



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

VARIACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA ELECTRÓNICA DEL FOSFORENO CON EL NÚMERO DE CAPAS, CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO Y PRESIÓN

Tesis de Maestría para optar al título de
Magíster en Ciencia Física - Investigación

NESTAR SANTIAGO OSPINA DOMÍNGUEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física

Maestría en Ciencias Física - Investigación

BOGOTÁ D.C., 09/2022



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

VARIACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA ELECTRÓNICA DEL FOSFORENO CON EL NÚMERO DE CAPAS, CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO Y PRESIÓN

Tesis de Maestría para optar al título de
Magíster en Ciencia Física - Investigación

NESTAR SANTIAGO OSPINA DOMÍNGUEZ

Director

Prof. RAFAEL RAMÓN REY GONZÁLEZ Dr.Sc.,

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física

Maestría en Ciencias Física - Investigación

Grupo de Materiales Nano-estructurados y sus Aplicaciones

Grupo de Óptica e Información Cuántica

BOGOTÁ D.C., 09/2022

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director el profesor Rafael Ramón Rey por su asesoría e introducción al método del DFT, por compartir sus conocimientos sobre el programa SIESTA y por ayudarme a la hora de generar los pseudopotenciales; quiero agradecer a los demás profesores de la maestría por sus conceptos y claridad sobre el campo de la física. También agradezco a mis compañeros de maestría, quienes a través de las sesiones de socialización de sus trabajos me ayudaron a tener cada vez mayor comprensión sobre este proyecto. En particular quiero agradecer al compañero Carlos Andrés del Valle por ayudarme a desarrollar el código para realizar el proceso de optimización en su totalidad y así llevar a cabo las simulaciones finales.

Dedicatoria

Para Sigifredo y María Elvira, mis padres.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Nestar Santiago Ospina Domínguez

18/12/2022

Contenido

1. Introducción	2
2. Problema de investigación	4
3. Justificación	4
4. Objetivo general	5
4.1. Objetivos específicos	5
5. Antecedentes	6
6. Marco teórico	9
6.1. Sistema físico	10
6.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	15
7. Método	19
7.1. Tipo de investigación	19
7.2. Instrumentos	21
7.3. Procedimiento	22
8. Simulación y resultados	23
8.1. Pseudopotencial	23
8.2. Parámetros de la simulación	26
8.3. Estructura geométrica	26
8.4. Estructura de bandas y densidad de estados del fosforeno	27
9. Relación de dispersión del fósforo negro	30
9.1. Densidad electrónica del fosforeno	32
9.2. Obtención de la brecha electrónica para multicapas	35
9.3. Aplicación de campo eléctrico externo a monocapa y multicapa de fosforeno	38
9.4. Aplicación de presión tangencial externa a monocapa y bicapa de fosforeno.	41
10. Discusión de resultados	46
11. Conclusiones	48

Tablas

1.	Radios de core del pseudopotencial	24
2.	Distancias geometría ajustada	27
3.	Brecha de energía de las multicapas	35

Figuras

1.	Vistas fósforo negro	10
2.	Distancias, ángulos y primeras zonas de Brillouin	12
3.	Motivo del fosforeno	13
4.	Apilamientos fósforo negro	14
5.	Función de onda y derivadas logarítmicas del pseudopotencial	25
6.	Relación de dispersión del fosforeno	29
7.	Relación de dispersión electrónica del fosforeno	31
8.	Densidad electrónica y función de onda real	33
9.	Densidad electrónica y geometría	34
10.	Brecha de energía multicapas	36
11.	Disminución de la brecha por acople entre láminas	37
12.	Campo eléctrico una lámina	39
13.	Campo eléctrico en multicapas	40
14.	Dipolo eléctrico inducido	41
15.	Presión sin relajar en una lámina	43
16.	Presión sin relajar dos láminas	44
17.	Presión relajando una lámina	45
18.	Presión una lámina con regresión	46

Resumen

Variación de la brecha de energía electrónica del fosforeno con el número de capas, campo eléctrico externo y presión

Esta investigación se realiza con el fin de caracterizar el fosforeno multicapa con efectos externos por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Esto se hace para encontrar la brecha de energía electrónica de manera teórica. Para obtener estos valores de brecha electrónica se hace uso del paquete SIESTA ("Spanish Initiative for Simulations with Thousands of Atoms"). Se calculan valores de la brecha de energía para los sistemas de múltiple lámina apilada de fosforeno, el sistema 3D del fósforo negro, el sistema de múltiples capas con campo eléctrico, y el fosforeno con presión tangencial. Se implementaron los funcionales GGA-PBE y VDW-DRSLL para obtener el valor de la brecha en las multiláminas.

Nuestros principales resultados muestran una disminución de la brecha al aumentar el número de láminas, así como una disminución aplicando campo eléctrico externo, siendo la disminución simétrica respecto al signo de este campo. Involucrando dos o más láminas de fosforeno el material presenta una transición de semiconductor a metal y de nuevo a semiconductor. Aplicando presión tangencial uniaxial o biaxial se presenta la disminución y aumento de la brecha según se estire o comprima la lámina.

Palabras clave: fosforeno, fósforo negro, multi-capas, brecha electrónica, campo eléctrico, presión.

Abstract

Variation of the electronic breach of phosphorene with layer number, external electric field and pressure

This work searches to characterize multilayer phosphorene with external effects using Density Functional Theory (DFT). By doing so, we search to obtain the electronic breach theoretically. We shall obtain this values of electronic breach using the package SIESTA ("Spanish Initiative for Simulations with Thousands of Atoms").

We do this for the system of multiple layers of phosphorene, the 3D bulk system of black phosphorus, and the multilayer system with external electric field and tangent pressure. The implemented functionals are GGA-PBE, VDW-DRSLL and VDW-LMKLL.

Our main results show the disminution of the breach when adding more layers. The breach also diminishes with external electric field, being the response symmetrical with respect to the sign of the electric field. Adding more layers combined with electric field makes the multilayered system reach a transition from semiconductor to metal to semiconductor. With the presence of external tangent pressure the response of the breach is to decrease when the layers are stretched and to increase when they are compressed. This is true when applying uniaxial or biaxial pressure.

Keywords : phosphorene, black-phosphorus, multilayers, electronic gap, electric field, pressure.

Presentación

Este trabajo se inscribe en la línea de investigación de nano materiales, donde me aproximé con el estudio de las nanocintas de fosforeno, trabajo con el cual me gradué de Físico de la Universidad Nacional. Las nanocintas de fosforeno presentan efectos cuánticos interesantes como son los estados de borde. Estos estados de borde surgen cuando la nanocinta es sometida a la presencia de un campo magnético externo.

A su vez, estudié la brecha de energía prohibida o brecha electrónica del material, propiedad que caracteriza a las nanocintas como semiconductores. Resulta que es posible modificar la magnitud de su brecha de energía, ya sea ampliando el ancho de la nanocinta, aplicando un campo eléctrico externo, o aplicando estrés/presión en los bordes. Esto llamó mi atención y me motivó a ver qué efecto tienen sobre la brecha de energía electrónica estos factores en el sistema en dos dimensiones del fosforeno.

Pasando de las nanocintas a la lámina de fosforeno estamos aumentando la periodicidad del sistema en una dimensión. De las dos dimensiones se puede pasar a tres dimensiones añadiendo sucesivas láminas de este material. Mi interés entonces, es ver en qué magnitud estos factores modifican las propiedades electrónicas del fosforeno y así avanzar en su estudio para posibles aplicaciones en nano-tecnología, ya sea en dispositivos como diodos o transistores.

Mientras que el trabajo con las nanocintas de fosforeno era descriptivo, en este caso realizo una simulación completa del sistema físico con cálculos teóricos para obtener cuantitativamente la modulación de la brecha electrónica prohibida añadiendo elementos al sistema o aplicando factores externos.

1. Introducción

El estudio de los materiales 2D ha estado en auge en los últimos años, y la búsqueda de nueva física en estos materiales le compete al mundo de la ciencia para motivar el avance y el desarrollo de la industria de los nano-materiales. El más conocido de estos materiales 2D es el grafeno, que cambió la manera de ver los grados de libertad en que pueden desplazarse los electrones en los átomos [1].

Estos electrones tienen la cualidad de transportarse a velocidades no relativistas como si no tuvieran masa efectiva [2]. Junto con el grafeno, también se encuentran formas 2D de materiales hechos a base de silicio, fósforo, germanio, o los dicalcogenuros de metales de transición (TMD)[3, 4, 5]. Analizando estas formas bi-dimensionales, centramos nuestra atención ahora en el fosforeno. El fosforeno, a diferencia del grafeno, es semiconductor de brecha directa, es decir, tiene una diferencia de energía finita para el mismo valor del vector de onda, en el punto Γ entre su banda de conducción y su banda de valencia, mientras el grafeno se comporta como metal en condiciones normales.

Otra diferencia del fosforeno con el grafeno es que el fosforeno no es completamente 2D, sino que presenta dos niveles o sub-capas atómicas separadas por una distancia vertical [6]. El fosforeno presenta una estructura anisotrópica, es decir, su patrón de repetición cambia según la dirección en que lo observemos. El fosforeno se obtiene al separar una sola lámina del sistema 3D que en conjunto se llama fósforo negro.

Por ser el fosforeno un semiconductor de brecha directa posee el potencial para participar en la fabricación de dispositivos electrónicos. El diseño de estos dispositivos implica conocer con exactitud los valores energéticos de la brecha prohibida. Por eso se busca corroborar si distinto número de láminas apiladas de fosforeno presentan valores diferentes de brecha energética.

Ésta es importante porque nos permite caracterizar un material como metal, semiconductor, o aislante dependiendo de si no hay brecha (metal), hay una brecha finita (semiconductor), o la brecha es demasiado grande (aislante).

En el presente trabajo estamos interesados en el estudio de semi-conductores por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Sabemos que el fosforeno posee una brecha de energía mayor que el fósforo negro, pero no conocemos qué valores experimentales toman sucesivas láminas apiladas, por lo que es pertinente poder predecir esos valores. Inicialmente se simuló una sola lámina y el sistema 3D del fósforo negro. Los hallazgos mostraron que estos sistemas se comportan como semiconductores de brecha finita. Luego se procedió a apilar de dos a cinco láminas de fosforeno, lo cual mostró una disminución progresiva de la brecha electrónica. Conociendo esta respuesta con el número de láminas, se procedió a aplicar el campo eléctrico externo a una sola lámina. Se propuso entonces añadir la segunda lámina junto con el efecto del campo eléctrico, lo cual mostró un cambio significativo en el comportamiento del sistema, produciéndose una mayor disminución de la brecha para un mismo rango de campo eléctrico. Sucesivamente se vio el comportamiento de tres, cuatro y hasta cinco láminas con campo eléctrico externo, arrojando resultados similares pero de menor valor que el caso de las dos láminas con campo eléctrico: un decrecimiento de la brecha, con un posterior aumento a partir de un punto mínimo.

Aplicando la presión tangencial a una sola lámina, se puede ver un aumento y disminución de la brecha según se estire la lámina en una dirección o en otra. También se puede añadir una segunda lámina y estudiar el comportamiento aplicando la misma presión en ambos ejes a la vez, o presiones contrarias en ambos ejes a la vez, mostrando distintos aumentos y decrecimientos para los valores de la brecha.

Nuestros resultados muestran que la brecha de energía disminuye aumentando el número de capas progresivamente hasta llegar al valor del sistema tridimensional. Se corroboran las posibilidades de la maleabilidad del fosforeno y por consiguiente sus aplicaciones en la industria de nano dispositivos. Nuestro principal resultado muestra que es posible hacer la transición de semiconductor a metal para varias láminas de fosforeno aplicando un campo eléctrico externo, transición posible por anularse la brecha de energía prohibida cuando hay más de una lámina involucrada.

2. Problema de investigación

Partimos de la suposición de que el fosforeno es un material cuya brecha de energía se puede modular de múltiples formas. La modificación de esta brecha disminuirá o aumentará a medida que apliquemos con mayor magnitud el parámetro que se supone la modifique, aumentando el número de láminas, campo eléctrico externo y presión. La investigación nos plantea la necesidad de aplicar teóricamente, a través del programa Siesta, la teoría del DFT para confirmar si se produce este cambio en el valor de la brecha y en qué magnitud. Así nuestras preguntas de investigación son: ¿En qué magnitud se modifica el valor de la brecha de energía cuando aplicamos campo eléctrico, presión o aumentamos el número de láminas? ¿Qué ocurre si combinamos el aumento de láminas con la inclusión de un campo eléctrico externo? ¿Aumenta la maleabilidad de la brecha con el campo eléctrico externo si agregamos más láminas al sistema?

3. Justificación

El fosforeno presenta una alta movilidad electrónica ($286\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [1]), lo que implica que es muy eficiente al conducir la electricidad [7]. El fosforeno cambia sus propiedades respecto al fósforo negro, por ejemplo, aumentando su ancho de gap al retirar láminas. Podemos encontrar muchas posibilidades en la nano-electrónica del fosforeno y aplicaciones futuras en la industria de los nano-materiales [8]. Entre sus múltiples aplicaciones se encuentran los transistores y los diodos hechos con varias láminas debido a su comportamiento como semiconductor. El fosforeno es solo un ejemplo de las posibilidades de los materiales a escala 2D [9]. También puede ser usado formando hetero-estructuras o aplicando algún dopamiento con átomos o moléculas [10]. Las estructuras tipo transistor se pueden beneficiar de las propiedades del fosforeno en ambientes compactos y optimizados, produciendo mejoras significativas a la eficiencia y el empaquetamiento.

Otra posible aplicación puede darse en la fabricación de celdas solares hechas con va-

rias láminas de fosforeno [11], pues las celdas solares tienen una brecha electrónica de funcionamiento de aproximadamente $1,4eV$. Al incluir el fosforeno en la construcción de las celdas solares podríamos ampliar su eficiencia de manera significativa. Esta sola contribución amerita la investigación continua de este tipo de alternativas de materiales semi-conductores, lo cual representa un aporte a la salida de los problemas de almacenamiento energético requeridos en la transición necesaria a energías limpias y ecosistémicamente sostenibles.

El desarrollo de materiales semi-conductores y receptores de energía para múltiples aplicaciones tienen vital importancia en los costos de la transición energética.

4. Objetivo general

Calcular teóricamente la brecha de energía del fosforeno en función del número de láminas, un campo eléctrico externo y estrés tangencial externo.

4.1. Objetivos específicos

1. Caracterizar cristalográficamente el sistema fosforeno y fósforo negro con la teoría del estado sólido.
2. Armar los elementos de la simulación, que son pseudopotenciales, parámetros y geometría.
3. Obtener de la simulación el valor de la brecha de semiconductor del fosforeno monocapa, multicapa (hasta cinco laminas), y fósforo negro.
4. Obtener la brecha añadiendo a la simulación un campo eléctrico externo en estos sistemas.
5. Obtener la brecha para una y dos láminas con presión tangencial mono-axial, bi-axial u opuesta bi-axial.

6. Obtener relaciones teóricas de campo eléctrico externo contra energía de brecha y presión tangencial contra energía de brecha.

5. Antecedentes

Muchos estudios teóricos se han realizado concernientes al fosforeno [12]. Entre los tipos de trabajo se distinguen aquellos que investigan las propiedades electrónicas, ópticas o mecánicas del fosforeno. También hay estudios que buscan cambios en sus propiedades añadiendo átomos de otros elementos para ver la mejora en el rendimiento del sistema en conjunto, es decir, dopamiento con otros elementos.

