

ESTUDO COMPUTACIONAL DOS ALÓTROPOS BIDIMENSIONAIS α,β -FOSFORENO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

THIAGO FERREIRA SANTOS¹; JÔNATAS FAVOTTO DALMEDICO²; EFRACIO
MAMANI FLORES³; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – thiagoferresan@gmail.com

²Universidade Federal de Lavras – jf.dalmedico@gmail.com

³Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann – efracio01@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A ascensão dos materiais bidimensionais (2D) teve início com a isolamento do grafeno em 2004, um material puramente carbônico no qual os átomos se organizam em anéis hexagonais (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Apesar de suas propriedades excepcionais, a ausência de um *band gap* intrínseco limita sua aplicação direta em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Essa limitação impulsionou a busca por novos materiais 2D com *band gap* ajustável, capazes de manter características como alta mobilidade de carga, flexibilidade mecânica e propriedades eletrônicas e ópticas de interesse (CARVALHO et al., 2016).

Assim, o fosforeno emergiu como uma monocamada promissora devido à elevada mobilidade de portadores de carga e anisotropia intrínseca (CHAUDHARY et al., 2022). O fósforo negro, um alótropo estável do fósforo, quando mecanicamente esfoliado até a monocamada, origina o fosforeno. Dentre os materiais derivados, destacam-se duas fases alotrópicas principais: (i) α -fosforeno, correspondente à forma bidimensional do fósforo negro, caracterizada por uma estrutura ortorrômbica do tipo *puckered* e hibridização sp^3 , responsável por suas propriedades eletrônicas anisotrópicas (CARVALHO et al., 2016). (ii) β -fosforeno, apresenta simetria hexagonal quase planar, com maior flexibilidade mecânica e maior susceptibilidade à formação de rugosidades, possibilitando modulação eletrônica diferenciada (CARVALHO et al., 2016; LI; XIAO; CHEN, 2023). Ambos são semicondutores, mas apresentam diferenças cruciais: enquanto o α -fosforeno se destaca pela anisotropia no transporte de carga, o β -fosforeno oferece maior maleabilidade estrutural e potencial para modulação de banda (PHAM et al., 2021; TURIJÁN-CLARA et al., 2023).

O estudo detalhado dessas fases alotrópicas é viabilizado principalmente por simulações computacionais de primeiros princípios (CARVALHO et al., 2016). Métodos *ab initio*, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), possibilitam a análise precisa de propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais (ZHU; TOMÁNEK, 2014).

Neste contexto, o presente trabalho realiza uma investigação computacional das fases α e β do fosforeno por meio de cálculos de primeiros princípios, visando elucidar suas diferenças fundamentais e explorar suas potenciais aplicações em nanoeletrônica, optoeletrônica e dispositivos avançados.

2. METODOLOGIA

A metodologia adotada fundamenta-se na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964), abordagem computacional amplamente empregada na determinação de propriedades eletrônicas de sistemas quânticos, tais como átomos, moléculas e sólidos, a partir dos princípios fundamentais da Mecânica Quântica. Para o tratamento das interações de troca e correlação, utilizou-se o funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), incorporando correções relativísticas via acoplamento spinórbita (*SpinOrbit Coupling*, SOC) para uma descrição mais acurada dos *gaps* de energia (KRUKAU et al., 2006; LUTTINGER; KOHN, 1955). A expansão das funções de base foi realizada por meio do método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994). Todos os cálculos computacionais foram conduzidos com o pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993), ferramenta amplamente empregada em simulações de sistemas na escala atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a metodologia empregada, foram obtidas a densidade de estados (DOS) e a estrutura de bandas dos sistemas α - e β -fosforeno, apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

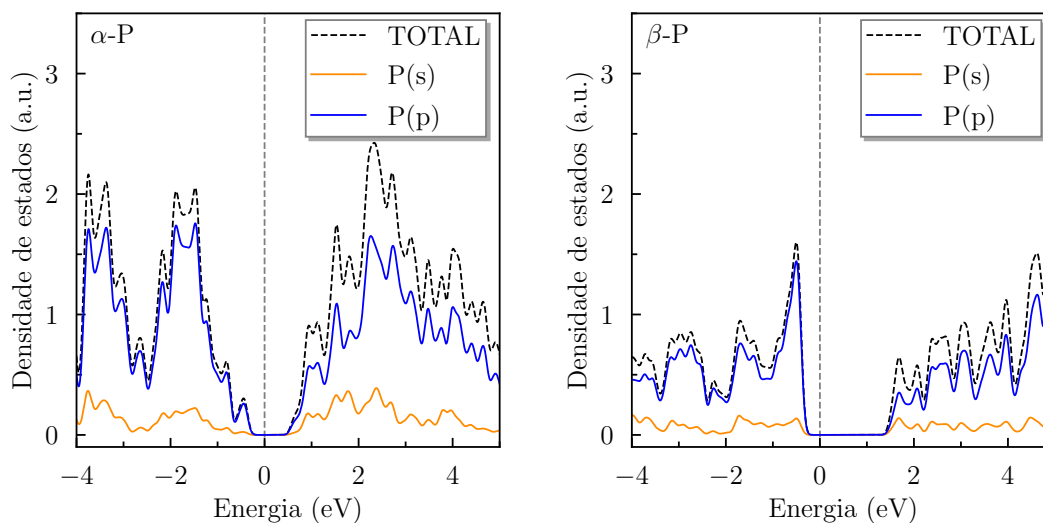


Figura 1: Densidade de estados das estruturas α , β -fosforeno. Fonte: Próprio autor.

