

Estudio de las propiedades ópticas del fosforeno azul

Juan José Nava Soto



Tesis presentada para el grado de
Ingeniero en Mecatrónica

Dirigida por: Dr. Norberto Arzate Plata (CIO)
y Dr. Jesús Rigoberto Herrera (UABC)

Facultad de Ingeniería
Universidad Autónoma de Baja California
Mexicali, Baja California, México

23 de noviembre de 2020

“Toda esta escritura no es otra cosa que la bandera de Robinson en el punto más alto de la isla”

F. Kafka.

Dedicatoria

A mis padres y hermana.

Agradecimientos

Primeramente, quisiera agradecer al profesor Jesús Rigoberto Herrera por su ardua labor como docente, la cual considero desempeña de manera excepcional y única. Por el tiempo compartido, que considero invaluable y por su apoyo, que siempre fue absoluto, sin el que nunca me hubiese atrevido a comenzar un trabajo como este. Sus enseñanzas no terminan en la técnica, sino que trascienden al campo de lo moral, lo que en conjunto lo legitima como un pilar de mi formación universitaria.

También, agradezco al profesor Norberto Arzate Plata por la oportunidad que me brindó al aceptar dirigir este trabajo de tesis y depositar su confianza en mí, a pesar de las posibles dificultades que esto pudo traerle. De igual forma, por el tiempo, que no fue poco, que me dedicó en este último año para poder conseguir este logro.

Además, agradezco a la Dirección de Formación Académica del Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (CIO), por la facilidades otorgadas y el poder desarrollar mi trabajo de tesis en dicha institución. En forma particular, agradezco al grupo de Propiedades Ópticas de Nano-Sistemas, Interfases y Superficies, por las facilidades brindadas para el uso del clúster de cómputo de alto rendimiento, el cual se ha adquirido con el apoyo parcial de proyecto CONACYT A1-S-9410.

Por último, mi agradecimiento eterno a todos aquellos que facilitaron el desarrollo de este trabajo de una manera u otra y que probablemente no alcanzaría a mencionar en estas pocas líneas: muchas gracias.

Índice general

1. Introducción	15
2. Síntesis y aplicaciones	21
2.1. Síntesis	21
2.1.1. Exfoliación mecánica	21
2.1.2. Crecimiento epitaxial por haces moleculares	22
2.1.3. Deposición Química de Vapor	22
2.2. Posibles aplicaciones	23
2.2.1. Dispositivos solares	23
2.2.2. Dispositivos electrónicos	24
2.2.3. Baterías recargables	25
3. Marco Teórico	27
3.1. Hamiltoniano de un sistema atómico	27
3.1.1. Aproximación de Thomas-Fermi-Dirac	28
3.1.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	29
3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	29
3.1.4. Aproximación al funcional de la energía de intercambio y correlación	32
3.2. Uso de pseudopotenciales	33
3.3. Funciones de onda de sistemas periódicos	33
3.4. Función dieléctrica	34
4. Resultados	37
4.1. Estructura cristalina	37
4.2. Estructura electrónica	41

4.3. Respuesta óptica	42
5. Conclusión	49
A. Software	51
A.1. El código ABINIT	51

Índice de figuras

1.1.	(a) Se muestra el esquema de simulación del arreglo atómico del fosforeno azul [10]. (b) Imagen de microscopio de efecto túnel reportada por Zhang <i>y col.</i> [10].	16
1.2.	Vista lateral y superior de la estructura del fosforeno azul. d representa la distancia entre los planos atómicos de los átomos que se encuentran dentro de la celda unitaria, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de traslación primitivos y la parte sombreada representa la celda unitaria.	17
1.3.	Modelo de la celda unitaria en el espacio recíproco o primera zona de Brillouin de una estructura cristalina hexagonal. Se destacan los puntos de alta simetría.	18
1.4.	Posibles estructuras para bicapa de fosforeno azul [12]. En los paneles superiores (inferiores) se muestra la correspondientes vista lateral (superior). Δd representa la distancia entre monocapas.	20
2.1.	Imágenes de microscopio de barrido por efecto túnel de la monocapa de fósforo azul reportadas por Zhang <i>y col.</i> [10].	23
3.1.	Algoritmo autoconsistente para el cálculo de la energía total del estado base.	31
4.1.	(a) Vista superior y lateral (b) de la monocapa de fosforeno azul. La forma hexagonal es similar a la del grafeno. A diferencia del fosforeno negro, la vista lateral muestra un arreglo atómico en zigzag.	39

4.2.	Vista en perspectiva de la monocapa de fosforeno azul. Se puede notar la forma hexagonal corrugada de la estructura de monocapa, característica del material.	40
4.3.	Primera zona de Brillouin para un material 2D de estructura cristalina hexagonal como el fosforeno azul. Se denotan puntos de alta simetría que en conjunto forman la zona irreducible de Brillouin.	42
4.4.	Estructura de bandas del fosforeno azul. La brecha de energía es indirecta y corresponde a transiciones que se llevan a cabo de entre respectivos puntos \mathbf{k} de la banda de valencia que se encuentran dentro de la ruta ΓK y de la banda de conducción que se encuentran en la ruta $\text{M}\Gamma$ indicada por la flecha Δ_1 en la figura. El valor de la brecha de energía es de 1.92 eV.	43
4.5.	Estructura de bandas de la estructura de bicapa de fosforeno azul sin considerar la interacción vdW. La brecha de energía es indirecta y corresponde a transiciones que se llevan a cabo de entre respectivos puntos \mathbf{k} de la banda de valencia que se encuentran dentro de la ruta ΓK y de la banda de conducción que se encuentran en la ruta $\text{M}\Gamma$ indicada por la flecha Δ_1 en la figura. El valor de la brecha de energía es de 1.76 eV.	44
4.6.	Comparación entre gráficas de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida durante el estudio de convergencia, resultantes de variar la cantidad de puntos \mathbf{k} sin variar la energía de corte, cuyo valor fue de 5 Ha.	45
4.7.	Comparación entre gráficas de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida durante el estudio de convergencia, resultantes de variar la energía de corte y utilizando 420 puntos \mathbf{k}	46
4.8.	Parte real (izquierda) y parte imaginaria (derecha) de la función dieléctrica obtenida para el fosforeno azul. Se muestran las componentes paralela (ϵ^{\parallel}) y perpendicular (ϵ^z) al plano de la monocapa de fosforeno azul.	47
4.9.	Parte real (izquierda) y parte imaginaria (derecha) del índice de refracción complejo obtenido para el fosforeno azul. Se muestran las componentes paralela ($n_{0,\parallel}$ y κ_{\parallel}) y perpendicular ($n_{0,z}$ y κ_z) al plano de la monocapa de fosforeno azul.	48

Índice de cuadros

4.1. Comparación de los parámetros estructurales del sistema de monocapa del fosforeno azul, en donde se consideran los resultados del estudio presente y los reportados por otros autores.	38
4.2. Comparación de los parámetros estructurales del sistema de bicapa de fosforeno azul con el apilamiento <i>AA</i> , obtenidos en el presente estudio con los respectivos valores calculados y reportados por otros autores.	40
4.3. Valores de energía de algunas de las transiciones electrónicas posibles en el fosforeno azul, esquematizadas en las figuras 4.4 y 4.5.	42

Capítulo 1

Introducción

Por más de un siglo diferentes alótropos del fósforo han sido estudiados, como el fósforo negro, violeta, rojo y blanco [1, 2], donde su nombre se relaciona con su valor de la brecha de energía fundamental. Con el descubrimiento del grafeno, los materiales en dos dimensiones o bidimensionales (2D) han interesado ampliamente a la comunidad científica por las observaciones y las predicciones teóricas de las propiedades de este material, lo que ha llevado a su estudio extensivo desde entonces [3]. Generalmente, estos presentan considerables diferencias entre sus propiedades físicas con respecto a las del material en bulto, lo que vuelve útil un estudio de los mismos en esta nueva configuración; además, existe la posibilidad de generar materiales 2D adhiriendo otros elementos, modificando las propiedades del material 2D puro. Hace poco, se dio a conocer que capas del fósforo negro son estables a temperatura ambiente y dada la analogía con el grafeno se le llamó fosforeno. El fosforeno negro presenta una estructura no-planar, a diferencia del grafeno [4], y presenta propiedades electrónicas muy interesantes, como el hecho de ser un semiconductor en el que el valor de su brecha de energía prohibida depende del número de capas del material que se apilen [5].

El polimorfismo de los elementos químicos permanece como un tópico de gran interés. Las estructuras cristalinas se ven modificadas bajo condiciones de presión y temperatura pero las razones para una selección particular en el arreglo atómico de un elemento sigue siendo un tema de estudio. El fósforo no es la excepción pues existen varios problemas aún concernientes a su alotropía [6]. Más recientemente, se demostró que la estructura del fosfo-

reno negro podía modificarse, produciendo una estructura hexagonal mucho más simétrica, con la translocación de algunos átomos de fósforo, a la que se le nombró fosforeno azul. Se demostró que esta estructura es prácticamente igual de estable que la del fosforeno negro, solo que presenta una mayor energía de enlace entre las capas del material [7]. Presenta una estructura hexagonal muy parecida a la del grafeno, diferenciándose principalmente en que es de tipo no-planar [8]. Dado que se presentan diferencias en las estructuras de ambos alótropos, es de esperarse que se obtengan diferencias en las propiedades electrónicas de los mismos. Por ejemplo, se sabe que el fosforeno negro es un material que presenta transiciones directas entre la banda de conducción y de valencia, mientras que en el fosforeno azul dichas transiciones se presentan de manera indirecta [9].

En la figura 1.1 se muestra un comparativo entre la imagen de microscopio por efecto túnel del fosforeno azul, crecido sobre oro y del esquema teórico de simulación.

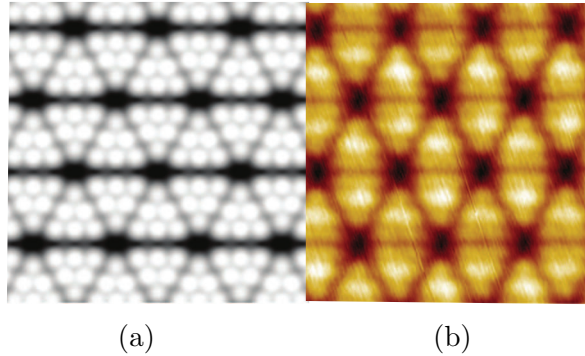


Figura 1.1: (a) Se muestra el esquema de simulación del arreglo atómico del fosforeno azul [10]. (b) Imagen de microscopio de efecto túnel reportada por Zhang *y col.* [10].

Como se mencionó anteriormente, el fosforeno azul presenta la estructura hexagonal característica del grafeno, pero con la diferencia de que los átomos dentro de la celda unitaria no se encuentran sobre el mismo plano atómico, perteneciendo al grupo de simetría ($P\bar{3}m1$, #164) [11]. En la figura 1.2, se presentan diagramas esquemáticos de esta estructura.