Entre los estudios teóricos del fosforeno está un estudio Zhou y Zou (2017) con nanocintas de fosforeno, usando teoría del funcional de la densidad, buscando efectos en las propiedades electrónicas al dopar nanocintas de fosforeno tipo brazo de silla, aplicando dos tipos de dopamiento [13]. Aplicaron el primer tipo de dopamiento con átomos de boro, nitrógeno, flúor y aluminio. Se encontró que estas nanocintas dopadas permanecen siendo no magnéticas y semiconductoras. Nanocintas dopadas con átomos en el centro de la nanocinta tenían enlaces más fuertes que las dopadas con átomos en el borde, y las dopadas centralmente tenían una brecha de energía mayor que las dopadas marginalmente. Con dopamiento tipo II, es decir con carbono, oxígeno, silicio y azufre, sí surge un momento magnético deslocalizado. Este es mayor con dopamiento marginal, y se produce por transferencia de los electrones de los átomos foráneos a los átomos de fósforo.

Otro estudio con teoría del funcional de la densidad fue realizado por Tran, Soklaski, et al, (2014) acerca de la brecha de energía controlada por el número de láminas y excitones anisotrópicos en fósforo negro de pocas láminas, observando a su vez la respuesta óptica [14].

Se muestra que las estructuras del fósforo negro de pocas láminas son ópticamente dispersivas a lo largo de una dimensión, lo que conlleva correcciones de auto-energía y efectos

excitónicos. Constataron que el fósforo negro de pocas láminas absorbe la luz polarizada en la dirección del brazo de silla, mientras que es transparente a la luz polarizada que va en la dirección del zig-zag. También se investigó el número de láminas incluidas controlando la brecha prohibida del material en conjunto, el espectro de absorción óptica, y la ventana de energía de polarización anisotrópica.

Otro estudio usando cálculos de primeros principios muestra la dependencia de las propiedades electrónicas y ópticas del fósforo negro de una sola capa al aplicar estrés o presión [15]. En este estudio Çakır, Hasan y Peters (2014) ven que debido a su estructura atómica anisotrópica, su conductividad electrónica y respuesta óptica son sensibles a la dirección en que se aplique esta presión. Incluyendo efectos de muchos cuerpos hacen cambiar la brecha electrónica, de $0,9\text{eV}$ con funcionales semilocales, a $2,31\text{eV}$. La presión aplicada mejora bastante el transporte electrónico en la dirección de zig-zag. Presión biaxial es capaz de modificar la brecha óptica de $0,38\text{eV}$ (con -8% presión) a $2,07\text{eV}$ ($5,5\%$). De modo que la respuesta óptica del fósforo negro puede ser significativamente modulada usando ingeniería de presión.

Otro estudio similar busca el efecto de la presión en las propiedades estructurales y electrónicas de la monocapa de fosforeno usando también cálculos de primeros principios de teoría del funcional de la densidad [16]. Aquí se evaluó la distancia de enlace inter atómica y dentro del átomo para la monocapa de fosforeno. Se encontró una transición de brecha directa a indirecta para fosforeno monocapa cuando tanto la compresión como el estiramiento son simultáneamente aplicados en las direcciones de zig-zag y brazo de silla. A su vez, se observa una transición de semiconductor a metal para el fosforeno monocapa en -13% y -10% a lo largo de la dirección de brazo de silla y zig-zag respectivamente.

Ahora se van a mencionar algunos resultados obtenidos experimentalmente. El fosforeno se obtiene de aislar una lámina de fósforo negro. El fósforo negro tuvo su origen hace más de un siglo cuando se obtuvo por primera vez fósforo negro o *black phosphorus* en inglés (BP). Esto ocurrió a comienzos del siglo XX en 1914 [17]. Así como el fósforo

negro, existen otras formas alotrópicas del fósforo como el fósforo azul, el fósforo blanco o el fósforo rojo [18]. El fósforo azul es similar al grafeno, y tiene estructura de panal de abejas. El fósforo blanco es tóxico y es bastante volátil. El fósforo rojo no es tóxico y es poco soluble en agua. Todas estas formas del fósforo se comportan como semiconductores en condiciones ambiente [19].

La forma del fósforo negro presentó una alta movilidad de portadores de carga. El fósforo negro fue estudiado por P. W. Bridgman (1914)[20], y logró generarlo al someter a grandes presiones fósforo blanco, es decir, el fósforo negro es menos abundante que el fósforo blanco. Algunos de los resultados de Bridgman mostraron que la resistividad del fósforo negro variaba entre $(0,48 - 0,77)\Omega \cdot cm$ midiendo a una temperatura de 30 a 75 °C, respectivamente [20].

Años más tarde el fósforo negro fue revisado por los investigadores Keyes (1953) y Warschauer (1963) en cristales poli-cristalinos preparados por el método de Bridgman [21]. Ambos habían obtenido muestras sin dopar presentando conductividad tipo-p con coeficiente Hall positivo. Esto indicaba una conductividad gobernada por los huecos y no por los electrones. Un estudio dependiente de la temperatura reveló una brecha de energía para el fósforo negro de $0,33eV$ a $0,35eV$ [22, 23].

Más tarde, en la década de 1980, se logró sintetizar y estudiar fósforo negro tipo-p y tipo-n. El fósforo negro tipo-n fue conseguido usando dopaje con átomos de Telurio. Se sabe que la conductividad tipo-n surge de la presencia de los átomos de Telurio junto al fósforo negro, mientras que se desconoce el origen de la conductividad tipo-p. La concentración de donantes y aceptadores en estas muestras fue de $2 - 3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ y $2 - 5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$, respectivamente. La energía de activación para fósforo negro tipo n y p se obtuvo como $39meV$ y $18meV$ respectivamente [24]. A su vez, Baba y otros investigadores (1991) observaron dos tipos de aceptadores, unos con energías de activación de $26,1meV$ y $11,8meV$ en muestras preparadas con flujo de bismuto [25]. Las concentraciones típicas de los aceptadores eran de $1,36 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ para el nivel más profundo y $0,44 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ para el nivel más

superficial.

Otros estudios han visto las propiedades del fósforo negro a grandes presiones y bajas temperaturas, observándose la transición de semiconductor a semi-metal, y de semi-metal a metal, analizándose fenómenos de superconductividad y cambios en la estructura de la red [26, 27, 28, 29, 30].

En el siglo XXI, en el año 2014 se separaron por primera vez capas del fósforo negro, lo que se conoce como fósforo en dos dimensiones o fosforeno. El fosforeno monocapa se ha venido estudiando en los últimos años junto con el grafeno y otros materiales en dos dimensiones. Al principio el fosforeno se obtuvo con la misma técnica que se utiliza para obtener grafeno, es decir, por escisión mecánica o "*mechanical cleavage*", pero esta técnica es difícil de reproducir a gran escala, por lo que se pasó a la técnica de exfoliación líquida para poder producir mayores cantidades de fosforeno con menor esfuerzo [1, 31]. No se han encontrado estudios de la brecha electrónica de muchas capas de fosforeno, como tampoco hay estudios teóricos que miren la brecha electrónica hasta cinco láminas combinando campo eléctrico o presión.

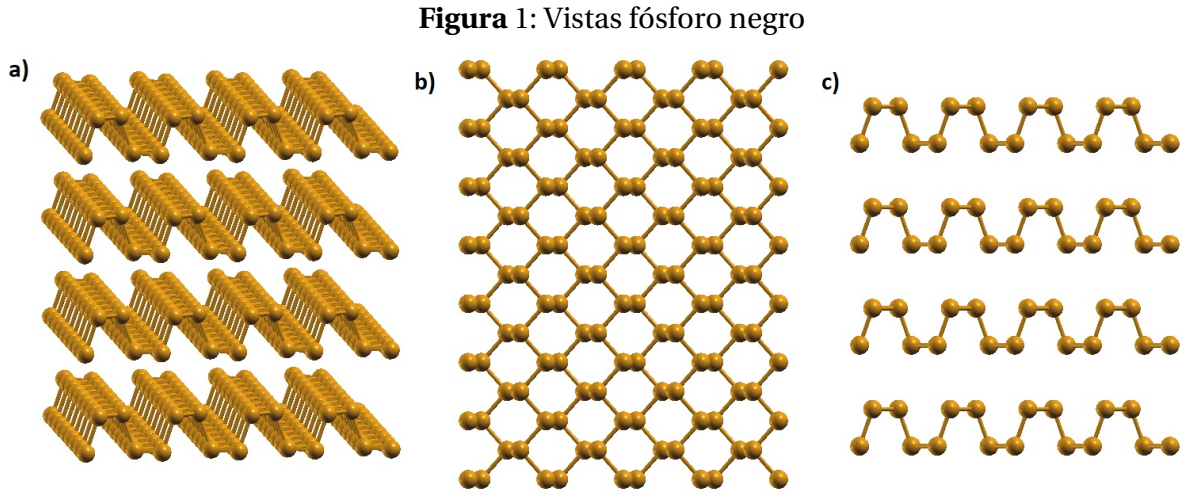
La revisión anterior teórica y experimental no muestra datos sobre la brecha electrónica de muchas láminas de fosforeno, mientras que sí lo hace de la brecha óptica. Tampoco encontramos estudios teóricos mirando la brecha electrónica de hasta cinco láminas combinando estos efectos como el campo eléctrico y el número de láminas a la vez.

6. Marco teórico

En el marco teórico abordaremos dos temas: una descripción cristalográfica del fosforeno y los detalles sobre la teoría del funcional de la densidad.

6.1. Sistema físico

El fosforeno es un material en dos dimensiones con forma de brazo de silla en la dirección x y forma de zig-zag en la dirección y . Debido a su estructura cuasi-2D, el fosforeno presenta dos niveles o sub-capas atómicas en su estructura, por lo que hay una distancia entre los átomos de un nivel con la capa superior.



a) Vista en perspectiva de muchas capas del fósforo negro y de su estructura arrugada. b) Vista zig-zag desde arriba c) Vista de brazo de silla. Las imágenes fueron creadas usando el programa XCrysdn [32].

Para caracterizar el fosforeno cristalográficamente, necesitamos derivar su red directa, y con ella aplicar la transformada de Fourier para obtener la red recíproca. La red directa del fosforeno es rectangular simple, y su red recíproca es una red rectangular simple rota noventa grados. Nos interesa obtener información sobre la primera zona de Brillouin, ubicada en el espacio recíproco. La primera zona de Brillouin del fosforeno es un rectángulo de lados $\frac{2\pi}{a}$ y $\frac{2\pi}{b}$, siendo a y b las constantes de red de la red directa, ubicadas en el espacio real, que se tomaron como $a = 4,58\text{\AA}$, $b = 3,32\text{\AA}$ para la red directa [12].

Los vectores primitivos son:

$$\vec{a}_1 = 4,58\hat{i}, \quad \vec{a}_2 = 3,32\hat{j} \quad (1)$$

El área de celda unitaria es $A = 15,2\text{Ang}^2$. De aquí los vectores recíprocos son

$$\vec{b}_1 = 0,43\pi \hat{i} \quad \vec{b}_2 = 0,60\pi \hat{j}. \quad (2)$$

De aquí obtenemos los puntos de alta simetría, representados en la fig. (2) c):

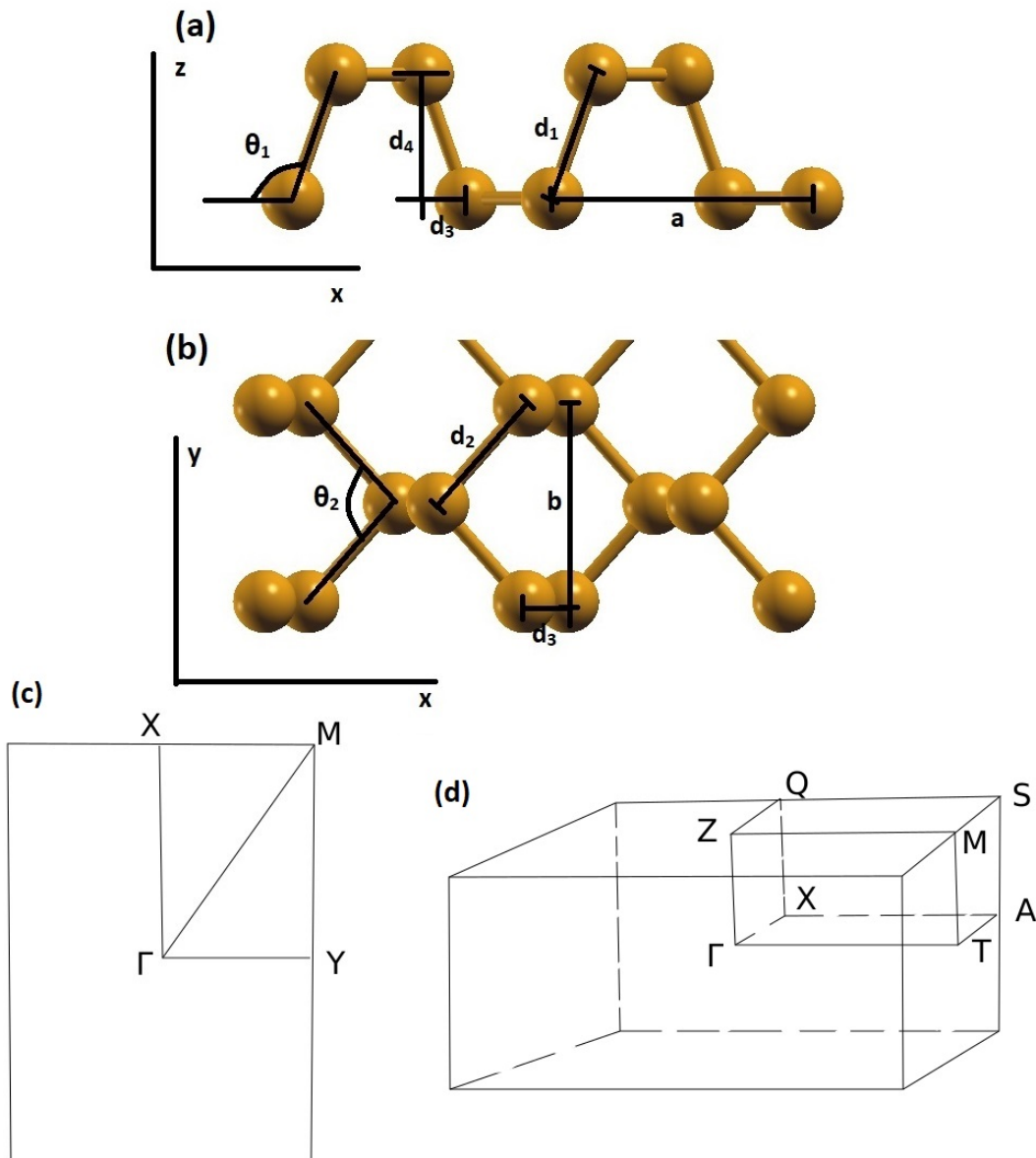
$$\Gamma = (0, 0)$$

$$X = (0, 0,30\pi)$$

$$Y = (0,22\pi, 0)$$

$$M = (0,22\pi, 0,30\pi)$$

En la figura 2 están indicados los ángulos principales y las distancias características de la geometría del sistema.

