, o potencial pode ser dividido em dois termos, conforme Equação (2.15), respectivamente potencial de troca e potencial de correlação:

$$E_{xc}[\eta(\mathbf{r})] = E_x[\eta(\mathbf{r})] + E_c[\eta(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

A mais simples aproximação para E_{xc} é a Aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation), baseada no modelo de um gás de elétrons homogêneo numa dada região. A dependência se dá apenas na densidade local numa pequena região do espaço. O termo de troca é conhecido e é dado pelo funcional de troca de Dirac, eq. (2.16):

$$E_x[\eta(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \eta(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

Com a energia de correlação total sendo a soma sobre todo o espaço ponderada pela densidade de carga em cada ponto, onde os cálculos são realizados precisamente via Monte Carlo Quântico.

A aproximação LDA apresenta bons resultados para sistemas nos quais a densidade varia lentamente, como por exemplo metais, que são sistemas mais homogêneos. Por outro lado, LDA em geral superestima energias de ligação, há alguns problemas de estabilidade relativa entre fases (por exemplo pressão de transição de fase, que em geral é subestimada), e apresenta resultados desastrosos para sistemas magnéticos.

Mais comumente empregada e com melhores resultados em geral, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Gradient Generalized Approximation), considera além da densidade no ponto, também seu gradiente, computando assim a variação de densidade em cada ponto. Existem parametrizações semi-empíricas, baseadas em resultados experimentais e outras *ab initio*, onde vínculos teóricos são satisfeitos, como por exemplo a mais utilizada (inclusive no presente trabalho), devida à John Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof¹¹⁰, sendo conhecida por PBE.

No GGA-PBE, o potencial de troca é dado pela eq. 2.17, com $s = |\nabla\eta|2k_F\eta$, onde $k_F = (3\pi^2\eta)^{1/3}$ é o vetor de onda de Fermi, $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,219$:

$$E_x = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \left[\frac{\mu s^2}{\kappa} \right]} \quad (2.17)$$

Quando em comparação com a aproximação LDA, GGA apresenta melhora nas energias totais de átomos e moléculas, a questão do *overbinding* (energia de ligação muito grande) é corrigida, havendo ainda uma melhora nas barreiras de energia e na descrição das transições de fase. Na parte magnética a melhora é ainda mais relevante (por exemplo, Fe metálico com LDA apresenta caráter não magnético, enquanto com GGA esta propriedade é descrita corretamente). Por fim a distância entre átomos é levemente superestimada.

Tanto para LDA como para GGA, o gap é subestimado nas bandas. Para corrigir isso, existem formulações híbridas, que consideram correções experimentais, como

por exemplo HSE06. Existem também aproximações não-locais, utilizadas para sistemas com orbitais d e f localizados, também contando com correções empíricas. Por fim, ambos também não possuem forças de dispersão, como por exemplo Van der Waals (VdW), que devem ser implementadas com outros métodos, como o grimme-D2 utilizado no presente trabalho.

2.1.5 Pseudopotenciais

Pseudopotenciais estão relacionados com o potencial externo da eq. (2.13), ou seja, com a interação Coulombiana dos elétrons com os núcleos. Existem duas abordagens para esse problema, o cálculo com todos os elétrons (all-electron - AE) e o uso de pseudopotenciais.

A ideia por trás dos pseudopotenciais é estabelecer um limite (um raio de corte) entre elétron de caroço e de valência, e construir para os elétrons de valência um orbital idêntico ao orbital real e aproximar o comportamento dos elétrons de caroço por uma função suavizada, já que estes apresentam nodos, que são muito mais difíceis de se descrever numericamente. Assim, sendo necessário uma malha de pontos mais densa para uma boa descrição do sistema, acarretando em maior custo computacional. Os elétrons de caroço participam do cálculo apenas indiretamente, pois foram utilizados na construção dos pseudopotenciais, essa diminuição do número de elétrons nos cálculos também é responsável por reduzir ainda mais o custo computacional.

Esta aproximação é viável porque, do ponto de vista de ligações, os elétrons de valência sempre vão ser muito mais importantes do que os elétrons de caroço, ou seja, os de valência são mais sensíveis a mudanças no ambiente de ligação. A configuração dos elétrons de caroço não se altera muito, mas os de valência sim. Assim, é possível considerar uma aproximação na qual apenas os elétrons de valência participam da ligação química. É um fato estabelecido empiricamente por químicos há muito tempo, antes mesmo do desenvolvimento da mecânica quântica. Exceto quando há o interesse de se estudar propriedades de elétrons de caroço, pseudopotenciais levam a bons resultados para os observáveis físicos.

Como regra geral, para se definir quais são os elétrons de caroço e de valência, define-se como caroço os elétrons que estão presentes no gás nobre de menor número atômico mais próximo, enquanto os demais elétrons, são os de valência. Como exceções, existem alguns orbitais d que são hibridizados com orbitais de valência, neste caso é preciso considerar os orbitais d como sendo parte da valência, mesmo que eles façam parte de uma camada fechada. Para se ter certeza, é necessário checar a distribuição espacial dos orbitais no átomo, é por este meio inclusive, que se determinam os raios de corte na fabricação de pseudopotenciais.

Há diferentes tipos de pseudopotenciais, como por exemplo, Norma Conservada^{111, 112}, nos quais a densidade eletrônica para a curva real e a suavizada é conservada também dentro do raio de corte, exigindo porém um grande número de ondas planas na base (e assim elevando o custo computacional), com resultados físicos não tão precisos quanto as alternativas mais modernas. Já os Ultrasofts¹¹³, relaxa-se essa condição, diminuindo o número de ondas planas necessárias para descrever as pseudo funções de onda, resultando num melhor desempenho computacional, e também a melhores resultados¹¹⁴.

Há também o método de Projetor de Onda Aumentada (PAW - Projector Augmented Waves)¹¹⁵, utilizado em grande parte deste trabalho (exceto para Transporte eletrônico). Partindo da afirmação de que a função de onda de todos elétrons e a função do pseudopotencial estão ligadas por uma transformação linear, dentro do raio de corte, a pseudofunção de onda é uma projeção bem comportada da função AE.

Por serem mais modernos, os pseudopotenciais PAW apresentam, de maneira geral, os melhores resultados.¹¹⁴ Há ainda pseudopotencias que levam em consideração correções relativística na equação de Kohn-Sham, os Escalares são suficiente para a maioria dos cálculos, mas para incluir acoplamento Spin-Órbita por exemplo, é necessário utilizar os chamamos Totalmente relativísticos (Fully Relativistic).

2.2 Transporte Eletrônico

O problema estudado pelo transporte eletrônico é como a corrente flui por um dispositivo, como o mostrado na Figura (11), há uma fonte e um dreno, e os elétrons querem fluir da fonte pelo canal até o dreno, utilizando os estados eletrônicos disponíveis no canal (estados ao redor do nível de Fermi). Para descrever esse fenômeno do ponto de vista quântico, é necessário compreender que ele é regido pela Equação de Schrödinger, descrevendo os elétrons do canal, e por processos regidos pela entropia (Entropy-Driven Process), associados aos contatos.

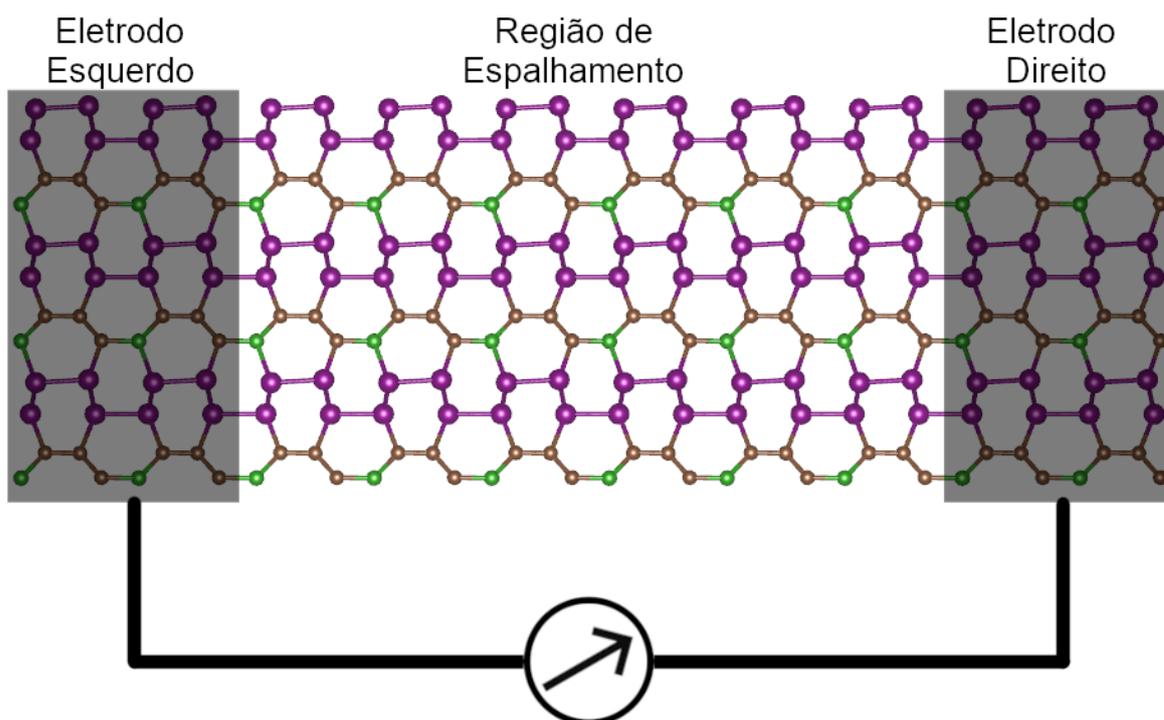


Figura 11 – Esquema de um dispositivo no qual se deseja estudar o transporte eletrônico, composto pela fonte - também referida como eletrodo ou contato esquerdo, canal - ou região de espalhamento e por fim, dreno, chamado também de contato ou eletrodo direito.

A abordagem mais tradicional do problema passa pela teoria de perturbação de muitos corpos, em geral inspirada pelo trabalho de Keldysh et al. ¹¹⁶, de 1965. Antes do advento da nanoeletrônica e da física mesoscópica, a ideia geral era que a resistência ou o fluxo de corrente envolviam dissipação, ou seja, os elétrons perdiam energia para o ambiente, como por exemplo, para fônons, e assim, seria bastante importante incluir processos dissipativos no cálculo. A nanoeletrônica e a física mesoscópica trouxeram a perspectiva de que a dissipação é um incremento na resistência ou corrente, mas muito da física da resistência pode ser entendida sem se incluir a dissipação. Nesta dissertação serão seguidas as ideias de Supriyo Datta, expostas em seu livro *Quantum transport: atom to transistor* ¹¹⁷, na qual os processos mecânicos (ligados ao canal) e de entropia (ligado aos eletrodos) são separados. Por mais que Datta se baseie em algumas ideias semi-empíricas, o resultado final é o mesmo, sendo apenas uma maneira diferente de enxergar o transporte eletrônico, e não uma incoerência com os cálculos *ab initio* realizados ao longo da dissertação.

2.2.1 Modelo Quântico

O ponto é, como modificar a EdS que descreve o canal para incluir a entrada de elétrons no canal (fluxo), assim como a saída destes do canal (efluxo)? Para isso, como a Equação de Schrödinger é escrita em termos de funções de onda, o número de elétrons precisa ser escrito em termos de função de onda, como na equação (2.18). Como é sabido, quando a função de onda é elevada ao quadrado, isso resulta na probabilidade de se encontrar um elétron. Quando se olha para um grande número de elétrons, 100 por exemplo, 10% de probabilidade de se encontrar um elétron na posição \mathbf{r} pode ser aproximado para o número de elétrons na posição \mathbf{r} , 10 por exemplo.

$$N = \tilde{\Psi}^\dagger \tilde{\Psi} = \Psi^\dagger \Psi \quad (2.18)$$

Para entender esse processo, é importante olhar para a Equação de Schrödinger Dependente do Tempo (EdSDT), dada em sua forma matricial na equação (2.19), necessária porque em transporte eletrônico se discute um fluxo estável, e não um fluxo transitório de elétrons. As funções de onda da EdSDT ($\tilde{\Psi}$) e da EdS (Ψ) se relacionam pela equação (2.20).

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{\tilde{\Psi}\} = [H] \{\tilde{\Psi}\} \quad (2.19)$$

$$\{\tilde{\Psi}\} = \{\Psi\} e^{-iEt/\hbar} \quad (2.20)$$

É possível adicionar o fluxo de elétrons para o canal, adicionando o termo $\{s_1\}$ à EdS, enquanto a saída de elétrons do canal, ou seja o efluxo, é modelado com a adição de $[\Sigma_1 + \Sigma_2]$, como mostrado na equação (2.21), termos estes que vem das condições de contorno. É possível notar que esta equação apresenta apenas um termo para o fluxo de elétrons no canal, e a razão física para isso é que, adicionar mais um termo de fonte geraria interferência entre os contatos quando a equação (2.18) entrasse em ação, o que em sistemas reais não é observado.

$$E\{\Psi\} = [H]\{\Psi\} + [\Sigma_1 + \Sigma_2]\{\Psi\} + \{s_1\} \quad (2.21)$$

Desenvolver um sistema de equações que se adéque ao produto entre a função de onda e sua complexa conjugada, é na verdade trabalhar com as Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF). As matrizes $\Psi^\dagger \Psi$ e $\Psi \Psi^\dagger$ possuem traços iguais, mas enquanto a primeira leva a um número, o número de elétrons N , a segunda leva a uma matriz, $\Psi \Psi^\dagger = [G^m/2\pi]$, que de certa forma representa o número de elétrons do sistema. Outra quantidade a ser introduzida é a força da fonte $ss^\dagger = [\Sigma^f/2\pi]$, que se

refere aos elétrons entrando no canal. No lugar de se trabalhar diretamente com Ψ e s , se trabalha com $[G^n]$ e $[\Sigma^f]$, evitando a superposição das funções de onda para um sistema com muitos elétrons.

Partindo da equação (2.22) e rearrumando para (2.23), onde \mathbf{I} é a matriz identidade do mesmo tamanho que H e Σ , é possível reescrever Ψ em termos de s , e tomando o inverso da quantidade entre colchetes na equação (2.23), tem-se a chamada Função de Green Retardada (G^R), conforme equação 2.24.

$$E\Psi = H\Psi + \Sigma\Psi + s \quad (2.22)$$

$$[E\mathbf{I} - H - \Sigma]\Psi = s \quad (2.23)$$

$$G^R = [E\mathbf{I} - H - \Sigma]^{-1} \quad (2.24)$$

Assim, Ψ pode ser escrita em termos da G^R , eq. (2.25). Tomando o conjugado complexo, tem-se a chamada Função de Green Avançada (G^A), eq (2.26), pois $G^A = [G^R]^\dagger$.

$$\Psi = G^R\{s\} \quad (2.25)$$

$$\Psi^\dagger = \{s\}^\dagger G^A \quad (2.26)$$

Seguindo, $\Psi\Psi^\dagger$ pode ser escrito como na eq. (2.27), de modo que recorrendo as definições anteriores de $\Psi\Psi^\dagger \equiv G^n$ e $ss^\dagger \equiv \Sigma^f$, a equação (2.27) pode ser reescrita como em (2.28):

$$\Psi\Psi^\dagger = G^A ss^\dagger G^R \quad (2.27)$$

$$G^n = G^R \Sigma^f G^A \quad (2.28)$$

A taxa pela qual o número de elétrons muda, dN/dt , é dada pela expressão (2.29), mas a quantidade necessária para este cálculo, ou seja $\tilde{\Psi}^\dagger \tilde{\Psi}$, não é dada diretamente pela EdSIT (2.30), sendo assim, é necessário aplicar a regra da cadeia (2.31).

$$\frac{dN}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}^\dagger \tilde{\Psi} \quad (2.29)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{\tilde{\Psi}\} = [H]\{\tilde{\Psi}\} + [\Sigma_1 + \Sigma_2]\{\tilde{\Psi}\} + \{\tilde{s}\} \quad (2.30)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}^\dagger \tilde{\Psi} = \left(i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}^\dagger \right) \tilde{\Psi} + \tilde{\Psi}^\dagger \left(i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi} \right) \quad (2.31)$$

Prossegue-se então, substituindo um a um os termos da equação (2.30) em (2.31), começando por [H].

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}^\dagger \right) \tilde{\Psi} + \tilde{\Psi}^\dagger \left(i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi} \right) \\ &= -(H\tilde{\Psi})^\dagger \tilde{\Psi} + \tilde{\Psi}^\dagger (H\tilde{\Psi}) \\ &= -\tilde{\Psi}^\dagger H^\dagger \tilde{\Psi} + \tilde{\Psi}^\dagger H \tilde{\Psi} \\ &= \tilde{\Psi}^\dagger (H - H^\dagger) \tilde{\Psi} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Como o operador Hamiltoniano é Hermitiano, o primeiro termo se anula. Isso faz sentido porque o Hamiltoniano representa o canal isolado, sendo assim, os elétrons não podem sumir, então não há dN/dt . Para o segundo termo, Σ , onde $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$, que não é Hermitiano, seguindo a mesma álgebra da eq. (2.32), tem-se um novo termo, assim como quando se procede a mesma análise para o termo $\{\tilde{s}\}$, resultando em (2.33).