La estructura en bulto de un material como este se puede describir usando

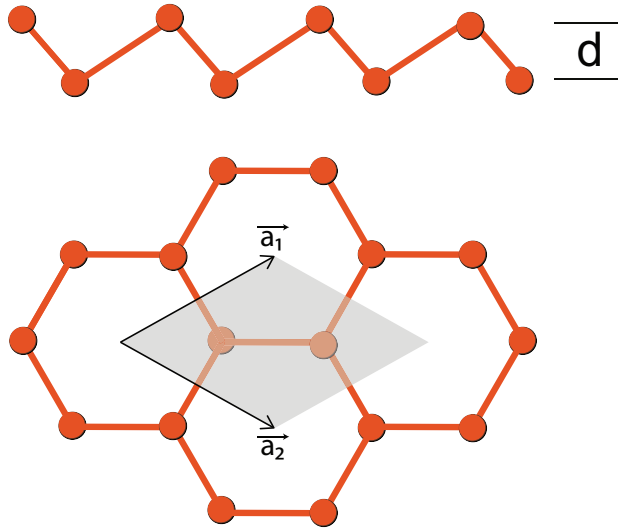


Figura 1.2: Vista lateral y superior de la estructura del fosforeno azul. d representa la distancia entre los planos atómicos de los átomos que se encuentran dentro de la celda unitaria, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de traslación primitivos y la parte sombreada representa la celda unitaria.

sus vectores primitivos de traslación en unidades de la constante de red:

$$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0) a$$

$$\mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) a$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, 1) c$$

Y, por consiguiente, los vectores del espacio recíproco se escriben como

$$\mathbf{b}_1 = \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) \frac{2\pi}{a}$$

$$\mathbf{b}_2 = \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0 \right) \frac{2\pi}{a}$$

$$\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1) \frac{2\pi}{c}$$

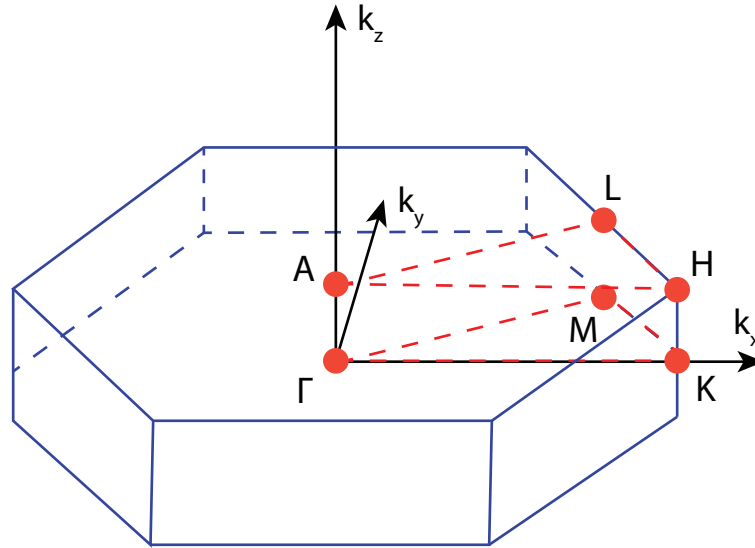


Figura 1.3: Modelo de la celda unitaria en el espacio recíproco o primera zona de Brillouin de una estructura cristalina hexagonal. Se destacan los puntos de alta simetría.

Con estos últimos, es posible construir la primera zona de Brillouin, la cual se muestra en la figura 1.3.

Algo que cabe destacar es que el apilamiento para formar bicapas de fosforeno azul puede ser de diferentes tipos. El primero es el conocido como de tipo AA , en el cual los átomos de ambas capas están alineados unos con respecto a los otros pero desplazados en el eje vertical, por lo que vista desde arriba la estructura es idéntica a la de monocapa del material. También, existen los apilamientos AB y AC , donde la segunda letra cambia debido a que la segunda capa de material se alinea con respecto a la primera como se muestra en la figura 1.4. Por ejemplo, en el tipo AB , la segunda capa se desplaza lateralmente de tal manera que se alinea con el segundo átomo de la celda unitaria, por lo cual, visto desde la parte superior se observarían átomos en los centros de los hexágonos de la capa inferior. Y, en el tipo AC , la segunda capa se encuentra rotada 30 grados y desplazada verticalmente, en el plano de la página, media constante de red con respecto a la primera. Aún así, se ha demostrado que la estructura en apilamiento AA es la más favorable energéticamente [12].

En este trabajo de tesis, se presenta el cálculo de los parámetros estructurales, la estructura de bandas del fosforeno azul en monocapa y bicapa con apilamiento AA y la respuesta óptica lineal del fosforeno azul en monocapa. La metodología de cálculo es la Teoría del Funcional de Densidad, (DFT, por sus siglas en inglés de *Density Functional Theory*), aplicada con ayuda del software libre ABINIT.

En este capítulo introductorio, se discutieron los antecedentes del interés detrás de los materiales 2D, específicamente el fosforeno azul; además, se mencionaron sus características estructurales y las variantes que se pueden presentar en la estructura de bicapa. En capítulo 2, se presentan los posibles métodos de síntesis del fosforeno azul, así como algunas de sus propiedades y posibles aplicaciones. En el capítulo 3, se presentan algunos fundamentos teóricos de la metodología utilizada para el cálculo de las propiedades ópticas y electrónicas de sistemas atómicos. En el capítulo 4, se presentan los resultados respectivos obtenidos y la comparación con aquellos reportados en la literatura. Por último, en el capítulo 5, se dan las conclusiones del trabajo desarrollado.

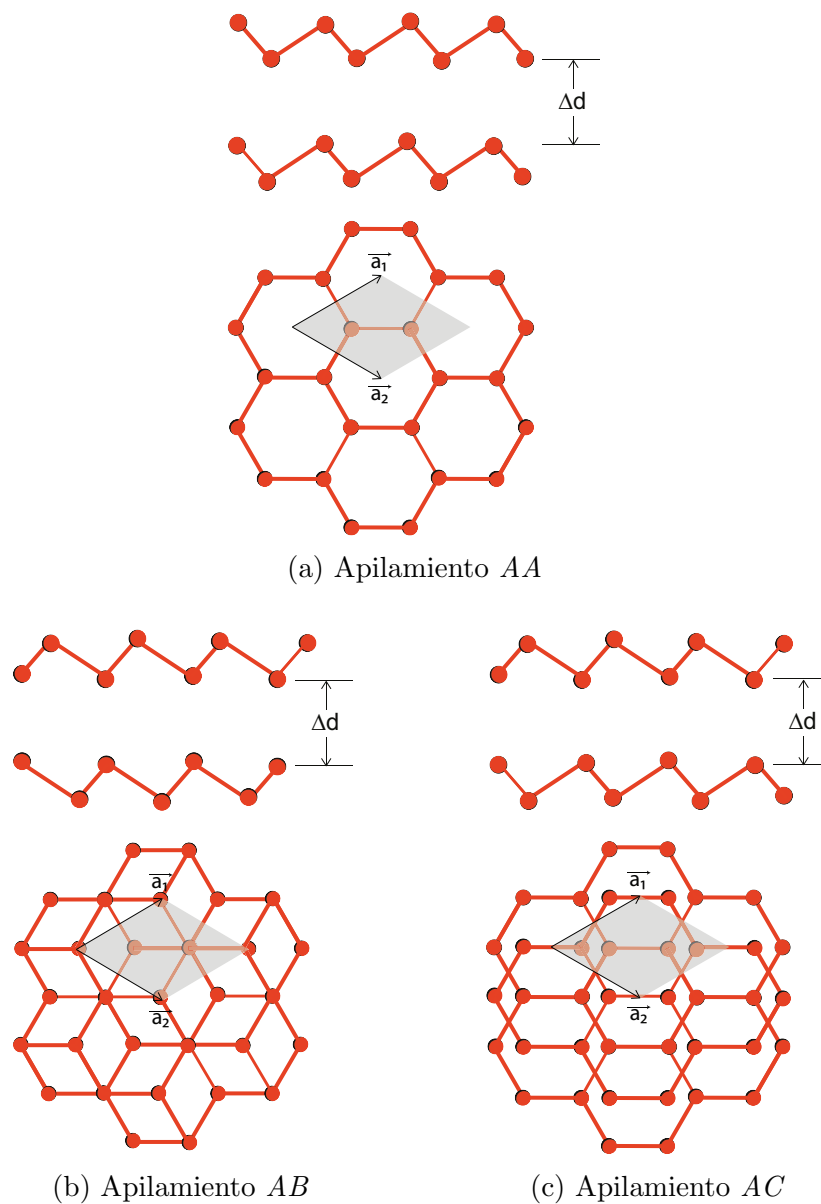


Figura 1.4: Posibles estructuras para bicapa de fosforeno azul [12]. En los paneles superiores (inferiores) se muestra la correspondientes vista lateral (superior). Δd representa la distancia entre monocapas.

Capítulo 2

Síntesis y aplicaciones

En este capítulo se presentan las posibles formas de obtención del fosforeno azul. Además, se abordan algunas de las aplicaciones potenciales del material, según estudios recientes de las propiedades del mismo.

2.1. Síntesis

2.1.1. Exfoliación mecánica

El fósforo, al igual que el grafito, presenta una estructura de bulto en la cual se encuentran capas atómicas de material apiladas. Estas capas están unidas débilmente entre ellas por medio de las fuerzas de Van der Waals. Por tanto, es posible obtener monocapas del material utilizando el método de exfoliación mecánica, como ocurre con el grafeno [13]. En este método, se arrancan repetidamente láminas finas de la estructura cristalina de bulto utilizando cinta adhesiva. A continuación, se seleccionan aquellas que son lo suficientemente delgadas como para casi ser invisibles a través del microscopio óptico. Estas son liberadas posteriormente al disolver la capa viscosa de la cinta adhesiva con acetona, por lo que pueden ser colocadas en un sustrato para estudiarse. Este método es uno de los más empleados para la obtención de monocapas de materiales que presentan esta interacción entre capas. Si bien el fosforeno azul no puede sintetizarse directamente mediante este método, debido a que no existe una estructura correspondiente en bulto en la naturaleza, puede sintetizarse en diversos sustratos en los que exista una leve interacción para

posteriormente exfoliarse en monocapas libres [14]. Sin embargo, este procedimiento está limitado a su escalabilidad, por lo que solo ha sido utilizado para análisis en laboratorio de este tipo de estructuras.