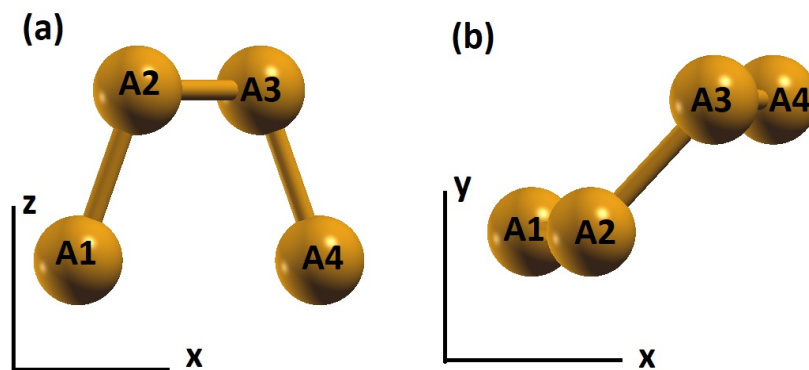
Figura 2: Distancias, ángulos y primeras zonas de Brillouin

(a) Vista lateral del fosforeno y (b) vista superior del fosforeno con ángulo y distancias características. Imágenes creadas con XCrysden [32]. (c) Primera Zona de Brillouin (PZB) del fosforeno, con los puntos de alta simetría indicados. Imagen hecha con programa Inkscape (Inkscape (RRID : SCR014479)). (d) Primera Zona de Brillouin (PZB) del fósforo negro (3D), con los puntos de alta simetría de la zona irreducible indicados. Imagen hecha con programa Inkscape (Inkscape (RRID : SCR014479)).

Los valores de referencia para el sistema físico 3D del fósforo negro obtenidos con cálcu-

los DFT son $a = 4,47\text{\AA}$, $b = 3,34\text{\AA}$, $c = 5,355\text{\AA}$ [12]. Para el sistema 3D, la primera zona de Brillouin es ortorrómbica, derivada de una red directa también ortorrómbica simple de lados a , b y c , donde c coincide con la distancia entre láminas. Nótese que $a \neq b \neq c$. El motivo o patrón que reproduce el sistema cristalino tanto del fosforeno como del fósforo negro está compuesto de cuatro átomos. La celda unitaria a su vez está compuesta de cuatro átomos, como se ve en la figura 3.

Figura 3: Motivo del fosforeno

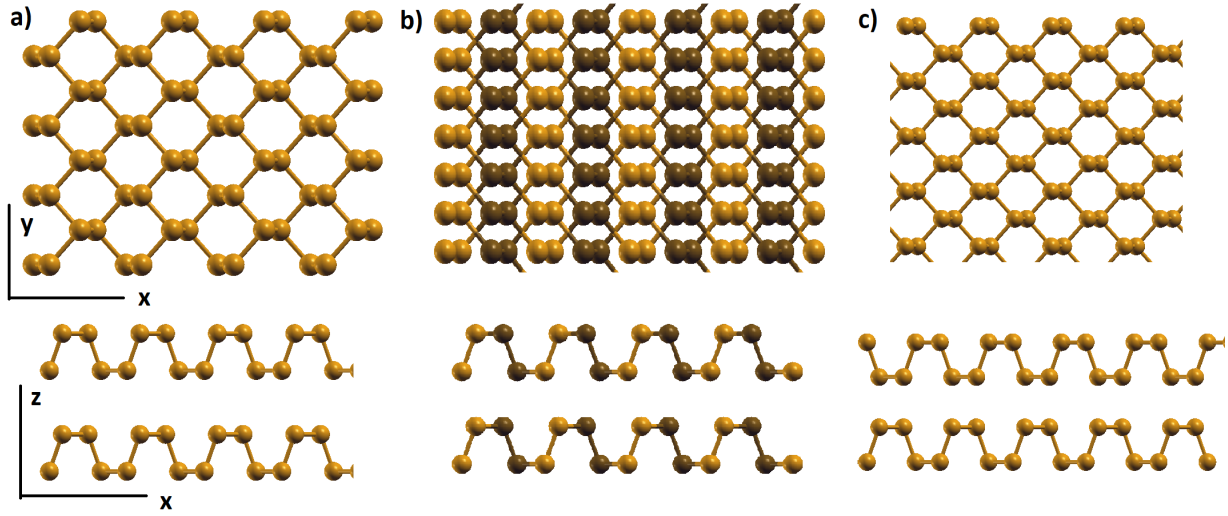


(a) Vista lateral del motivo del fosforeno. (b) Vista superior de motivo. El motivo posee cuatro átomos. Imagen creada usando XCrySDen [32].

El sistema del fósforo negro puede presentar tres tipos de apilamientos [12]:

- AA : La siguiente lámina de fosforeno se encuentra justo encima de la anterior, es decir, las láminas están alineadas lateralmente en x y y .
- AB : La siguiente lámina se encuentra desplazada una distancia en y creando una organización tipo caja de huevos vista desde arriba para las láminas.
- AC: La siguiente lámina se encuentra desplazada en dirección x , coincidiendo "montaña" con "valle" en el brazo de silla del motivo de las dos láminas.

Figura 4: Apilamientos fósforo negro



Diferentes apilamientos de dos láminas de fosforeno para la estructura de fósforo negro: (a) apilamiento AA, (b) apilamiento AB, (c) apilamiento AC. En todos los apilamientos se comparan la vistas principales de zig-zag y brazo de silla. El apilamiento AB y AC se da de manera que se presenta un desplazamiento cada dos láminas. Imagen creada con XCrysden.

Estos tres apilamiento producen redes de Bravais distintas, lo que conduce a zonas recíprocas diferentes. En la figura 2 (d) la primera zona de Brillouin en 3D corresponde al primer tipo de apilamiento mencionado. Este tipo de apilamiento es el trabajado en esta investigación.

Se ha reportado que el valor de la brecha de energía cambia del orden de 0,2eV para los apilamientos "AB" y "AC", con respecto al apilamiento "AA"[33], mostrados en la fig. 4.

Los vectores de red del fósforo negro se tomaron como:

$$\vec{a}_1 = 4,47\hat{i}, \quad \vec{a}_2 = 3,34\hat{j}, \quad \vec{a}_3 = 5,355\hat{k}, \quad (3)$$

El volumen de la celda unitaria es de $V = 80,0\text{\AA}^3$. De modo que los vectores recíprocos son:

$$\vec{b}_1 = 0,4475\pi\hat{i}, \quad \vec{b}_2 = 0,29875\pi\hat{j}, \quad \vec{b}_3 = 0,19\pi\hat{k}, \quad (4)$$

donde las unidades están en \AA^{-1} .

Los puntos de alta simetría indicados en la figura 2 vienen dados por

$$\Gamma = (0, 0, 0)$$

$$Z = (0, 0, 0, 10\pi)$$

$$T = (0, 0, 15\pi, 0)$$

$$M = (0, 0, 15\pi, 10\pi)$$

$$X = (0, 22\pi, 0, 0)$$

$$Q = (0, 22\pi, 0, 10\pi)$$

$$A = (0, 22\pi, 15\pi, 0)$$

$$S = (0, 22\pi, 15\pi, 10\pi)$$

A diferencia del fosforeno, cuya brecha se mide en el punto Γ de la primera zona de Brillouin, en el sistema 3D medimos la brecha de energía en el punto Z . En la referencia [33] se reporta que la brecha de energía del fósforo negro se mide en el punto Γ usando "Tight-binding", o métodos GW , dando un valor de 0,4 eV, mientras que Qiao y otros investigadores [12] calculan la brecha de energía con valores de 0,36 eV en el punto Z de la primera zona de Brillouin. Otro artículo mide la brecha entre Z y Γ con valor de 0,19 eV [34]. De estos resultados podemos esperar encontrar la brecha entre los puntos de alta simetría Z o Γ .

6.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría general del funcional de la densidad se propone encontrar las energías en el estado fundamental de una red cristalina periódica. Como principales componentes de esta red cristalina tenemos a los núcleos atómicos y a los electrones.

La teoría plantea que cuánticamente los electrones se encuentran en nubes de probabilidad alrededor de estos átomos.

Plantea un Hamiltoniano que tenga la parte cinética de los núcleos atómicos y de los electrones, así como términos de interacción por Coulomb de electrones con electrones, núcleos con electrones, y núcleos con núcleos.

Los términos de interacción son a parejas, de tal manera que si se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer, entonces podemos concentrarnos solo en la parte electrónica, y considerar la interacción núcleo-electrón como un "background" o potencial presente en todo el sólido que interactúa con los electrones.

La aproximación de Born-Oppenheimer (1927), supone que la dinámica de los núcleos atómicos es muy diferente a la de los electrones dentro del sólido, es decir, que los núcleos se mueven muy poco comparados con el movimiento relativo de los electrones en los orbitales [35].

Esto nos permite descartar el término cinético de los núcleos y el término de interacción núcleo con núcleo.

El Hamiltoniano resultante tiene la forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} = -\sum_i^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{i,\alpha}^{N,M} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (5)$$

en donde $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre los electrones, e es la carga del electrón, $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$ es la distancia entre electrones y núcleos de la red y donde Z_α es el número atómico.

Para encontrar las energías en el estado fundamental es necesario plantear y resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que involucra una función de onda asociada a las posiciones de los electrones en la red cristalina.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \quad \Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (6)$$

donde Ψ es la función de onda de N electrones, y \mathbf{r}_i la posición del i -ésimo electrón.

A partir de esta función de onda entonces podemos introducir la densidad electrónica del sistema como

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3 r_2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N, \quad (7)$$

donde hacemos la integral en todas las posiciones de los electrones excepto en las variable de la posición de r_1 .

La teoría del funcional de la densidad nos dice que toda la información de nuestro sistema físico está contenida en la forma de la densidad electrónica.

Asociada a esta densidad electrónica están dos teoremas fundamentales, que son los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964), que plantean que [36]:

- Existe una relación unívoca entre densidad electrónica y el potencial efectivo generado por la red, es decir, para cada sistema físico hay una sola densidad electrónica asociada con un potencial efectivo.
- La densidad electrónica que describa el sistema físico será aquella que minimice la energía del sistema en el estado fundamental. Para esto se debe cumplir un principio variacional.

Podemos hallar el valor esperado de la energía a partir de la función de onda como

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi[n(\mathbf{r})] \rangle, \quad (8)$$

en donde $\Psi[n(\mathbf{r})]$, la función de onda del sistema, depende de la densidad electrónica.

La teoría plantea que necesitamos la ecuación de Schrödinger con la función de onda para N electrones. Resolver esta ecuación como está planteada según la mecánica cuántica no es sencillo.

Como es un sistema de muchas partículas, no se puede resolver analíticamente, sino con un proceso numérico y proponiendo una solución inicial de densidad electrónica que se ajuste a las ecuaciones y cumpla con ambos teoremas de Hohenberg y Kohn. Esta imposición hace a las ecuaciones auto-consistentes.

Simplificamos todavía más, si se introduce el concepto de un sistema de electrones no interactuantes, que tenga la misma densidad electrónica que un sistema de electrones que sí interactúan [36].

Si no hay interacción entre electrones entonces la densidad electrónica se puede reescribir como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (9)$$

donde ψ_i es la función de onda de cada electrón por separado.

Asociado a cada sistema físico se pueden describir dos funcionales que dependen de la densidad electrónica: un funcional universal $F[n(r)]$ y un funcional único $V[n(r)]$ [37]. Kohn y Sham (1965) definieron el funcional universal en dos partes: un término cinético $T_s[n(\mathbf{r})]$, y otro de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (10)$$

El término de intercambio da cuenta de la modificación en la energía final con el espín de los electrones, mientras que la correlación da cuenta de efectos colectivos de muchos electrones más allá de la interacción por parejas [38].

La energía del sistema depende de este funcional universal como

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + F[n(\mathbf{r})], \quad (11)$$

donde $v(r)$ es el potencial al que están sometidos los electrones.

Una vez tenemos la densidad electrónica desacoplada como se muestra en la ecuación (9), entonces aplicamos un principio variacional sobre el funcional escrito como

$$L(t, \psi_i^*, \psi_i^*) = E[n(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^* \psi_j d\mathbf{r}, \quad (12)$$

que depende de la energía del sistema de electrones que interactúan y la energía del sistema en el que no interactúan.

Aplicando las ecuaciones de Euler-Lagrange a este funcional, y siguiendo un desarrollo matemático, se llegan a las ecuaciones de Kohn-Sham, que son ecuaciones de Schrödinger de electrón independiente:

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (13)$$

donde el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ es

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Estas ecuaciones de electrón independiente son mucho más fáciles de solucionar que la ecuación de Schrödinger planteada en la ecuación 6. Para describir distintos sistemas físicos con precisión se implementan diferentes aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación. La primera aproximación considera que la densidad electrónica varía muy poco de manera local, y se llama LDA (Local Density Approximation). La siguiente aproximación tiene en cuenta el gradiente de la densidad electrónica y tiene el nombre de GGA (Generalized Gradient Approximation). Más recientemente se han implementado funcionales de intercambio y correlación que implementan interacciones tipo van der Waals, o vdW, que son interacciones débiles entre dipolos o dipolos inducidos [39]. Como vemos, de la ecuación (11), la elección del funcional de intercambio y correlación afecta la energía en el estado fundamental que calculemos.

Los aspectos teóricos considerados son determinantes como guías teóricas necesarias para la puesta en marcha del programa que simula redes cristalinas.

7. Método

7.1. Tipo de investigación

Para encontrar la brecha de energía prohibida tenemos dos caminos, de manera teórica o experimental. Mediante la teoría se hace uso de los estudios de primeros principios, o métodos "*ab initio*", donde se logra simular sistemas físicos en su estado fundamental.

La brecha de energía de un material se encuentra midiendo la diferencia de energía entre las bandas de valencia y la banda de conducción.

Experimentalmente las brechas energéticas se obtienen aislando una o varias láminas de fosforeno mediante exfoliación u otra técnica, caracterizando la muestra con el espectro

proveniente del STM ("Scanning Tunneling Microscopy") [40].

Los valores teóricos que se encuentran en la literatura sobre la brecha de energía del fosforeno no llegan a un solo valor, sino que distintas aproximaciones dadas por los funcionales muestran diferente desempeño, por lo que hay discrepancia al respecto.

Los funcionales son aproximaciones matemáticas implementadas por el DFT o teoría del funcional de la densidad ("*Density Functional Theory*" en inglés).

Por ejemplo, para la monocapa de fosforeno el valor menor para la brecha de energía está entre $0,7 - 1,0eV$ con funcionales GGA-PBE, le siguen los valores de $1,5 - 1,6eV$ con funcionales híbridos, y hasta $2,15eV$ con funcional B3LYP [33]. Es decir, desde el valor de $1,6eV$ tenemos un rango de $\pm 0,8eV$ que predice la teoría sobre el valor de la brecha de una sola lámina.

Si comparamos estos resultados teóricos con resultados experimentales, el valor teórico que más se aproxima al valor experimental es el resultado del funcional B3LYP, acercándose al valor experimental de 2,1 con una diferencia del 2% [41].

Con el sistema del fósforo negro (3D), el funcional que más se aproxima a valores experimentales de $\sim 0,33eV$ es el funcional híbrido HSE06-vdW [33]. En este caso estamos considerando la brecha de energía electrónica, es decir, la energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia suba a la banda de conducción, generando un excitón o par electrón-hueco [40]. Esto es distinto a calcular la brecha de energía óptica, que es la energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia emita fotones de una frecuencia determinada. La diferencia entre estas brechas se denomina energía de ligadura de excitón [40]. Por eso los valores experimentales reportados con medidas ópticas discrepan de las mediciones para brecha electrónica [41, 40, 42]. Hasta ahora se ha medido con certeza la brecha óptica [42].