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}^\dagger \tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}^\dagger (\Sigma - \Sigma^\dagger) \tilde{\Psi} + (\tilde{\Psi}^\dagger \tilde{s} - \tilde{s}^\dagger \tilde{\Psi}) \quad (2.33)$$

Definindo-se $\Gamma = i(\Sigma - \Sigma^\dagger)$, pode-se reescrever (2.33):

$$\frac{dN}{dt} = -\tilde{\Psi}^\dagger \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{\hbar} \tilde{\Psi} + \frac{(\tilde{\Psi}^\dagger \tilde{s} - \tilde{s}^\dagger \tilde{\Psi})}{i\hbar} \quad (2.34)$$

Fazendo a substituição $dN/dt = (I_1 + I_2)/q$ pode-se voltar para a EdS independente do tempo, pois a dependência no tempo terminou, agora a discussão está centrada em correntes estacionárias, conforme a equação (2.35):

$$\frac{I_1 + I_2}{q} = -\Psi^\dagger \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{\hbar} \Psi + \frac{(\Psi^\dagger s_1 - s_1^\dagger \Psi)}{i\hbar} \quad (2.35)$$

Definindo uma quantidade A ($A = i[G^R - G^A]$), que funciona como a densidade de estados, o ultimo termo da equação anterior pode ser reescrito conforme (2.36):

$$\frac{s_1^\dagger G^A s_1 - s_1^\dagger G^R s_1}{i\hbar} \quad (2.36)$$

$$s_1^\dagger \frac{A}{\hbar} s_1$$

Há um truque para se inserir uma segunda fonte na EdS modificada, como comentado anteriormente, isso geraria resultados não físicos, então após se obter os resultados anteriores, se adiciona um segundo termo de fonte, como em (2.37):

$$\frac{I_1 + I_2}{q} = -\Psi^\dagger \frac{\Gamma_1}{\hbar} \Psi - \Psi^\dagger \frac{\Gamma_2}{\hbar} \Psi + s_1^\dagger \frac{A}{\hbar} s_1 + s_2^\dagger \frac{A}{\hbar} s_2 \quad (2.37)$$

Isolando os elemento com subíndice 1 na eq. (2.38), como já discutido, o primeiro termo do lado direito (efluxo) e segundo termo (fluxo) são apenas números. E por ser um número, pode ser considerado apenas o traço (eq. (2.39)). E quando tem-se um traço, é possível rearranjar os termos, desde que se preserve a ordem cíclica (eq. (2.40)), levando a substituição mostrada na equação (2.41), com atenção de que os fatores 2π de G^n e Σ_1^f se cancelam com os de \hbar , resultando apenas em h .

$$\frac{I_1}{q} = -\Psi^\dagger \frac{\Gamma_1}{\hbar} \Psi + s_1^\dagger \frac{A}{\hbar} s_1 \quad (2.38)$$

$$I_1 = q.tr \left[-\Psi^\dagger \frac{\Gamma_1}{\hbar} \Psi + s_1^\dagger \frac{A}{\hbar} s_1 \right] \quad (2.39)$$

$$I_1 = q.tr \left[-\frac{\Gamma_1}{\hbar} \Psi \Psi^\dagger + s_1 s_1^\dagger \frac{A}{\hbar} \right] \quad (2.40)$$

$$I_1 = \frac{q}{h} tr \left[-\Gamma_1 G^n + \Sigma_1^f A \right] \quad (2.41)$$

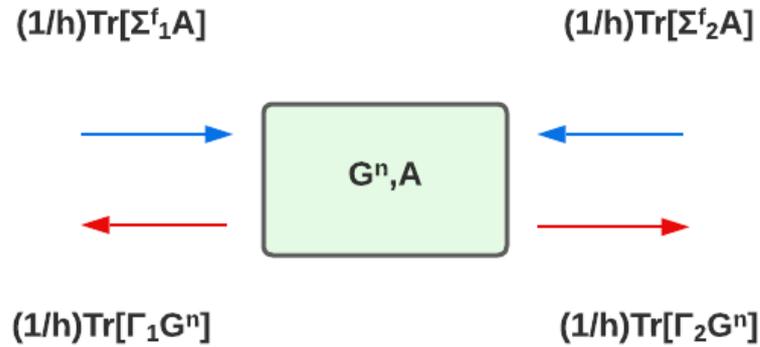


Figura 12 – Esquema resumindo o que foi feito até o momento. O retângulo representa o canal, a matriz G^n é como o número de elétrons e a matriz A é como a densidade de estados. O fluxo dos elétrons entrando no canal é dado pelas expressões acima das setas azuis, e dos elétrons saindo do canal, pelas expressões abaixo das setas vermelhas. Γ é a razão pela qual os elétrons deixam a região de espalhamento, e Σ a razão pela qual os elétrons entram no canal.

Da integração em todas as energias: do traço de G^n se obtém N , o número total de elétrons no canal (eq. (2.42)). Já do traço da matriz A se obtém D , o número total de estados (eq. (2.43)). O fator 2π das equações vem do teorema de Parseval (eq. (2.44)).

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Tr}[G^n(E)]}{2\pi} = N \quad (2.42)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\text{Tr}[A(E)]}{2\pi} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE [G^R - G^A] = D \quad (2.43)$$

$$\int dt |\tilde{\Psi}(t)|^2 = \int \frac{dE}{2\pi} |\Psi(E)|^2 \quad (2.44)$$

Na EdS modificada era problemático adicionar mais de uma fonte, mas com o ferramental de NEGF isso não é um problema, pode-se fazer $\Sigma^f = \Sigma_1^f + \Sigma_2^f$. É possível ainda, incluir até mesmo “contatos conceituais”, como a interação dos elétrons com o ambiente, apenas adicionando um termo extra ao Σ , mas mantendo em mente que não há uma função de Fermi-Dirac associada, então, para esses “contatos conceituais”,

referidos como Σ_0 , deve ser respeitada a relação (2.45), já que os elétrons não tem para onde ir, não há um contato real, então o efluxo e o fluxo devem ser iguais.

$$Tr[\Sigma_0^f A] = Tr[\Gamma_0 G^n] \quad (2.45)$$

Voltando aos eletrodos, que são descritos por uma função de Fermi-Dirac (2.46), e novamente idealizando a situação na qual apenas um eletrodo está conectado ao canal, é possível reescrever a equação para a corrente elétrica como sendo (2.47).

$$\Sigma_1^f = \Gamma_1 f_1 E \quad (2.46)$$

$$\Sigma_2^f = \Gamma_2 f_2 E$$

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{q}{h} Tr[\Sigma_1^f A - \Gamma_1 G^n] \\ &= \frac{q}{h} Tr[\Sigma_1(Af_1 - G^n)] \end{aligned} \quad (2.47)$$

Aplicando então as identidades $A = G^R(\Gamma_1 + \Gamma_2)G^A$ e $G^n = G^R \Sigma^f G^A$, é possível reescrever novamente a corrente (2.48), ou ainda, em sua fórmula generalizada (2.49).

$$I_1 = \frac{q}{h} Tr[\Gamma_1 G^R \Gamma_2 G^A](f_1 - f_2) \quad (2.48)$$

$$I_p = \frac{q}{h} \sum_q Tr[\Gamma_p G^R \Gamma_q G^A](f_p - f_q) \quad (2.49)$$

onde a transmissão $\bar{T}(E)$, quantidade que pode ser interpretada em termos da probabilidade de um elétron ser transmitido de um contato para o outro, é definida como $\bar{T}(E) = Tr[\Gamma_p G^R \Gamma_q G^A]$. Por fim, a condutância pode ser relacionada com a transmissão $T(E)$ via relação de Fisher-Lee¹¹⁸:

$$G = G_0 T(E_F), \quad (2.50)$$

onde $G_0 = 2e^2/h$ é a condutância quântica, e é a carga do elétron e h é a constante de Planck.

2.3 Modelagem empregada no presente trabalho

No presente trabalho foram realizados cálculos de relaxação e estrutura atômica via primeiros princípios (ab initio) utilizando a Teoria do Funcional da densidade,

implementados por meio do código Quantum Espresso (QE)¹⁰⁷. A energia de troca e correlação foi aproximada por GGA-PBE e a interação dos elétrons com os núcleos foi descrita por meio de pseudopotenciais, com orbitais sendo expandidos em ondas planas, mais precisamente Projector Augmented Wave (PAW). Interações de Van der Waals foram incluídas utilizando o método de grimme-D2^{119, 120}. A malha de pontos k (no espaço recíproco) foi de $20 \times 20 \times 1$ quando consideradas células unitárias, e de $4 \times 5 \times 1$ para supercélulas. A expansão em ondas planas foi limitada na energia de 653 eV e a força residual agindo em cada átomo foi menor do que 0.025 eV/Å. Devido as condições periódicas de contorno inerentes ao código QE, foi utilizado vácuo de 22 Å na direção z para evitar interação entre sistemas de diferentes células.

O cálculo do transporte eletrônico foi performado com o código TranSIESTA¹⁰⁸, numa combinação de DFT e Funções de Green Fora do Equilíbrio (NEGF - Non-Equilibrium Green's Function). Os elétrons de caroço foram descritos por pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins¹²¹, enquanto os elétrons de valência foram descritos por um conjunto de bases Dupla Zeta Polarizado (double-zeta polarized)¹²².

O corte da malha no espaço real foi de 200 Ry, e na rede recíproca, a malha de pontos k foi de $128 \times 10 \times 1$ para o eletrodo e $1 \times 10 \times 1$ para a região de espalhamento, com pontos k sendo definidos com o emprego de Monkhorst-Pack.

O transporte foi considerado ao longo da direção x do γ -CP-B, conforme a Figura (11), onde a região de espalhamento possui 16,85 Å de largura e 28,79 Å de comprimento, com vácuo de 22 Å na direção z para todos as estruturas estudados.

Para resolver numericamente o problema de autovalor de transporte, foram consideradas as funções de Green da seguinte forma:

$$G(E) = [E \times S_S - H_S - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E)]^{-1}, \quad (2.51)$$

nas quais a contribuição do eletrodo esquerdo e direito são dados pelas autoenergias Σ_L e Σ_R respectivamente. Os termos S_S e H_S são em ordem, as matrizes de sobreposição (*overlap*) e Hamiltoniana para a região de espalhamento.

Para o cálculo de bias nula, a Transmitância ou Função de Transmissão $T(E)$, que é interpretada como uma medida da permeabilidade do canal a passagem de elétrons com energia E , ou seja, de um elétron do eletrodo esquerdo chegar ao eletrodo direito passando pela região de espalhamento, é escrita como:

$$T(E) = Tr [\Gamma_L(E) G(E) \Gamma_R(E) G^\dagger(E)] \quad (2.52)$$

As matrizes de acoplamento são definidas como $\Gamma_\alpha = i [\Sigma_\alpha - \Sigma_\alpha^\dagger]$, com $\alpha \equiv$

$\{L, R\}$. G (G^\dagger) sendo a função de Green retardada (avançada). Para potenciais químicos iguais ($\mu_L = \mu_R$), a corrente elétrica é nula por definição. No limite de bias nula (regime linear), a condutância pode ser relacionada com a transmissão $T(E)$ via relação de Fisher-Lee¹¹⁸

$$G = G_0 T(E_F), \quad (2.53)$$

onde $G_0 = 2e^2/h$ é a condutância quântica, e é a carga do elétron e h é a constante de Planck.

3 Resultados e Discussões

Visando resolver o problema da sensibilidade do dispositivo proposto por Singh *et al.*⁵, no qual propuseram a fase γ -CP como sensor para as moléculas de NO, NO₂, CO, CO₂ e NH₃, com bons resultados apenas para as duas primeiras moléculas, ou seja, o grupo NO_x, propomos a dopagem substitucional de C por B na fase γ -CP objetivando a melhora no sinal para as moléculas de CO, CO₂ e NH₃. O presente trabalho trata apenas de moléculas com camada fechada, sendo assim, a molécula de NO₂ não foi estudada. Até onde temos conhecimento, nenhum trabalho foi realizando anteriormente a este, propondo a dopagem substitucional de C por B na fase γ -CP.

3.1 Dopagens em γ -CP

3.1.1 Dopagem com Boro

Na Figura 13 é possível ver as geometrias completamente relaxadas do γ -CP (a) e do γ -CP dopado com B (BC₃P₄) (b), com parâmetros de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 nas direções \mathbf{x} e \mathbf{y} respectivamente, com valores sumarizados na Tabela 2. A Tabela 2 traz também as distâncias médias entre os átomos. Para o sistema dopado, as distâncias médias das ligações C-C e P-P diminuiram, enquanto os valores de B-C (B-P) aumentaram quando em comparação com C-C (C-P), como esperado já que o raio atômico do Boro é maior que o do Carbono. Ambos os resultados para o sistema prístino estão em boa concordância com resultados anteriores^{5, 1}.

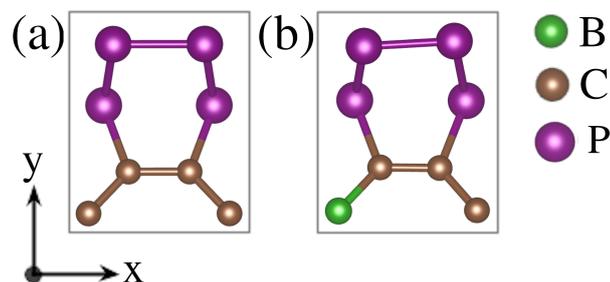


Figura 13 – Células unitárias dos sistemas γ -CP (a) e γ -CP dopado com B (b), também referido como BC₃P₄ e γ -CP-B.

O processo de formação do sistema dopado, regido pela equação (3.1), onde E_{form} é a energia de formação por átomo do sistema dopado, E_{dop} e E_{prist} são respectivamente as energias totais do sistema dopado e prístino, μ_{sub} e μ_{sub} respectivamente os potenciais químicos do átomo removido (C) e dopante (B), n o número de átomos

Tabela 2 – Parâmetros de rede (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) das células unitárias e distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Boro.

	\mathbf{a}_1 (Å)	\mathbf{a}_2 (Å)	d C-C (Å)	d C-P (Å)	d P-P (Å)	d B-C (Å)	d B-P (Å)
γ -CP	4,80	5,61	1,44	1,82	2,24	-	-
γ -CP-B	4,80	5,61	1,41	1,82	2,21	1,51	1,94

substituídos e n_a o número de átomos na célula unitária, temos que a formação do sistema dopado é regido por um processo exotérmico com -0,276 eV/átomo.

O potencial químico do Carbono (μ_C) foi obtido do metano (CH_4), enquanto para o átomo de B (μ_B) foi obtido do Boro em sua forma bulk. Isto se justifica pelo fato do átomo de C partir de um ambiente relativamente rico em carbono (metade dos átomos do material) para um ambiente pobre carbono (longe do material), enquanto B parte de um ambiente rico em Boro (bulk, onde só há Boro), para um ambiente pobre (já que o material, antes de ser dopado, não possuía nenhum átomo de Boro). Utilizando a mesma ideia para uma possível dopagem substitucional de P por B, como foi feito em trabalhos anteriores^{123, 124, 125}, foi possível concluir que para a fase γ -CP esta substituição não é favorável, sendo regida por um processo endotérmico, com energia de formação de 0,046 eV/átomo.

$$E_{form} = E_{dop} - E_{prist} + \frac{n(\mu_{sub} - \mu_{sub})}{n_a} \quad (3.1)$$

É possível verificar ainda que todos os sítios de C do γ -CP são equivalentes para a dopagem, não importando em qual sítio ocorre a substituição do carbono por boro. Para se evitar extensa discussão geométrica e de simetria, é mostrado na Figura 14 que independentemente do sítio onde ocorre a dopagem, a estrutura de bandas é semelhante.

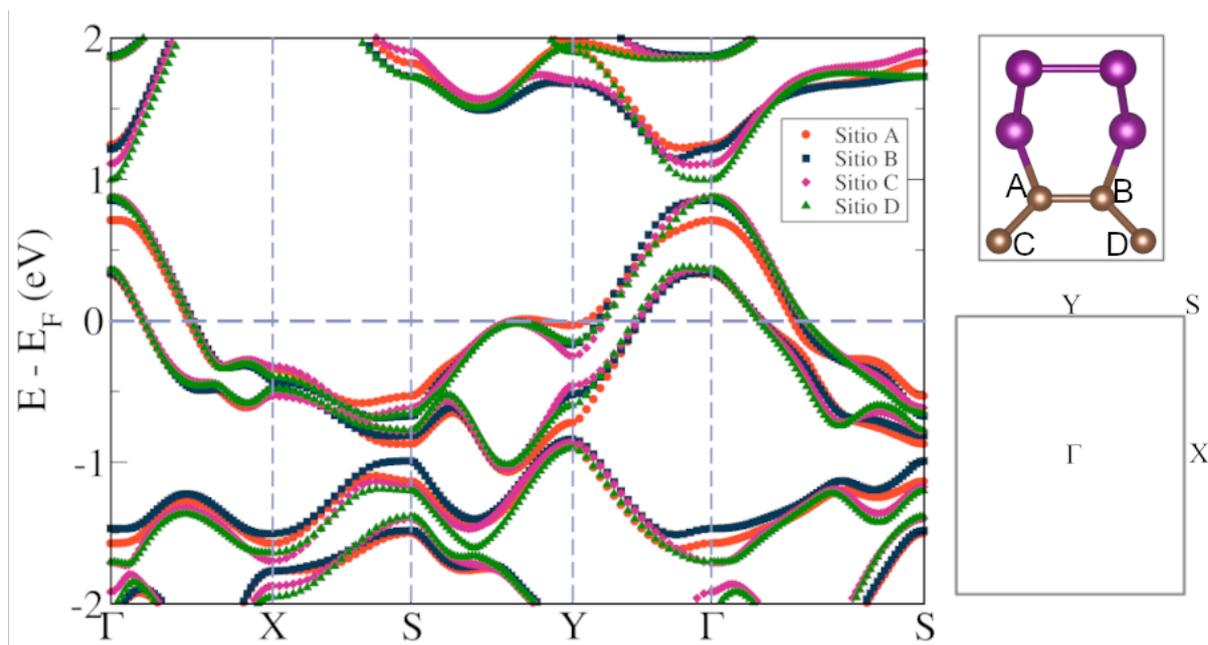


Figura 14 – Bandas para o sistema γ -CP-B, com nível de Fermi no zero, padrão mantido em toda a dissertação, e sítios indicados na célula unitária. Os pontos de alta simetria na 1ª zona de Brillouin em uma rede retangular são indicados, de modo que o caminho Γ -X-S-Y- Γ -S é seguido em todas as estruturas de bandas apresentadas neste trabalho.

A Figura 15a mostra a estrutura de bandas eletrônicas para o sistema prístino e dopado com Boro. Para o γ -CP (em preto) é possível ver um caráter anisotrópico, com bandas cruzando o nível de Fermi na direção $\Gamma - X$ (cone de Dirac) e sem bandas aparecendo entre -0,8 e 0,5 eV na direção X-S-Y, em boa concordância com a literatura^{1, 89}. Já para o γ -CP-B podemos notar um aumento no número de bandas cruzando o nível de Fermi (nas direções Γ -X e S-Y- Γ -S), entretanto o caráter de anisotropia eletrônica é preservado. É possível observar ainda que há um gap entre 0,67 e 1,23 eV, não presente para o sistema prístino. Os efeitos da dopagem nas propriedades de transporte eletrônico podem ser observados na Figura 15b. Por um lado, a transmissão do sistema dopado é maior que a do não dopado na faixa de energia de -0,76 até 0,45 eV, como resultado do maior número de bandas cruzando o nível de Fermi. Por outro, entre 0,67 e 1,23 eV há um gap na transmissão para o sistema γ -CP-B, como esperado da análise da estrutura de bandas.