2.1.2. Crecimiento epitaxial por haces moleculares

Zhang *y col.* [10] y Xu *y col.* [15] lograron obtener monocapas de fosforeno azul sobre un sustrato de oro (Au) con superficie en la cara (111) utilizando la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE). En el reporte de Zhang, para lograrlo, primero se limpió la superficie de Au (111), bombardeando con iones positivos de argón (Ar) y templando el material a 500°C. Para asegurarse de que la superficie es la deseada, se utilizó microscopía de efecto túnel de baja temperatura (LT-STM). Usando como precursor fósforo negro, se depositó el fósforo evaporado a 260°C sobre el sustrato, que se encontraba por debajo de los 260°C, mientras que el proceso de deposición se llevó a cabo por condensación de moléculas P₄ de fósforo sobre el sustrato. Para tener seguridad de que la capa que se ha formado es de fósforo, se utilizó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para obtener una medición de la muestra. Fue posible obtener una imagen de STM bien definida de una monocapa de fosforeno azul a gran escala (decenas de nm) después de una deposición de fósforo a 260°C por tres minutos, manteniendo el sustrato a temperatura ambiente y haciendo un proceso de templado a 250°C por una hora. Este proceso de deposición a temperatura ambiente presenta la limitante de que es pequeño el tamaño de dominio obtenido. Si se precalienta el sustrato a 230°C y deposita el fósforo sobre el mismo, durante veinte minutos, entonces se pueden obtener dominios más grandes. Siguiendo una metodología similar, se logró crecer una monocapa de fosforeno azul sobre un sustrato de Au (111) funcionalizado con una capa de telurio [16].

El método de MBE es útil para la síntesis de otros elementos 2D, en los cuales la exfoliación mecánica no es posible. Una desventaja de este procedimiento es que presenta un alto costo, debido a los niveles de vacío en los que la actividad se debe realizar.

2.1.3. Deposición Química de Vapor

El crecimiento por deposición química de vapor (CVD) de fosforeno negro se logró hace algún tiempo [17], al igual que para el grafeno [18], [19] y el sili-

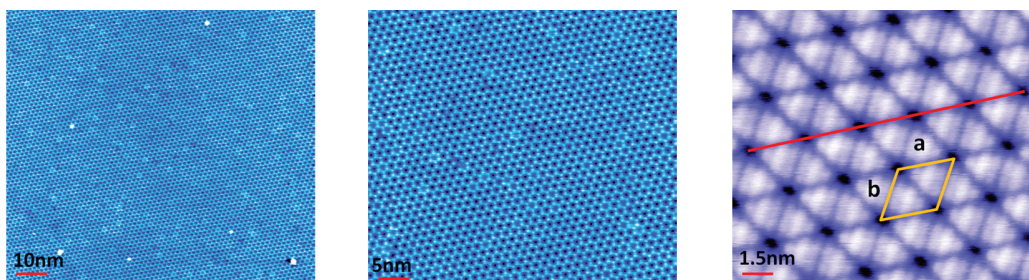


Figura 2.1: Imágenes de microscopio de barrido por efecto túnel de la monocapa de fósforo azul reportadas por Zhang *y col.* [10].

ceno [20], por lo cual, por analogía, se considera que el fosforeno azul podría crearse por medio de CVD. Como se mencionó anteriormente, el fosforeno azul es tan estable como el fosforeno negro. La fase en la que se obtendrá la estructura depositada será determinada por la constante de red y la simetría del sustrato utilizado [4]. Se espera que el fosforeno azul crezca preferentemente en sustratos con estructura hexagonal, a diferencia del fosforeno negro que crecerá en sustratos con estructura rectangular. Además, es de esperarse que ambos fosforenos se encuentren coexistiendo en sustratos particulares [10].

A nuestro conocimiento, no se ha realizado un trabajo experimental en el que se demuestre el crecimiento de fosforeno azul por este método, que, aunque menos preciso que MBE, es clave para la comercialización en masa de los materiales, dado su relativamente bajo costo y facilidad de uso.

2.2. Posibles aplicaciones

2.2.1. Dispositivos solares

Se han presentado estudios sobre el comportamiento de configuraciones de fosforeno azul al variar el ángulo de una capa con respecto a la otra [9] (en la configuración de bicapa, ya sea con el apilamiento de tipo AA , AB o AC), especialmente en el estudio de la variación de la brecha energética. Esto ha resultado en la posibilidad de que el material se vuelva un semiconductor directo y que además absorba la luz del espectro visible, por lo que podría ser utilizado como celda solar y en aplicaciones de fotodetección.

Además, se han realizado estudios de estructuras tipo bicapa en las que se utiliza fosforeno azul con dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), que presentan estructura hexagonal como la del fosforeno y tienen parámetros de red muy parecidos. Estas exhiben una aparentemente inusual absorban-
cia óptica y una eficiencia de conversión de energía en el rango del visible, además de que permanecen con una brecha prohibida indirecta como la de la bicapa de fosforeno azul [21].

También, se han realizado estudios sobre la posibilidad de utilizar al fosfo-
reno azul como un fotocatalizador que reaccione con luz solar y separe las
moléculas de agua [22]. En este caso, se crea una estructura con una capa
de fosforeno azul y una de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Existen tres
formas diferentes de construirla pero todas presentan condiciones muy simi-
lares, por lo que se considera que las propiedades se mantendrán sin importar
la ubicación relativa de las monocapas. Sin embargo, para conseguir niveles
de absorción óptica considerables en el espectro visible, es necesario aplicar
un esfuerzo a la estructura.

2.2.2. Dispositivos electrónicos

Por otro lado, se ha reportado que una estructura de fosforeno azul en con-
junto con flúor (P_2F_2), puede dar paso a un material 2D [23], con altas
movilidades de los portadores de carga en el material. Esto por la presencia
de conos de Dirac en la estructura de bandas del material compuesto, que in-
dica el comportamiento de los electrones como fermiones sin masa. Además,
de acuerdo con los resultados reportados, la brecha de energía prohibida es
modificable con un campo eléctrico aplicado en la dirección perpendicular al
material, hasta convertirlo en un metal [12]. Se puede obtener una estructu-
ra de bandas modificada en la que se pueden generar transiciones directas
del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción.
Además, esto produce una reducción de la masa efectiva de huecos y electro-
nes. En este estudio, los valores de campo eléctrico son parecidos a aquellos
presentes en la base de un transistor de efecto de campo (FET), por lo que
se espera que encuentre aplicación en este tipo de dispositivos.

También se han propuesto otros posibles dispositivos electrónicos potenciales,
como fotodetectores [24], al mezclarse con fosforeno negro, diodos de barrera
Schottky [25], haciendo una unión de fosforeno azul y grafeno, y sensores de
algunos gases atmosféricos [26], entre otros.

Por último, otra propiedad interesante, que puede ser explotable en este tipo

de dispositivos, es el coeficiente de dilatación térmico, que dentro del rango de temperatura de 0 a 350 K es negativo [27], como en el caso del grafeno.

2.2.3. Baterías recargables

Actualmente son muy demandadas las baterías de litio recargables con alta densidad de carga. Se ha demostrado que la estructura de bicapa de fosforeno azul, al igual que la de fosforeno negro, son grandes candidatos a utilizarse como ánodos en este tipo de baterías [28]. Ambas presentan gran estabilidad al mezclarse con litio, mucho más que sus respectivos en monocapa. La capacidad de carga en la bicapa de fosforeno azul es de alrededor de 649 mAh g⁻¹, siendo significativamente más alta que la del grafito, material utilizado actualmente para esta aplicación, que es de 372 mAh g⁻¹.

Capítulo 3

Marco Teórico

En este capítulo, se explican brevemente algunos aspectos del formalismo teórico necesario para entender los cálculos realizados de la estructura de bandas y la respuesta óptica de los sistemas atómicos estudiados en este trabajo.

3.1. Hamiltoniano de un sistema atómico

Las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales están determinadas por su estructura electrónica, cuyo marco teórico se basa en la mecánica cuántica y la mecánica estadística. La descripción mecánico cuántica de un sistema en el que interactúan los electrones y el núcleo atómico viene dada por el hamiltoniano

$$H = T_e + T_I + V_{ee} + V_{II} + V_{eI}, \quad (3.1)$$

donde T_e (T_I) es la energía cinética de los electrones (iones), V_{ee} es el potencial de la interacción electrón-electrón, V_{II} es el potencial de la interacción ión-ión y V_{eI} es el potencial de la interacción electrón-ión [29]. La ecuación (3.1) tiene una forma muy compleja pues trata el problema de la interacción de muchos cuerpos. Una de las primeras aproximaciones válidas que puede hacerse es considerar como despreciable la energía cinética de los núcleos atómicos, esto debido a que presentan una masa mucho mayor a la de los electrones que se traduce en una mayor inercia en la presencia de una per-

turbación externa. Además, podemos hacer uso de la aproximación Born-Oppenheimer o adiabática, en la cual el movimiento de los núcleos puede tratarse adiabáticamente y, por tanto, es posible separar las coordenadas correspondientes de los núcleos de las de los electrones en la función de onda. Por otro lado, el potencial de interacción entre los iones puede considerarse una constante, que es la interacción clásica entre ellos y aunque contribuye a la energía del sistema, no contribuye a la descripción dinámica de los electrones. Así pues, el hamiltoniano que describe a un sistema atómico compuesto por electrones e iones es

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eI}. \quad (3.2)$$

Escribiendo explícitamente los términos de energías cinética y potencial, la ecuación (3.2) se reescribe como

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (3.3)$$

donde \hbar es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón, e es la carga del electrón, el potencial externo V_{ext} es igual a V_{eI} . En (3.3), \mathbf{r}_i representa las coordenadas de los electrones, y la sumatoria corre sobre el total de electrones N .

3.1.1. Aproximación de Thomas-Fermi-Dirac

La DFT originalmente fue un método propuesto por Thomas y Fermi en 1927, en el cual la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes se aproxima como un funcional que depende explícitamente de la densidad local [29]. Ellos despreciaron los términos de intercambio y correlación al funcional de la energía total entre los electrones. Posteriormente, en 1930, Dirac extendió la teoría para considerar una aproximación local a la energía de intercambio [29]. Estos términos son importantes ya que en el sistema de muchos electrones, la función de onda debe ser antisimétrica al intercambiar dos electrones, debido a que los electrones son fermiones. Esta antisimetría produce una separación espacial de los electrones, reduciendo la energía de Coulomb del sistema electrónico. A la aproximación que incluye la energía de intercambio a la energía total, se le llama de Hartree-Fock. La energía de correlación se debe a la separación espacial de electrones con diferente espín

y está dada por la diferencia entre la energía del sistema de muchos cuerpos y la energía de Hartree-Fock [30].

3.1.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La formulación moderna de la DFT se originó con el trabajo de P. Hohenberg y W. Kohn en 1964 [31], en el cual ellos estudian un gas de electrones interactuantes en un potencial externo y consideran a la densidad electrónica en el estado base una variable básica. Esto es, todas las propiedades del sistema pueden considerarse como funcionales únicos de la densidad en el estado base. Con ayuda de la DFT se pueden estudiar sistemas de muchos cuerpos, que incluye aquellos compuestos por electrones y núcleos fijos [29].

La Teoría del Funcional de la Densidad se basa en dos teoremas [29], los cuales fueron probados por Hohenberg y Kohn [31]:

Teorema 1. *Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, este último está únicamente determinado, excepto por una constante, por la densidad de partículas $n_0(\mathbf{r})$ en el estado base.*

Teorema 2. *Un funcional universal para la energía $E[n]$ puede ser definido en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, válido para cualquier potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ en particular, la energía del estado base del sistema es el valor mínimo global de este funcional y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$.*

Cabe notar que el funcional solo determina las propiedades en el estado base y no provee información sobre los estados excitados. El reto propuesto por los teoremas anteriores es el cómo utilizar esta reformulación del problema de muchos cuerpos en términos de funcionales de la densidad, los cuales son desconocidos.