Este estudio se guía por el enfoque teórico del funcional de la densidad, contenida en el paquete Siesta (DFT), para obtener los valores de la brecha electrónica prohibida del fosforeno multicapa. De esta manera, nuestra investigación tiene una perspectiva teórico

deductiva.

7.2. Instrumentos

El programa utilizado es el paquete SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [43], que funciona con la teoría de funcional de la densidad. El programa requiere que se le indique previamente una geometría inicial del sistema físico para calcular la energía final. Por ello caracterizamos nuestra red cristalina con parámetros de red, posiciones atómicas en el motivo, vectores directores, y puntos de alta simetría antes de realizar la simulación.

A partir de esta información el programa construye una densidad electrónica que participa en el proceso de resolución numérica, comparándose la densidad electrónica de entrada con la de salida. Esto se hace hasta que estas densidades coincidan en un valor menor a 10^{-5} .

Entre las ventajas de Siesta está el poder construir la base de los orbitales desde cero, con parámetros como el tamaño de orbital, presencia de polarización, o ionización. También permite correr la simulación en serie o en paralelo, con diferentes algoritmos para diagonalizar las matrices de densidad electrónica de entrada. SIESTA implementa pseudopotenciales, que son otra aproximación que solo utiliza los electrones de las últimas capas para modelar los átomos de los materiales.

No todos los códigos que implementan DFT utilizan los pseudopotenciales para calcular la estructura cristalina.

Otro código de DFT es el código VASP (*Viena Ab Initio Simulation Package*). A diferencia de SIESTA, VASP implementa funcionales híbridos, mezclando DFT e intercambio de Hartree-Fock, así como correlaciones electrónicas dinámicas usando la aproximación RPA (*Random phase approximation*).

Dependiendo del tamaño de la simulación y uso de memoria, unos códigos requieren

mayor o menor desempeño computacional. Además del método del DFT, que implementa SIESTA, también está DFT que parte de métodos de la función de onda, así como $DFT + U$ que utiliza los principios del DFT pero haciéndolos evolucionar en el tiempo.

SIESTA dispone de funcionales de intercambio y correlación, aproximaciones teóricas como la aproximación de densidad local o LDA , aproximación de Gradiente Generalizado o GGA , y la más recientemente implementada, la aproximación tipo vdW , por sus siglas *van der Waals*.

7.3. Procedimiento

A continuación enumeramos los pasos del proceso necesario para la obtención de la brecha electrónica del fósforo negro y fosforeno multicapa.

1. Caracterización cristalográfica del sistema físico con la teoría del estado sólido para hallar la red directa, red recíproca, primera zona Brillouin y puntos de alta simetría

Se usan las herramientas de la teoría del estado sólido para describir cristalográficamente las láminas de fósforo negro.

2. Generación y ajuste del pseudopotencial, calibración de parámetros de la simulación y geometría del sistema físico

La simulación necesita de un proceso de tres etapas para ser llevada a cabo: generar un pseudopotencial adecuado, calibrar los parámetros de la simulación y ajustar la estructura geométrica. La simulación en DFT tiene dos elementos clave: el pseudo-potencial y un archivo de entrada o FDF (Flexible Data Format).

3. Obtención de la brecha de energía electrónica

Una vez hemos realizado la simulación de nuestras láminas de fosforeno, obtenemos la

relación de dispersión electrónica y medimos de las bandas de conducción y valencia los valores de las brechas electrónicas conseguidas. Esto se hace para el sistema de fosforeno, fósforo negro y multiláminas.

4. Reportar la proximidad a valores obtenidos teórica y experimentalmente

Comparamos con resultados obtenidos teóricamente la brecha de energía electrónica, así como el valor experimental del sistema fósforo negro y monocapa de fosforeno.

5. Aplicación de efectos externos a monocapa y multicapa de fosforeno

Después de obtener la brecha electrónica de los sistemas multicapas del fosforeno se procede a aplicar campo eléctrico externo y presión tangencial.

8. Simulación y resultados

8.1. Pseudopotencial

La primera etapa previa a la simulación consiste en la generación del pseudopotencial. Necesitamos radios de corte para los orbitales de valencia s , p y d del fósforo, junto con un radio de corrección de core que afine el pseudopotencial.

Estos radios son aquellos que determinan la forma de las pseudo-funciones de onda, que solo llevan los cinco electrones de valencia del átomo de fósforo. Esta aproximación se realiza para disminuir el costo computacional de la simulación, debido a que funciones de onda de todos los electrones presentan nodos, los cuales son difíciles de manejar computacionalmente. Confirmamos la calidad del pseudopotencial resultante comparando las funciones de onda *pseudo* y *all-electron*, sus autovalores, y las derivadas logarítmicas.

El criterio de un buen pseudopotencial está en que los autovalores de la función "**all-electron**" presenten una diferencia de energía menor a un mRy con respecto a los del pseudopotencial. En la tabla 1 se encuentran los radios de corte obtenidos.

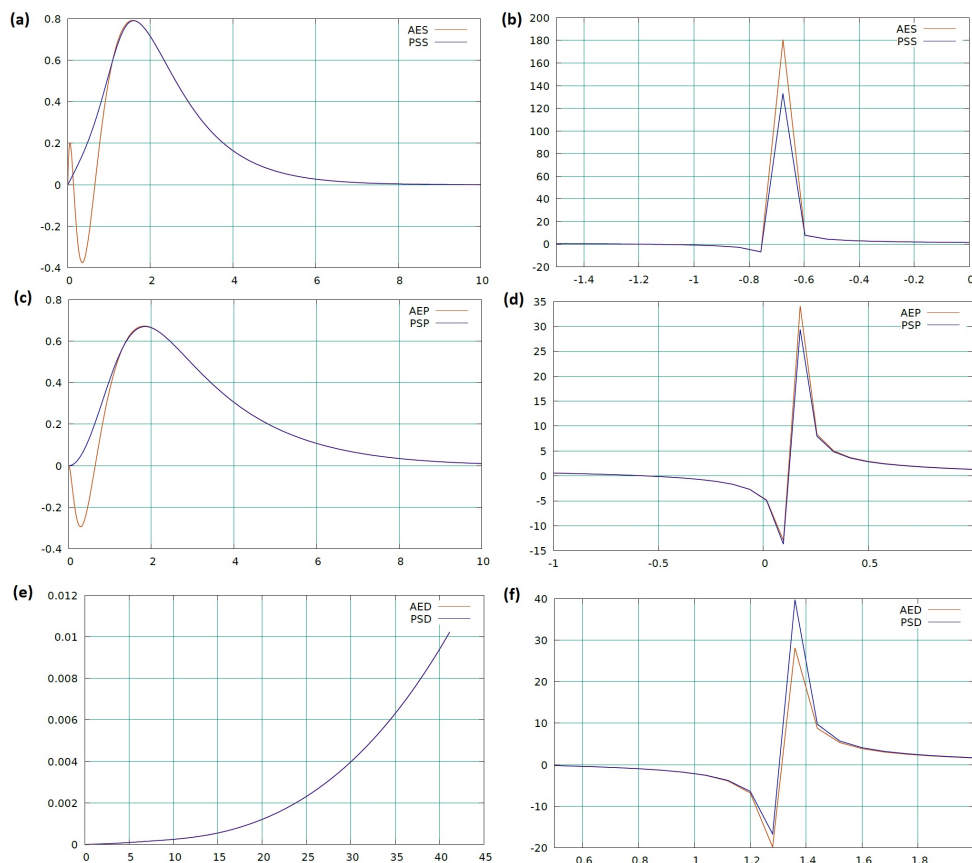
Tabla 1: Radios de core del pseudopotencial

Funct.	s	p	d	Core
PBE-SP	2,05	1,15	1,45	1,30
DRSLL-SP	1,92	2,60	1,90	1,20
DRSLL-NOSP	2,06	2,82	1,00	2,96
LMKLL-NOSP	2,20	2,75	1,00	2,80

Radios de core obtenidos en la optimización del pseudopotencial con diferentes sabores y configuraciones. Los radios están en unidades de Bohr ($5,2918 \cdot 10^{-11} m$)

Para determinar los radios de corte óptimos se aplicaron cinco test diferentes en la optimización de los pseudopotenciales. Estos test representan diferentes entornos químicos en los cuales se puede encontrar a los electrones del pseudopotencial.

Los radios obtenidos se encuentran en la tabla 1. Se generó un pseudopotencial con los orbitales de valencia $3s^2, 3p^3$ y $3d^0$, siendo la configuración electrónica completa del átomo de fósforo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Figura 5: Función de onda y derivadas logarítmicas del pseudopotencial

(a) Comparación entre la función de onda de todos los electrones (AE-rojo) y la pseudo-función (PS-azul) para el orbital s del átomo de fósforo. (b) Comparación entre derivadas logarítmicas AE-rojo-PS-azul para el orbital s. (c) Comparación AE y PS, orbital p. (d) Comparación de las derivadas logarítmicas orbital p (e) Comparación AE-PS orbital d. (f) Comparación entre las derivadas logarítmicas para el orbital d. Los test aquí presentados son para el pseudopotencial con funcional de intercambio correlación VDW-DRSLL con polarización de espín.

En la figura 5 se encuentra la comparación entre la función de onda de cada orbital de valencia calculado con la contribución de todos los electrones y la función de onda asociada al pseudopotencial. Las figuras 5 a), c) y e) corresponden a los orbitales s, p y d respectivamente. Las fig. b), d) y f) son las derivadas logarítmicas asociadas a cada orbital. El ajuste en equivalencia de estas derivadas logarítmicas es lo que nos establece la fiabilidad del pseudopotencial generado.

8.2. Parámetros de la simulación

Los parámetros de la simulación son la siguiente fase previa a realizar la simulación. Estos parámetros controlan la resolución al medir energía en el sistema. Para determinar que parámetros son los más adecuados se observó el comportamiento de la energía final en simulaciones de prueba, haciendo un barrido sobre los posibles valores y utilizando una geometría con valores descritos en sistema físico.

El primer parámetro es el Mesh-cut-off. Este parámetro crea una malla en el espacio real. Valores altos de este parámetro ayudan a evitar el "*efecto de la caja de huevos*". Este efecto da una imprecisión en la energía final cuando se tiene una malla poco densa respecto al tamaño de los átomos[43]. Se encontró buen Mesh-cut-off para nuestra simulación de $100Ry$.

El siguiente parámetro a optimizar es el k-grid, asociado a la malla en el espacio de la red recíproca. El valor óptimo de k-grid escogido para el sistema 2D fue de $6 \times 6 \times 1$. Para el sistema en tres dimensiones fue de $6 \times 6 \times 6$.

El último parámetro a optimizar fue el PAO-Energy Shift, que genera una base estándar de orbitales atómicos para el fósforo. Este parámetro se colocó en un valor de 10 meV .

8.3. Estructura geométrica

El tercer paso previo a realizar la simulación es ajustar la geometría.

Primero se simula la monocapa de fosforeno con un set de distancias estándar dadas por [33]. Tomando un rango de valores de constantes de red y posiciones atómicas se escogen aquellos que minimicen la energía final. Después se añaden sucesivas láminas y se ajusta la distancia entre éstas. Para diferenciar el sistema de multicapas con el fósforo negro se deja un espacio vacío de 15 Ang para que el programa comprenda que se trataba de una o varias láminas. En cambio con el fósforo negro no se deja un vacío en los vectores directores.

Las coordenadas optimizadas se encuentran en la tabla 2, junto con las distancias descritas en la figura 2.

Tabla 2: Distancias geometría ajustada

Funcional XC	a	b	d_l	d_1	d_2	d_3	d_4	θ_1	θ_2
GGA-PBE-SP	4,57	3,45	5,95	2,334	2,309	0,75	2,21	108,74	96,67
VDW-DRSLL-SP	4,601	3,471	5,982	2,326	2,315	0,768	2,195	109,28	97,11
VDW-DRSLL-NOSP	4,63	3,48	5,97	2,381	2,341	0,75	2,26	108,35	96,06
VDW-LMKLL-NOSP	4,67	3,56	6,14	2,419	2,364	0,78	2,29	108,81	97,72

Distancias optimizadas obtenidas con el programa SIESTA para realizar las simulaciones finales con distintos funcionales de intercambio y correlación. Todas las distancias están en Angstroms y los ángulos en grados ($^\circ$). d_l es la distancia entre láminas.

El criterio para encontrar los valores óptimos fue minimizar la energía final calculada por el programa en simulaciones de un solo ciclo de relajación. El mismo procedimiento se aplicó para hallar la distancia entre láminas de fosforeno.

Una vez completadas las etapas de optimización previas, podemos proceder con las simulaciones finales. La simulación tiene la posibilidad de calcular en ciclos de relajación la energía final. En cada ciclo se reajustan las fuerzas inter-atómicas y se busca que el programa alcance el mínimo de relajación. Las multicapas y el fósforo negro se dejaron relajar por completo. Previamente al ajuste de estas tres fases se hicieron múltiples simulaciones de prueba hasta hallar el método para obtener óptimos resultados. El valor en que se dejan relajar las fuerzas inter-atómicas debe alcanzar valores menores a $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}$. Mientras que las multicapas se dejaron relajar por completo, las simulaciones con campo eléctrico y presión se calcularon en un solo ciclo de relajación.

8.4. Estructura de bandas y densidad de estados del fosforeno

Comenzamos describiendo los resultados con la relación de dispersión electrónica del fosforeno. Para entender la relación de dispersión debemos fijarnos primero en lo representado en los ejes de la fig. 6. En el eje Y tenemos la energía de los estados de los electrones.

Estos electrones no pueden tener cualquier valor de energía sino que solo pueden tener los valores asociados a unas "bandas", regiones energéticas asociadas al vector de onda del electrón. En el eje X , en cambio, está representado el espacio de momentum o recíproco, y los caminos a través de la primera zona de Brillouin.

Por ejemplo, para un electrón libre, la energía del electrón está asociada al momentum con la relación $E = \frac{p^2}{2m} = \hbar^2 \frac{k^2}{2m}$, donde \hbar es la constante de Planck, y k es el vector de onda del electrón.

El electrón tiene un cierto momentum, y cuánticamente le adjudicamos naturaleza ondulatoria al incluir el vector de onda, dado que los electrones dentro del material no están localizados, sino que son descritos por funciones de onda extendidas.

Teniendo esto claro notamos lo siguiente: si dos bandas de energía se solapan, entonces los electrones de las bandas pueden moverse energéticamente de un estado de menor a mayor energía en una banda semi-llena. En metales, los electrones en la banda de conducción son los que aportan a la conducción eléctrica. En cambio para un semiconductor sí hay brecha de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, requiriéndose una cantidad finita de energía para que el material alcance la conducción. Estos electrones de valencia necesitan menor cantidad de energía que aquellos ubicados en bandas inferiores. Cuando tenemos un semiconductor podemos discriminar dos zonas principales separadas por el nivel de Fermi, representado por la línea roja en la fig. (6): la zona inferior o estado fundamental, y la zona superior o de estados excitados. En el estado fundamental los electrones se colocan energéticamente en las bandas inferiores.

Según el criterio de conducción de la electricidad distinguimos tres tipos de materiales. Primero están los metales, en donde el nivel de Fermi atraviesa bandas, generando bandas parcialmente llenas.