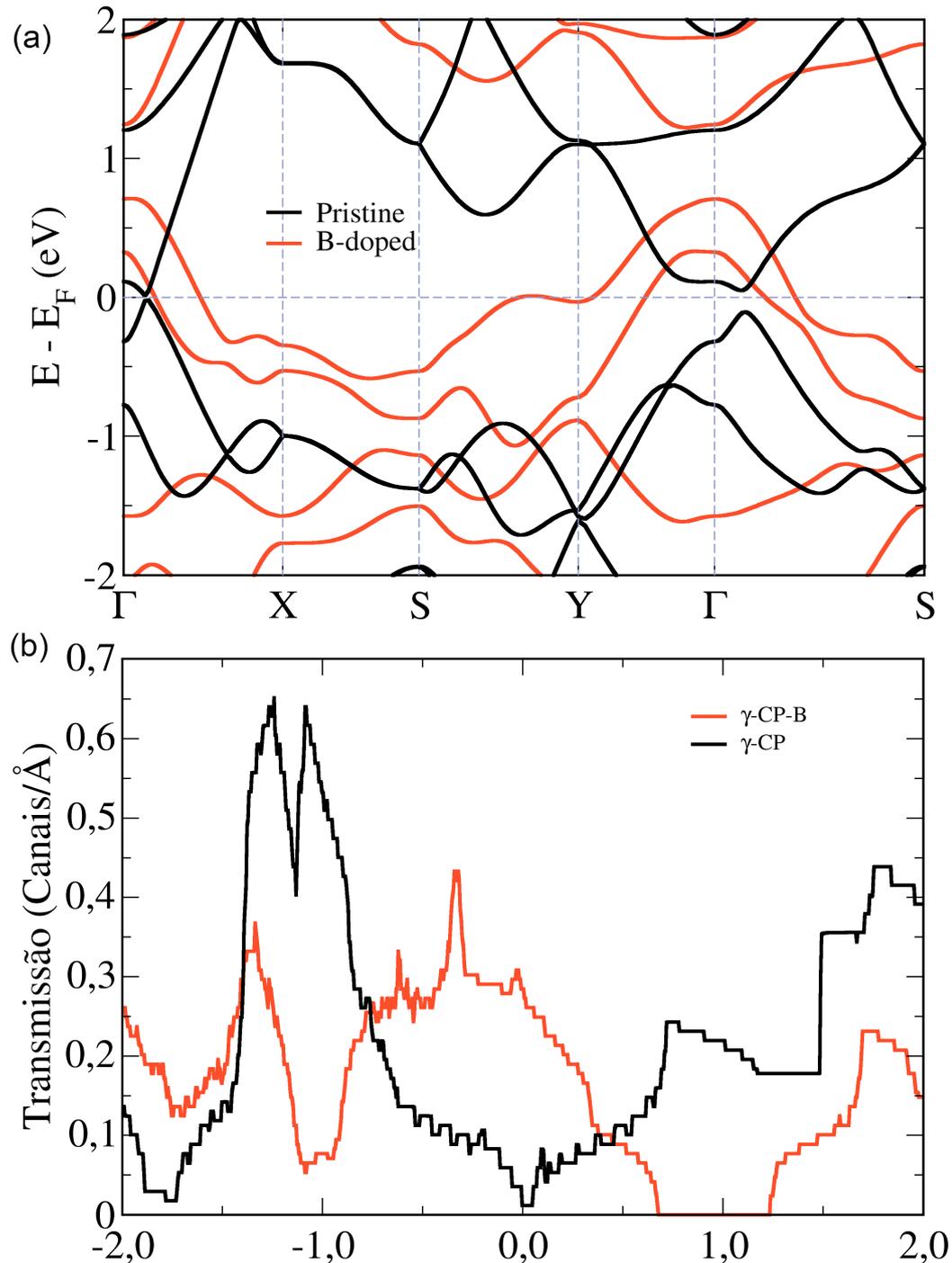


Figura 15 – Estrutura de bandas (a) e transmissão (b) para os sistemas prístino e dopado.

Na Figura 16a é possível ver a estrutura de bandas com orbitais projetados para o sistema prístino, na qual verificamos que a maior contribuição vem dos orbitais p_z tanto dos C como dos P, em especial próximo e abaixo do nível de Fermi, algumas contribuições dominantes dos p_x e p_y dos Fósforos entre 1 e 2 eV. No item (b) desta figura, as contribuições dos orbitais p_z são isoladas das demais. Na direção $\Gamma - X$, onde as bandas cortam o nível de Fermi, é possível ver contribuição dos orbitais de

ambos os átomos, enquanto para todas as outras direções, é possível observar um domínio dos orbitais p_z dos átomos de P acima do nível de Fermi, enquanto abaixo existem contribuições de ambas espécies atômicas. Os itens (c) e (d) da Figura 16 trazem a projeção dos orbitais para os átomos isolados, respectivamente C e P, nas quais é possível confirmar que os orbitais p_z de ambos são os maiores contribuintes para a estrutura de bandas.

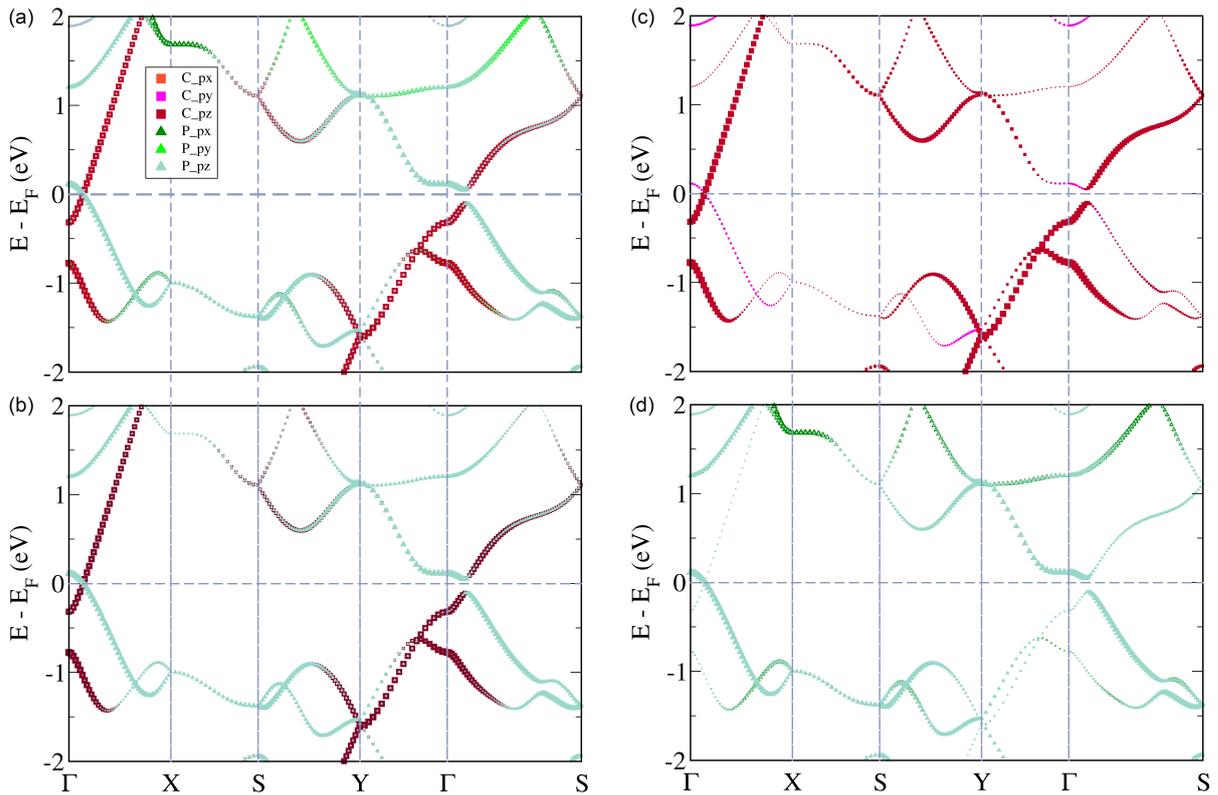


Figura 16 – Estrutura de bandas com orbital projetados para o γ -CP, para todos os átomos e orbitais do sistema (a), para os orbitais z (b), para átomos de C (c) e para os átomos de P (d).

Observando a Figura 17 para o sistema dopado, no item (a), nota-se que as maiores contribuições para a estrutura de bandas no nível de Fermi nas direções $\Gamma - X$ e $Y - \Gamma - S$ pertencem aos orbitais p_z do carbonos e fósforos, enquanto os p_z dos átomos de P dominam a contribuição na direção $S - Y$. Analisando mais cuidadosamente o item (b), onde as contribuições dos orbitais p_z são isolados, é possível observar que os orbitais p_z do átomo de B também contribuem em toda a estrutura de banda de forma relevante, ainda que com menos domínio que os orbitais p_z dos átomos de C e P, o que é razoável, já que B é menos abundante no sistema do que as outras duas espécies atômicas. Os itens (c), (d) e (e) trazem as contribuições para as espécies atômicas individuais, mostrando que a dopagem induz a diminuição das contribuições

dos outros orbitais para as bandas de energia, com grande domínio dos orbitais p_z para qualquer que seja o átomo.

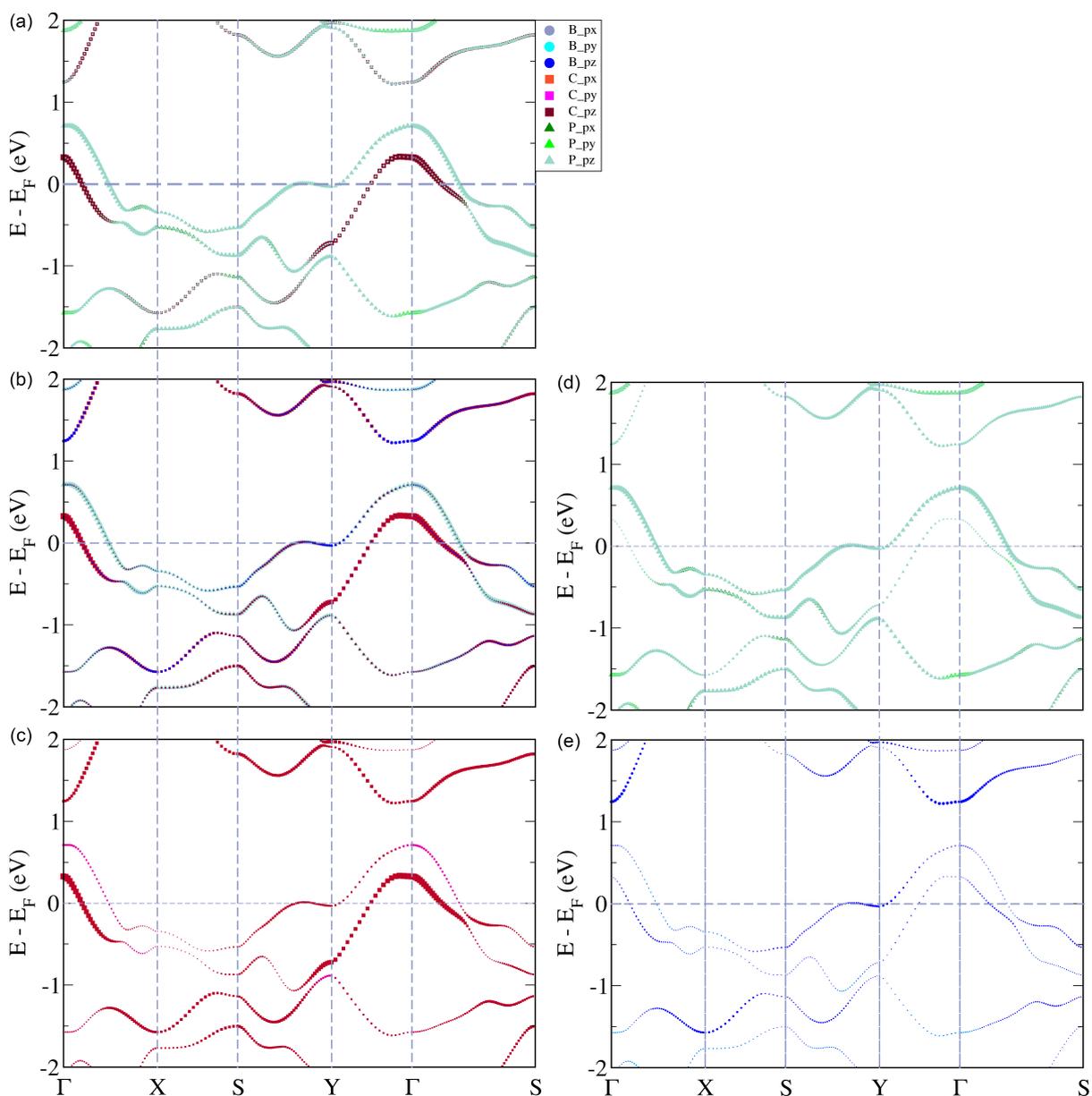


Figura 17 – Estrutura de bandas com orbital projetados para o γ -CP-B, para todos os átomos e orbitais do sistema (a), para os orbitais z (b), para átomos de C (c), para os átomos de P (d) e átomos de B (e).

3.1.2 Dopagem com N

A dopagem substitucional de C por N também foi estudada, e é regida por um processo exotérmico, com energia de formação de $-0,531$ eV/átomo, com potencial químico do carbono obtido do CH_4 e para o Nitrogênio pela molécula de N_2 . A Tabela 3 apresenta os comprimentos de ligação para o γ -CP dopado com Nitrogênio, onde

pode-se ver um aumento nos comprimentos de ligação C-C e P-P em comparação ao material não dopado. A distância de ligação C-N quando em comparação com a C-C prístino também apresenta aumento, como esperado já que o raio atômico do N é menor do que o do C. Há uma leve diminuição na distância média das ligações C-P e N-P (quando em comparação com C-P), explicado por distorções na estrutura, em especial pelo aumento considerável das ligações P-P.

Tabela 3 – Distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Nitrogênio.

	d C-C (Å)	d C-P(Å)	d P-P (Å)	d C-N (Å)	d N-P (Å)
γ -CP	1,44	1,82	2,24	-	-
γ -CP-N	1,48	1,81	2,27	1,47	1,77

A Figura 18 traz as estruturas de banda para o sistema γ -CP prístino e dopado com N. A dopagem induz um aumento no número de bandas cruzando o nível de Fermi nas direções $\Gamma - X$, $S - Y$ e $\Gamma - S$, sem o acréscimo de bandas porém, cruzando as direções $X - S$ e $Y - \Gamma$. A característica de alta anisotropia do material é mantida.

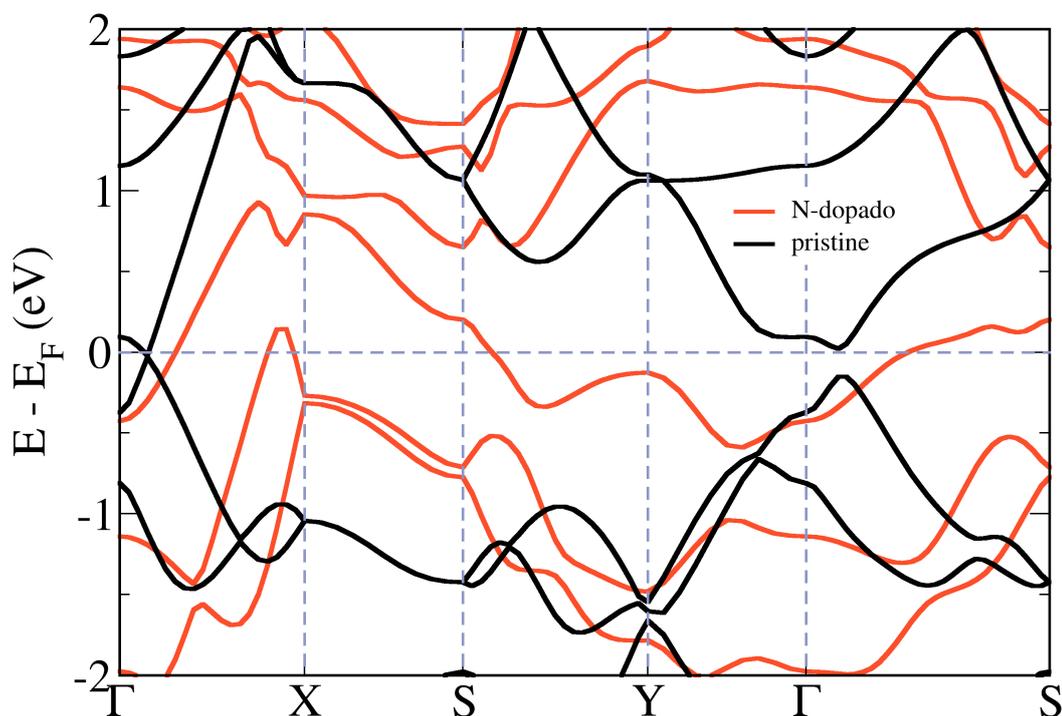


Figura 18 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com N e γ -CP prístino.

3.1.3 Dopagem com Si

Foi investigada também a dopagem substitucional de P por Si, o processo de formação é endotérmico, com energia de formação de 0,104 eV/átomo. O potencial

químico do P foi obtido da fosfina (PH_3) e para o Si do silício bulk, pela mesma argumentação de ambiente rico e pobre empregada para a dopagem com Boro. A Tabela 4 mostra os comprimentos de ligação para o material dopado com Si. Ao contrário do esperado, já que o raio atômico do Silício é maior do que o do Fósforo, os comprimentos de ligação médios C-C e P-P aumentam em comparação ao material prístino, assim como P-Si quando em comparação com P-P do material prístino. Por outro lado, há uma leve redução na ligação C-P e C-Si (quando comparada com C-P) do material não dopado. Assim, a dopagem com Si leva a uma significativa distorção na estrutura quando em comparação com o material não dopado.

Tabela 4 – Distâncias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Silício.

	d C-C (Å)	d C-P(Å)	d P-P (Å)	d C-Si (Å)	d P-Si (Å)
γ -CP	1,44	1,82	2,24	-	-
γ -CP-Si	1,48	1,79	2,31	1,80	2,45

A Figura 19 traz a estrutura de bandas para o material dopado com Si e não dopado. São induzidas bandas cortando o nível de Fermi em todas as direções, assim o material deixa de ser um semi-metal (prístino) e passa a ser um metal quando dopado com Si.

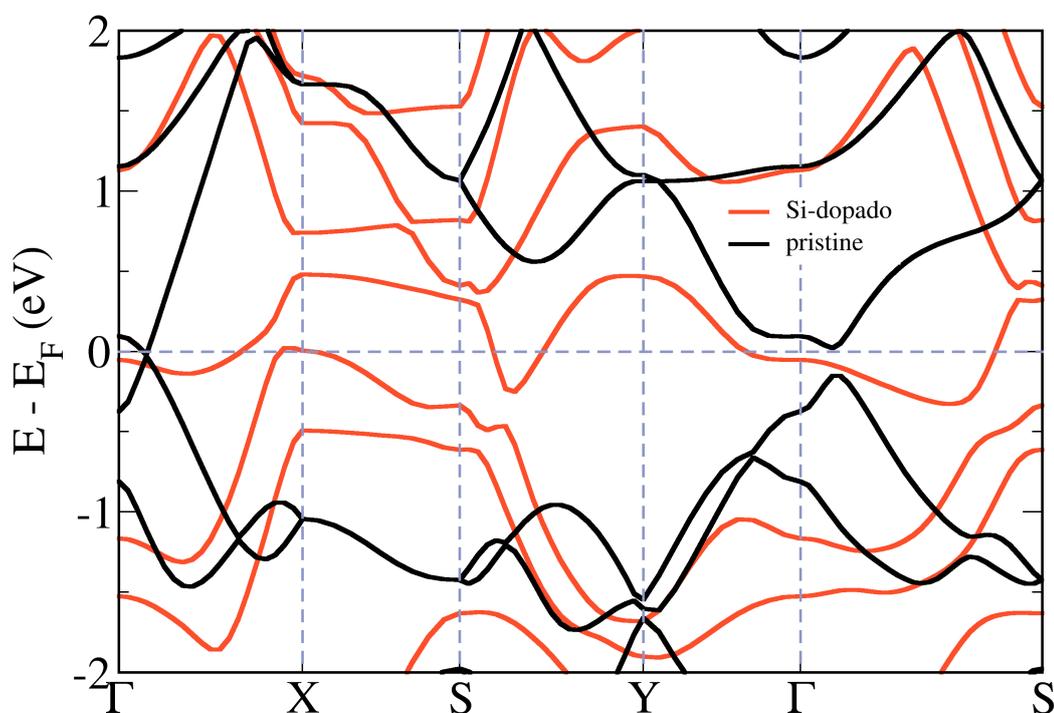


Figura 19 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com Si e γ -CP prístino.