3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

La aproximación propuesta por Kohn y Sham en 1965 [32] reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partícula independiente. El método de Kohn y Sham asume que la densidad del estado base

del sistema original compuesto de partículas interactuantes es igual a aquella de algún sistema independiente o en el que no suceden interacciones. De esta forma se llega a un sistema de ecuaciones de partícula independiente de un sistema no interactuante, que pueden resolverse por métodos numéricos. En estas ecuaciones se incorpora un funcional de la densidad llamado de *intercambio y correlación*. Al resolver las ecuaciones llamadas de Kohn-Sham se puede encontrar la densidad del estado base y la energía del sistema, cuya precisión depende de la aproximación del funcional de intercambio y correlación. La aproximación de Kohn Sham es la base de los cálculos predictivos de sistemas atómicos de *primeros principios*.

El hamiltoniano del sistema de muchos cuerpos con la aproximación de Kohn-Sham es

$$H_{\text{KS}} = T_e + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}}, \quad (3.4)$$

donde V_{H} es el potencial de Hartree y V_{XC} el potencial de intercambio y correlación, el cual viene dado por la variación del funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad [30]. Así, para un determinado potencial de intercambio y correlación, es posible obtener la función de onda $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ de las ecuaciones de Kohn-Sham

$$H_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (3.5)$$

donde ε_i es el valor propio de energía de Kohn-Sham. Conociendo la energía de intercambio y correlación se procede a resolver la ecuación (3.5). Las ecuaciones de Kohn-Sham deben resolverse de manera autoconsistente, es decir de las funciones de onda que se obtienen se genera la densidad del estado base, la cual debe ser igual a la que se utilizó para construir el potencial que se usó para generar el hamiltoniano del sistema. De acuerdo al Teorema 2, la densidad del estado base minimiza el funcional de la energía, cuyo valor nos da la energía del estado base del sistema.

La figura 3.1 muestra el diagrama de flujo para obtener la energía del estado base del sistema [30]. Primeramente, se construye el potencial iónico a partir de las posiciones atómicas del sistema. Luego, se obtiene la densidad electrónica inicial, dada una función de onda inicial, con la cual se calcula el potencial efectivo y se procede a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, de donde se obtendrá una nueva función de onda y por consiguiente una nueva densidad electrónica. En este punto se debe cuestionar si la solución es autoconsistente, es decir si la nueva densidad electrónica genera el potencial

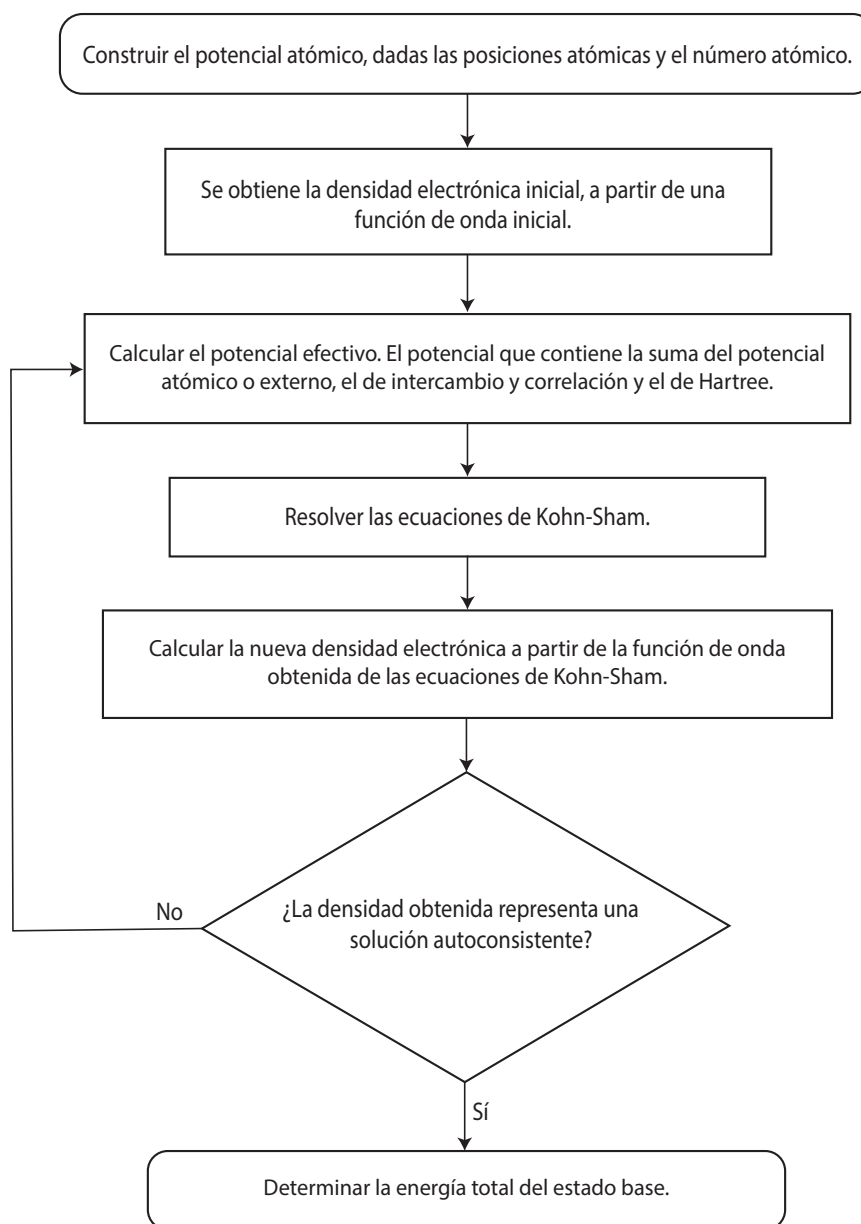


Figura 3.1: Algoritmo autoconsistente para el cálculo de la energía total del estado base.

efectivo que se utilizó para formar las ecuaciones de Kohn-Sham. En caso de que no sea así, se repite el proceso, se construye el nuevo potencial efectivo

con ayuda de la densidad electrónica calculada y se forman de nueva cuenta las ecuaciones de Kohn-Sham. En caso contrario, en que la solución es autoconsistente, finalmente se procede con el cálculo de la energía total del sistema en el estado base.

3.1.4. Aproximación al funcional de la energía de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación expresada como funcional de la densidad $E_{XC}[n]$ juega un papel muy importante en la aproximación de Kohn-Sham. Aunque este funcional puede ser muy complejo, se ha logrado aproximarlos de manera simple. Las dos aproximaciones más importantes de los funcionales de intercambio y correlación en la teoría se presentan a continuación [29].

Aproximación de Densidad Local

En su trabajo original, Kohn y Sham hicieron notar que los sólidos podían ser considerados como un gas homogéneo de electrones. En tal caso, los efectos de intercambio y correlación son de carácter local. Tomando en cuenta esta consideración, ellos propusieron una aproximación local a la densidad llamada Aproximación de Densidad Local (LDA), en la cual la energía de intercambio y correlación es la integral sobre todo el espacio, del producto de la densidad dependiente de la posición por la energía de correlación e intercambio dependiente de la densidad local, donde se asume que la densidad en cada punto es la densidad de un gas homogéneo de electrones [29].

Aproximación de Gradiente Generalizado

Actualmente, esta aproximación ha sido especialmente adoptada por la comunidad científica que desarrolla investigación en el área de química y que hace uso de la DFT. Realmente existen muchas variantes de esta aproximación, y se basa en que el funcional de la energía de intercambio y correlación no solo depende de la densidad sino también de su gradiente o de su variación con la posición. A esta aproximación se le ha llamado Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

Generalmente, en la aproximación de GGA se tiene una energía de intercambio menor que en la aproximación de LDA [30], lo que la hace muy útil en

cálculos para moléculas y sólidos. De igual forma, se ha presentado evidencia sobre la utilización de variantes de esta aproximación para sistemas con interacción de Van der Waals que han funcionado bastante bien [33].

3.2. Uso de pseudopotenciales

La aplicación fundamental del uso de los pseudopotenciales en los cálculos de estructura electrónica es reemplazar el fuerte potencial de Coulomb del núcleo y los efectos de los electrones fuertemente enlazados que se encuentran cercanos al mismo por un potencial iónico efectivo que actúa en los electrones de valencia [29]. Esto es básicamente la sustitución de la representación explícita de la función de onda de los electrones más cercanos al núcleo. Estos electrones pueden ser ignorados en las interacciones ya que no toman parte en las mismas, debido al apantallamiento sufrido por los electrones externos.

Un pseudopotencial puede ser generado en un cálculo atómico y luego usarse para determinar las propiedades de los electrones de valencia en moléculas o sólidos, dado que los electrones cerca del núcleo permanecen casi inalterados después de esto. Además, el hecho que no existen pseudopotenciales únicos permite al usuario escoger aquel que le sea útil para el cálculo.

3.3. Funciones de onda de sistemas periódicos

El Teorema de Bloch establece que en un sólido o cristal periódico cada función de onda electrónica puede ser escrita como el producto de una función periódica $f_i(\mathbf{r})$, con periodo igual al del cristal, por una función de tipo de onda plana, esto es

$$\phi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda. La función periódica $f_i(\mathbf{r})$ puede expandirse usando un conjunto discreto de ondas planas cuyos vectores de onda \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca del cristal en la forma

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.7)$$

Los vectores de la red recíproca están definidos por la condición $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m$, siendo \mathbf{R} un vector de la red cristalina y m un entero. Entonces, utilizando

las ecuaciones (3.6) y (3.7), se reescriben las funciones de onda como

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.8)$$

lo que indica que cualquier función de onda electrónica puede escribirse como una sumatoria de ondas planas con vectores de onda $(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. Por lo que, utilizando la expansión en ondas planas para las funciones de onda electrónicas, expresión (3.8), las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuación (3.5), toma la forma [30]

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \quad (3.9)$$

donde los potenciales están dados por sus transformadas de Fourier y la energía cinética forma una matriz de tamaño determinado por la *energía de corte* $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2$. En principio, un número infinito de ondas planas son necesarias para expandir las funciones de onda electrónicas. Aún así, los coeficientes $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ que se presentan a bajas energías de corte contribuyen más que aquellos de alta energía. Por lo tanto, la expansión de las funciones de onda pueden ser truncadas para incluir aquellas ondas planas que representan energías menores que cierta energía de corte en particular. En este punto es importante recalcar la utilidad del uso de los pseudopotenciales, comentado en la sección anterior, pues si se consideraran los electrones de las capas internas al igual que los de valencia, la expansión sería intratablemente grande [30].

