



Estudio de la respuesta óptica de estructuras
atómicas de monocapa de Fósforo Negro



Como requisito para la obtención de grado en:
Maestría en Ciencias (Óptica)

Asesor:

Dr. Norberto Arzate Plata

Estudiante:

Ing. Emilio Alexis de la Cruz Nuñez Andrade

Diciembre 2018

León, Guanajuato, México

“...It is of no use to be sad and complain and feel justified in doing so, believing that someone is always doing something to us. Nobody is doing anything to anybody, much less to a warrior. You are here, with me, because you want to be here. You should have assumed full responsibility by now, so the idea that you are at the mercy of the wind would be inadmissible. ”

Carlos Castaneda, Journey to Ixtlan

“... Solo inventan excusas para convencerse a sí mismos y rendirse ¡Tengan valor! ¡Luchen por lo que en verdad quieren! ...”

Eiichiro Oda, One Piece

“... Dicen que hay que conformarse con las cosas que no se pueden cambiar, y que hay que tener valor para intentar cambiar las que sí se pueden cambiar, y que hay que tener sabiduría para distinguir unas de otras. A mí me falla lo de la sabiduría...”

Extremoduro, Experiencias de un batracio

Dedicatoria

Para mis padres, por demostrarme siempre su apoyo incondicional y por toda la confianza que siguen depositando en mi:

Jaime y María de los Angeles.

Gracias...

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a mi asesor y amigo, el Dr. Norberto Arzate Plata, por ser tan paciente conmigo, por ayudarme y aconsejarme, tanto en lo académico y lo personal.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), por haberme brindado las herramientas necesarias para hacer de mi estancia una experiencia de los más agradable.

Al personal del CIO, que siempre muestran la amabilidad y disposición para atender las peticiones de los alumnos. En particular quiero agradecer al personal de la biblioteca, a la Sra. Angeles y a Gabriela, por todo el trabajo que hacen y la disposición que siempre muestran por ayudar a los estudiantes, siempre que está en sus manos hacerlo.

A mis profesores del posgrado, por brindarnos las herramientas necesarias para lograr nuestros objetivos durante este proceso, y a los que propiciaron las situaciones para fomentar el compañerismo y nuestras relaciones de amistad.

En particular quiero agradecer al grupo de Propiedades Ópticas de Nanoestructuras, Superficies e Interfaces (PRONASIS), por las facilidades brindadas para el uso del clúster de cómputo de alto rendimiento. El estudio numérico realizado en este trabajo fue parcialmente apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del apoyo de proyecto con número 663108.

También quiero agradecer a CONACYT por la beca No. 598208 que se me fue otorgada, sin la cuál no habría podido llegar a estas instancias.

A mis revisores y sinodales quiero agradecer el tiempo dedicado para la revisión de mi tesis y ser parte de mi comité de evaluación, el Dr. Bernardo Mendoza Santoyo por las oportunas aclaraciones que me hizo y a la Dra. Laura Elena Casandra Rosales Zárate por sus comentarios tan acertados.

A mis compañeros del posgrado les agradezco por entender mi particular sentido del humor (José, Jorge y Milvia) y por hacer los proyectos académicos más amenos y divertidos. También quiero agradecer a Osvaldo y Gabriela por este último año de tan agradable compañía.

A las personas que han formado parte de mi doble vida: la real y a la imaginaria, muchísimas gracias.

Índice

	Página
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas	viii
Lista de acrónimos	ix
Resumen	1
1 Introducción	2
2 Síntesis, propiedades y aplicaciones	7
2.1 Síntesis del Fósforo Negro (BP)	7
2.1.1 Por aplicación de altas presiones	8
2.1.2 Por recristalización de flujo de Bismuto	9
2.2 Obtención de Monocapas de BP	9
2.2.1 Exfoliación mecánica	9
2.2.2 Exfoliación líquida	10
2.2.3 Exfoliación electroquímica	10
2.2.4 Determinación del número de monocapas	11
2.2.5 Perspectivas para la obtención de MBP	12
2.3 Posibles aplicaciones en dispositivos	13
3 Marco teórico	16
3.1 El espín del electrón e interacción espín-órbita	16
3.1.1 Espín del electrón	16
3.1.2 Momento Angular Total	18
3.1.3 Interacción espín-órbita	18
3.2 Teoría del Funcional de la Densidad	19
3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
3.2.2 Ecuaciones de Kohn - Sham	21
3.2.3 Método de autoconsistencia	22
3.2.4 Aproximación de funcionales a la energía de correlación e intercambio	23
3.3 Método de pseudopotenciales empíricos	24
3.4 Teorema de Bloch	25

3.5	Respuesta óptica lineal	26
3.6	Grado de polarización de espín	27
4	Metodología y resultados	29
4.1	Estructura Cristalina	29
4.2	Generalidades sobre los cálculos efectuados.	34
4.2.1	Metodología del cálculo	34
4.2.2	Estado base	35
4.2.3	Estructura de Bandas	36
4.2.4	Respuesta óptica y DSP	37
4.3	Resultados para el BP en Bulto	38
4.3.1	Estructura de Bandas	38
4.3.2	Respuesta óptica	41
4.3.3	Grado de Polarización de Espín (DSP)	45
4.4	Resultados obtenidos en monocapa del BP	46
4.4.1	Estructura de Bandas	46
4.4.2	Respuesta óptica	48
4.4.3	Grado de Polarización de Espín	51
4.5	Resultados para la estructura de BP en bicapa	52
4.5.1	Estructura de Bandas	53
4.5.2	Respuesta óptica	54
4.6	Comparación de la respuesta óptica lineal	55
4.7	Comparación del DSP	58
5	Conclusiones y perspectivas	60
5.1	Conclusiones	60
5.2	Perspectivas	61
Apéndice A: Software usado		63
A.1	ABINIT	63
A.2	TINIBA	64
Bibliografía		65