3.1.4 Dopagem com S

Para a dopagem substitucional de P por S, o processo foi descoberto endotérmico, com energia de formação de 0,151 eV/átomo, conforme equação (3.1). O potencial químico do P foi obtido da fosfina (PH_3) e para o S do enxofre bulk. A Tabela 5 apresenta os comprimentos de ligação do γ -CP dopado com S. Como esperado, por o raio atômico do S ser menor do que o P, as ligações C-C e P-P aumentam em comparação ao sistema prístino, assim como P-S em comparação com P-P. Ocorreu uma leve diminuição nas distâncias médias de C-P e C-S, quando em comparação com C-P do material prístino, que pode ser explicada por uma distorção do material, fruto das ligações C-C, P-P e P-S terem aumentaram consideravelmente.

Tabela 5 – Distâncias médias (d) entre os átomos para os sistemas γ -CP prístino e dopado com Enxofre.

	d C-C (Å)	d C-P(Å)	d P-P (Å)	d C-S (Å)	d P-S (Å)
γ -CP	1,44	1,82	2,24	-	-
γ -CP-S	1,51	1,79	2,33	1,80	2,58

A Figura 20 mostra a estrutura de bandas para o γ -CP dopado com S e γ -CP prístino. É possível ver que a dopagem substitucional de P por S leva a um aumento no número de bandas cruzando o nível de Fermi, de modo que todas as direções passam a ser cortadas com exceção da direção $Y - \Gamma$.

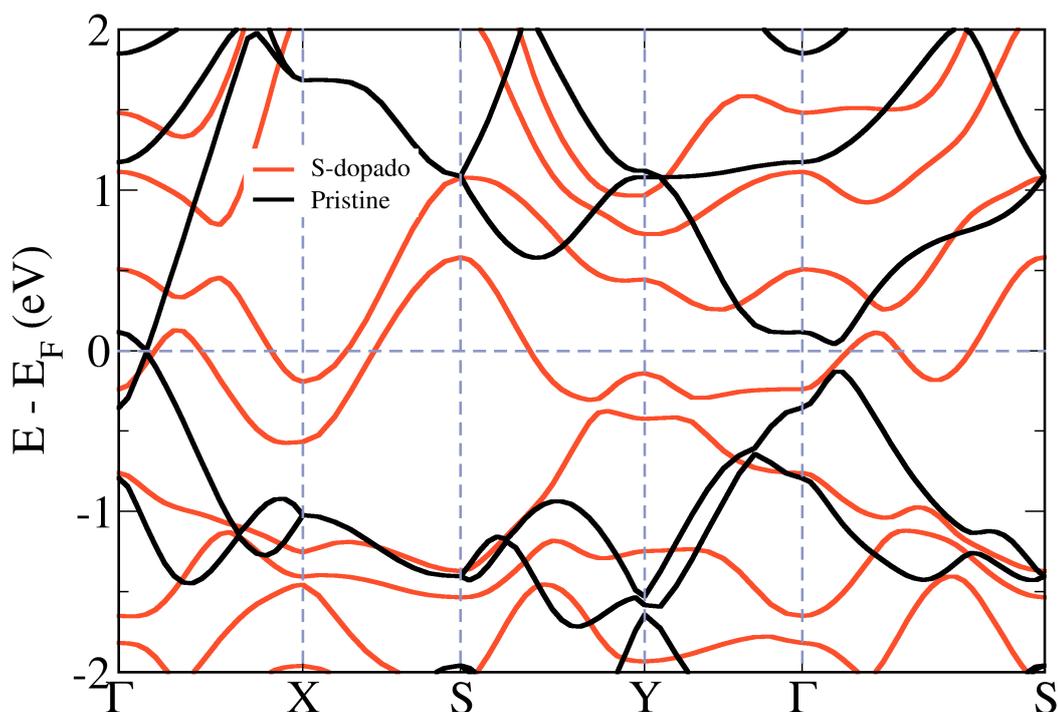


Figura 20 – Estrutura de bandas para γ -CP dopado com S e γ -CP prístino.

3.1.5 Escolha do γ -CP dopado com Boro para uso como sensor

Todas as dopagens estudadas induzem um aumento no número de bandas cruzando o nível de Fermi. As dopagens de S e Si foram descartadas para o uso como sensor por terem seus processos de formação regidos por processos endotérmicos, logo, desfavoráveis energeticamente. A interação atômica entre Nitrogênios (N das moléculas de NO e NH₃ com o N do material dopado) tende a não ser favorável⁵⁰, assim, por mais que a dopagem com Nitrogênio seja regida por um processo bastante exotérmico (-0,531 eV/átomo), a escolha por este material apresenta tendência a ser problemática para a sensibilidade do dispositivo para NO e NH₃.

Ao passo que, apesar de serem ambientes químicos bastante diferentes, a adsorção de CO_x se mostrou mais favorável no borofeno¹²⁶ do que no grafeno¹²⁷, há uma tendência, pensando em interação átomo-átomo, de que CO_x interaja mais fortemente com B do que com C. Assim, foi escolhido o sistema γ -CP dopado com Boro para uma caracterização mais aprofundada (mostrada anteriormente nesta seção), bem como para o uso como sensor de gás, com as moléculas alvo sendo CO, CO₂, NO e NH₃, estudo desenvolvido nas próximas seções deste capítulo.

Foi escolhida a direção **x** para o transporte por apresentar um maior número de canais ao redor do nível de Fermi do que quando a transmissão é feita na direção **y**, como pode ser visto na Figura 21.

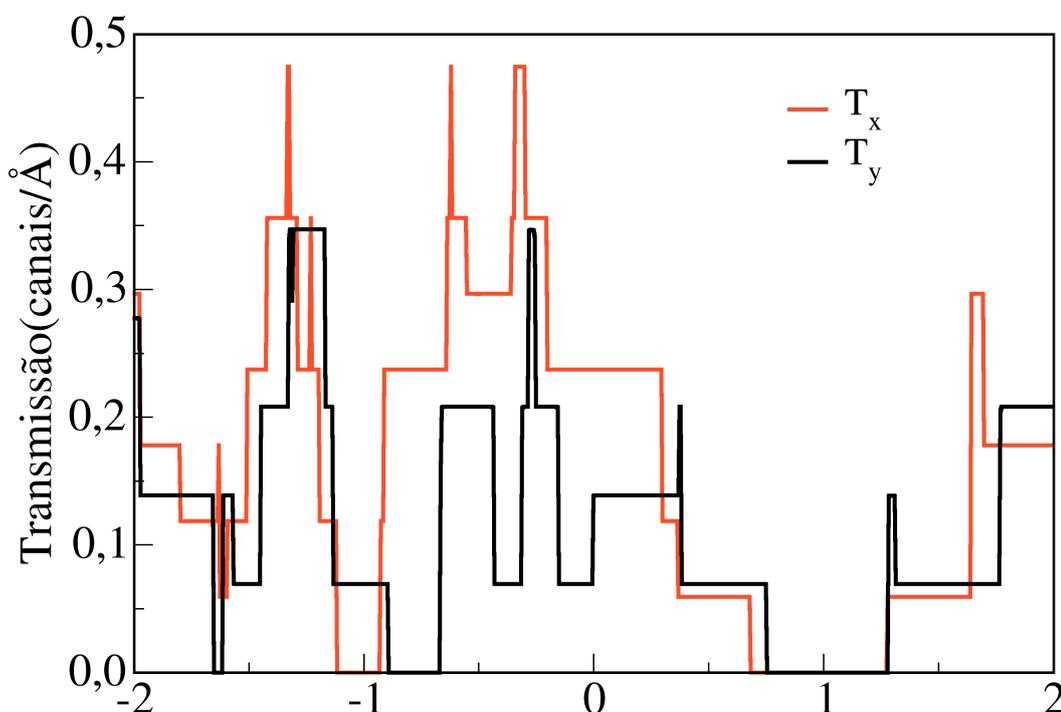


Figura 21 – Transmissão feita no ponto Γ para as direções **x** e **y** do γ – CP-B.

3.2 Adsorção de moléculas em γ -CP dopado com Boro

A Figura 22a traz o modelo de dispositivo de γ -CP-B proposto e estudado nesta dissertação, composto de três partes: dois eletrodos semi-infinitos, esquerdo e direito e região de espalhamento, que em suma é uma supercélula contendo 144 átomos (72 de P, 48 de C e 24 de B), obtida pela replicação da célula unitária da Figura 13b 6 vezes na direção x e 3 vezes na direção y , sendo assim, suas dimensões são 28,78 Å em x e 16,85 Å em y . A Figura 22a, indica ainda, os sítios nos quais as moléculas foram posicionadas inicialmente (sempre 2 Å acima da superfície do material) e então relaxadas, a fim de se encontrar a posição mais favorável para a adsorção da molécula no dispositivo. Os itens (b), (c), (d) e (e) mostram as duas configurações iniciais das moléculas de CO, CO₂, NH₃ e NO antes do relaxamento. Cada uma das moléculas foi relaxada nas duas posições iniciais para cada um dos sítios indicados no item (a), com o total de 10 configurações estudadas para cada uma das moléculas.

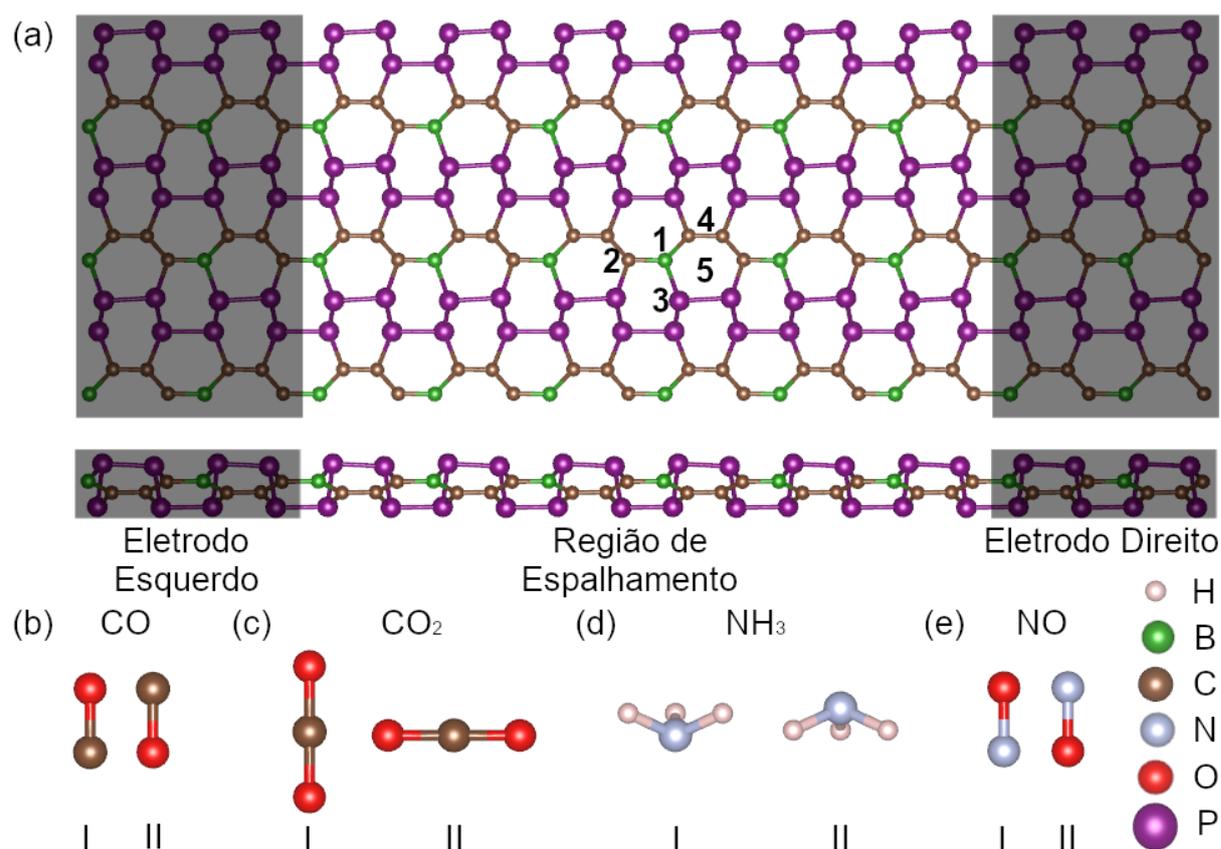


Figura 22 – Dispositivo de γ -CP-B e moléculas estudadas. (a) Eletrodos e Região de Espalhamento, visão superior e lateral, indicados os sítios 1 - acima de um átomo de B, 2 - acima de um átomo de C, 3 - acima de um átomo de P, 4 - acima da ponte C-C e 5 - no meio do anel. (b)-(e) Indicadas as posições iniciais I e II, respectivamente, para as moléculas de CO, CO₂, NH₃ e NO.

Para as subseções seguintes, a Energia de Adsorção (E_{ads}), onde $E_{sistema}$ é a energia total do sistema completo (dispositivo e molécula) relaxado, $E_{dispositivo}$ é a energia do dispositivo isolado e $E_{molécula}$ é a energia da molécula isolada, é calculada:

$$E_{ads} = E_{sistema} - (E_{dispositivo} + E_{molécula}) \quad (3.2)$$

3.2.1 CO

Na Figura 23 vemos as geometrias relaxadas para as 10 configurações para a interação entre a molécula de CO e o dispositivo de γ -CP-B. Com auxílio da Tabela 6, é possível ver que a configuração mais estável, ou seja, a E_{ads} mais negativa, é a configuração 1-I (Figura 23a), $E_{ads} = -0,285$ eV, com estado inicial da molécula de CO alinhada verticalmente acima do sítio de Boro (sítio 1), com o átomo de C estando mais próximo da superfície do que o oxigênio, levando a uma configuração final na qual o átomo de C da molécula fica a 1,54 Å do átomo de B da folha de γ -CP dopada com boro, com a molécula se mantendo próxima a vertical (em relação a folha), ou seja, a interação com o dispositivo quase não resultou em rotação da molécula.

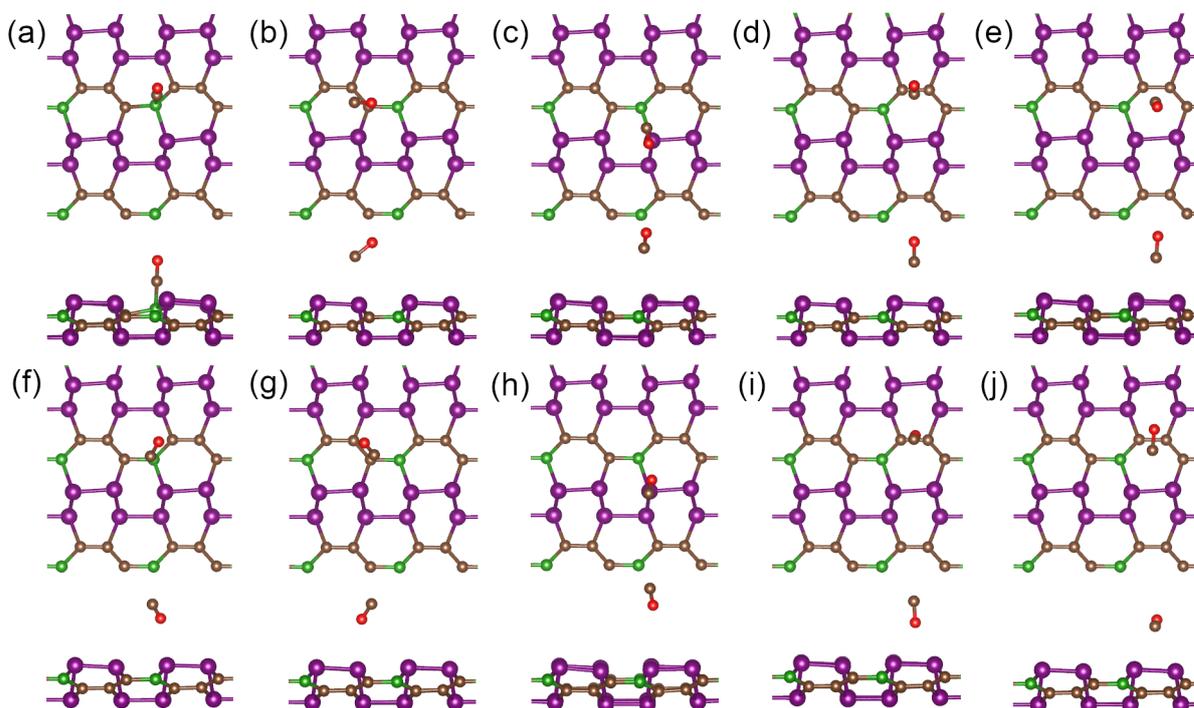


Figura 23 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de CO com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.

Observando as demais configurações, é possível notar que nenhuma teve ener-

gia de adsorção próxima a da configuração 1-I, o que é razoável se notarmos que nenhuma outra relaxação levou a adsorção no sítio de Boro (sítio 1), que se mostrou muito mais reativo que os demais para a molécula de CO. A segunda maior energia de adsorção pertence a configuração 4-I (Figura 23d) (0,131 eV menos favorável do que a configuração mais estável), que por mais que possua a menor distância da folha como sendo para o átomo de B, não se adsorveu no sítio de B (ou próximo a ele), se mantendo relativamente próxima ao sítio inicial (ponte de C-C), e bem mais distante da folha (3.42 Å) do que a configuração mais estável. A terceira configuração mais estável foi a 5-II (Figura 23j), com energia de adsorção 0,134 eV maior do que a configuração adsorvida no sítio de Boro, porém, apenas 0,003 eV menor do que a energia da configuração 4-I, a segunda mais estável. Na configuração 5-II é possível observar que a molécula sofre uma forte rotação, ficando quase paralela a superfície, migrando de sua posição inicial no meio do anel para cima da ponte C-C.

O padrão que se pode observar é que a adsorção é mais favorável quando o C da molécula se mantém mais próximo a superfície do que quando é o oxigênio. Tal condição explica porque a única molécula que partindo de um posicionamento II (com oxigênio mais próximo da superfície) entre as mais energeticamente favoráveis é a configuração 5-II, que é justamente a única destas que sofreu uma rotação no sentido de aproximar o átomo de carbono da superfície.

Tabela 6 – Energias e distâncias para a interação da molécula de CO com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre CO e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.