3.4. Función dieléctrica

La función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ describe la respuesta de un cristal a una perturbación provocada por un campo electromagnético. El parámetro ω hace referencia a que la función dieléctrica depende de la frecuencia de este campo electromagnético incidente. Esta función es compleja y se expresa como

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (3.10)$$

donde $\epsilon_1(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega)$ son las partes real e imaginaria, respectivamente.

La función dieléctrica se relaciona directamente con el índice de refracción complejo que viene dado por [34]

$$\hat{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}, \quad (3.11)$$

donde $\epsilon(\omega)$ es la permitividad eléctrica del medio y $\mu(\omega)$ su permeabilidad magnética. Para un material no magnético, $\mu(\omega)$ puede considerarse como la unidad, por lo que la expresión anterior se reduce a

$$\hat{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (3.12)$$

El índice de refracción complejo se escribe como

$$\hat{n}(\omega) = n_0(\omega) + i\kappa(\omega), \quad (3.13)$$

donde $n_0(\omega)$ es la parte real del índice de refracción, que se define como la razón de la velocidad de la luz en el vacío entre la velocidad de la luz en el medio, y $\kappa(\omega)$ es el coeficiente de extinción, que se relaciona directamente con la absorción de la luz incidente. Por tanto, se pueden escribir ambos en términos de ambas partes de la función dieléctrica como

$$n_0(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (3.14)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (3.15)$$

De manera clásica, la polarización del material varía de forma lineal con el campo eléctrico aplicado de la forma

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (3.16)$$

donde $\mathbf{P}(\omega)$ es la polarización del material, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, $\chi(\omega)$ es la susceptibilidad y $\mathbf{E}(\omega)$ es el campo eléctrico oscilante a la frecuencia ω . La función dieléctrica se relaciona con la susceptibilidad por

$$\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - 1. \quad (3.17)$$

En términos de las partes real e imaginaria de la susceptibilidad las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se relacionan, respectivamente, en la forma

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\omega) &= 1 + 4\pi \operatorname{Re} \chi(\omega), \\ \epsilon_2(\omega) &= 4\pi \operatorname{Im} \chi(\omega).\end{aligned}\tag{3.18}$$

La susceptibilidad lineal es una cantidad tensorial, por lo que en términos de sus componentes cartesianas, la ecuación (3.16) puede escribirse como

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \epsilon_0 \chi_{ij}(\omega) \mathbf{E}_j(\omega).\tag{3.19}$$

Para facilidad de lectura, a χ_{ij} la escribimos como χ , haciendo referencia a una de sus componentes. La ecuación de la polarización (3.19) indica que la respuesta de un medio ante la incidencia de un campo oscilatorio en el tiempo a la frecuencia ω y que está polarizado en la dirección j , es la polarización eléctrica del mismo en la dirección i y que oscila a la misma frecuencia ω .

Es posible obtener una expresión para la susceptibilidad lineal utilizando un formalismo cuántico dentro de la aproximación de partícula independiente para semiconductores y aislantes en la forma [35]

$$\chi_{ij}(-\omega, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{nm\mathbf{k}} f_{nm}(\mathbf{k}) \frac{\mathbf{r}_{nm}^i(\mathbf{k}) \mathbf{r}_{mn}^j(\mathbf{k})}{\omega_{mn}(\mathbf{k}) - \omega},\tag{3.20}$$

donde Ω es el volumen de la celda unitaria, \mathbf{r}_{mn} son los elementos de matriz de posición, \mathbf{k} es el vector de onda, ω_{mn} son las frecuencias de transición de los electrones ($\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$), donde los subíndices m y n representan los estados de conducción y de valencia; $f_{nm} = f_n - f_m$, siendo f_n el factor de fermi; f_n es igual a uno si n corresponde a un estado de valencia y f_n es igual a cero si n corresponde a un estado de conducción. La sumatoria corre sobre todos los estados de valencia y conducción y sobre todos los vectores de onda \mathbf{k} en espacio recíproco.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo, se presentan los resultados numéricos obtenidos, concernientes a la estructura atómica, la estructura de bandas y la respuesta óptica lineal del fosforeno azul. Primeramente, se obtiene la estructura cristalina de la estructura de monocapa a través del cálculo de sus parámetros de red. Después, se presentan los resultados de la estructura de bandas del material y la respuesta óptica lineal. Para este estudio, se utilizó la teoría del funcional de la densidad, con el uso del software libre ABINIT para la implementación de la teoría.

4.1. Estructura cristalina

Para la obtención de parámetros de red del fosforeno azul, se utilizó la aproximación GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se realizó el estudio de convergencia pertinente para la energía de corte, el número de puntos \mathbf{k} en el espacio recíproco y la distancia entre capas de fosforeno azul, en el cual se seleccionó un valor inicial para cada parámetro para posteriormente aumentarse uno a uno manteniendo los demás constantes. Esto es, al lograr el criterio de convergencia con el primer parámetro este entonces se mantuvo constante junto con los demás, excepto uno de ellos, el cual se variará su valor hasta lograr el criterio elegido para la convergencia. Por último, se mantienen los valores en los que se logró la convergencia y se aumenta aquel que no ha sido modificado en el estudio de convergencia hasta que cumpla con el

criterio. En el cálculo, se consideró que el criterio del cambio en la energía total de la estructura al modificar uno de estos parámetros no fuese mayor a 1×10^{-5} Ha. La celda unitaria seleccionada fue de dos átomos y se muestra en la figura 1.2. Como aproximación inicial, para las posiciones atómicas se partió de las posiciones ideales de los átomos. Se utilizó una malla de puntos \mathbf{k} en el espacio recíproco siguiendo la metodología de Monkhorst y Pack [36] de $12 \times 12 \times 1$. Además, el sistema se modeló como una supercelda, en la cual se tenían 25 Å de distancia entre cada monocapa. La energía de corte seleccionada fue de 35 Ha. En la estructura relajada, se logró que la relación de fuerzas entre los átomos de la celda unitaria fuera menor a 1×10^{-9} Ha/Bohr, lo que quiere decir que ninguna de las componentes cartesianas de la fuerza de cada átomo de la celda unitaria es mayor a este valor.

En la figura 4.1a se muestran la vista superior (plano XY) y lateral (plano XZ) de la estructura del fosforeno azul. En la figura 4.2, se muestra una vista en perspectiva de la estructura.

En el cuadro 4.1, se presenta la comparación entre los valores de los parámetros estructurales obtenidos en este estudio del fosforeno azul con los respectivos valores reportados por otros autores. Se puede notar que la estructura resultante es muy similar en todos sus parámetros con las reportadas con anterioridad.

Fuente	Metodología usada en el estudio	Magnitud de a_1 y a_2 (Å)	Distancia de enlace (Å)	d (Å)	Ángulo entre átomos (grados)
Estudio presente	GGA-PBE	3.28	2.27	1.27	92.80
[4]	GGA-PBE	3.33	2.27		
[12]	GGA-HSE06		2.27	1.24	92.88
[28]	GGA-PBE	3.33			
[26]	GGA-PBE	3.28		1.24	
[37]	GGA-PBE	3.28		1.24	
[38]	GGA-PBE		2.26	1.23	93.07
[39]	GGA-PBE	3.29		1.20	

Cuadro 4.1: Comparación de los parámetros estructurales del sistema de monocapa del fosforeno azul, en donde se consideran los resultados del estudio presente y los reportados por otros autores.

Para la obtención de la estructura cristalina de bicapa sin interacción vdW, se realizaron los cálculos de convergencia siguiendo la metodología descrita

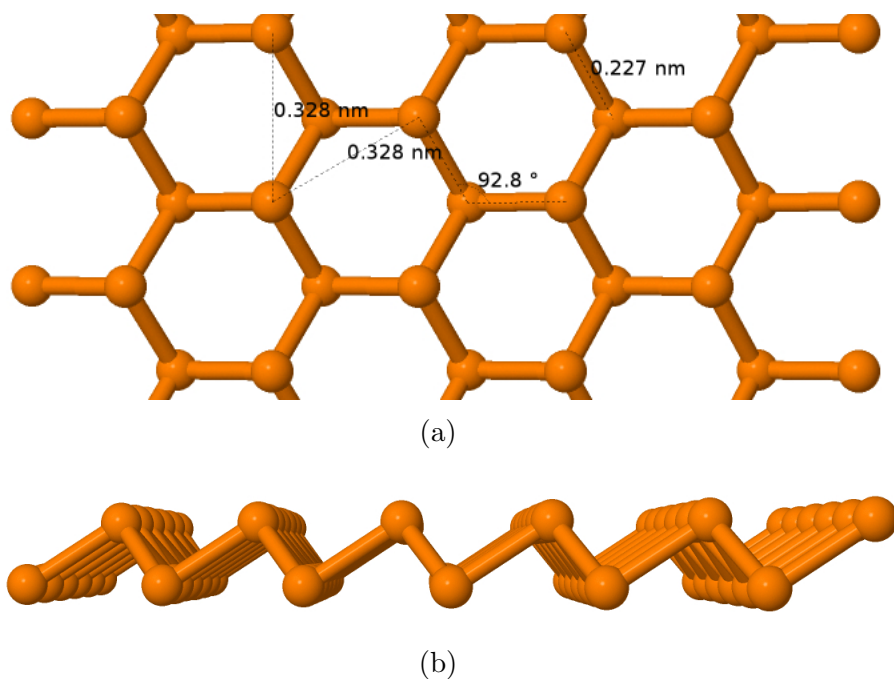


Figura 4.1: (a) Vista superior y lateral (b) de la monocapa de fosforeno azul. La forma hexagonal es similar a la del grafeno. A diferencia del fosforeno negro, la vista lateral muestra un arreglo atómico en zigzag.

para la monocapa de fosforeno azul, siendo el criterio el mismo. La celda unitaria contiene cuatro átomos (dos en la monocapa inferior y dos en la monocapa superior, ver figura 1.4). Para formar la estructura de bicapa de fosforeno azul, se usaron las posiciones atómicas obtenidas en la respectiva estructura de monocapa y se apilaron en la forma AA . Se utilizó una malla de puntos en el espacio recíproco siguiendo la metodología de Monkhorst y Pack [36] de $16 \times 16 \times 1$. Además, el sistema se modeló como una supercelda, en la cual se tenían 35 \AA de distancia entre cada celda unitaria. La energía de corte seleccionada fue de 40 Ha . Para obtener la estructura de mínima energía, se logró que la relación de fuerzas entre los átomos de la celda unitaria fuera menor a $5 \times 10^{-9} \text{ Ha/Bohr}$.