Luego están los semiconductores, donde existe un espacio o diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. Es decir, tenemos una banda completamente llena, que es la banda de valencia, que no puede conducir. Es necesario que el electrón

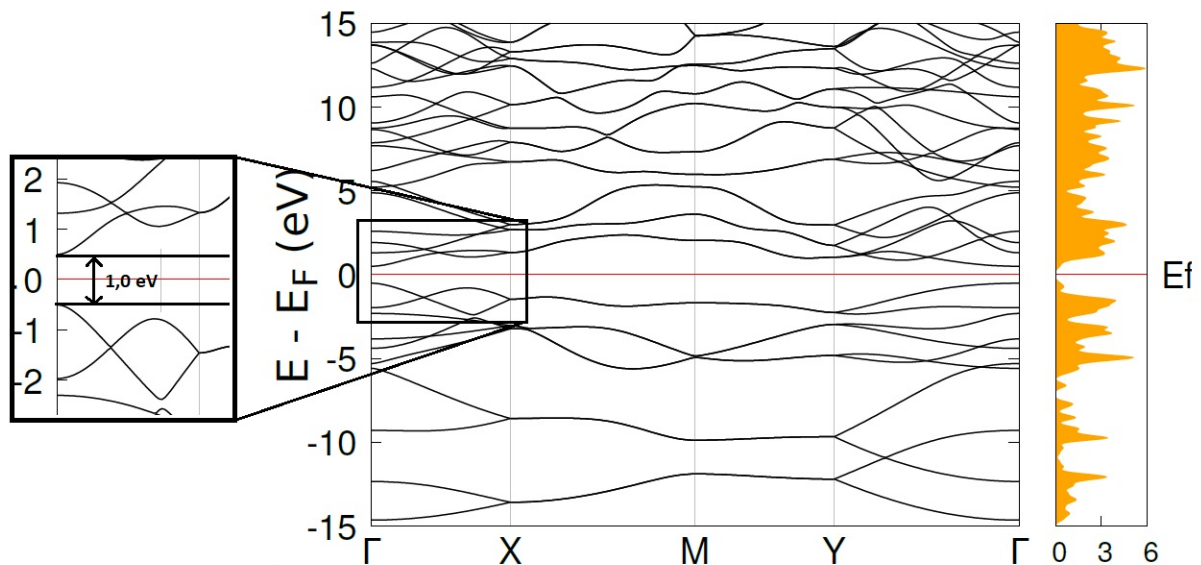
absorba un cantidad de energía para saltar a la banda de conducción, según el tamaño de la brecha o diferencia de energía. Por último, tenemos a los aislantes, donde la diferencia de energía es bastante grande (mayor a 2.5 eV).

Según este criterio, en el fosforeno encontramos una brecha o diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción, donde está el nivel de Fermi o línea roja en la fig. 6, y se comporta como un semiconductor, con una brecha de energía de 1,0 eV utilizando funcional de intercambio-correlación vdW-DRSLL con polarización de espín.

La densidad de estados representada a la derecha de la figura 6, nos corrobora que hay una brecha de energía en el nivel de Fermi al haber ausencia de densidad de estado en la zona de la brecha, por lo que no hay estados electrónicos ocupados en esas energías.

En el eje X de la fig. 6 están indicados los puntos de alta simetría, que delimitan los bordes de la zona irreducible en el espacio recíproco. Esta zona contiene toda la información de las simetrías de la red cristalina.

Figura 6: Relación de dispersión del fosforeno



Relación de dispersión del fosforeno (izquierda) y densidad de estados (derecha). Gráfica hecha usando Gnuplot.

Constatamos que la brecha en Γ es directa por medirse en el mismo punto de alta simetría, entre el mínimo de la banda de conducción (MBC) y el máximo de la banda de valencia (MBV). En la figura (6) se muestra un recuadro con el detalle de la brecha y su valor numérico. El valor de la brecha para el fosforeno calculado es de 1,0 eV.

9. Relación de dispersión del fósforo negro

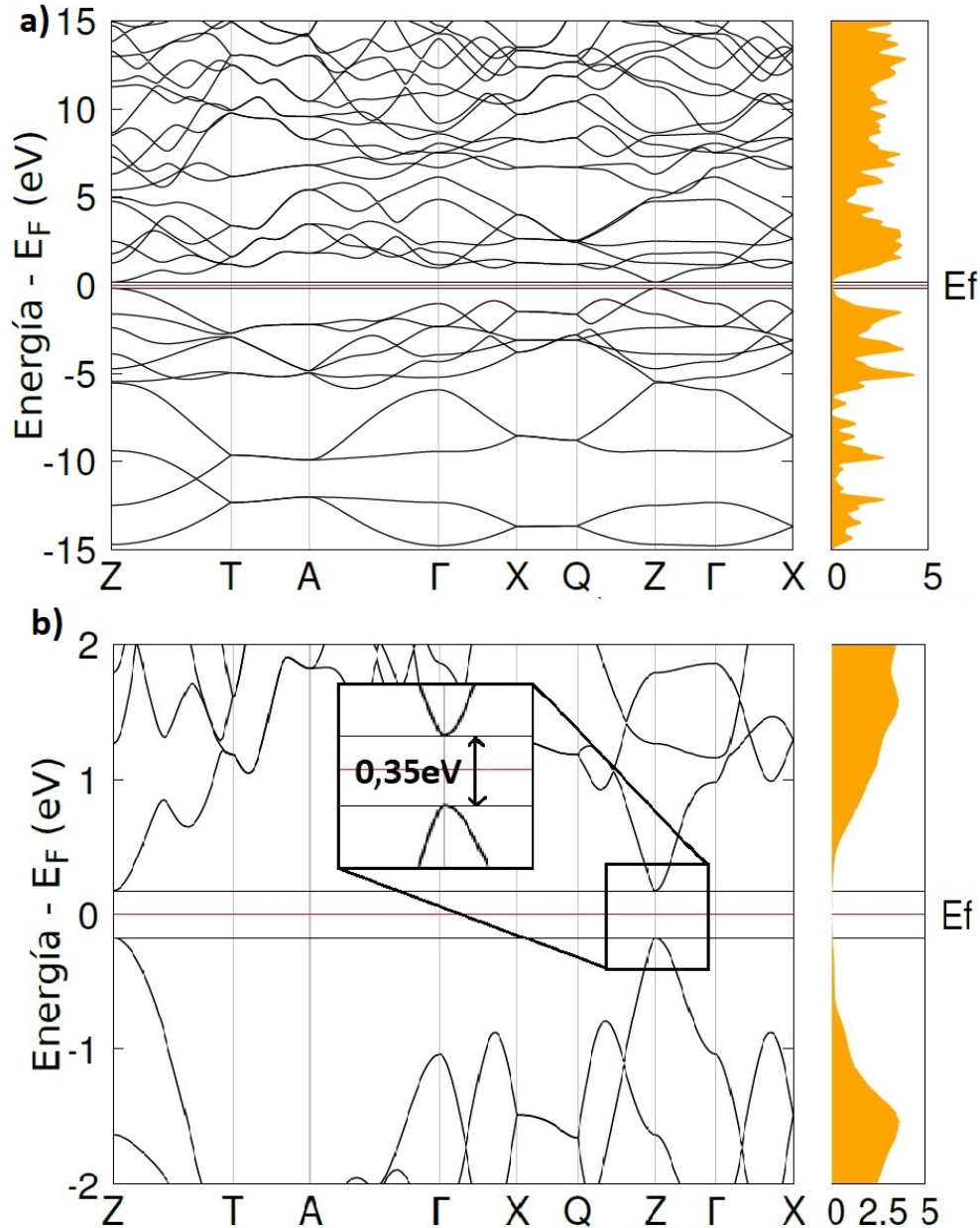
Analizamos ahora la relación de dispersión electrónica del fósforo negro, la red cristalina hecha con varias láminas de fosforeno.

Para este sistema hemos escogido el apilamiento AA indicado en la fig. 4, donde una lámina está justo encima de la siguiente. Como pasamos de un sistema periódico 2D a uno periódico en tres dimensiones, hay un cambio en la relación de dispersión electrónica, que es la ubicación de la brecha de energía en el punto Z de su primera zona de Brillouin. Es decir la brecha cambio de Γ a Z, y permanece directa respecto a la brecha de energía de la lámina de fosforeno.

El valor de la brecha de energía para el fósforo negro en la figura 7, fue calculado con valor 0,35eV usando el funcional VDW-DRSLL-SP, menor que el valor calculado de 1,0 eV en la fig. 6. En la figura 6, está representado el sistema 2D de una sola lámina de fosforeno, mientras que en la figura 7 está representado el sistema 3D del fósforo negro.

La razón por la cual la brecha de energía disminuye es debido a la fuerte interacción entre lámina y lámina o acople [33]. Físicamente la presencia de otra lámina aumenta el número de estados en los que se pueden encontrar los electrones del sistema en conjunto (hay mayor número de bandas en la relación de dispersión). A su vez, aumenta el número de electrones involucrados en el sistema.

Figura 7: Relación de dispersión electrónica del fosforeno



- a) Estructura de bandas y densidad de estados del fósforo negro con funcional VDW-DRSLL-SP.
 b) Vista ampliada de la zona de la brecha electrónica.

El potencial electromagnético de láminas aledañas rompe el degeneramiento entre estas láminas, modificando las energías de los estados de los orbitales.

Esto repercute en el tamaño neto de la brecha de energía, al darse una separación de

los niveles de energía de los electrones de la primera y segunda lámina.

Como tenemos nuevos orbitales relacionados entre láminas, la hibridación o interacción entre orbitales genera una nueva base para los estados cuánticos de los electrones.

Con esta interacción presente, la energía del sistema por separado es mayor que la energía del sistema de láminas interactuando. Es decir, hay una energía extra asociada con la interacción tipo van der Waals.

El cambio de energía total se ve reflejado en la brecha de energía, de modo que al añadir una lámina, es necesaria menor energía para que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción. Esto se refleja en la relación de dispersión de dos láminas de fosforeno, donde aparecen nuevas bandas dentro de la brecha. Este resultado corrobora lo obtenido por el artículo teórico de Qiao et al. (2014) [12], siendo el funcional con interacción tipo vdW-DRSLL el funcional que más se acerca al valor experimental obtenido para el fósforo negro [23].

9.1. Densidad electrónica del fosforeno

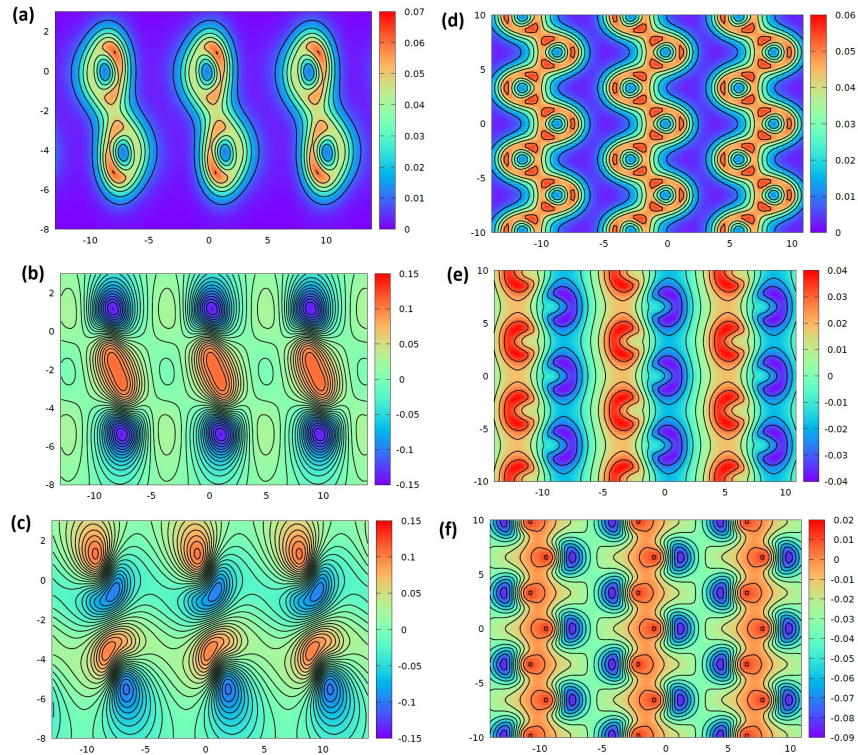
Calculamos la densidad electrónica con el objetivo de estudiar las nubes de carga para explorar cuales son las densidades afectadas por el efecto de acoplar láminas o aplicar campo eléctrico externo. Son estas densidades las que interactúan externamente con el campo eléctrico, o mecánicamente con la presión.

En esta sección presentamos cortes en dos dimensiones de la densidad electrónica de una lámina de fosforeno, así como la función de onda de la banda de valencia y la banda de conducción.

La densidad electrónica nos muestra directamente dónde se encuentran las densidades de carga o nubes de probabilidad asociadas a los electrones y su asociación con la función de onda nos lleva a una conclusión directa: la presencia de la función de onda localizada en el espacio real está asociada con la presencia de densidad de carga. Recordemos la ecuación

7, que muestra que para conocer la densidad electrónica hace falta conocer la función de onda asociada de los electrones. Las bandas asociadas al fosforeno del estado fundamental son diez, siendo la décima la de valencia y la onceava la banda de conducción. Hemos calculado la parte real de la función de onda, representada en las figuras 8 b), c), e) y f).

Figura 8: Densidad electrónica y función de onda real



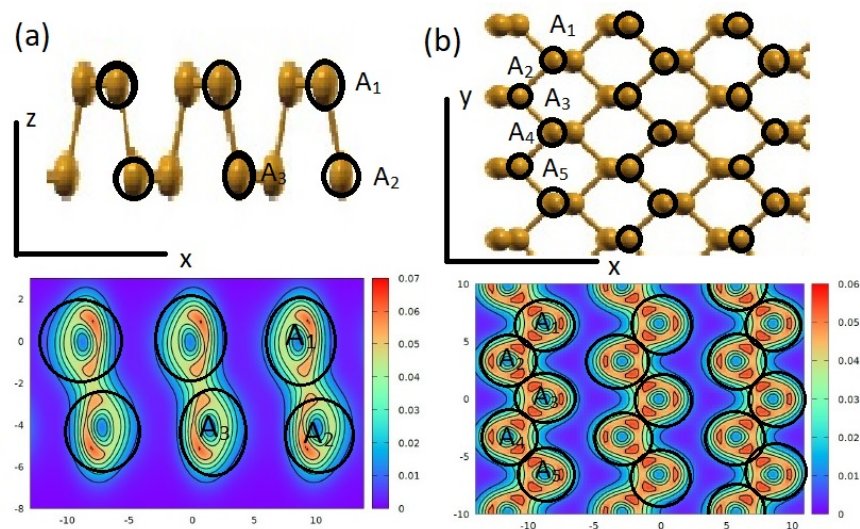
(a) Densidad de carga 2D del fosforeno en el plano XZ en el origen de coordenadas. (b) Función de onda de la banda de valencia en el plano XZ . (c) Función de onda real de la banda de conducción en el plano XZ . (d) Densidad de carga 2D en el plano XY en el origen de coordenadas. (e) Función de onda de la banda de valencia en el plano XY . (f) Función de onda real de la banda de conducción en el plano XY . Las unidades de las coordenadas en los ejes son los *bohr*. Las unidades de la densidad de carga son *Electrones/bohr³*.

Las figuras 8 a) b) c) pertenecen al mismo corte longitudinal. La zona delimitada por la densidad electrónica está relacionada con las funciones de onda de valencia y de conducción. Lo mismo sucede para las figuras 8 d) e) y f), donde horizontalmente cada átomo de fósforo se enlaza con dos vecinos, mientras que verticalmente se enlaza con uno de manera

covalente.

Si nos fijamos en la fig. 8 el átomo de arriba tiene una cierta acumulación de densidad de carga en la parte superior, y similarmente en el átomo de abajo pero en la parte inferior. Aunque estas dos zonas de la densidad de carga no están formando enlaces, eventualmente serán las involucradas en el acople entre láminas. Este es el origen de la interacción entre láminas. La figura 9, muestra la ubicación de los átomos comparada con la densidad de carga calculada para mostrar la correspondencia espacial.