Configuração	E_{ads} (eV)	ΔE_{ads} (eV)	d (Å)	d_t
1-I	-0,285	0,000	1,54	C-B
1-II	-0,096	0,189	3,34	O-P
2-I	-0,145	0,140	3,14	C-P
2-II	-0,093	0,192	3,42	O-C
3-I	-0,102	0,183	3,05	C-P
3-II	-0,051	0,234	3,43	O-P
4-I	-0,154	0,131	3,42	C-B
4-II	-0,098	0,187	3,40	O-C
5-I	-0,136	0,149	3,28	C-P
5-II	-0,151	0,134	3,35	C-P

3.2.2 CO₂

A Figura 24 traz as geometrias relaxadas para a molécula de CO₂. Da Tabela 7, a configuração mais estável é a 2-II (Figura 24g) com $E_{ads} = -0,208$ eV e a 3.23 Å do material, na qual a molécula começa com eixo paralelo à folha com o átomo de C logo acima do sítio de carbono, e adsorve próxima ao sítio inicial, mas não exatamente em cima, apresentando uma leve rotação, mas se mantendo quase paralela a superfície.

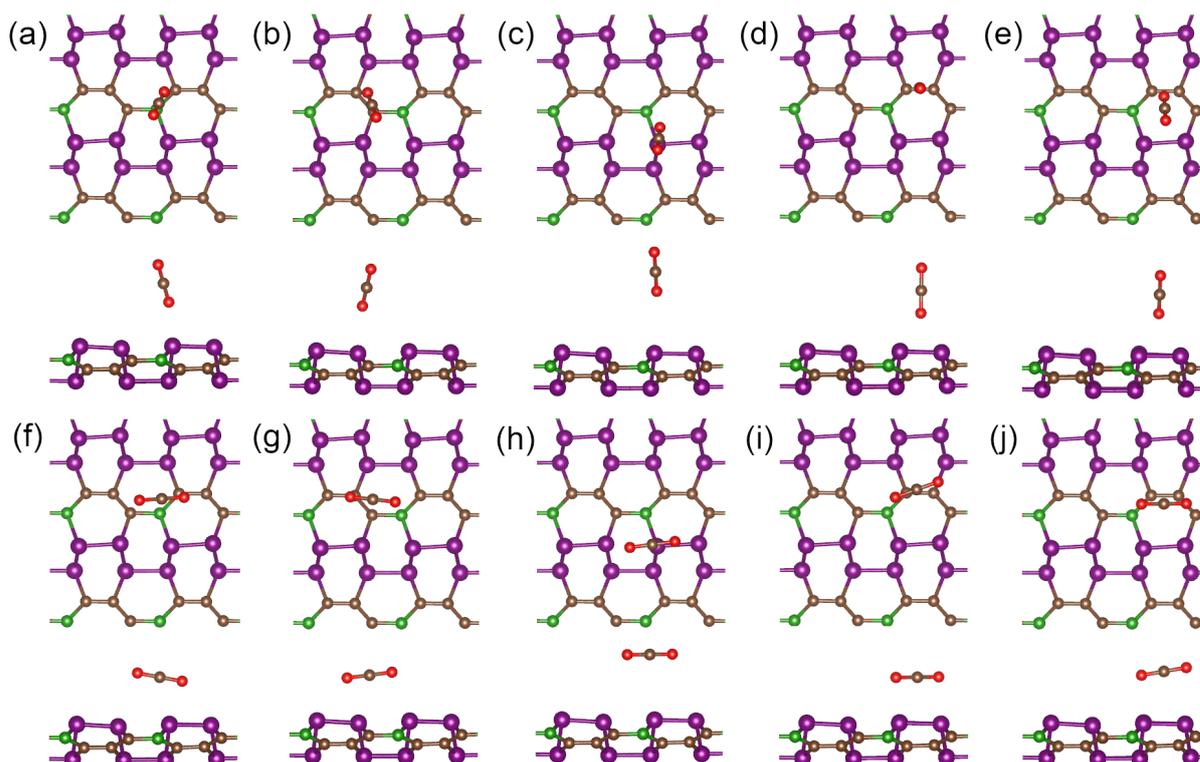


Figura 24 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de CO₂ com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.

Das demais configurações, 1-II (Figura 24f), apresenta $E_{ads} = -0,191$ eV, apenas 0,017 eV maior do que a configuração mais estável. Nela a molécula começou paralela ao γ -CP-B, com átomo de carbono da molécula centrado acima do sítio de B. Há um pequeno deslocamento na direção do centro do anel assim como uma leve rotação, do mesmo modo que na configuração mais estável, indicando um padrão de que a adsorção mais favorável se dá com um átomo de oxigênio da molécula alinhado a um carbono da folha, enquanto o resto da molécula se move levemente na direção do centro do anel.

É possível ainda perceber uma tendência, as configurações que iniciaram com a molécula paralela a superfície (e todas assim terminaram, não houve para nenhuma

configuração alguma rotação maior do que 15° em relação a posição inicial), adsorveram mais fortemente, a exceção fica para a configuração 3-II, indicando que o sítio de P é menos favorável a adsorção da molécula de CO₂ do que os demais.

Tabela 7 – Energias e distâncias para a interação da molécula de CO₂ com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre CO₂ e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.

Configuração	E_{ads} (eV)	ΔE_{ads} (eV)	d (Å)	d_t
1-I	-0,117	0,091	3,19	O-B
1-II	-0,191	0,017	3,35	O-B
2-I	-0,109	0,099	3,30	O-C
2-II	-0,208	0,000	3,23	C-C
3-I	-0,077	0,131	3,34	O-P
3-II	-0,109	0,099	3,42	C-P
4-I	-0,130	0,078	3,26	O-C
4-II	-0,168	0,040	2,23	O-B
5-I	-0,130	0,078	3,41	O-C
5-II	-0,140	0,068	3,32	O-B

3.2.3 NH₃

A Figura 25 apresenta as posições finais relaxadas da interação da molécula de NH₃ com a folha de γ -CP dopado com B. Juntamente com os dados da Tabela 8, fica claro que com larga diferença, a configuração 1-I (item (a)) é a mais estável, num padrão a princípio parecido para o caso da molécula de CO, o sítio de Boro é muito mais estável do que os demais para a adsorção da molécula de NH₃, com $E_{ads} = -0,799$ eV e a 1.65 Å de distância entre o átomo de N e o átomo de B da folha.

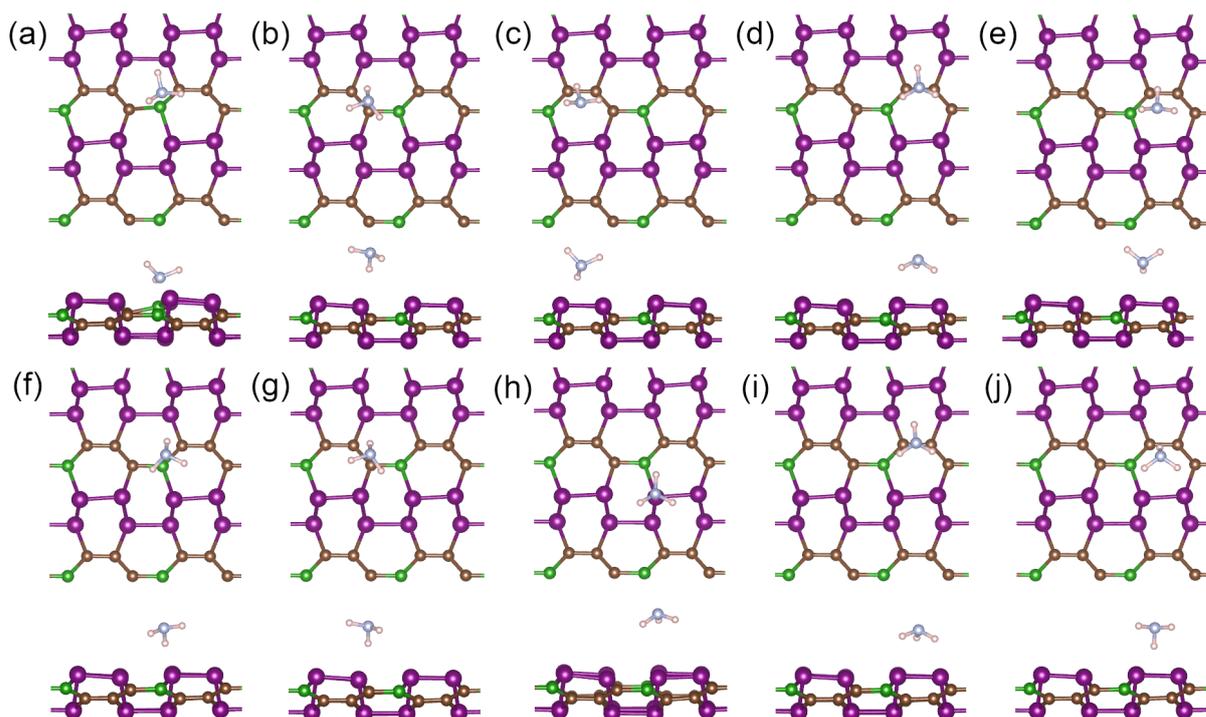


Figura 25 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de NH_3 com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.

A segunda configuração mais estável foi a 5-I (Figura 25e), ainda assim, 0,432 eV menos estável do que a 1-I. Não por acaso, a configuração 5-I foi a única outra que apresentou o átomo de Nitrogênio mais próximo do material do que Hidrogênios. Juntamente com a terceira configuração mais estável, 5-II, item (j), parece haver uma tendência que aponta o meio do anel como o segundo sítio mais estável para a adsorção da molécula de NH_3 .

Tabela 8 – Energias e distâncias para a interação da molécula de NH_3 com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre NH_3 e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.

Configuração	E_{ads} (eV)	ΔE_{ads} (eV)	d (Å)	d_t
1-I	-0,799	0,000	1,65	N-B
1-II	-0,227	0,572	2,70	H-B
2-I	-0,173	0,626	2,96	H-P
2-II	-0,172	0,627	3,00	H-P
3-I	0,156	0,955	2,69	H-C
3-II	-0,119	0,680	2,86	H-P
4-I	-0,193	0,606	2,75	H-C
4-II	-0,192	0,607	2,81	H-C
5-I	-0,362	0,437	2,93	N-P
5-II	-0,233	0,566	2,72	H-C

3.2.4 NO

A molécula de NO foi a que, além de apresentar a maior energia de adsorção entre as estudadas, foi também a com padrão mais claro e bem estabelecido. Comparando os dados da Figura 23 com a Tabela 9, fica claro que a adsorção do NO no BC_3P_4 é mais favorável quando a molécula sofre uma rotação de sua posição inicial, ficando mais próxima de estar paralela a superfície.

É possível ainda, estabelecer dois grupos de sítios mais estáveis, nos quais cada um, apresentou três configurações iniciais diferentes levando a praticamente a mesma configuração final, com a diferença de energia de adsorção entre estes dois grupos não sendo muito maior do que a flutuação térmica, que é de 0,025 eV, e menor distância entre a molécula e a folha sendo N-P.

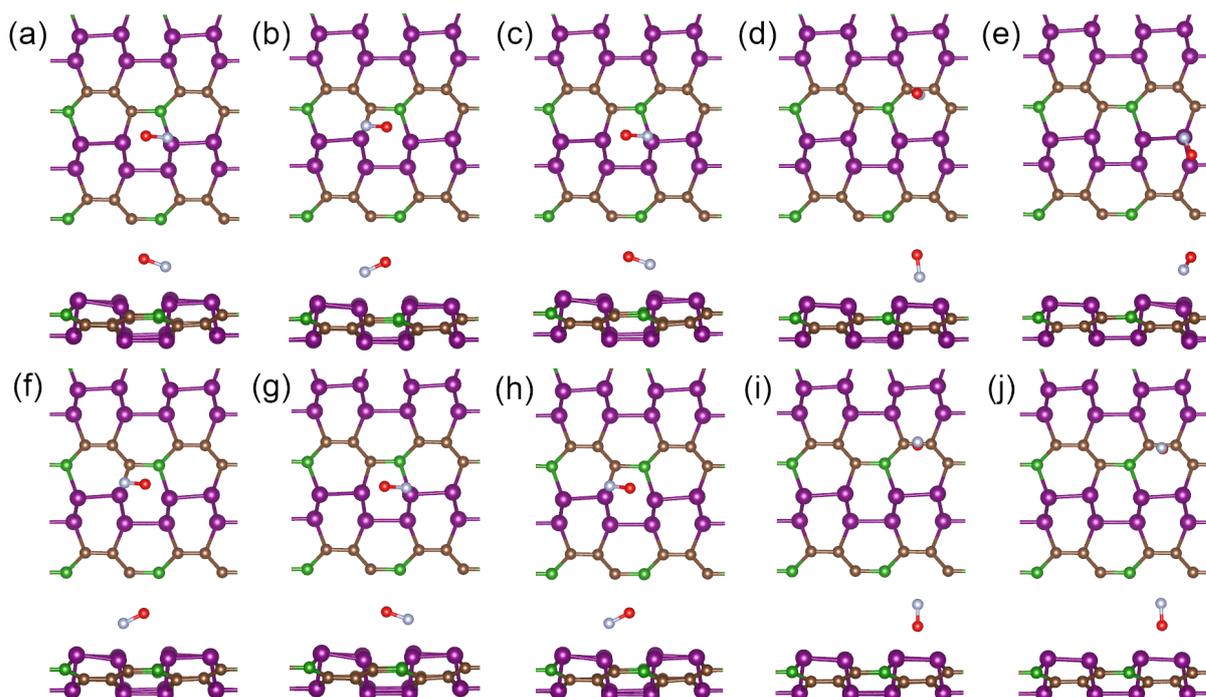


Figura 26 – Geometrias relaxadas para a interação da molécula de NO com a folha de γ -CP dopada com B, com a molécula iniciando na posição I, nos respectivos sítios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5, e molécula iniciando na posição II, respectivos sítios (f) 1, (g) 2, (h) 3, (i) 4 e (j) 5.

O primeiro grupo e mais estável, composto pelas configurações 2-II, 1-I e 3-I (Figura 23g,a,c) respectivamente), apresentou $E_{ads} = 1,145$ eV e ficou a 2,01 Å da superfície de γ -CP-B, com o átomo de N da molécula alinhado ao P da folha (que faz parte de uma ligação P-B), enquanto o átomo de Oxigênio da molécula ficou mais próximo do centro do anel. O segundo grupo, composto de 1-II, 3-II e 2-I, itens (f), (h) e (b) respectivamente, apresentou $E_{ads} = 1,114$ eV e ficou a 2,05 Å da superfície de γ -CP-B, com o átomo de N alinhado ao P (que faz parte de uma ligação P-C), enquanto o átomo de Oxigênio da molécula ficou mais próximo do centro do anel.

Assim, não só é possível perceber que a molécula de NO prefere adsorver próxima ao sítio de P, mas que apresenta uma preferência por fósforos que se ligam a átomos de Boro ao invés dos que se ligam a Carbonos, por mais que a diferença entre as energias de adsorção sejam pequenas. A sétima configuração mais estável, E-I (item (e)), por mais que não se encaixe no padrão configuracional das mais estáveis, confirma a preferência da molécula de NO pelo átomo de fósforo, enquanto as três configurações menos estáveis tem sua menor distância à folha com átomos de carbono, e por isso são bem menos favoráveis energeticamente, com ΔE_{ads} de pelo menos 0,540 eV para a configuração mais estáveis, e E_{ads} no mínimo 0,369 eV maior do que a sétima configuração mais estável, que por mais que não faça parte dos grupos mais

estáveis, é mais próxima do átomo de P da folha.

Tabela 9 – Energias e distâncias para a interação da molécula de N com a folha de γ -CP dopada com B. Energias de adsorção calculadas (E_{ads}), diferença entre a energia de dada configuração para a configuração mais estável (ΔE_{ads}), menor distância entre a molécula e a folha de γ -CP (d) e quais são os átomos que estão a menor distância (d_t), após a relaxação, para todas as configurações estudadas da interação entre NO e γ -CP, com sítios e posições iniciais indicados conforme a Figura 22.

Configuração	E_{ads} (eV)	ΔE_{ads} (eV)	d (Å)	d_t
1-I	-1,144	0,001	2,01	N-P
1-II	-1,114	0,031	2,05	N-P
2-I	-1,109	0,036	2,06	N-P
2-II	-1,145	0,000	2,01	N-P
3-I	-1,140	0,005	2,02	N-P
3-II	-1,111	0,034	2,05	N-P
4-I	-0,605	0,540	2,80	N-C
4-II	-0,271	0,874	2,95	O-C
5-I	-0,974	0,171	2,05	N-P
5-II	-0,273	0,872	2,98	O-C

3.2.5 Configurações mais estáveis

Para as configurações mais estáveis, ou seja, configuração 1-I para o CO, 2-II para o CO₂, 1-I para o NH₃ e 2-II para o NO, mostradas na Figura 27, foi calculada a transferência de carga ΔQ via análise de Bader⁶ (eq. (3.3)), onde Q_{ma} é a carga da molécula adsorvida na folha e Q_{ml} é a carga da molécula livre), onde valores negativos de ΔQ indicam que elétrons foram transferidos da folha de γ -CP-B para as moléculas. Os resultados foram sumarizados na Tabela 10, que traz ainda Energia de Adsorção E_{ads} (também referida como energia de ligação a partir daqui) e menor distância entre molécula de superfície (d).

$$\Delta Q = Q_{ma} - Q_{ml} \quad (3.3)$$

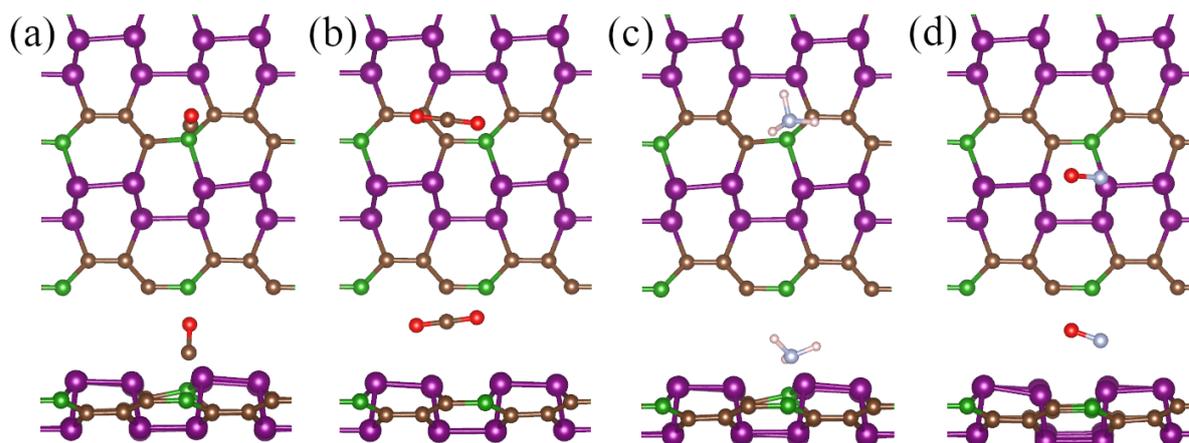


Figura 27 – Geometrias relaxadas das configurações mais estáveis para a interação da molécula de (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃ e (d) NO com a folha de γ -CP-B.