En el cuadro 4.2, se presenta la comparación de los valores de los parámetros de red de la estructura de bicapa del fosforeno azul con los respectivos valores obtenidos por otros autores. Los valores de la estructura se mantuvieron prácticamente idénticos al caso de la monocapa y se comparan bastante bien

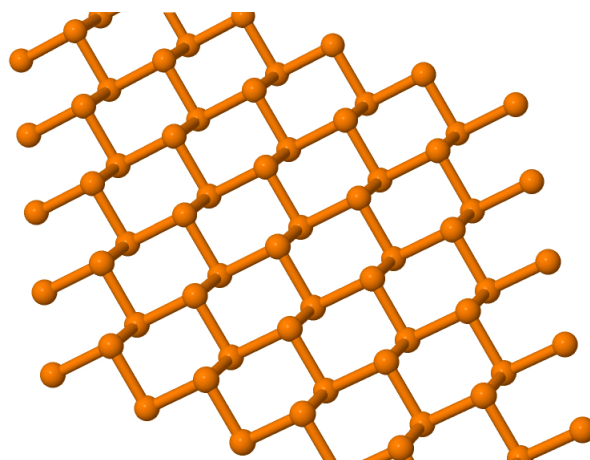


Figura 4.2: Vista en perspectiva de la monocapa de fosforeno azul. Se puede notar la forma hexagonal corrugada de la estructura de monocapa, característica del material.

con aquellos de estudios anteriores. Aún así, la distancia calculada entre monocapas de fosforeno azul es mucho mayor al valor presentado por otros autores, por lo que se requieren realizar cálculos adicionales en donde se incorpore la interacción de Van der Waals para ver el efecto que esto tiene en la geometría de la estructura.

Fuente	Metodología usada en el estudio	Magnitud de a_1 y a_2 (Å)	Distancia de enlace (Å)	d (Å)	Ángulo entre átomos (grados)	Δd (Å)
Estudio presente sin vW	GGA-PBE	3.28	2.27	1.24	92.80	4.76
[12]	GGA-PBE y DFT+D2		2.26	1.24	93.06	3.23
[28]	GGA-PBE y DFT+D2	3.34				3.20
[38]	GGA-PBE y DFT-vdW		2.26	1.23	93.11	3.24
[39]	optB88-vdW	3.31		1.20		3.40
[9]	vdW-KBM	3.38				3.185

Cuadro 4.2: Comparación de los parámetros estructurales del sistema de bicapa de fosforeno azul con el apilamiento AA, obtenidos en el presente estudio con los respectivos valores calculados y reportados por otros autores.

4.2. Estructura electrónica

Para calcular la estructura de bandas de las estructuras de fosforeno azul estudiadas, se utilizaron los mismos valores obtenidos en el estudio de convergencia, es decir, se consideró un valor para la energía de corte de 35 Ha y una cantidad de puntos \mathbf{k} en el espacio recíproco de 120 para la estructura de monocapa y de 40 Ha con 150 puntos \mathbf{k} para la de bicapa. La ruta en el espacio recíproco empleada para el cálculo fue a largo de los puntos de alta simetría M- Γ -K-M dentro de la primera zona de Brillouin, como se muestra en la figura 4.3.

En la figura 4.4 y 4.5 se muestran las estructuras de bandas para la monocapa y bicapa de fosforeno azul, respectivamente. Se observa que el material presenta una brecha de energía indirecta para ambos casos, siendo de 1.92 eV para la monocapa y 1.76 eV para la bicapa en apilamiento AA. Por lo que los electrones que se encuentran en el máximo de la banda de valencia no solo necesitan aumentar su energía para pasar al mínimo de la banda de conducción, sino también requieren de un cambio de su momento. Además, es fácil notar que, aunque la brecha de energía mínima es la indicada por la flecha Δ_1 , existen otras brechas de energía indirecta, cuyos valores son aproximadamente iguales, denotadas por Δ_2 - Δ_4 . La brecha de energía directa mínima (Δ_5) en el material se encuentra del punto máximo de la máxima banda de valencia dentro de la trayectoria M- Γ al punto correspondiente con igual momento en la primera banda de conducción, siendo su valor de 2.28 eV para la monocapa y de 2.21 eV para la bicapa.

De manera cualitativa, la forma de las bandas es muy parecida, comparada con otros estudios numéricos realizados y los valores reportados para la brecha de energía están entre los valores de 1.9 eV y 2.098 eV [9, 38] para el caso de monocapa. En el caso de la bicapa, los valores reportados están entre 0.98 eV y 1 eV [9, 12], siendo considerada en estos estudios la interacción de Van der Waals. En este estudio de la estructura cristalina de bicapa, se obtuvo un resultado mucho mayor de 1.76 eV. Esta diferencia pudiese deberse a la no inclusión de interacción de VdW, por lo que se requiere un mayor estudio de la misma para discernir las causas de tal diferencia.

En el caso de la monocapa de fosforeno azul, se reportó experimentalmente su brecha de energía en la referencia [40]. En tal estudio, se generó la monocapa de fosforeno azul sobre un substrato de oro mediante MBE y se caracterizó el

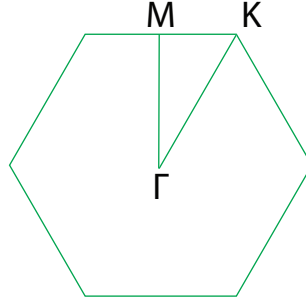


Figura 4.3: Primera zona de Brillouin para un material 2D de estructura cristalina hexagonal como el fosforeno azul. Se denotan puntos de alta simetría que en conjunto forman la zona irreducible de Brillouin.

Brecha	Monocapa	Bicapa
Δ_1	1.92 eV	1.76 eV
Δ_2	2.18 eV	2.03 eV
Δ_3	1.96 eV	1.79 eV
Δ_4	2.05 eV	1.99 eV
Δ_5	2.28 eV	2.21 eV
Δ_6	3.87 eV	3.84 eV

Cuadro 4.3: Valores de energía de algunas de las transiciones electrónicas posibles en el fosforeno azul, esquematizadas en las figuras 4.4 y 4.5.

valor de brecha energética mediante espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), resultando en un valor de 1.18 eV. Este valor se obtuvo en condiciones ambientales, además de que el crecimiento sobre el sustrato induce esfuerzos en la estructura del fosforeno azul, lo que debe modificar de algún modo su estructura electrónica.

4.3. Respuesta óptica

Para el cálculo de la respuesta óptica lineal de la estructura de monocapa del fosforeno azul, primero se realizó un estudio de convergencia en la cantidad de puntos \mathbf{k} en el espacio recíproco con una energía de corte de 5 Ha. En la figura 4.6 se observan las gráficas de la componente paralela de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida con los diferentes valores de

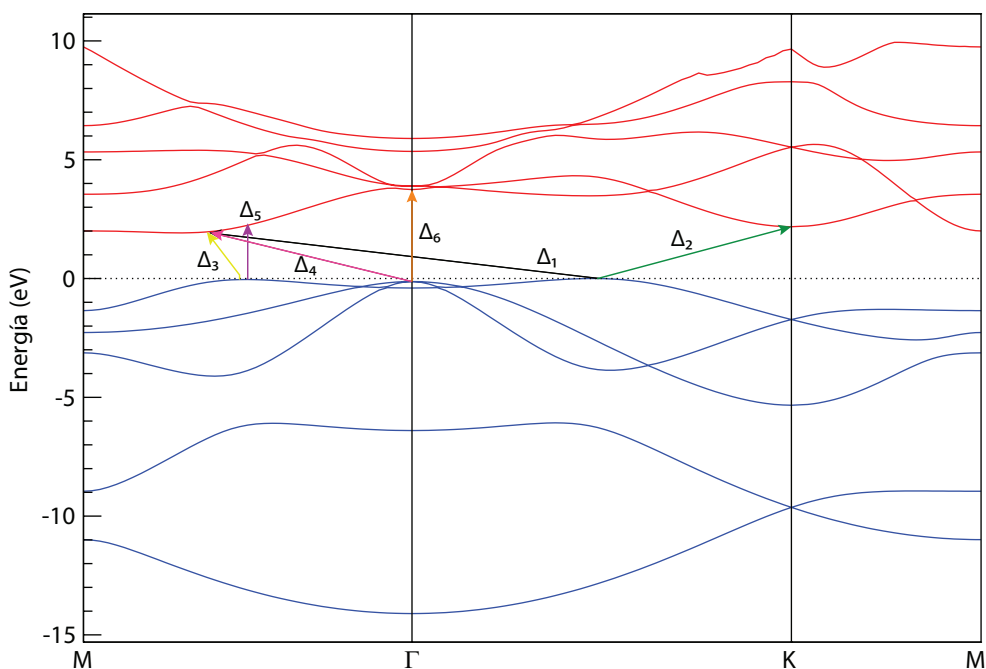


Figura 4.4: Estructura de bandas del fosforeno azul. La brecha de energía es indirecta y corresponde a transiciones que se llevan a cabo de entre respectivos puntos \mathbf{k} de la banda de valencia que se encuentran dentro de la ruta ΓK y de la banda de conducción que se encuentran en la ruta $\text{M}\Gamma$ indicada por la flecha Δ_1 en la figura. El valor de la brecha de energía es de 1.92 eV.

puntos \mathbf{k} . Las gráficas para 420 y 645 puntos son casi idénticas, por lo que se consideró que se había logrado la convergencia con 420 puntos \mathbf{k} .

Posteriormente, se realizó el correspondiente estudio de convergencia para la energía de corte. En la figura 4.7, se observan las gráficas de la componente paralela de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida con los diferentes valores de energía de corte. En este caso, las gráficas para el caso de 20 y 30 Ha son prácticamente idénticas, por lo que se seleccionó el valor de 20 Ha como energía de corte para el cálculo.

En la figura 4.8, se muestran las correspondientes curvas convergidas de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica. Dado que la estructura cristalina del fosforeno azul es hexagonal, la función dieléctrica está caracterizada por dos componentes tensoriales independientes: paralela (ϵ^{\parallel}) y perpendicu-

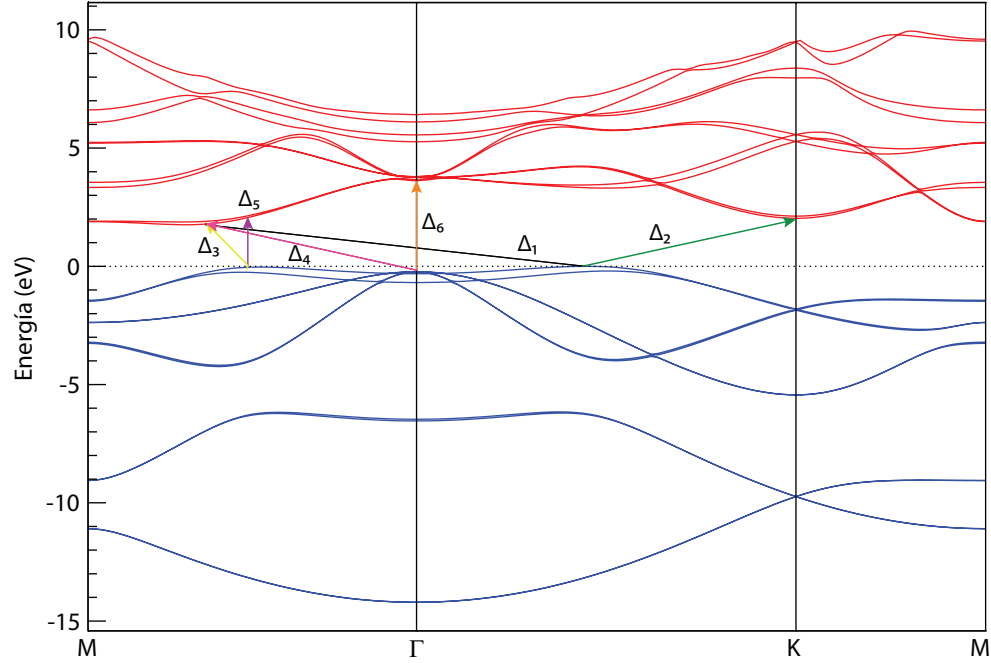


Figura 4.5: Estructura de bandas de la estructura de bicapa de fosforeno azul sin considerar la interacción vdW. La brecha de energía es indirecta y corresponde a transiciones que se llevan a cabo de entre respectivos puntos \mathbf{k} de la banda de valencia que se encuentran dentro de la ruta ΓK y de la banda de conducción que se encuentran en la ruta $\text{M}\Gamma$ indicada por la flecha Δ_1 en la figura. El valor de la brecha de energía es de 1.76 eV.