A diferença de energia entre o topo da banda de valência (VBM) e o fundo da banda de condução (CBM), calculada pelos métodos PBE e PBE+SOC, revela que o sistema α -fosforeno apresenta um *gap* direto de 0,895 eV. Por outro lado, o β -fosforeno exibe um *gap* indireto de 2,01 eV. O *gap* de energia é definido pela equação:

$$E_g = E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}}, \quad (1)$$

onde a distinção entre *gap* direto e indireto é determinada pela posição relativa dos pontos VBM e CBM no espaço recíproco, definidos pelos vetores \mathbf{k} .

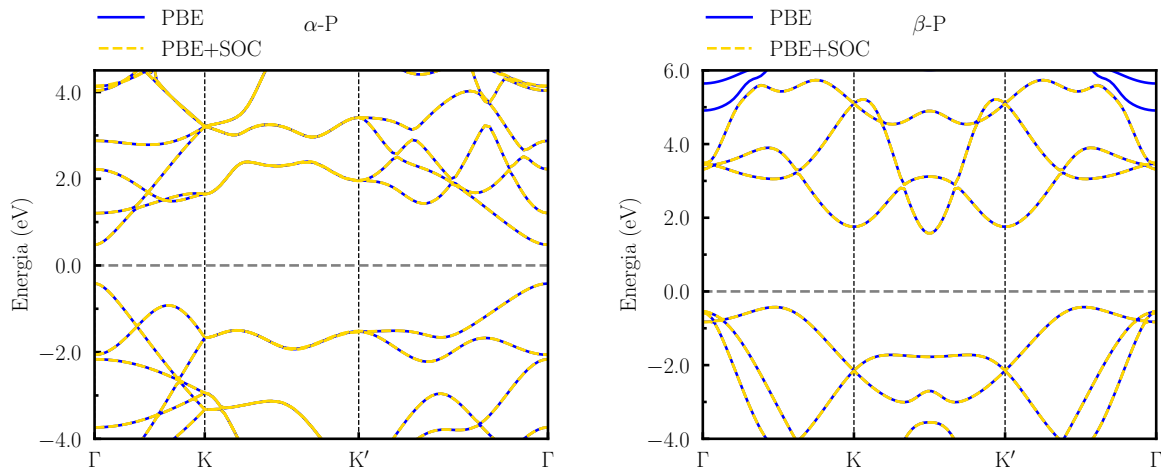


Figura 2: Estrutura de bandas dos sistemas α , β -fosforeno. Fonte: Próprio autor.

O valor do *gap* obtido para o α -fosforeno permite classificá-lo como semicondutor de *gap* estreito, enquanto o β -fosforeno se enquadra como semicondutor de *gap* médio. Esses resultados estão em concordância com valores reportados na literatura por Shockley et al. (1950) e Strehlow, Cook et al. (1973).

A energia de coesão desses alótropos também foi determinada, apresentando valores similares e iguais a $-1,88 \text{ eV/átomo}$, o que indica que a formação dessas estruturas a partir de átomos isolados é energeticamente favorável e igual. A energia de coesão é expressa como:

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}^{mono} - nE_{átomo livre}}{n}, \quad (2)$$

onde E_{tot}^{mono} representa a energia total da monocamada, $E_{átomo livre}$ a energia de um átomo isolado no vácuo e n o número total de átomos na célula unitária.

4. CONCLUSÕES

A estrutura alotrópica α -fosforeno apresenta-se como um candidato promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como transistores e detectores, devido ao seu *gap* direto, que favorece uma interação eficiente com a luz. Por outro lado, a estrutura alotrópica β -fosforeno, caracterizada por um *gap* indireto e de maior magnitude, tende a ser menos eficiente para aplicações que envolvem emissão luminosa. Entretanto, seu *gap* mais amplo pode ser vantajoso em outras áreas, como em camadas de barreira ou em situações que demandam baixas correntes de fuga. A análise da energia de coesão confirma que o valor obtido está dentro do esperado, assegurando a estabilidade cristalina em relação aos átomos isolados. Os resultados indicam que ambas as fases são termodinamicamente estáveis, sendo a primeira mais adequada para aplicações em optoeletrônica e eletrônica convencional, enquanto a segunda, para aplicações em eletrônica de potência (ainda que sua adoção prática exija condições especiais de síntese devido às limitações impostas pelo *gap* indireto).

5. REFERÊNCIAS

- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- CARVALHO, A. et al. Phosphorene: from theory to applications. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 11, p. 1–16, 2016.
- CHAUDHARY, V. et al. Phosphorenean emerging two-dimensional material: recent advances in synthesis, functionalization, and applications. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 9, n. 3, p. 032001, 2022.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.
- KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 125, n. 22, 2006.
- LI, R.; XIAO, H.; CHEN, Y. Rippled blue phosphorene with tunable energy band structures and negative poissons ratio. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 13, n. 12, 2023.
- LUTTINGER, J. M.; KOHN, W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. **Physical Review**, APS, v. 97, n. 4, p. 869, 1955.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- PHAM, K. D. et al. Two-dimensional blue phosphorene–bas vdw heterostructure with optical and photocatalytic properties: a first-principles study. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 21, p. 13025–13029, 2021.
- SHOCKLEY, W. et al. **Electrons and holes in semiconductors**. [S.l.]: van Nostrand New York, 1950. v. 84.
- STREHLOW, W.; COOK, E. L. et al. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. American Chemical Society and the American Institute of Physics, for the , 1973.
- TURIJÁN-CLARA, B. et al. Properties of blue phosphorene nanoribbon-p3ht polymer heterostructures: Dft first principles calculations. **Condensed Matter**, MDPI, v. 8, n. 3, p. 74, 2023.
- ZHU, Z.; TOMÁNEK, D. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. **Physical Review Letters**, APS, v. 112, n. 17, p. 176802, 2014.