Da Tabela 10 é possível verificar que a molécula de NO possui a interação com a superfície mais forte entre as estudadas, enquanto CO₂ possui as menores energia de ligação e cargas transferidas. Considerando dois grupos de gases, um composto por N (NO e NH₃) e outro por C (CO e CO₂), podemos notar que uma maior energia de ligação está relacionada com uma maior transferência de carga da superfície para a molécula. Todas as moléculas consideradas agiram como aceitadoras de elétrons quando interagiram com a folha de γ -CP dopada com Boro. As moléculas que adsorveram no sítio de B, ou seja, CO e NH₃ apresentaram menores valores de d quando comparadas as que se ligaram a outros sítios.

Comparando as energias de ligação com as reportas por Singh *et al.*⁵, reproduzidas na Tabela 11, podemos concluir que a dopagem com Boro induz um aprimoramento na reatividade da superfície, com o grupo de moléculas estudadas se espalhando por uma maior faixa de energias de adsorção, com E_{ads} maiores e maior distância entre as energias de adsorção de diferentes moléculas em comparação com o material prístino.

Tabela 10 – Configurações mais estáveis para as moléculas adsorvidas no γ -CP-B, com energia de adsorção E_{ads} , menor distância entre molécula de superfície (d) e carga transferida da superfície para a molécula (ΔQ), calculada com análise de Bader⁶.

Molécula	E_{ads} (eV/molécula)	d (Å)	ΔQ (e)
CO	-0,285	1,54	-0,480
CO ₂	-0,208	3,23	-0,029
NH ₃	-0,799	1,65	-0,034
NO	-1,145	2,01	-0,250

Tabela 11 – Resultados obtidos por Singh *et al.* ⁵ para a adsorção das moléculas de CO, CO₂, NH₃ e NO no γ -CP prístino, com energia de adsorção E_{ads} , menor distância entre molécula de superfície (d) e carga transferida da superfície para a molécula (ΔQ), calculada com análise de Bader ⁶.

Molécula	E_{ads} (eV/molecule)	d (Å)	ΔQ (e)
CO	-0,19	2,24	-0,11
CO ₂	-0,23	2,32	-0,10
NH ₃	-0,18	2,01	+0,08
NO	-0,37	1,74	-0,35

Para investigar o efeito de cada molécula adsorvida no dispositivo de γ -CP-B, a Figura 28 mostra o espectro de transmissão de bias nula para o dispositivo isolado e com as moléculas adsorvidas no item (a). Como tendência geral, a presença de alguma das moléculas alvo estudadas gera uma queda na transmissão, resultado similar ao de Singh *et al.* ⁵, para o mesmo grupo de moléculas adsorvido no sistema prístino.

Seguindo a análise do mesmo item (a), o espectro devido a adsorção da molécula de CO₂ no dispositivo apresenta o menor desvio do sistema de referência (γ -CP-B isolado). Isto pode ser atribuído a maior distância entre molécula e dispositivo, além da menor transferência de carga, conforme Tabela 10. Por outro lado, quando a molécula adsorvida é a de CO temos a maior queda na transmissão, o que é explicado pela menor distância d e maior carga transferida, levando a uma maior modulação na transmissão. Para o grupo de gases com N, a despeito do NO ficar mais longe do dispositivo do que o NH₃, a primeira recebe muito mais carga, levando a uma maior redução da condutância.

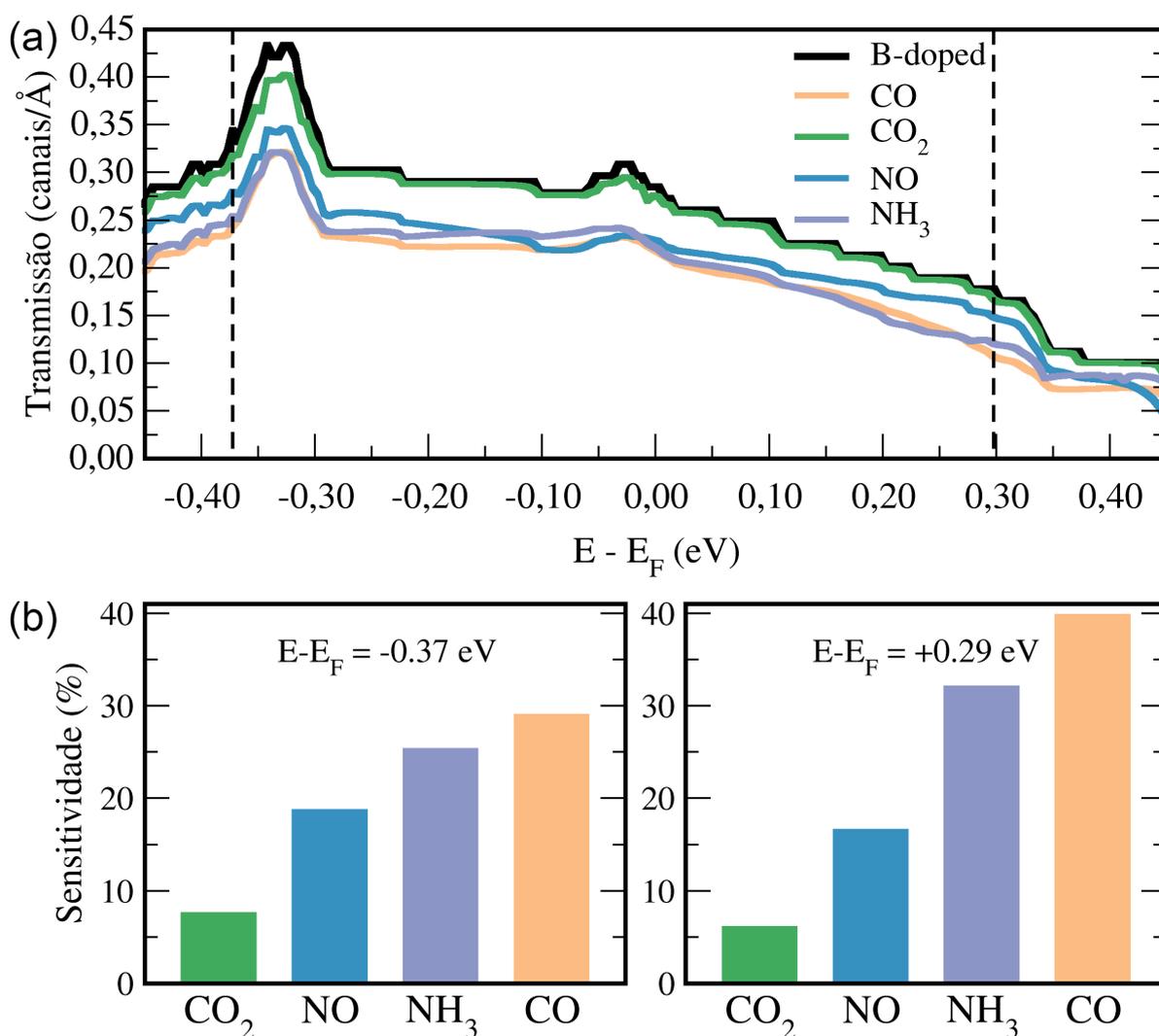


Figura 28 – Propriedades de transporte eletrônico para o dispositivo de $\gamma - CP-B$ isolado e com as moléculas adsorvidas: (a) Transmissão de bias nula e (b) Sensibilidade do dispositivo para cada molécula em duas diferentes energias $E - E_F = -0,37$ eV e $+0,29$ eV, destacadas com linhas tracejadas no item (a).

Para avaliar quantitativamente a sensibilidade do dispositivo em relação ao conjunto de moléculas considerado, a Figura 28b mostra a sensibilidade do dispositivo a cada gás estudado em dois valores de energia ($E - E_F = -0,37$ e $0,29$ eV), onde a sensibilidade é definida pela equação (3.4), onde g_0 é a condutância do $\gamma - CP-B$ isolado e g é a condutância do dispositivo interagindo com cada uma das moléculas propostas.

$$S(\%) = \left| \frac{(g_0 - g)}{g_0} \right| \times 100 \quad (3.4)$$

Para $E - E_F = -0,37$ eV, a sensibilidade do dispositivo varia da faixa de 7,6 % (para o CO₂) até 29,0 % (para o CO), com a menor diferença na sensibilidade sendo de 3,7

%, entre CO e NH₃, permitindo que se difira as moléculas alvos até mesmo para o pior caso.

Já para $E-E_F=+0.29$ eV, a sensibilidade do dispositivo varia da faixa de 6,1 % (CO₂) até 39,8 % (CO), a menor diferença para a sensibilidade entre duas moléculas é de 7,7 % (entre CO e NH₃), sendo melhor do que em $E-E_F=-0,37$ eV. Nas duas energias escolhidas verificou-se a mesma ordem para a sensibilidade, ou seja CO₂ < NO < NH₃ < CO.

De maneira geral, os resultados sugerem firmemente que o dispositivo de γ -CP-B como sensor de gás parece ser sensível o suficiente para detectar todas as moléculas estudadas, e mais do que isso, é possível que seja capaz de discriminá-las. Em especial, para CO e CO₂, que possuem a maior diferença na modulação da condutância entre as moléculas estudadas, o dispositivo aqui proposto apresenta um grande potencial para funcionar como sensor de gás CO_{*x*} (*x* = 1,2).

4 Conclusão

Em resumo, as propriedades eletrônicas e de transporte do γ -CP pristino e dopado foram investigadas com uma combinação de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o formalismo de Funções de Green fora do equilíbrio (NEGF), e posteriormente, a viabilidade do sistema dopado, ou seja, γ -CP-B como sensor de gás foi investigada.

Uma cuidadosa avaliação da dopagem foi realizada, e os resultados revelam que esta induz uma mudança significativa da estrutura de bandas próximo ao nível de Fermi, aumentando o número de bandas, e conseqüentemente, incrementando a condutância do material. Em seguida, a interação das moléculas de CO, CO₂, NH₃ e NO com a superfície do γ -CP-B foi investigada, sendo possível verificar que a dopagem induziu um aumento na reatividade da superfície, amplificando de maneira geral as energias de adsorção das moléculas alvo quando em comparação com o sistema pristino. Além disso, investigou-se a potencialidade do γ -CP dopado com Boro como sensor de gás, onde observou-se que todas as moléculas estudadas produziram modulações relevantes na transmissão eletrônica do dispositivo, permitindo a detecção de todas elas. As mudanças observadas na resistência do nanodispositivo, indicam que o sensor de BC₃P₄ é capaz de discriminar entre todas as moléculas estudadas, em especial, a maior seletividade foi encontrada para CO_x ($x = 1,2$), indicando um grande potencial do material como sensor destes gases.

O presente trabalho pavimenta ainda caminho para estudos futuros do γ -CP dopado com Boro como sensor de gases, na direção de se avaliar outras características do dispositivo, como por exemplo um aprofundamento no estudo da seletividade quando diferentes moléculas e diferentes quantidades interagem com o sensor, tempo de recuperação e ciclo de vida, ou ainda, para outro grupo de moléculas alvo. Espera-se também, incentivar esforços experimentais visando a realização do promissor γ -CP-B.

Referências

- 1 WANG, G.; PANDEY, R.; KARNA, S. P. Carbon phosphide monolayers with superior carrier mobility. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 16, p. 8819–8825, 2016.
- 2 TAN, W. C. et al. Few-layer black phosphorus carbide field-effect transistor via carbon doping. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 24, p. 1700503, 2017.
- 3 GUAN, J. et al. Two-dimensional phosphorus carbide: Competition between sp² and sp³ bonding. *Nano letters*, ACS Publications, v. 16, n. 5, p. 3247–3252, 2016.
- 4 ÖZDAMAR, B. et al. Structural, vibrational, and electronic properties of single-layer hexagonal crystals of group iv and v elements. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 4, p. 045431, 2018.
- 5 SINGH, D. et al. Carbon-phosphide monolayer with high carrier mobility and perceptible i–v response for superior gas sensing. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 3777–3785, 2020.
- 6 HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006.
- 7 KOROTCENKOV, G. Handbook of gas sensor materials. *Conventional approaches*, Springer, v. 1, 2013.
- 8 RAJKUMAR, K.; KUMAR, R. R. Chapter 6 - gas sensors based on two-dimensional materials and its mechanisms. In: HYWEL, M.; ROUT, C. S.; LATE, D. J. (Ed.). *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 205–258. ISBN 978-0-08-102577-2.
- 9 YANG, S.; JIANG, C.; WEI, S.-h. Gas sensing in 2d materials. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing LLC, v. 4, n. 2, p. 021304, 2017.
- 10 YAMAZOE, N.; MIURA, N. Environmental gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 20, n. 2-3, p. 95–102, 1994.
- 11 DONARELLI, M.; OTTAVIANO, L. 2d materials for gas sensing applications: a review on graphene oxide, mos₂, ws₂ and phosphorene. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 18, n. 11, p. 3638, 2018.
- 12 WANG, C. et al. Design of superior ethanol gas sensor based on al-doped nio nanorod-flowers. *Acs Sensors*, ACS Publications, v. 1, n. 2, p. 131–136, 2016.
- 13 LOVE, C. et al. A review on advanced sensing materials for agricultural gas sensors. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 21, n. 10, p. 3423, 2021.

- 14 ÖZKAN, D. et al. Two dimensional materials for military applications. *Defence Science Journal*, v. 70, n. 6, 2020.
- 15 VARGHESE, S. S. et al. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 218, p. 160–183, 2015.
- 16 MATHEW, M. et al. A review on mechanisms and recent developments in pn heterojunctions of 2d materials for gas sensing applications. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 56, n. 16, p. 9575–9604, 2021.
- 17 GRÜNDLER, P. *Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- 18 FINE, G. F. et al. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *sensors*, Molecular Diversity Preservation International, v. 10, n. 6, p. 5469–5502, 2010.
- 19 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 20 PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. In: *Annales de l'institut Henri Poincaré*. [S.l.: s.n.], 1935. v. 5, n. 3, p. 177–222.
- 21 LANDAU, L. The theory of phase transitions. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 138, n. 3498, p. 840–841, 1936.
- 22 MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, APS, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.
- 23 LIU, G.-B. et al. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-vib transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2643–2663, 2015.
- 24 TANG, Q.; ZHOU, Z.; SHEN, P. Are mxenes promising anode materials for li ion batteries? computational studies on electronic properties and li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($x = \text{F}, \text{OH}$) monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 40, p. 16909–16916, 2012.
- 25 ZHUANG, H. L.; SINGH, A. K.; HENNIG, R. G. Computational discovery of single-layer iii-v materials. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 16, p. 165415, 2013.
- 26 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- 27 SHI, Y. et al. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 10, p. 4134–4139, 2010.
- 28 MAK, K. F. et al. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- 29 CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 1, n. 2, p. 025001, 2014.

- 30 LIU, H. et al. Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.
- 31 PROCOPIO, E. F. et al. Tuning the photocatalytic water-splitting capability of two-dimensional α -in 2 se 3 by strain-driven band gap engineering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 6, p. 3520–3526, 2020.
- 32 HE, K. et al. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 2931–2936, 2013.
- 33 PENG, Z. et al. Strain engineering of 2d semiconductors and graphene: from strain fields to band-structure tuning and photonic applications. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–25, 2020.
- 34 AMORIM, R. G. et al. Strain- and electric field-induced band gap modulation in nitride nanomembranes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 25, n. 19, p. 195801, apr 2013.
- 35 RAMASUBRAMANIAM, A.; NAVEH, D.; TOWE, E. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 20, p. 205325, 2011.
- 36 WANG, Y. et al. Stress- and electric-field-induced band gap tuning in hexagonal boron phosphide layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 31, n. 46, p. 465502, aug 2019.
- 37 CABRAL, T. L. G. et al. C-doping anisotropy effects on borophene electronic transport. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 9, p. 095502, dec 2021.
- 38 PEDROSA, R. N.; AMORIM, R. G.; SCOPEL, W. L. Embedded carbon nanowire in black phosphorene and c-doping: the rule to control electronic properties. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 31, n. 27, p. 275201, 2020.
- 39 LIU, H. et al. Correlation of oxygen vacancy variations to band gap changes in epitaxial zno thin films. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 102, n. 18, p. 181908, 2013.
- 40 SOUZA, F. A. L. de et al. Electrical detection of nucleotides via nanopores in a hybrid graphene/h-bn sheet. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 6, p. 2207–2212, 2017.
- 41 SOUZA, F. A. L. de et al. Electrically sensing hachimoji dna nucleotides through a hybrid graphene/h-bn nanopore. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 18289–18295, 2020.
- 42 SOUZA, F. A. L. de et al. Controlled current confinement in interfaced 2d nanosensor for electrical identification of dna. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 24884–24890, 2019.
- 43 PRASONGKIT, J. et al. Topological line defects around graphene nanopores for dna sequencing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 122, n. 13, p. 7094–7099, 2018.

- 44 HASSAN, A. et al. A three component-based van der waals surface vertically designed for biomolecular recognition enhancement. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 376, p. 138025, 2021.
- 45 DOMINIKE, P. A. et al. Magnetic switch and electronic properties in chromium-intercalated two-dimensional gep 3. *Physical Review Materials*, APS, v. 5, n. 5, p. 054002, 2021.
- 46 SILVESTRE, G.; SCOPEL, W. L.; MIWA, R. Electronic stripes and transport properties in borophene heterostructures. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 38, p. 17894–17903, 2019.
- 47 CHENG, J. et al. Recent advances in optoelectronic devices based on 2d materials and their heterostructures. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 7, n. 1, p. 1800441, 2019.
- 48 PRETT, L. C. et al. 2d gep3 and blue p: promising thermoelectric materials for room- and high-temperature applications. *Materials Advances*, RSC, p. –, 2022.
- 49 KANAHASHI, K.; PU, J.; TAKENOBU, T. 2d materials for large-area flexible thermoelectric devices. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 11, p. 1902842, 2020.
- 50 SOUZA, F. A. de et al. Hybrid 2d nanodevices (graphene/h-bn): selecting no x gas through the device interface. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 15, p. 8905–8911, 2019.
- 51 SOUZA, E. S. et al. Spatially controlled graphene-mose 2 lateral heterostructure for sensing applications: Insights from first-principles calculations. *Physical Review B*, APS, v. 105, n. 11, p. 115413, 2022.
- 52 SOUZA, F. A. L. de et al. Topological line defects in graphene for applications in gas sensing. *Carbon*, Elsevier, v. 129, p. 803–808, 2018.
- 53 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.
- 54 LEENAERTS, O.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. Adsorption of H_2O , NH_3 , CO , NO_2 , and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 12, p. 125416, 2008.
- 55 WEHLING, T. et al. Molecular doping of graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 173–177, 2008.
- 56 ROMERO, H. E. et al. Adsorption of ammonia on graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 24, p. 245501, 2009.
- 57 KO, G. et al. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 10, n. 4, p. 1002–1004, 2010.
- 58 CHEN, C. et al. Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 99, n. 24, p. 243502, 2011.