lar (ϵ^z) al plano del cristal. La parte real tiene un valor estático $\epsilon_1(0)$ de 3.71 y de 1.85 para el caso paralelo y perpendicular, respectivamente. Además, ϵ_1^{\parallel} alcanza su valor máximo de 7.34 en 3.56 eV y ϵ_1^z tiene el valor de 3.25 en la energía 5.68 eV. Por otro lado, en la parte imaginaria de la función dieléctrica, se observa un máximo de 7.92 en la energía de resonancia, de 3.97 eV para ϵ^{\parallel} y de 4.15 en la energía de 7.27 eV para ϵ^z . En estos puntos existe una máxima absorción de la luz que incide al material, siendo esto debido a que tienen lugar transiciones con energía igual al valor de resonancia de los electrones entre las diferentes bandas de valencia y conducción.

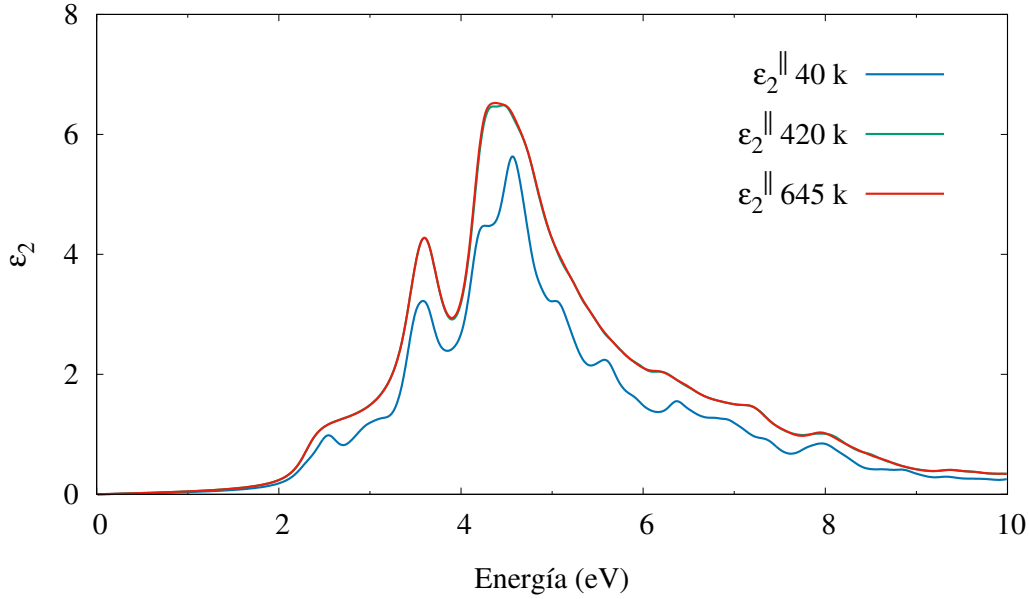


Figura 4.6: Comparación entre gráficas de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida durante el estudio de convergencia, resultantes de variar la cantidad de puntos k sin variar la energía de corte, cuyo valor fue de 5 Ha.

De igual forma, los demás picos que se observan en la parte imaginaria, por ejemplo, cerca de los 6 eV, sugieren que existen respectivas transiciones de los electrones entre estados ocupados en las bandas de valencia a estados desocupados en las bandas de conducción con diferencia de energía igual al valor de resonancia. Además, se observa la ausencia de absorción dentro de la brecha de energía del material, por lo cual el umbral de absorción de la luz es de 2.28 eV, que corresponde con el valor obtenido para la brecha mínima de energía directa.

En la figura 4.9 se muestran las gráficas correspondientes a la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo. La parte real tiene un valor estático $n_0(0)$ de 1.93 para el caso paralelo y de 1.35 en el caso perpendicular al plano. Presenta un máximo de 1.89 (2.85) en 7.11 eV (3.63 eV) para la dirección perpendicular (paralela). En el caso del coeficiente de extinción, se observa que este es cero para energías menores al umbral de absorción fundamental. Y presenta un valor máximo de 1.87 en 4.44 eV en la dirección paralela y de 1.46 en 7.81 eV en la dirección perpendicular.

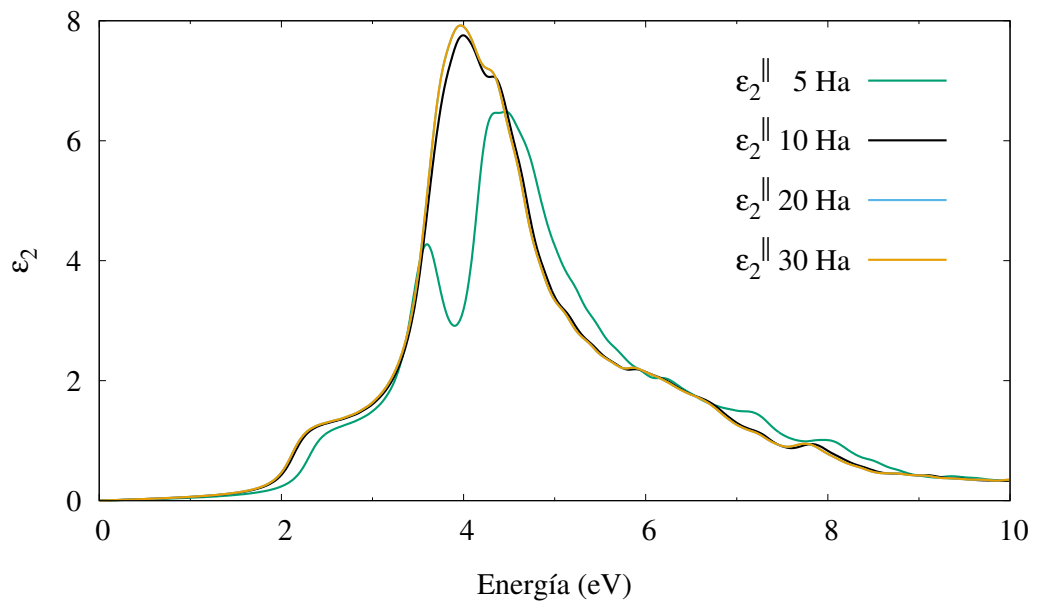


Figura 4.7: Comparación entre gráficas de la parte imaginaria de la función dieléctrica obtenida durante el estudio de convergencia, resultantes de variar la energía de corte y utilizando 420 puntos \mathbf{k} .

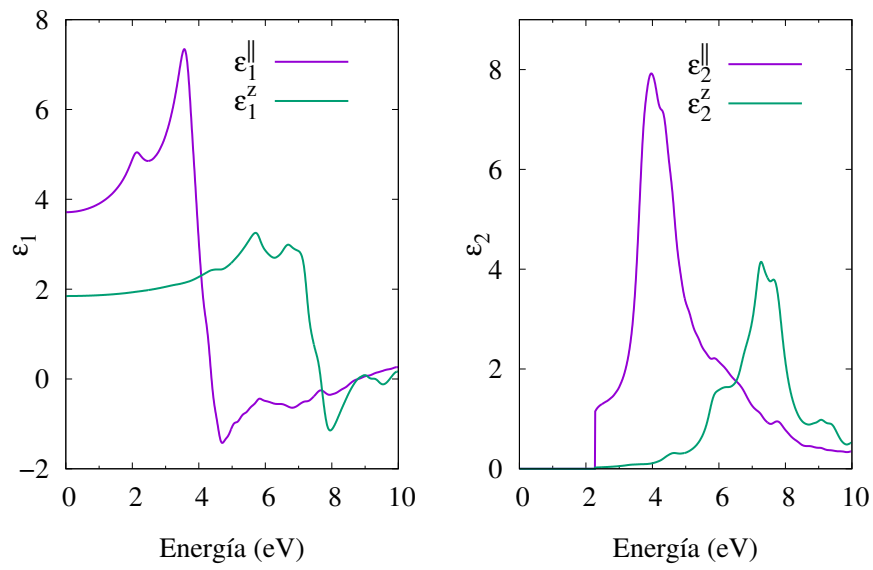


Figura 4.8: Parte real (izquierda) y parte imaginaria (derecha) de la función dieléctrica obtenida para el fosforeno azul. Se muestran las componentes paralela (ϵ^{\parallel}) y perpendicular (ϵ^z) al plano de la monocapa de fosforeno azul.

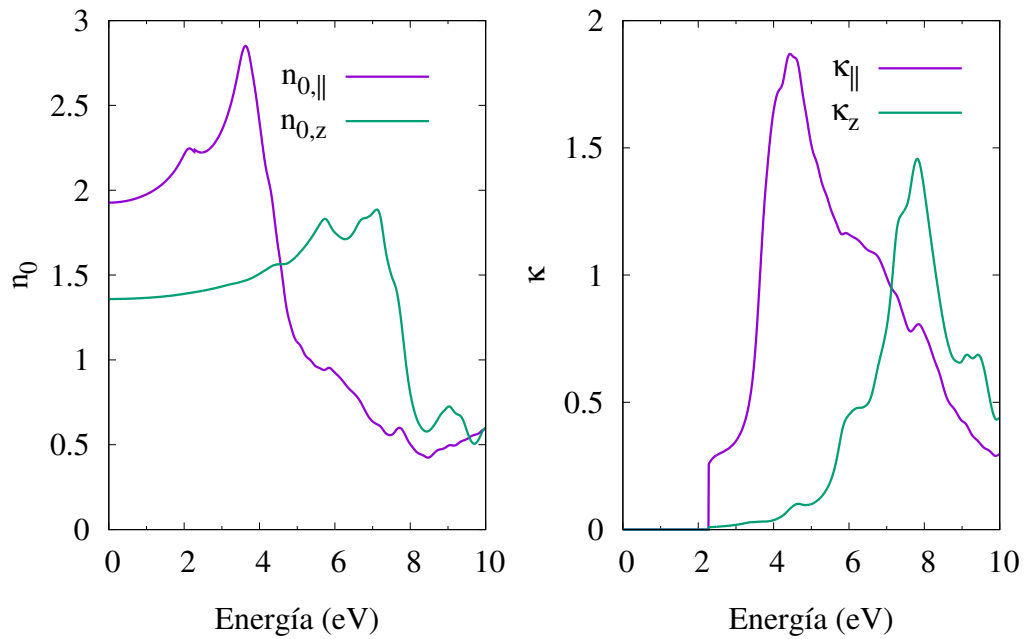


Figura 4.9: Parte real (izquierda) y parte imaginaria (derecha) del índice de refracción complejo obtenido para el fosforeno azul. Se muestran las componentes paralela ($n_{0,||}$ y $\kappa_{||}$) y perpendicular ($n_{0,z}$ y κ_z) al plano de la monocapa de fosforeno azul.