Figura 9: Densidad electrónica y geometría



(a) Comparación de la estructura de brazo de silla con la densidad de carga en XZ. Los círculos negros indican las posiciones de los átomos. Se indican las posiciones de tres átomos. (b) Comparación de la estructura esquemática del fosforeno en el plano YX con densidad de carga en XY. Se indican las posiciones de cinco átomos.

Los electrones necesitan un medio de transporte, que son los orbitales atómicos. Entre mayor sea la superposición de estos orbitales, involucrando a su vez el solapamiento de las funciones de onda, mayor será la posibilidad de los electrones para alcanzar la conducción eléctrica.

9.2. Obtención de la brecha electrónica para multicapas

Vimos que del fosforeno al fósforo negro se da un cambio de la brecha electrónica de valores de 1,0 eV a 0,35eV. Ahora investigamos el efecto de juntar sucesivas láminas de fosforeno. Este es el primer factor que estudiamos para ver el cambio de la brecha energética.

Los sucesivos valores de la brecha disminuyen según una ley empírica tipo $E_g = A \frac{e^{-Bn}}{n^C} + D$, donde n es el número de láminas, y A , B , C , y D son constantes ajustadas al modelo. Ajustando para la curva VDW-DRSLL-SP, estas constantes toman los valores $A = 0,81eV$, $B = 0,17$, $C = 0,8$ y $D = 0,33eV$.

Esta forma de disminuir de la brecha de energía muestra que los valores tienden asintóticamente al valor del sistema Bulk. Para cinco láminas nos acercamos al valor del Bulk en un 25%.

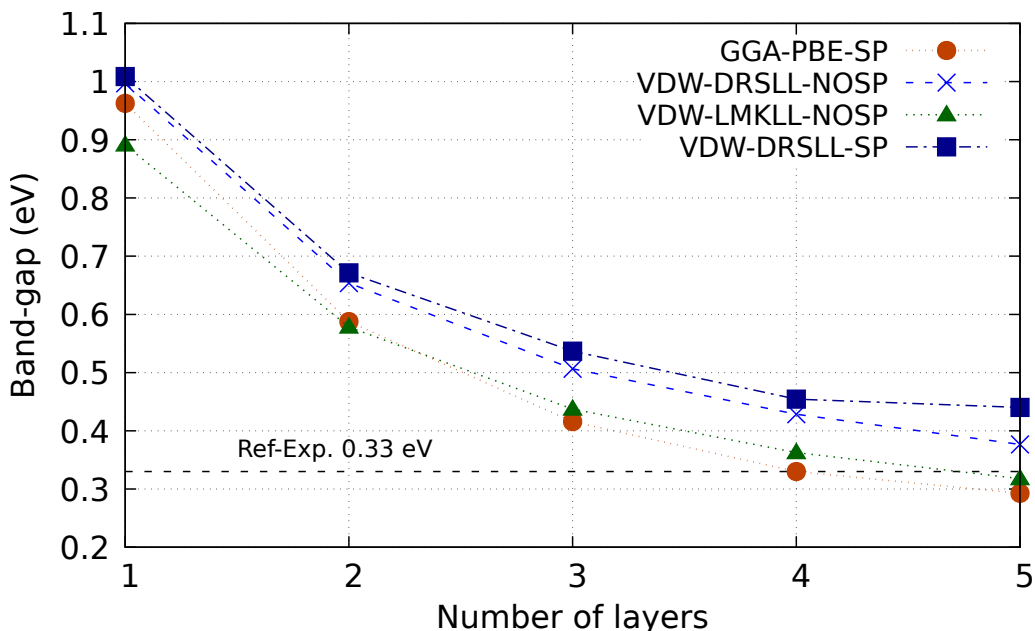
Idealmente, la situación del Bulk no tiene límite de láminas, por lo que añadiendo más láminas al sistema solo nos acerca más a este valor. En la tabla 3 así como en la fig. 10 se muestran los valores obtenidos con distintos funcionales de intercambio y correlación.

Tabla 3: Brecha de energía de las multicapas

# Láminas	GGA-PBE	DRSLL-SP	DRSLL-NOSP	LMKLL	Exp.	GGA-PBE [12]
1	0.9626	1.0086	0.997	0.8912	2.05	0.91
2	0.5877	0.6714	0.6539	0.5783	-	0.58
3	0.4158	0.5367	0.5065	0.4373	-	0.42
4	0.33	0.4545	0.4284	0.3625	-	0.36
5	0.2927	0.4401	0.3765	0.3178	-	0.28
Bulk	0.1423	0.3525	0.2486	0.192	0.33	0.15

Brechas de energía de las multicapas y sistema fósforo negro con distintos funcionales de intercambio y correlación. En la columnas de la derecha están resultados experimentales y teóricos. Las unidades de las brechas de energía son los eV. **SP** significa que tiene polarización por espín, mientras que DRSLL-NOSP es sin polarización por espín. El valor exp. de la brecha del sistema tridimensional viene de la referencia [22, 23].

Figura 10: Brecha de energía multicapas



Brecha de energía prohibida con número de láminas para distintos funcionales de intercambio y correlación.

Observamos que el funcional de intercambio y correlación GGA-PBE muestra disminución de la brecha de energía con el aumento del número de láminas. Esto muestra que es posible un aumento de la energía del sistema, así como un acople fundamental entre varias láminas. Esta es la primera aproximación dada por el programa, que subestima el valor de la brecha para el sistema tridimensional en un 42%. Los resultados con el funcional PBE para las multicapas son muy similares con lo esperado del trabajo de la referencia de Qiao et al. (2014) [12], incluidos en la columna siete de la tabla 3.

El funcional LMKLL en cambio usa una aproximación similar a la de tipo vdW, mostrando una disminución progresiva de la brecha, pero no presenta una interacción tan fuerte como la de su funcional hermano DRSLL, ya que este primer funcional es de mayor precisión [44]. Este funcional es usado para sistemas moleculares (cristales moleculares, polímeros...) o biológicos (bio-estructuras), por lo que es demasiado considerando que solo tenemos un tipo de átomo, el fósforo. Es decir la interacción vdW que tenemos es entre

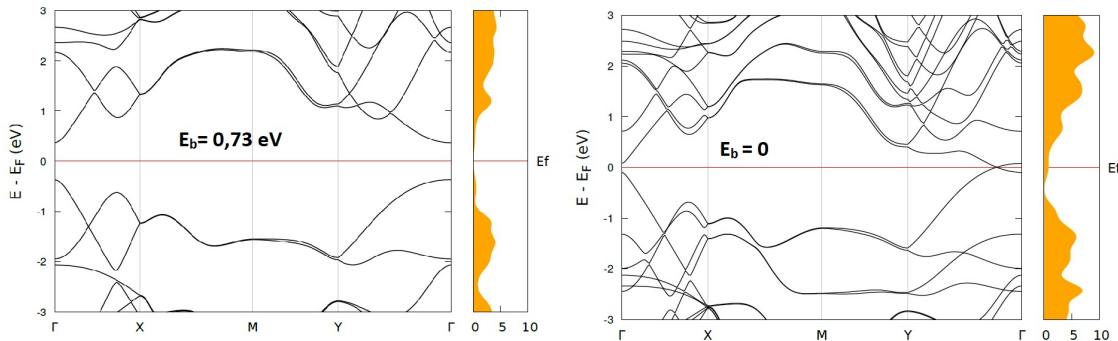
dipolo-dipolo, y no hay términos cuadrupolares o multipolares.

El funcional VDW-DRSLL-SP también muestra una sucesiva disminución de la brecha de energía con el número de láminas y es el funcional que más se acerca a valores experimentales reportados para el sistema tridimensional. Comparando con el funcional DRSLL-NOSP, notamos que añadir polarización por espín afecta considerablemente la brecha, ya que difiere en un 28% con el valor reportado experimental.

Físicamente el añadir polarización por espín toma en cuenta el espín neto de los electrones en el pseudopotencial, que puede ser arriba (up) o abajo (down) con valor $\pm\frac{1}{2}$ para los electrones. Para el átomo de fósforo el espín neto es de $+\frac{1}{2}$ con el electrón desapareado de la configuración $3s^23p^3$. Por lo que añadir polarización por espín, junto con la interacción débil tipo vdW, es lo que nos lleva al valor experimental de la brecha para el sistema tridimensional. La presencia de los términos de interacción por espín separan todavía más los niveles de energía asociados a los electrones, por lo que hay mayor cantidad de energía involucrada en la interacción entre láminas para el fósforo negro.

Si realizamos una simulación en donde no tenemos polarización por espín o interacción tipo vdW, entonces podemos observar que la interacción entre láminas o acople es lo que está produciendo la disminución fundamental de la brecha de energía. Esto está representado en la figura 11.

Figura 11: Disminución de la brecha por acople entre láminas



Relación de dispersión del funcional GGA-PBE sin polarización por espín (SP) y sin polarización de orbitales.

Es decir, la polarización con espín añadida a la polarización de los orbitales, junto con el acople entre láminas es lo que nos da la sucesiva disminución de los valores de la brecha electrónica. Teniendo en cuenta el efecto del acople por aparte, sin polarización por espín, este efecto es el que cierra por completo la brecha de energía con solo añadir la segunda lámina.

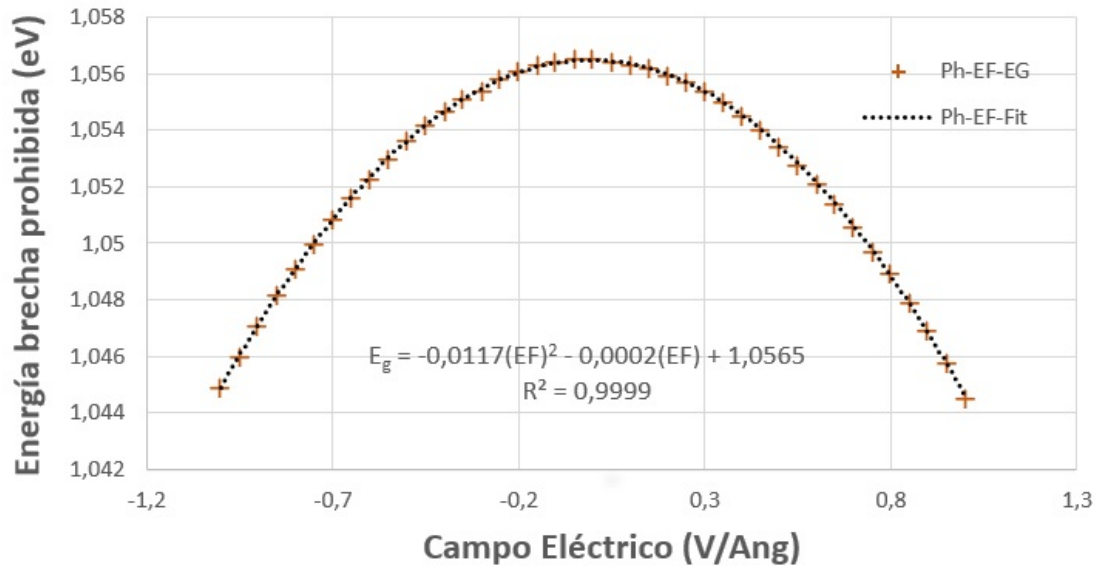
9.3. Aplicación de campo eléctrico externo a monocapa y multicapa de fosforeno

En la sección del campo eléctrico externo primero nos acercamos al sistema de una lámina de fosforeno. Estudiamos la respuesta de la brecha de energía. Como el fosforeno es un material que en su estado natural no se comporta como un dieléctrico, nos preguntamos si puede haber una reorientación por parte de dipolos dentro de la lámina, es decir, que esté sujeto a la posibilidad de polarizarse. No sabemos todavía qué tan fuerte va a ser su respuesta como dieléctrico.

Como el material está conformado por un solo tipo de átomos, en su estado natural no presenta distribuciones o localizaciones de carga preferenciales. Sin embargo, en la figura 8 podemos ver que en los enlaces se presenta una mayor concentración de carga electrónica. Son estas concentraciones las que se verán afectadas por la presencia de campo eléctrico, ya que este ejerce una fuerza neta sobre estas nubes de probabilidad. Si hay una redistribución de carga, entonces habrá una relocalización de las nubes de probabilidad, afectando los estados energéticos de los electrones dentro de los orbitales.

En la figura 12 está representada una lámina de fosforeno con campo eléctrico perpendicular junto con un ajuste teórico.

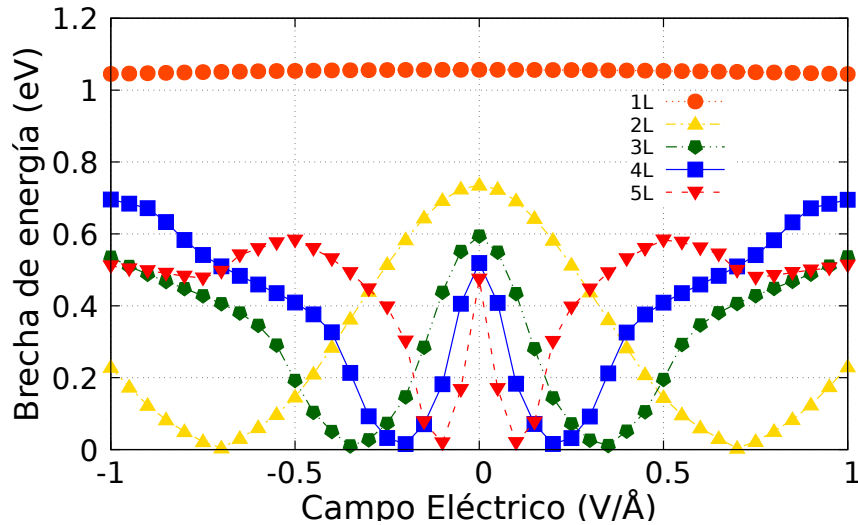
Figura 12: Campo eléctrico una lámina



Brecha de energía contra campo eléctrico en la dirección Z para una sola lámina con ajuste de los datos con línea de tendencia. La ec. que ajusta mejor es $E_g = -0,0117(EF)^2 - 0,0002(EF) + 1,0565$, siendo E_g la energía del gap y EF el campo eléctrico.

La presencia del campo eléctrico afecta las densidades de carga, modificando la localización de los orbitales atómicos y variando la separación de energías de los estados cuánticos de los electrones. Esto explica la disminución de la brecha de energía del fosforeno monocapa cuando aplicamos campo eléctrico externo perpendicular a la lámina. Si invertimos el signo del campo eléctrico presente, obtenemos una disminución simétrica.

Figura 13: Campo eléctrico en multicapas



Ancho de gap contra campo eléctrico en la dirección Z para una y varias capas.

Vemos en la figura 13 un efecto fascinante al incluir la segunda, tercera, y demás láminas. Ahora, sumando los efectos combinados de los dipolos y el espín órbita, el campo eléctrico disminuye todavía más el valor de la brecha energética, hasta el punto que prácticamente se anula. Sin embargo, la brecha energética vuelve a resurgir una vez ha alcanzado su valor mínimo, ya que la diferencia de energía entre estados es tan grande que ahora, interactuando con estados de otro nivel energético, resurge el degeneramiento entre niveles.