- 59 YOON, H. J. et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 157, n. 1, p. 310–313, 2011.
- 60 SUNDARAM, R. S. et al. Electrochemical modification of graphene. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 16, p. 3050–3053, 2008.
- 61 CHU, B. H. et al. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on sic. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 157, n. 2, p. 500–503, 2011.
- 62 OVSIANYTSKYI, O. et al. Highly sensitive chemiresistive h₂s gas sensor based on graphene decorated with ag nanoparticles and charged impurities. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 257, p. 278–285, 2018.
- 63 SHAIK, M. et al. Chemiresistive gas sensor for the sensitive detection of nitrogen dioxide based on nitrogen doped graphene nanosheets. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 2, p. 1527–1534, 2016.
- 64 AO, Z. et al. Enhancement of co detection in al doped graphene. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 461, n. 4-6, p. 276–279, 2008.
- 65 LIU, B. et al. High-performance chemical sensing using schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer mos₂ transistors. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 5, p. 5304–5314, 2014.
- 66 KUMAR, R.; GOEL, N.; KUMAR, M. Uv-activated mos₂ based fast and reversible no₂ sensor at room temperature. *ACS sensors*, ACS Publications, v. 2, n. 11, p. 1744–1752, 2017.
- 67 HUO, N. et al. Photoresponsive and gas sensing field-effect transistors based on multilayer ws₂ nanoflakes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–9, 2014.
- 68 NAGUIB, M. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of ti₃alc₂. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 37, p. 4248–4253, 2011.
- 69 GOGOTSI, Y.; ANASORI, B. *The rise of MXenes*. [S.l.]: ACS Publications, 2019. 8491–8494 p.
- 70 KIM, S. J. et al. Metallic ti₃c₂t x mxene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio. *ACS nano*, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 986–993, 2018.
- 71 LEE, E. et al. Two-dimensional vanadium carbide mxene for gas sensors with ultrahigh sensitivity toward nonpolar gases. *ACS sensors*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 1603–1611, 2019.
- 72 FENG, Z. et al. Chemical sensing by band modulation of a black phosphorus/molybdenum diselenide van der waals hetero-structure. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 035021, 2016.
- 73 WANG, B. et al. Gas sensing devices based on two-dimensional materials: a review. *Nanotechnology*, IOP Publishing, 2022.
- 74 AHN, M.-W. et al. Gas sensing properties of defect-controlled zno-nanowire gas sensor. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 93, n. 26, p. 263103, 2008.

- 75 TERRONES, H. et al. The role of defects and doping in 2d graphene sheets and 1d nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 75, n. 6, p. 062501, 2012.
- 76 LI, L. et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 372–377, 2014.
- 77 ZHU, C. et al. Ultrafast preparation of black phosphorus quantum dots for efficient humidity sensing. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 22, n. 22, p. 7357–7362, 2016.
- 78 ERANDE, M. B.; PAWAR, M. S.; LATE, D. J. Humidity sensing and photodetection behavior of electrochemically exfoliated atomically thin-layered black phosphorus nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 18, p. 11548–11556, 2016.
- 79 AKINWANDE, D. et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2d materials—graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, Elsevier, v. 13, p. 42–77, 2017.
- 80 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 81 SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 7, p. 487–496, 2010.
- 82 CARVALHO, A. et al. Phosphorene: from theory to applications. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 11, p. 1–16, 2016.
- 83 CAI, X. et al. Stable gase-like phosphorus carbide monolayer with tunable electronic and optical properties from ab initio calculations. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 10, p. 1937, 2018.
- 84 ZHANG, W. et al. Two-dimensional phosphorus carbide as a promising anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 25, p. 12029–12037, 2018.
- 85 WANG, Y. et al. Calypso: A method for crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 183, n. 10, p. 2063–2070, 2012.
- 86 TAN, W. C. et al. A black phosphorus carbide infrared phototransistor. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 6, p. 1705039, 2018.
- 87 QI, S. et al. Prediction of a flexible anode material for li/na ion batteries: Phosphorous carbide monolayer (α -pc). *Carbon*, Elsevier, v. 141, p. 444–450, 2019.
- 88 LIU, W. et al. Highly tunable electronic structure and linear dichroism in 90° twisted α -phosphorus carbide bilayer: a first-principles calculation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 12, p. 7080–7087, 2021.
- 89 SINGH, D. et al. Single layer of carbon phosphide as an efficient material for optoelectronic devices. *Journal of materials science*, Springer, v. 53, n. 11, p. 8314–8327, 2018.

- 90 SORKIN, V.; ZHANG, Y. Mechanical properties of pristine and defective carbon–phosphide monolayers: a density functional tight-binding study. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 29, n. 43, p. 435707, 2018.
- 91 CHEN, T. et al. Carbon phosphide nanosheets and nanoribbons: insights on modulating their electronic properties by first principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 39, p. 22520–22528, 2020.
- 92 CAO, L. et al. Electronic properties and spintronic applications of carbon phosphide nanoribbons. *Physical Review B*, APS, v. 101, n. 3, p. 035422, 2020.
- 93 DEHDAST, M. et al. Tunable natural terahertz and mid-infrared hyperbolic plasmons in carbon phosphide. *Carbon*, Elsevier, v. 178, p. 625–631, 2021.
- 94 RAJBANSHI, B.; SARKAR, P. Is the metallic phosphorus carbide (β 0-pc) monolayer stable? an answer from a theoretical perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 747–754, 2017.
- 95 WANG, B.-T. et al. Superconductivity in two-dimensional phosphorus carbide (β 0-pc). *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 18, p. 12362–12367, 2018.
- 96 ZHANG, W. et al. Strain-engineering tunable electron mobility of monolayer iv–v group compounds. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 35, p. 16750–16758, 2018.
- 97 WU, J.; LI, J.-H.; YU, Y.-X. A theoretical analysis on the oxidation and water dissociation resistance on group-iv phosphide monolayers. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 21, n. 22, p. 2539–2549, 2020.
- 98 KISTANOV, A. A. The first-principles study of the adsorption of nh₃, no, and no₂ gas molecules on in-se-like phosphorus carbide. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 22, p. 9377–9381, 2020.
- 99 KISTANOV, A. A.; NIKITENKO, V. R.; PREZHDO, O. V. Point defects in two-dimensional γ -phosphorus carbide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 12, n. 1, p. 620–626, 2020.
- 100 SHENG, Z.-H. et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 2, p. 390–395, 2012.
- 101 YU, X. et al. Boron-doped graphene for electrocatalytic n₂ reduction. *Joule*, Elsevier, v. 2, n. 8, p. 1610–1622, 2018.
- 102 ULLAH, S.; DENIS, P. A.; SATO, F. Triple-doped monolayer graphene with boron, nitrogen, aluminum, silicon, phosphorus, and sulfur. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 18, n. 14, p. 1864–1873, 2017.
- 103 ESRAFILI, M. D. Boron and nitrogen co-doped graphene nanosheets for no and no₂ gas sensing. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 383, n. 14, p. 1607–1614, 2019.

- 104 ARABIEH, M.; AZAR, Y. T. In silico insight into ammonia adsorption on pristine and x-doped phosphorene (x= b, c, n, o, si, and ni). *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 396, p. 1411–1419, 2017.
- 105 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 106 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 107 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.
- 108 BRANDBYGE, M. et al. Density-Functional Method for Nonequilibrium Electron Transport. *Physical Review B*, v. 65, n. 16, p. 165401, mar 2002. ISSN 0163-1829.
- 109 GIUSTINO, F. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. [S.I.]: Oxford University Press, 2014.
- 110 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.
- 111 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 112 BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.
- 113 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- 114 LEJAEGHERE, K. et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 351, n. 6280, p. aad3000, 2016.
- 115 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- 116 KELDYSH, L. V. et al. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 20, n. 4, p. 1018–1026, 1965.
- 117 DATTA, S. *Quantum transport: atom to transistor*. [S.I.]: Cambridge university press, 2005.
- 118 FISHER, R. S.; LEE, P. A. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, v. 23, p. 6851, 1981.
- 119 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

- 120 BARONE, V. et al. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. 6, p. 934–939, 2009.
- 121 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 122 JUNQUERA, J. et al. Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations. *Phys. Rev. B*, APS, v. 64, n. 23, p. 235111, 2001.
- 123 FU, X. et al. Structural and electronic properties of predicting two-dimensional bc2p and bc3p3 monolayers by the global optimization method. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 726, p. 69–76, 2019.
- 124 KANSARA, S. et al. Energetic stability and tuned electronic properties of boron-doped carbon phosphide monolayer. In: AIP PUBLISHING LLC. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2019. v. 2174, n. 1, p. 020230.
- 125 KISTANOV, A. A. et al. First-principles prediction of two-dimensional b3c2p3 and b2c4p2: structural stability, fundamental properties, and renewable energy applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 12, n. 13, p. 3436–3442, 2021.
- 126 AREFI, V.; HORRI, A.; TAVAKOLI, M. B. Co/co2 adsorption and sensing on borophene. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 2, n. 7, p. 1–10, 2020.
- 127 TIT, N. et al. Ab-initio investigation of adsorption of co and co2 molecules on graphene: Role of intrinsic defects on gas sensing. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 394, p. 219–230, 2017.

APÊNDICE A – Manuscrito submetido ao
Physical Chemistry Chemical Physics

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

Gas sensing detection in carbon phosphide monolayer: Improving CO_x sensitivity through B-doping

Pedro Elias Priori Spalenza,^{a‡} Fábio Arthur Leão de Souza,^{b‡} Rodrigo Garcia Amorim^{c‡} and Wanderlã Luis Scopel^{a‡}

Received Date

Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

A 2D materials engineering challenge is searching for a nanodevice capable to detect and distinguish gas molecules through electrical identification. Herein, the B-doped carbon phosphide monolayer (B-doped γ -CP) was explored as gas sensor combining density functional theory (DFT) and non-equilibrium Green's function (NEGF). The formation of the B-doped system is governed by an exothermic process, and the doping increases bands crossing at Fermi level, contributing to increment the number of transmission channels compared with undoped one. The interaction between the nanodevice and each molecule (CO, CO₂, NO, and NH₃) were explored. The electronic transmission is modulated for each target molecule leading to distinguish each one by the material's conductance. Our finds pose B-doped γ -CP as a promise candidate for highly sensitive and selective gas nanosensors.

1 Introduction

2D materials have emerged as great candidates to be applied in the next generation of nanodevices due to their extraordinary combination of outstanding physical and chemical properties, which are typically not found in bulk materials. To further amplify the applicability of 2D materials many strategies to manipulate their electronic properties have been widely explored, such as: strain/stress and electric-field-induced band-gap engineering^{1–6}, and chemical doping^{7–9}. The combination of their intrinsic properties with the capability of controlling them opens up new routes to applying these materials in optoelectronic^{1,10}, spintronics^{11,12}, thermoelectric^{13,14}, biosensors^{15–19} and gas sensors^{20–22}.

A solid state gas sensor can detect/identify molecules through an electrical mechanism using conductance/resistance variation. In general, the performance of a gas sensor is characterize through the following parameters: sensitivity, selectivity, detection limit, response/recovery time, and stability^{23–25}. Over the last decades, many advances have been achieved

by using low-dimensional materials such as semiconductors nanowires^{26–28}, carbon nanotubes^{29–32}, pristine graphene^{33,34}, defective/functionalized graphene^{22,35–37}, and transition metal dichalcogenides^{38,39}; resulting in significant improvements of the response time, sensitivity, and selectivity. Due to the large surface-to-volume ratio, 2D materials are promising to be applied in gas sensing^{22,25,35,40}.

Among many promising candidates, Carbon Phosphide (CP) monolayer has been pointed out as a promising alternative to be applied in gas sensing⁴¹ platforms based on 2D materials. Different polymorphs for the CP monolayer have been theoretically proposed such as: α -CP^{42,43}, β -CP^{42,43}, γ -CP^{42,43}, γ -PC^{44–46}, among others^{43,45}. Few-layers of the α -CP phase has been recently synthesized⁴⁷, whereas γ -CP has been explored as a gas sensor for NO, NO₂, CO, CO₂ and NH₃⁴¹. For NO_x the device is efficient, meanwhile CO, CO₂ and NH₃ are almost indistinguishable. To overcome these issues Boron doped γ -CP is proposed, although physically p-doping could improve the electrical sensing of the referred gas.

A combination of DFT and NEGF method to explore the electronic structure and transport of the pristine and boron-doped γ -CP has been applied herein. The findings reveal that the doped system formation is ruled by an exothermic process. The boron doping induces an increase the number of bands crossing the Fermi level, resulting in an enhancement of the material's conductance. The interaction between the B-doped γ -CP and CO, CO₂, NO, and NH₃ molecules modulates the electronic transmission of the nanodevice, allowing to electrically distinguish between it ones. Then, these results potentially open new possibilities to the development a novel generation of highly sensitivity B-doped

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Vitória/ES, Brazil. E-mail: pedro.spalenza@edu.ufes.br

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES, Ibatiba/ES, Brazil. E-mail: fabio.souza@ifes.edu.br

^c Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal Fluminense - UFF, Volta Redonda/RJ, Brazil. E-mail: rgamorim@id.uff.br

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Vitória/ES, Brazil. E-mail: wanderla.scopel@ufes.br

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/cXsm00000x/

‡ These authors contributed equally to this work.

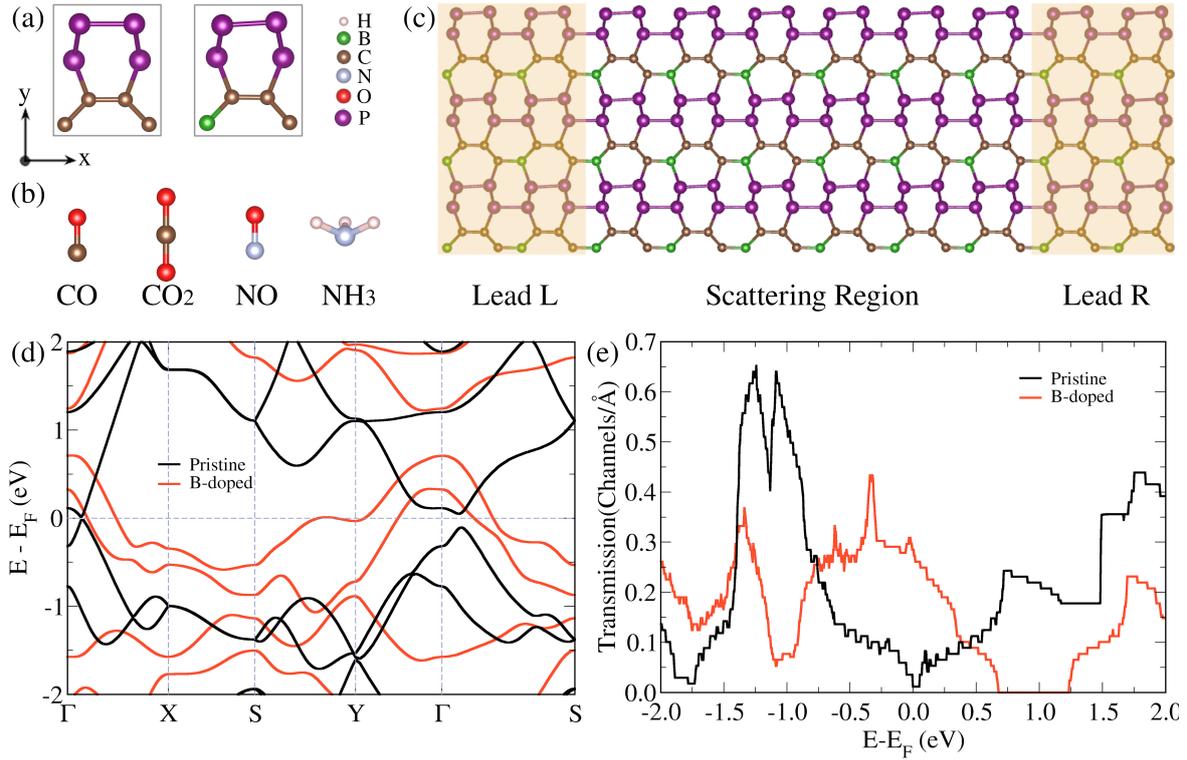


Fig. 1 Unit cells for γ -CP and B-doped γ -CP (a), the studied molecules, CO, CO₂, NH₃ and NO (b), schematic model of the B-doped γ -CP device and components indicated, two semi-infinite electrodes, left and right, and the scattering region (c), electronic band structure (d) and transmission spectra (e) for γ -CP and B-doped γ -CP.

γ -CP based gas nanosensor.

2 Methodology

Ab initio calculations were performed using density functional theory^{48,49} (DFT), where the exchange-correlation energy was described within Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) approximation⁵⁰. The relaxation and atomic structure was carried out with the Quantum Espresso (QE)⁵¹ code. The electron-ion interactions were described using the projector augmented wave potential (PAW)⁵² and van der Waals (vdW) interactions were included using the grimme-D2 method^{53,54}. The k-points mesh $4 \times 5 \times 1$ in reciprocal space based on the Monkhorst-Pack scheme was employed for a supercell. The plane-wave expansion was limited by the cutoff energy of 653 eV, and the residual force acting on each atom was set to be smaller than 0.025 eV/\AA .

The transport calculation was performed with Transiesta code⁵⁵, which combines DFT and non-equilibrium Green's functions (NEGF). The Norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials⁵⁶ were applied to describe core electrons, whereas a double-zeta polarized (DZP) basis set⁵⁷ was used for the valence electrons. A real-space mesh cutoff (200 Ry) and a k-points mesh $128 \times 10 \times 1$ ($1 \times 10 \times 1$) for the electrodes (scattering region) in reciprocal space based on the Monkhorst-Pack scheme was employed. The B-doped γ -carbon phosphide monolayer (B-doped γ -CP) transport setup was considered along x-direction, as depicted in Figure 1c, where the scattering region is 16.85 \AA wide and

28.79 \AA long. For all transport structures were also considered a vacuum of 22 \AA along the z-direction.

For numerically solving the large transport eigenvalue problem, we considered the Green's function as the following:

$$\mathcal{G}(E) = [E \times S_S - H_S - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E)]^{-1}, \quad (1)$$

in which the contribution of the left (right) electrode is given through the self-energy $\Sigma_{L(R)}$. The terms S_S and H_S are the overlap and Hamiltonian matrices of the scattering region, respectively. For zero bias calculations, the energy-resolved electronic transmission, $T(E)$, representing the probability of an incoming electron from the left electrode to reach the right one through the scattering region is written as:

$$T(E) = \text{Tr} \left[\Gamma_L(E) \mathcal{G}(E) \Gamma_R(E) \mathcal{G}^\dagger(E) \right] \quad (2)$$

The coupling matrices are defined as $\Gamma_\alpha = i \left[\Sigma_\alpha - \Sigma_\alpha^\dagger \right]$, with $\alpha \equiv \{L, R\}$. \mathcal{G} (\mathcal{G}^\dagger) is the retarded (advanced) Green's function. For equal chemical potentials ($\mu_L = \mu_R$), the electrical current is zero by definition. In the zero-bias limit (linear regime), the conductance can be related to the transmission $T(E)$ via the Fisher-Lee relation⁵⁸

$$G = G_0 T(E_F), \quad (3)$$

where $G_0 = 2e^2/h$ is the quantum of conductance, in which e is the charge of the electron and h is Planck's constant.