Capítulo 5

Conclusión

En el presente trabajo de tesis se hizo un estudio teórico de la estructura atómica, electrónica y respuesta óptica del fosforeno azul mediante el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad. Primeramente, se obtuvieron los parámetros estructurales del fosforeno azul en su estructura de monocapa y bicapa con apilamiento AA . Posteriormente, se determinó la estructura electrónica para ambos casos, en la que se muestra la brecha de energía indirecta existente. Por último, se calcularon las propiedades ópticas para la monocapa de fosforeno azul, tales como la función dieléctrica y el índice de refracción complejo.

La brecha de energía fundamental del fosforeno azul es indirecta y su valor calculado fue de 1.92 eV para la monocapa y 1.76 eV para la bicapa en apilamiento AA . La parte real de la función dieléctrica del fosforeno azul tiene un valor estático $\epsilon_1(0)$ de 3.71 y de 1.85 para el caso paralelo y perpendicular, respectivamente. Además, ϵ_1^{\parallel} alcanza su valor máximo de 7.34 en 3.56 eV (348.27 nm) y ϵ_1^z alcanza uno de 3.25 en 5.68 eV (218.28 nm). Por otro lado, en la parte imaginaria de la función dieléctrica, se observa un máximo de 7.92 en la energía de resonancia, siendo esta de 3.97 eV (312.3 nm), dentro de la región del ultravioleta medio, para ϵ^{\parallel} y de 4.15 en 7.27 eV (170.54 nm), dentro de la región del ultravioleta profundo, para ϵ^z . Además, el umbral de absorción de la luz es de 2.28 eV (543.8 nm), que se encuentra dentro del espectro visible, específicamente en el color verde.

El estudio del fosforeno azul es relativamente reciente, por lo cual los re-

sultados aquí presentados permiten conocer algunas de las propiedades del material y realizar una comparativa con los datos ya publicados. Así mismo, con esto es posible decir que el fosforeno azul podría encontrar su mayor aplicación como fotodetector.

Se considera que, como continuación a este estudio, se deberían determinar las propiedades ópticas para la bicapa de fosforeno azul, considerando la interacción Van der Waals en el cálculo, para compararlas con las de la estructura de monocapa y, además, aumentar progresivamente el número de capas apiladas para observar cómo se modifican estas propiedades. También, en el caso de la monocapa, puede ser muy útil la consideración de la interacción espín-órbita de los electrones en el cálculo. De igual forma, se considera que puede ser interesante el estudio de las propiedades ópticas con la variación del ángulo de incidencia de la luz al material.

Apéndice A

Software

A.1. El código ABINIT

Es un software que permite determinar la energía total, la densidad de carga y la estructura electrónica de un sistema atómico compuesto por electrones y núcleos dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad, utilizando pseudopotenciales y una base de ondas planas. También, permite optimizar la geometría atómica de la estructura bajo estudio, de acuerdo a un análisis de las fuerzas y esfuerzos presentes entre los átomos; además, usándolo es posible determinar propiedades electrónicas, ópticas, vibracionales, magnéticas, mecánicas, de transporte y termodinámicas de materiales y nanoestructuras. Incluso, se pueden calcular estados excitados dentro de aproximaciones perturbativas y de muchos cuerpos.

ABINIT es un software que se distribuye bajo la licencia general pública (GNU, *General Public License*) la cual es libre de compartir y usar. ABINIT, está completamente documentado: cuenta con una guía de usuario, tutoriales de instalación, listas de variables utilizadas por el software, un foro de preguntas para usuarios, bibliotecas de pseudopotenciales y varios tutoriales para su uso. Más información relacionada, así como actualizaciones y mejoras, puede encontrarse en su sitio oficial: <https://www.abinit.org/>.

Bibliografía

1. Thurn, H. y Kerbs, H. Crystal structure of violet phosphorus. *Angewandte Chemie International Edition in English* **5**, 1047-1048 (1966).
2. Hultgren, R., Gingrich, N. y Warren, B. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 351-355 (1935).
3. Kafei, N., Sabaeian, M. y Ghalambor-Dezfuli, A. Blue phosphorene: Calculation of five-band k·p Hamiltonian based on group theory and infinitesimal basis transformations approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **118**, 1-5 (2018).
4. Zhu, Z. y Tománek, D. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Physical Review Letters* **112**, 176802 (2014).
5. Dai, J. y Zeng, X. C. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1289-1293 (2014).
6. Boulfelfel, S. E., Seifert, G., Grin, Y. y Leoni, S. Squeezing lone pairs: The A 17 to A 7 pressure-induced phase transition in black phosphorus. *Physical Review B* **85**, 014110 (2012).
7. Aierken, Y., Çakır, D., Sevik, C. y Peeters, F. M. Thermal properties of black and blue phosphorenes from a first-principles quasiharmonic approach. *Physical Review B* **92**, 081408 (2015).
8. Jain, A. y McGaughey, A. J. Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene. *Scientific Reports* **5**, 8501 (2015).
9. Ospina, D., Duque, C., Correa, J. y Morell, E. S. Twisted bilayer blue phosphorene: A direct band gap semiconductor. *Superlattices and Microstructures* **97**, 562-568 (2016).
10. Zhang, J. L. *y col.* Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano Letters* **16**, 4903-4908

- (2016).
11. Ribeiro-Soares, J., Almeida, R., Cançado, L. G., Dresselhaus, M. S. y Jorio, A. Group theory for structural analysis and lattice vibrations in phosphorene systems. *Physical Review B* **91**, 205421 (2015).
 12. Ghosh, B., Nahas, S., Bhowmick, S. y Agarwal, A. Electric field induced gap modification in ultrathin blue phosphorus. *Physical Review B* **91**, 115433 (2015).
 13. Novoselov, K. S. *y col. Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films* 2004. arXiv: [cond-mat/0410631](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0410631) [[cond-mat.mes-hall](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0410631)].
 14. Sharma, D., Gautam, G. y Narasimhan, S. A simple descriptor for binding and charge transfer at blue phosphorene-metal interfaces. *Applied Surface Science* **492**, 16-22 (2019).
 15. Xu, J.-P. *y col. One-dimensional phosphorus chain and two-dimensional blue phosphorene grown on Au (111) by molecular-beam epitaxy. Physical Review Materials* **1**, 061002 (2017).
 16. Gu, C. *y col. Growth of quasi-free-standing single-layer blue phosphorus on tellurium monolayer functionalized Au (111). ACS Nano* **11**, 4943-4949 (2017).
 17. Smith, J. B., Hagaman, D. y Ji, H.-F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology* **27**, 215602 (2016).
 18. Kim, K. S. *y col. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. Nature* **457**, 706-710 (2009).
 19. Reina, A. *y col. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. Nano Letters* **9**, 30-35 (2009).
 20. Vogt, P. *y col. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. Physical Review Letters* **108**, 155501 (2012).
 21. Peng, Q., Wang, Z., Sa, B., Wu, B. y Sun, Z. Electronic structures and enhanced optical properties of blue phosphorene/transition metal dichalcogenides van der Waals heterostructures. *Scientific Reports* **6**, 31994 (2016).
 22. Wang, B.-J. *y col. Blue phosphorus/Mg (OH) 2 van der Waals heterostructures as promising visible-light photocatalysts for water splitting. The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 7075-7080 (2018).
 23. Sun, M., Wang, S., Yu, J. y Tang, W. Hydrogenated and halogenated blue phosphorene as Dirac materials: A first principles study. *Applied Surface Science* **392**, 46-50 (2017).
 24. Huang, L. y Li, J. Tunable electronic structure of black phosphorus/blue

- phosphorus van der Waals pn heterostructure. *Applied Physics Letters* **108**, 083101 (2016).
25. Zhu, J., Zhang, J. y Hao, Y. Tunable schottky barrier in blue phosphorus-graphene heterojunction with normal strain. *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 080306 (2016).
 26. Liu, N. y Zhou, S. Gas adsorption on monolayer blue phosphorus: implications for environmental stability and gas sensors. *Nanotechnology* **28**, 175708 (2017).
 27. Sun, H., Liu, G., Li, Q. y Wan, X. First-principles study of thermal expansion and thermomechanics of single-layer black and blue phosphorus. *Physics Letters A* **380**, 2098-2104 (2016).
 28. Li, Q.-F., Duan, C.-G., Wan, X. y Kuo, J.-L. Theoretical prediction of anode materials in Li-ion batteries on layered black and blue phosphorus. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 8662-8670 (2015).
 29. Martin, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004).
 30. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. y Joannopoulos, a. J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045 (1992).
 31. P. Hohenberg y W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev* **136**, B864 (1964).
 32. Kohn, W. y Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **140**, A1133 (1965).
 33. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787-1799 (2006).
 34. Kittel, C., McEuen, P. y McEuen, P. *Introduction to solid state physics* (Wiley New York, 1996).
 35. Sharma, S. y Ambrosch-Draxl, C. Second-Harmonic Optical Response from First Principles. *Phys. Scr.* **T109**, 128. ISSN: 0031-8949. <http://dx.doi.org/10.1238/physica.topical.109a00128> (2004).
 36. Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
 37. Xiao, J. y col. Electronic structures and carrier mobilities of blue phosphorus nanoribbons and nanotubes: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 4638-4646 (2016).
 38. Mogulkoc, Y., Modarresi, M., Mogulkoc, A. y Ciftci, Y. Electronic and

- optical properties of bilayer blue phosphorus. *Computational Materials Science* **124**, 23-29 (2016).
39. Pontes, R. B., Miwa, R. H., da Silva, A. J., Fazzio, A. y Padilha, J. E. Layer-dependent band alignment of few layers of blue phosphorus and their van der Waals heterostructures with graphene. *Physical Review B* **97**, 235419 (2018).
 40. Zhuang, J. *y col.* Band gap modulated by electronic superlattice in blue phosphorene. *ACS Nano* **12**, 5059-5065 (2018).
 41. Gonze, X. *y col.* The Abinit project: Impact, environment and recent developments. *Comput. Phys. Commun.* **248**, 107042. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042> (2020).
 42. Gonze, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B* **55**, 10337-10354. ISSN: 0163-1829, 1095-3795. <https://doi.org/10.1103/physrevb.55.10337> (abr. de 1997).