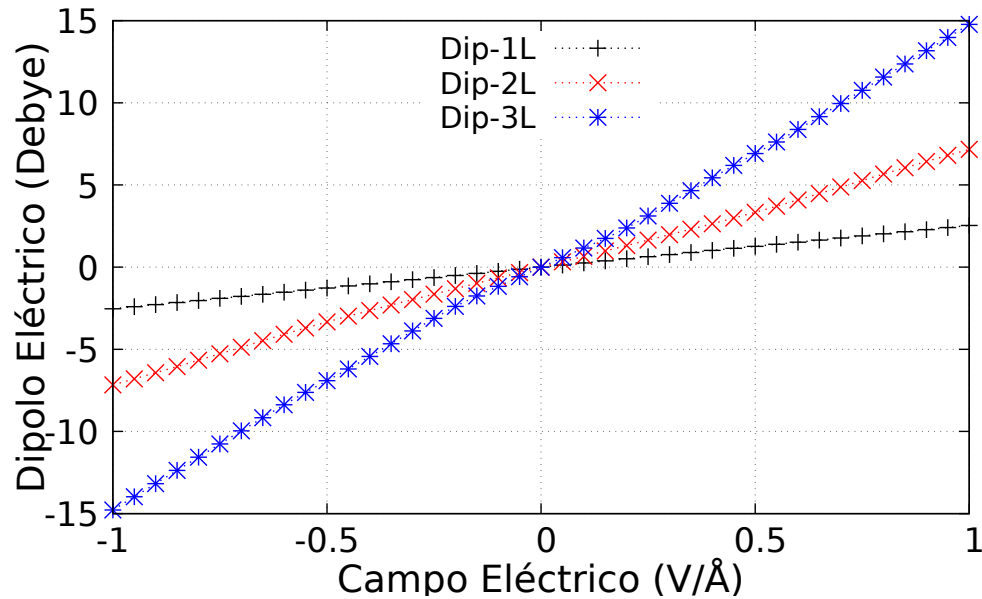
La bicapa llega a anularse en el valor de $0,7V/\text{Å}$, y con la tercera capa se anula en $0,35V/\text{Å}$.

Decimos entonces que el material ha tenido una transición de semiconductor a conductor metálico, y de nuevo a semiconductor. La respuesta del sistema al añadir láminas es un aumento en la sensibilidad con relación al campo eléctrico externo. Si analizamos las fuerzas resultantes de la simulación, vemos que el campo eléctrico externo está estirando en la dirección Z por separado sucesivas láminas de fosforeno a medida que va del rango de $1eV$ a $-1eV$. Si repetimos la simulación pero dejando relajar las láminas con campo eléctrico, entonces obtenemos valores un poco menores de brecha de energía, pero obteniendo

curvas similares de cambio de brecha.

La figura 14 muestra que hay un dipolo eléctrico inducido, siendo la respuesta lineal de $0a1V/\text{\AA}$. Vemos que las láminas se polarizan cuando aplicamos campo eléctrico, de modo que el fosforeno multicapa se comporta como un dieléctrico.

Figura 14: Dipolo eléctrico inducido



Dipolo eléctrico inducido respecto a al campo eléctrico externo para una a tres láminas apiladas.

De la figura 14 se ve claramente que el dipolo inducido en el sistema de láminas de fosforeno aumenta a medida que se añaden más láminas al sistema. La respuesta del dipolo inducido respecto al campo eléctrico externo es lineal, por lo que cada lámina de fosforeno está dando su aporte dipolar.

9.4. Aplicación de presión tangencial externa a monocapa y bicapa de fosforeno.

Al aplicar presión tangencial ahora no modificamos la ubicación de los orbitales atómicos con campo eléctrico, sino que, directamente, por medio de fuerza mecánica, em-

pujamos átomos de la periferia para modificar las posiciones de las nubes electrónicas. Nuevamente, al cambiar el solapamiento de los orbitales atómicos, varían las distancias entre enlaces, involucrando las energías de los estados electrónicos.

Aplicamos la presión de dos maneras:

- Se aplica sin relajar, es decir, medimos la brecha de energía electrónica sin esperar a que se relajen las fuerzas inter-atómicas.
- Se deja relajar en varios ciclos las láminas, llegando por debajo de un mínimo de tolerancia de las fuerzas interatómicas.

La presión es aplicada de manera equitativa en los bordes de una de estas direcciones y se puede elegir el valor de esta presión.

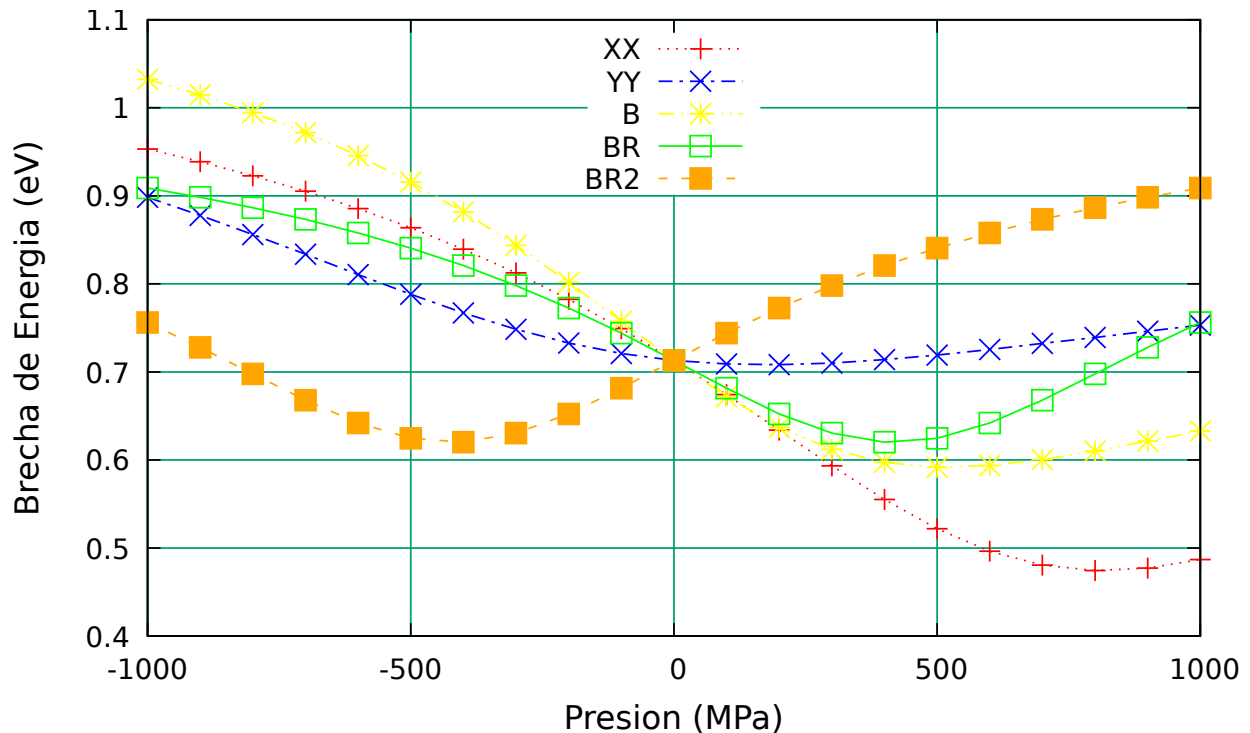
Se escogieron cinco maneras distintas de aplicar la presión

- En el eje X, entre 1000 MPa y -1000 MPa. No se aplica presión en el eje Y.
- En el eje Y, entre 1000 MPa y -1000 MPa, sin aplicar en el eje X.
- Aplicando presión tangencial en ambos ejes a la vez (Bi-axial). Esto manteniendo el rango de 1000 MPa a -1000 MPa para ambos ejes.
- Bi-axial pero invirtiendo la magnitud de la presión de un eje respecto al otro. Por ejemplo, el eje X hace un barrido de 1000 MPa a -1000 MPa, mientras que en el eje Y se comienza en -1000 MPa estirando, para luego terminar en 1000 MPa comprimiendo.
- Igual que bi-axial invirtiendo la magnitud, solo que comienza en el eje Y comprimiendo con 1000 MPa, mientras que el eje X comienza estirando con -1000 MPa.

A partir de esto procedemos a analizar la fig. 15, donde se muestra que cada manera de aplicar la presión da una respuesta distinta de cambio de la brecha de energía de una sola lámina.

La fig. 15 está asociada a la simulación de una sola lámina de fosforeno, con diferentes modos de aplicación de la presión. Valores negativos de la presión significan estiramiento, mientras que valores positivos significan compresión. **B** significa Bi-axial, BR significa presión bi-axial con valores iguales en magnitud pero contrarios en signo en X en Y, mientras que BR2 significa valores contrarios bi-axial, pero invertido en qué dirección se empieza comprimiendo. (Antes era primero en X y en este caso primero es en Y). La figura 16 muestra los resultados de aplicar presión tangencial sin relajar a dos láminas de fosforeno.

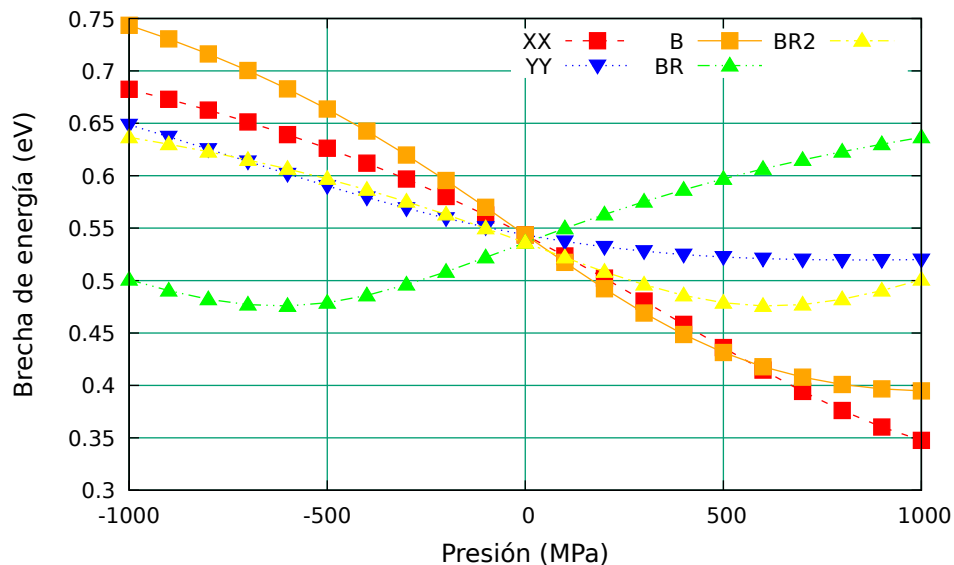
Figura 15: Presión sin relajar en una lámina



Presión tangencial sin relajar con diferentes ejes de aplicación.

El comportamiento aplicando presión sin relajar modifica de manera significativa los valores de la brecha de la monocapa. Vemos que hay una diferencia en la respuesta a la presión según la dirección en que apliquemos, así como cuántos ejes escogemos para aplicar esta presión. El solapamiento de los orbitales es distinto en cada caso.

Figura 16: Presión sin relajar dos láminas



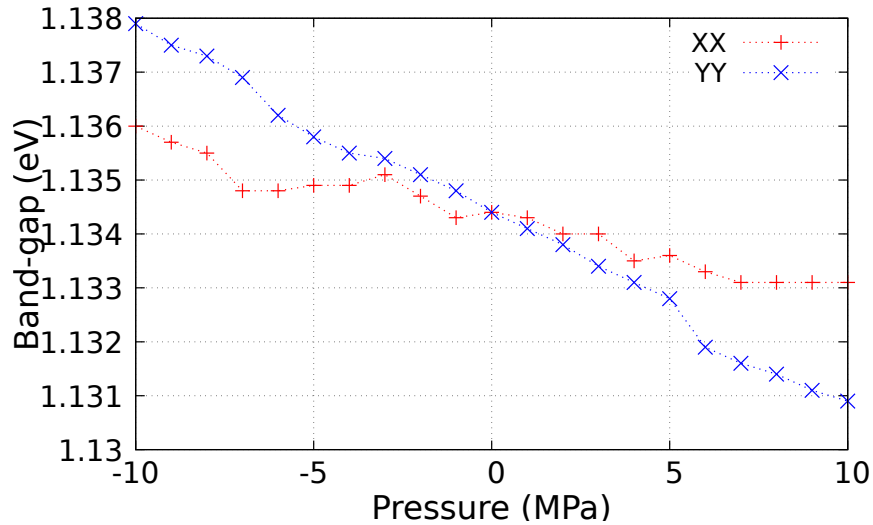
Presión tangencial aplicada a dos láminas de fosforeno en diferentes modos. Uniaxial en X, uniaxial en Y, bi-axial

Podemos ver que hay una disminución de los valores de brecha de energía cuando añadimos una segunda lámina al sistema.

Sin embargo, el comportamiento no es exactamente similar a tener una sola lámina. Podemos notar diferencias en la subida y bajada de los valores de brecha comparando las figuras 16 y 10. El mismo análisis podemos aplicar a las figuras 16 y 15, donde la brecha del fosforeno se comporta de manera lineal en regiones de presión entre 250 MPa y -250 MPa.

Si pensamos físicamente en la lámina como un resorte, tiene sentido que para presiones bajas la respuesta del cambio de la brecha sea lineal, ya que la lámina tiene un límite mecánico elástico para volver a su forma original.

Vemos que pasando el rango de 250 MPa la respuesta de las láminas en la figuras 16 y 15 ya no se comporta de manera lineal. La respuesta entonces de añadir la segunda lámina es la variación en la trayectoria de las curvas de brecha de energía.

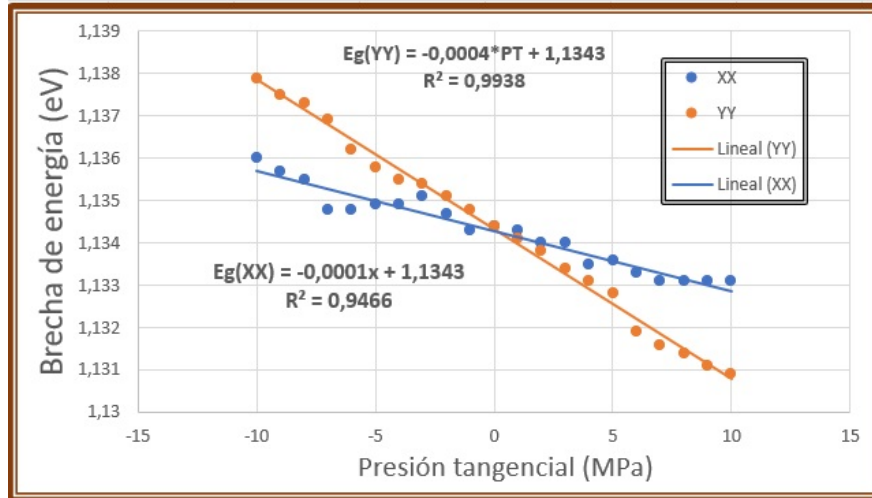
Figura 17: Presión relajando una lámina

Ancho de gap con presión de compresión y estiramiento aplicada en las direcciones tangenciales XX y YY.

La figura 17 muestra que el comportamiento del ancho de la brecha aumenta al comprimir la lámina, mientras que disminuye cuando se estira la lámina. La respuesta es distinta en cada eje debido a la estructura de la lámina de fosforeno.

En la fig. 17 se realizó la simulación de la presión pero dejando relajar las fuerzas interatómicas. Esto es análogo a un proceso cuasi-estático, donde gradualmente se modifican estas distancias. Obtenemos como resultado la modificación de la brecha bien sea comprimiendo o estirando la lámina, de modo que la brecha disminuye o aumenta según la presión aplicada, de manera similar a tener una sola lámina con presión sin relajar.