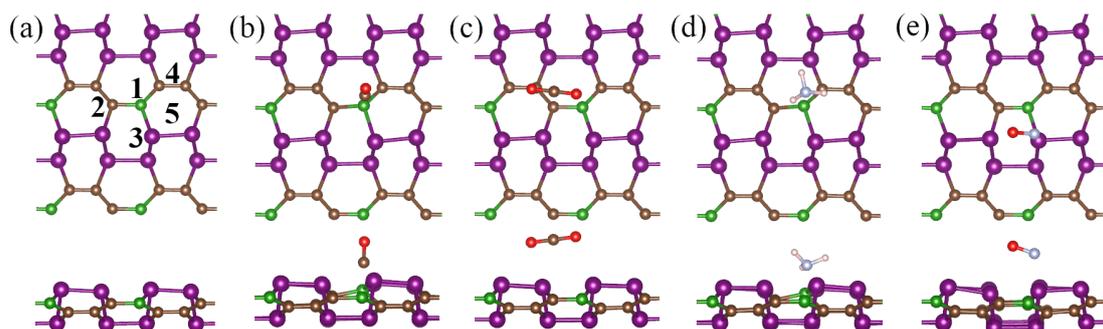


Fig. 2 (a) The B-doped γ -CP device with considered adsorption sites is depicted as indicated by numbers 1, 2, 3, 4 and 5. (b)-(e) relaxed geometry of the B-doped γ -CP with CO, CO₂, NH₃ and NO molecules, respectively. The side view is shown in the lower panel.

3 Results

Figure 1a shows the unit cell of the fully relaxed geometry of pristine and B-doped γ -CP. For the pristine case, the average bond lengths C-C, C-P, and P-P are 1.44, 1.82, and 2.24 Å, respectively. These results are in good agreement with previous data^{41,42}. For the doped γ -CP, the average values for C-C, C-P and P-P are 1.41, 1.82 and 2.21 Å. Hence, B-doping induces a reduction of the P-P bonds, whereas B-C (1.51 Å) and B-P (1.94 Å) values increases compared to C-C and C-P bonds, as expected, once the B has an atomic radius greater than C. The energetic stability of the B-doped system was verified by formation energy⁷, and was found -0.276 eV/atom, where the chemical potential of C and B were calculated through CH₄ molecule and B-bulk, respectively. It important to stress that all C site are equivalent for doping.

Figure 1d shows the electronic band structure of the pristine and B-doped γ -CP. For a pristine case, an electronic anisotropic character is noted, while there are bands crossing the Fermi level along the Γ -X direction, and no bands appear between -0.8 up to 0.5 eV in the X-S-Y direction. These results are in good agreement with previous works^{42,59}. For the B-doped case, an increment of the electronic bands crossing the Fermi level is observed, however, the electronic anisotropic features are preserved. The effect of the doping in electronic transport properties is shown in Figure 1e. On one hand, the transmission for the doped system is greater than the pristine one in the energy range from -0.76 to 0.45 eV, as result of the bigger number of bands around the Fermi level. On the other hand, the energy range from 0.67 to 1.23 eV there is a gap in the transmission for doped case, as expected from the band structure.

Next, in order to assess molecule/surface interactions, five nonequivalent adsorption sites on B-doped surface were explored (as numbered in Figure 2a). For each adsorption site, two starting molecules orientations were considered for geometry relaxation. The molecules considered are depicted in Figure 1b. The most energetic favorable configuration for each molecule is shown Figure 2b-e and their binding energy (E_b), shortest molecule/surface distance (d) and charge transfer from surface to molecules (ΔQ)⁶⁰ are gathered in Table 1.

From Table 1 is possible verifies that the NO molecule presents the strongest interaction with surface, whereas CO₂ possesses the smallest binding energy and charge transfer. Considering two

Table 1 Adsorbed molecules on the most stable site (see Figure 2). The binding energies (E_b), closest distance between molecule and surface (d) and charge transfer from the surface to the molecule (ΔQ), calculated with Bader analysis⁶⁰.

	E_b (eV/molecule)	d (Å)	ΔQ (e)
NO	-1.145	2.01	-0.250
NH ₃	-0.799	1.65	-0.034
CO	-0.285	1.54	-0.480
CO ₂	-0.208	3.23	-0.029

groups of gas, one composed of N (NO and NH₃) and the other composed of C (CO and CO₂), one notes that the bigger binding energy is related to a greater charge transferred from the surface to the molecule. Negative values of ΔQ indicate that all adsorbates considered act as electron acceptors when interacting with B-doped γ -CP. Interestingly, comparing binding energies reported herein with the calculated by Singh *et al.*⁴¹, one can conclude that B-doping induces an enhancement of surface reactivity for the set of molecules studied, leading to higher values of binding energy. In special, binding energy values spread over a wider range for the B-doped surface when comparing to the pristine one⁴¹. Furthermore, molecules that adsorb directly on B site (NH₃ and CO, as shown Figure 2b and d) present smaller d values when comparing to the others which adsorb on its vicinity.

In order to investigate the effect of each adsorbate on B-doped γ -CP surface, Figure 3 shows zero-bias transmission spectra for the bare device (B-doped γ -CP) and device with each molecule. As a general trend, for the set of target molecules considered herein, the presence of the adsorbate gives rise to a drop in the electronic transmission of the device. These results are similar to Sing *et al.*⁴¹, for the same set of molecules adsorbed on the pristine γ -CP. From Figure 3a, CO₂ transmission spectrum has the smallest deviation compare with bare device (B-doped). This can be ascribed to its large distance from device in the optimized configuration (3.23 Å) and its smaller charge transferred (0.029 e from the surface to the molecule). On the other hand, CO presents the highest transmission reduction due to the interaction with device's surface. Where is noted the smallest distance (1.54 Å) and highest charge transfer (0.480 e) from the surface, leading to the strongest conductance modulation. For the group of gas (N), despite NO stayed far from device compared with NH₃, it receives more charge (0.250 e) than NH₃ (0.034 e) from the

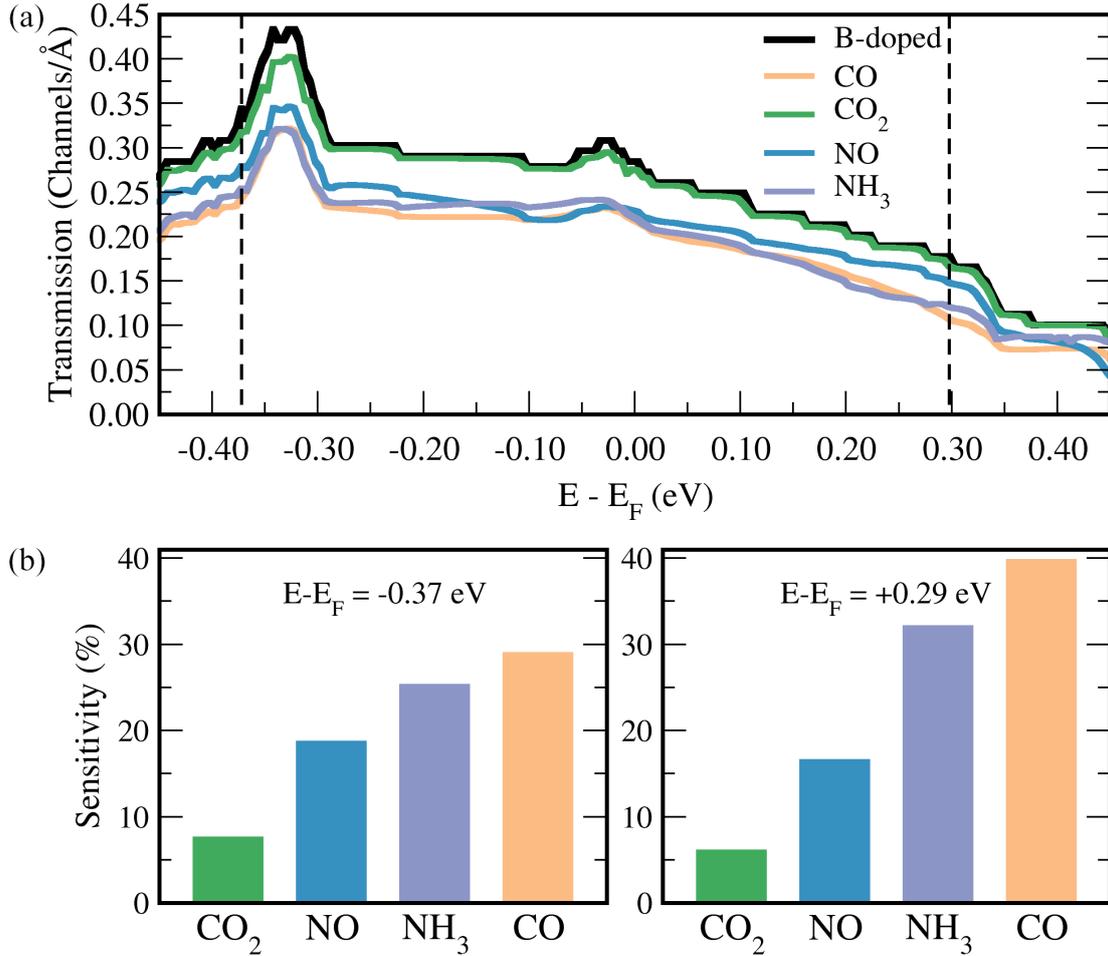


Fig. 3 The electronic transport properties for the bare B-doped γ -CP and (B-doped + molecules): (a) Zero-bias transmission and (b) Sensivity of the B-doped toward each molecule at two different energies (highlighted with vertical dashed lines in (a)).

device, leading to a stronger conductance reduction.

To quantitatively assess the device's sensitivity towards the set of molecules considered, Figure 3b shows the sensitivity of the device to each adsorbate at two values of energy ($E-E_F=-0.37$ and 0.29 eV), where sensitivity is defined as:

$$S(\%) = \left| \frac{(g_0 - g)}{g_0} \right| \times 100, \quad (4)$$

where g_0 stands for the conductance of the B-doped γ -CP system (used as a reference) and g for the conductance of the device interacting with the adsorbed molecule. For $E-E_F=-0.37$ eV, device's sensitivity range from 7.6 % (for CO₂) to 29.0 % (for CO). At this energy, the smaller difference in sensitivity is 3.7 % among investigated target molecules, and occurs between CO and NH₃, allowing the discrimination among adsorbates even in the worst scenario. For $E-E_F=+0.29$ eV, device's sensitivity ranges from 6.1 % (for CO₂) to 39.8 % (for CO). In this case, the smaller sensitivity difference is 7.7 %, which occurs between CO and NH₃. Notably, at $E-E_F=+0.29$ eV device's selectivity is slightly better than at $E-E_F=-0.37$ eV. Interestingly, at the two energies considered, the sensitivities were found to follow an ascending or-

der; i.e., CO₂ < NO < NH₃ < CO. Overall, the reported findings strongly suggest that the B-doped γ -CP based sensor device seems to be sensitive enough to detect all studied molecules and besides, it might be able to discriminate them. In special, for the CO_x ($x=1,2$) molecules, the highest difference conductance modulation of the device is verified, which reveals that proposed device present a great potential to work as CO_x gas sensor.

4 Conclusions

In summary, the pristine and boron doped γ -CP electronic/transport properties are assessed through a combination of DFT and non-equilibrium Green's function (NEGF) method, and the feasibility of the later system to act as a gas sensor is investigated. Firstly, the effects of doping is evaluated and the results reveal that it induces a significant change in the band structure at the vicinity of the Fermi level, e.g., augmenting the number of bands crossing it, which leads to an increment in the material's conductance. Secondly, the interaction of B-doped γ -CP with CO, CO₂, NO, and NH₃ molecule is investigated and one notes that doping boosts the reactivity of the surface leading to a general amplification of molecules bindings, when comparing to the pris-

tine one. Finally, in light of B-doped γ -CP gas sensing potentials, one observes that all molecules produced pronounced electronic transmission modulation of the device, allowing the detection of all of them. In special, observed changes in the nanodevice resistance, indicate that the B-doped γ -CP sensor would be able to discriminate between all investigated target molecules, where the greater selectivity was found for CO_x ($x = 1$ e 2) gases.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FAPES and computational resources of CENAPAD-SP and LNCC. WLS and RGA thank for financial support from CNPq (301648/2017-4 and 421227/2018-4) and (2535/2017-1, 437182/2018-5 and 313076/2020-0), respectively. RGA also acknowledge financial support from FAPERJ grant numbers E-26/010.101126/2018, E-26/210.077/2022 and E-26/202.699/2019. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

Notes and references

- 1 Procopio E F, Pedrosa R N, de Souza F A L, Paz W S and Scopel W L 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 3520–3526
- 2 He K, Poole C, Mak K F and Shan J 2013 *Nano Lett.* **13** 2931–2936
- 3 Peng Z, Chen X, Fan Y, Srolovitz D J and Lei D 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 1–25
- 4 Amorim R G, Zhong X, Mukhopadhyay S, Pandey R, Rocha A R and Karna S P 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 195801
- 5 Ramasubramaniam A, Naveh D and Towe E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205325
- 6 Wang Y, Huang C, Li D, Huang F, Zhang X, Huang K and Xu J 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 465502
- 7 Cabral T L G, de Miranda L T S, Rodrigues D C M, de Souza F A L, Scopel W L and Amorim R G 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 095502
- 8 Pedrosa R N, Amorim R G and Scopel W L 2020 *Nanotechnology* **31** 275201
- 9 Liu H, Zeng F, Lin Y, Wang G and Pan F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181908
- 10 Cheng J, Wang C, Zou X and Liao L 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800441
- 11 Dominike P A, de Oliveira I S, Oliveira J B, Scopel W L and Miwa R 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 054002
- 12 Silvestre G, Scopel W L and Miwa R 2019 *Nanoscale* **11** 17894–17903
- 13 Prett L C, Verissimo M, Rodrigues D C d M, Albuquerque Filho M F C, Venezuela P, Scopel W L and Amorim R G 2022 *Mater. Adv.* –
- 14 Kanahashi K, Pu J and Takenobu T 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902842
- 15 de Souza F A L, Amorim R G, Scopel W L and Scheicher R H 2017 *Nanoscale* **9** 2207–2212
- 16 de Souza F A L, Sivaraman G, Fyta M, Scheicher R H, Scopel W L and Amorim R G 2020 *Nanoscale* **12**(35) 18289–18295
- 17 de Souza F A L, Amorim R G, Scopel W L and Scheicher R H 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**(45) 24884–24890
- 18 Prasongkit J, Martins E F, de Souza F A L, Scopel W L, Amorim R G, Amornkitbamrung V, Rocha A R and Scheicher R H 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 7094–7099
- 19 Hassan A, Macedo L J A, Mattioli I A, Rubira R J G, Constantino C J L, Amorim R G, Lima F C D A and Crespilho F N 2021 *Electrochim. Acta* **376** 138025
- 20 de Souza F A, Sivaraman G, Hertkorn J, Amorim R G, Fyta M and Scopel W L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 8905–8911
- 21 Souza E S, Menezes M G, Scopel W L and Capaz R B 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115413
- 22 de Souza F A L, Amorim R G, Prasongkit J, Scopel W L, Scheicher R H and Rocha A R 2018 *Carbon* **129** 803–808
- 23 Mathew M, Shinde P V, Samal R and Rout C S 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 9575–9604
- 24 Varghese S S, Lonkar S, Singh K, Swaminathan S and Abdala A 2015 *Sens. Actuators B Chem.* **218** 160 – 183 ISSN 0925-4005
- 25 Rajkumar K and Kumar R R 2019 Chapter 6 - gas sensors based on two-dimensional materials and its mechanisms *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials* Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials ed Hywel M, Rout C S and Late D J (Woodhead Publishing) pp 205–258 ISBN 978-0-08-102577-2
- 26 Cui Y, Wei Q, Park H and Lieber C M 2001 *Science* **293** 1289–1292 ISSN 0036-8075
- 27 Chen X, Wong C K, Yuan C A and Zhang G 2013 *Sens. Actuators B Chem.* **177** 178 – 195 ISSN 0925-4005
- 28 Comini E and Sberveglieri G 2010 *Mater. Today* **13** 36 – 44 ISSN 1369-7021
- 29 Kong J, Franklin N R, Zhou C, Chapline M G, Peng S, Cho K and Dai H 2000 *Science* **287** 622–625 ISSN 0036-8075
- 30 Li J, Lu Y, Ye Q, Cinke M, Han J and Meyyappan M 2003 *Nano Lett.* **3** 929–933
- 31 Tabib-Azar M and Xie Y 2007 *IEEE Sens. J.* **7** 1435–1439 ISSN 1530-437X
- 32 Amorim R G, Fazzio A, da Silva A J and Rocha A R 2013 *Nanoscale* **5** 2798–2803
- 33 Schedin F, Geim A, Morozov S, Hill E, Blake P, Katsnelson M and Novoselov K 2007 *Nat. Mater.* **6** 652–655
- 34 Choi J H, Lee J, Byeon M, Hong T E, Park H and Lee C Y 2020 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 2257–2265
- 35 You Y, Deng J, Tan X, Gorjizadeh N, Yoshimura M, Smith S, Sahajwalla V and Joshi R 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 6051–6056
- 36 Singh D, Kumar A and Kumar D 2017 *Bull. Mater. Sci.* **40** 1263–1271
- 37 Zhang Y, Chen Y, Zhou K, Liu C, Zeng J, Zhang H and Peng Y 2009 *Nanotechnology* **20** 185504
- 38 Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J,

- Yan A, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P *et al.* 2013 *ACS nano* **7** 4879–4891
- 39 Li H, Yin Z, He Q, Li H, Huang X, Lu G, Fam D W H, Tok A I Y, Zhang Q and Zhang H 2012 *small* **8** 63–67
- 40 Yue Q, Shao Z, Chang S and Li J 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 1–7
- 41 Singh D, Shukla V, Panda P K, Mishra Y K, Rubahn H G and Ahuja R 2020 *New J. Chem.* **44** 3777–3785
- 42 Wang G, Pandey R and Karna S P 2016 *Nanoscale* **8** 8819–8825
- 43 Guan J, Liu D, Zhu Z and Tománek D 2016 *Nano Lett.* **16** 3247–3252
- 44 Zhang W, Yin J, Zhang P, Tang X and Ding Y 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 12029–12037
- 45 Özdamar B, Özbal G, Çınar M N, Sevim K, Kurt G, Kaya B and Sevinçli H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 045431
- 46 Cai X, Zhu Z, Yu W, Niu C, Wang J, Wang B, Li X, Zhang L, Zhao R and Jia Y 2018 *Materials* **11** 1937
- 47 Tan W C, Cai Y, Ng R J, Huang L, Feng X, Zhang G, Zhang Y W, Nijhuis C A, Liu X and Ang K W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700503
- 48 Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- 49 Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- 50 Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- 51 Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I *et al.* 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395502
- 52 Mortensen J J, Hansen L B and Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035109
- 53 Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787–1799
- 54 Barone V, Casarin M, Forrer D, Pavone M, Sambi M and Vittadini A 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 934–939
- 55 Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J and Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401 ISSN 0163-1829
- 56 Hamann D, Schlüter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- 57 Junquera J, Paz Ó, Sánchez-Portal D and Artacho E 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235111
- 58 Fisher R S and Lee P A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 6851
- 59 Singh D, Kansara S, Gupta S K and Sonvane Y 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 8314–8327
- 60 Henkelman G, Arnaldsson A and Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354–360