Procedemos ahora a hacer un ajuste teórico de los valores de la presión cuando se deja relajar una sola lámina en la dirección X y Y. En la figura 18 vemos que en el rango de -10 MPa a 10 MPa el aumento y disminución de la brecha es bastante lineal.

Figura 18: Presión una lámina con regresión

Ajuste con línea de tendencia del ancho de gap respecto a presión de compresión y estiramiento aplicada en las direcciones tangenciales XX y YY .

Los datos obtenidos confirman que efectivamente la respuesta de las láminas de fosforeno para bajas presiones es lineal.

10. Discusión de resultados

La simulación del fosforeno multicapa y del fósforo negro con número de capas, campo eléctrico y presión muestra que efectivamente es posible alterar la brecha de energía electrónica. El fósforo negro marca el límite para la disminución de la brecha de energía al añadir sucesivas láminas. Una vez obtenido un pseudopotencial acorde con el átomo de fósforo, habiendo ajustado los parámetros de la simulación y la geometría se obtuvo que el fósforo negro efectivamente se comporta como semiconductor, a la vez que el fosforeno también se comporta de esta manera. La explicación sobre la disminución o aumento de la brecha de energía electrónica está relacionada con las nubes de carga que generan los electrones.

Al añadir láminas hacemos que nuevos orbitales interactúen entre sí, separando los

niveles de energía que tienen los electrones de la primera lámina. El acople entre láminas hace disminuir la brecha de energía, mientras que términos de interacción extra hacen que esta diferencia de energía aumente. Una vez hemos modificado la brecha de energía con el número de láminas, el efecto del campo eléctrico externo genera un desplazamiento de las nubes de carga, modificando el momento dipolar de las láminas de fosforeno, cambiando el valor de la brecha electrónica de energía. El efecto de aplicar la presión tangencial es distinto al del campo eléctrico. Diferentes modos de aplicar la presión generan aumentos y decrecimientos de la brecha electrónica, sin que haya solo disminución. El efecto de añadir láminas al sistema hace que haya una disminución global de los valores de la brecha de energía, ya que aumenta la sensibilidad del sistema del fosforeno en conjunto con el campo eléctrico. Con presión tangencial añadir más láminas solo modifica la trayectoria de las curvas de brecha de energía.

Es posible que si hubiésemos abordado el estudio de la brecha en una sola capa de fosforeno no se hubiese llegado al hallazgo de la transición de semiconductor a metal al aplicar el campo eléctrico externo.

Los resultados obtenidos responden a nuestra pregunta de investigación donde nos planteábamos la posibilidad de modificar la brecha de energía del fosforeno y nos confirman que la brecha de energía disminuye al aumentar el número de láminas de fosforeno, así como aumenta la sensibilidad del sistema cuando se aplica un campo eléctrico externo. Un resultado que no se esperaba obtener es la conjugación del modo en que aumenta y disminuye la brecha de energía cuando añadimos la segunda lámina de fosforeno en presencia de presión tangencial.

Corroboramos que al aumentar el número de láminas, aplicar campo eléctrico o presión obtenemos una graduación de la brecha, de forma que el fosforeno multicapa es sensible a estos factores, es decir, el material no preserva sus propiedades electrónicas inalteradas.

Los objetivos específicos planteados en nuestra investigación nos han permitido el logro de la intención general de este trabajo consistente en calcular teóricamente la brecha de

energía del fosforeno en función del número de láminas, campo eléctrico externo y presión tangencial externa. Se ve que con estos resultados se abren las posibilidades de el estudio del fosforeno y sus múltiples aplicaciones a la nanotecnología y diseño de transistores y baterías en la industria energética. Desde la perspectiva de aplicación del programa de primeros principios Siesta-DFT, hemos visto la practicidad de realizar la simulación para obtener cuantitativamente datos de modulación de la brecha electrónica, así como comparar con referencias de otros autores. Observamos que hay una relación coherente entre los sucesivos valores que toma la brecha electrónica y el aumento en su modulación al aplicar efectos externos a los sistemas multiláminas, siendo estos simples o combinados (campo eléctrico con presión, número de láminas con presión, etc.). En principio abrimos las posibilidades de modular la brecha electrónica conjugando estos principales elementos y factores: el número de láminas, el campo eléctrico y la presión. La heurística que muestran estos resultados esta relacionada con las posibilidades de ampliación del número de capas y de la combinación de formas de aplicación de efectos externos.

11. Conclusiones

En primera instancia se buscaba como objetivo calcular la brecha de energía hasta cinco láminas de fosforeno. Posteriormente se pensaba aplicar campo eléctrico externo a una sola lámina de fosforeno para estudiar la respuesta. En el transcurso de realizar las simulaciones se propuso añadir la segunda y tercera lámina con campo eléctrico externo, descubriendo que para un mismo rango de energía, la bi-capas de fosforeno sí presentaba anulación completa de su brecha electrónica, obteniéndose la transición de semi-conductor a metal. La brecha de energía llega a disminuir tanto que el material pasa a ser conductor para un valor crítico del campo eléctrico externo, y luego sigue siendo semiconductor. Aquí podemos hablar de una transición de fase debida a la presencia del campo eléctrico externo.

Se observa que los valores de la brecha van disminuyendo progresivamente desde la

monocapa hasta la multicapa para todos los funcionales XC implementados, siendo el que más se aproxima al sistema tridimensional el funcional VDW-DRSLL. De modo que hay un cambio en la brecha al modificar la dimensionalidad, es decir, añadir o retirar láminas. Se confirma entonces que estas láminas deben estar interactuando por fuerzas débiles tipo Van der Waals. Mediante la teoría del funcional de la densidad vemos que es posible describir la modulación de la brecha de energía del fosforeno multicapa.

Con el campo eléctrico se ve también que la disminución de la brecha de energía es simétrica respecto al signo del campo eléctrico. Al aumentar el campo eléctrico también aumenta el dipolo eléctrico con el número de láminas, obteniendo que nuestro material se comporta como un dieléctrico.

La simulación con la presión muestra que también podemos modular la brecha, ya sea disminuirla o aumentarla, al estirar o comprimir una o varias capas de fosforeno. Aplicar la presión en dirección XX como en la dirección YY , aumenta la brecha cuando se estira el sistema, y la disminuye cuando se le comprime. Tanto para la presión sin relajar como para la presión relajando la lámina hay un aumento y disminución generales para los casos de presión uniaxial, biaxial, y biaxial conjugada.

La continuidad en la exploración de las posibilidades del fosforeno como material de brecha modulada están en explorar efectos como el aumento del número de láminas aplicando campo eléctrico y presión al mismo tiempo, junto con presión en direcciones diagonales.

Valdría la pena a partir de esta investigación presentar un proyecto al ministerio de desarrollo de Colombia para que financie a través de un equipo interdisciplinario el diseño, construcción e instalación de mecanismos de almacenamiento, baterías de fosforeno combinadas con otros elementos como el sodio, que abrirían las puertas a procesos de renovación energética líderes en Latinoamérica.

Referencias

- [1] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, and P. D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, Vol 8:pgs. 4033–4041, 2014. doi: 10.1021/nn501226z.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 2005. doi: 10.1038/nature04233.
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6, 2011. doi: 10.1038/nnano.2010.279.
- [4] Angela Marcela Rojas Cuervo. *Propiedades estructurales y electrónicas de monocapas hexagonales de Si, Ge, GaN, y GaAs. Un estudio ab initio*. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2012. URL <http://www.bdigital.unal.edu.co/8943/1/835221.2012.pdf>.
- [5] A. M. Rojas-Cuervo, K. M. Fonseca-Romero, and R. R. Rey-González. Anisotropic Dirac cones in monatomic hexagonal lattices. A DFT study. 87:67, 2014. doi: 10.1140/epjb/e2014-40894-9.
- [6] Xiao-Qin Feng, Hong-Xia Lu, Da-Ning Shi, Jian-Ming Jia, and Chang-Shun Wang. Semiconductor-metal transition induced by combined electric field and external strain in bilayer phosphorene. *Solid State Communications*, 337, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114434>.
- [7] P. Majumder, S. Rani, S. Nair, A. K. Kumari, K. Kamalakar, M. Venkata, and S. J. Ray. High efficiency spin filtering in magnetic phosphorene. *Phys. Chem.*, Vol 22(issue 10): pgs. 5893–5901, 2020. doi: 10.1039/C9CP05390E.
- [8] P. D. Taylor, S. A. Tawfik, and M. J. S. Spencer. Interplay of mechanical and chemical

- tunability of phosphorene for flexible nanoelectronic applications. *J. Phys. Chem. C*, Vol 124(44):pgs. 24391–24399, 2020. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05775>.
- [9] Expanding our 2d vision. *Nat. Rev. Mater.*, Vol 1(44):pg. 16089, 2016. doi: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.89>.
- [10] A.M. Rojas-Cuervo and R.R. Rey-González. Electronic band gap on graphene induced by interaction with hydrogen cyanide. an dft analysis. *Chemical Physics*, page 111744, 2022. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111744>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030101042200297X>.
- [11] Meng Zhang, Gill M. Biesold, and Zhiqun Lin. A multifunctional 2d black phosphorene-based platform for improved photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 50:13346–13371, 2021. doi: 10.1039/D1CS00847A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/D1CS00847A>.
- [12] J. Qiao, X. Kong, Z. X. Hu, F. Yang, and W. Ji. High mobility transport anisotropy and linear dichroism in few layer black phosphorus. *Nature Communications*, Vol 5(X): pgs. 4475, 2014. doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>.
- [13] Wenzhe Zhou, Hui Zou, Xiang Xiong, Yu Zhou, Rutie Liu, and Fangping Ouyang. Doping effects on the electronic properties of armchair phosphorene nanoribbons: A first principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 94:53–58, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.015>.
- [14] Vy Tran, Ryan Soklaski, Yufeng Liang, and Li Yang. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 89, 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.89.235319. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.235319>.

- [15] Deniz Çakır, Hasan Sahin, and François M. Peeters. Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain. *Phys. Rev. B*, 90, 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.205421. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.205421>.
- [16] Huynh V. Phuc, Nguyen N. Hieu, Victor V. Ilyasov, Le T.T. Phuong, and Chuong V. Nguyen. First principles study of the electronic properties and band gap modulation of two-dimensional phosphorene monolayer: Effect of strain engineering. *Superlattices and Microstructures*, 118:289–297, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.04.018>.
- [17] Yonghong Zeng and Zhinan Guo. Synthesis and stabilization of black phosphorus and phosphorene: Recent progress and perspectives. *iScience*, 24, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103116>.
- [18] Yanwen Zhang, Xiayue Liu Hongxia Yan, Xingwu Zhai, Xianjun Sui, Guixian Ge, and Jueming Yang. Highly anisotropic and tunable charge carrier of monolayer phosphorus allotropes by bi-axial strain. *Physics Letter A*, 384, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126896>.
- [19] Cheng Liu, Xinpeng Han, Yu Cao, Shiyu Zhang, Yiming Zhang, and Jie Sun. Topological construction of phosphorus and carbon composite and its applications in energy storage. *Energy Storage Materials*, 20, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.021>.
- [20] P. W. Bridgman. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 36 (Issue 7):pgs. 1344–1363, 1914. doi: <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>.
- [21] Han Liu, Yuchen Du, Yexin Deng, and Peide D. Ye. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications. *Chemical Society Reviews*, Vol 44(Issue 9):pgs. 2732–2743, 2015. doi: 10.1039/C4CS00257A.

- [22] R. Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev*, Vol 92:pg. 580, 1953. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.580>.
- [23] D. Warschauer. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *Journal of Applied Physics*, Vol 34(Issue 1853):pg. 580, 1963. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1729699>.
- [24] Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita. Electrical properties of single-crystal black phosphorus under pressure. *Physica B*, Vol 139-140:pgs. 397–400., 1986. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90606-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90606-6).
- [25] M. Baba, F. Izumida, Y. Takeda, K. Shibata, A. Morita, Y. Koike, and T. Fukase. Two-dimensional anderson localization in black phosphorus crystals prepared by bismuth-flux method. *Phys. Soc. Jpn.*, Vol 60(Issue 9):pgs. 3777–3783, 1991. doi: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.3777>.
- [26] S. Takeyama, N. Miura, Y. Akahama, and S. Endo. Far-infrared magneto-optical investigation of p-black phosphorus in pulsed high magnetic fields. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol 59(Issue 9):pgs. 2400–2408, 1990. doi: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2400>.
- [27] M. Baba, F. Izumida, A. Morita, Y. Koike, and T. Fukase. Electrical properties of black phosphorus single crystals prepared by the bismuth-flux method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 30(Issue 9):pgs. 1753–1758, 1991. doi: [10.1143/JJAP.30.1753](https://doi.org/10.1143/JJAP.30.1753).
- [28] M. Baba, Y. Nakamura, Y. Takeda, K. Shibata, A. Morita, Y. Koike, and T. Fukase. Hall effect and two-dimensional electron gas in black phosphorus. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol 4(Issue 9):pgs. 1535–1544, 1992. doi: [10.1088/0953-8984/4/6/018](https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/6/018).
- [29] J. Wittig and B. T. Matthias. Superconducting phosphorus. *Science*, Vol 160(Issue 3831):pgs. 994–995, 1968. doi: [10.1126/science.160.3831.994](https://doi.org/10.1126/science.160.3831.994).

- [30] H. Kawamura, I. Shirotnani, and K. Tachikawa. Anomalous superconductivity in black phosphorus under high pressures. *Solid State Commun.*, Vol 49(X):pgs. 879–881, 1984. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90444-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90444-7).
- [31] F. Xia, H. Wang, and Y. Jia. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, Vol 5:pg. 4458, 2014. doi: DOI:10.1038/ncomms5458.
- [32] A. Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modelling*, Vol 17(21):pgs. 176–179, 1999. doi: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5. URL <http://www.xcrysden.org/>.
- [33] A. Chaves, W. Ji, Jesse Maassen, Traian Dumitrica, and Tony Low. Theoretical overview of black phosphorus. *Cambridge University Press*, Vol 3(21):pgs. 381–412, 2017. doi: <https://doi.org/10.1017/9781316681619.022>.
- [34] Meng Zhang, Gill M. Biesold, and Zhiqun Lin. Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of applied physics*, 107, 2010. doi: 10.1063/1.3386509.
- [35] M. Born and R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der physik*, Vol 389(20):pgs. 457–484, 1927. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [37] A. M. Rojas Cuervo. *Interacción de átomos o moléculas con sistemas bidimensionales hexagonales. Un estudio DFT*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, 2019.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

- [39] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev.*, Vol 92-24(X):pgs. 246401, 2004. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.246401>.
- [40] L. Liang, w. Lin, B.G. Sumpter, V. Meunier, and M. Pan. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials. *Nano Lett.*, 14(11):6400–6, 2014. doi: 10.1021/nl502892t.
- [41] A. Castellanos-Gomez. Black phosphorus: Narrow gap, wide applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol 6(21):pgs.4280–4291, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01686>.
- [42] Jiong Yang, Renjing Xu, Jiajie Pei, Ye Win Myint, Fan Wang, Zhu Wang, Shuang Zhang, Zongfu Yu, and Yueriu Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light: Science and Applications*, 4(7):2047–7538, 2015. doi: 10.1038/lssa.2015.85.
- [43] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol 14(11):2745–2779, 2002. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [44] K. Lee, E. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.081101.