Índice de Figuras

1.1	Caracterización de la estructura cristalina del BP	3
1.2	Vistas de una monocapa de BP	4
2.1	Morfología de dos muestras de BP vistas con SEM	9
2.2	Esquema del proceso de fabricación de MBP	10
2.3	Fabricación de MBP por exfoliación electroquímica	11
2.4	Determinación del número de monocapas atómicas	12
2.5	Fototransistor de BP	14
3.1	Diagrama que muestra los pasos a seguir para el cálculo auto-consistente de la energía total.	23
3.2	Polarización de Espín	28
4.1	Vista del plano xy de la estructura cristalina del BP.	30
4.2	Vista del plano xz de la estructura cristalina del BP.	31
4.3	Vista de dos monocapas adyacentes de BP	32
4.4	Primera zona de Brillouin para el BP de bulto y monocapa.	32
4.5	Estructuras de bandas para el BP en bulto	39
4.6	Convergencia en puntos \vec{k} para la respuesta óptica.	42
4.7	Anisotropía para la respuesta óptica lineal	43
4.8	Respuesta óptica con GGA	44
4.9	Comparación experimental para la respuesta óptica	45
4.10	Convergencia en puntos \vec{k} para el DSP	46
4.11	Estructuras de bandas para el BP en monocapa	47
4.12	Convergencia en puntos \vec{k} para la respuesta óptica.	50
4.13	Anisotropía para $\epsilon_2^{(1)}$ en MBP	51
4.14	Convergencia en puntos \vec{k} para el DSP	52
4.15	Estructuras de bandas para el BP en bicapa	54
4.16	Convergencia en puntos \vec{k} para la respuesta óptica en estructura de bicapa de BP	55
4.17	Comparación de la respuesta óptica lineal para las estructuras de bulto, monocapa y bicapa de BP	57
4.18	Comparación del \mathcal{D}^z para las estructuras de bulto y monocapa de BP	58
4.19	Comparación del DSP para las estructuras de bulto y monocapa de BP	59

Índice de Tablas

4.1	Puntos de alta simetría de la zona de Brillouin	33
4.2	Parámetros estructurales para las estructuras de BP	34
4.3	Valores reportados para los parámetros que definen la estructura cristalina del BP, considerando algunos trabajos experimentales y otros obtenidos por el uso de DFT	34
4.4	Valores de convergencia para relajación	36
4.5	Valores de convergencia en E_{cut} y N_k de la brecha energética.	37
4.6	Valores para convergencia en las respuestas ϵ y ζ	38
4.7	Valores de convergencia para la brecha energética en bulto	40
4.8	Valores máximos obtenidos para DSP en BP en bulto	46
4.9	Valores de convergencia para la brecha energética en MBP	47
4.10	Valores máximos obtenidos para DSP en BP en monocapa	52
4.11	Valores de convergencia para la brecha energética en bicapa de BP	53

Lista de acrónimos

1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
hNB	Nitruro de Boro hexagonal
DCMT	Dicalcogenuros de metales de transición
BP	Fósforo Negro
MBP	Monocapa de Fósforo Negro
BBP	Fósforo Negro en Bulto
ADF-STEM	Microscopio electrónico de barrido y transmisión por imagen de campo oscuro anular
TOFPD	Difracción por tiempo de vuelo de neutrones
WP	Fósforo Blanco
RP	Fósforo Rojo
RFB	Recristalización de flujo de bismuto
NMP	N-metil-2-pirrolidona
EEQ	Exfoliación electroquímica
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MBET	Microscopía de barrido por efecto tunel
TEM	Microscopía por transmisión de electrones
FET	Transistor por efecto de campo
SO	interacción espín-órbita
DFT	Teoría del funcional de la densidad
ASO	Acoplamiento espín-órbita
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximación Local a la densidad
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
EPM	Método de pseudopotenciales empíricos
DSP	Grado de polarización de espín
OFC	Centrado en la base
oP	ortorrómbica primitiva
VdW	Van der Waals
HGH	Hartwigsen-Goedecker-Hutter
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
ZB	Zona de Brillouin
PZB	Primera zona de Brillouin
IBZ	Zona irreducible de Brillouin
NBC	Número de Bandas de conducción

Resumen

En este trabajo de tesis se realizó un estudio teórico numérico usando métodos cuánticos de primeros principios para el cálculo de diferentes propiedades de las estructuras de bulto y monocapa del alótropo del Fósforo llamado Fósforo Negro. Dentro de estas propiedades se encuentran la respuesta óptica lineal, la inyección óptica de espín. Se escogió este material debido a la reciente incorporación de éste a la lista de compuestos que tienen una estructura cristalina 2D estable. Debido a que se ha reportado que el Fósforo Negro presenta una brecha energética que va desde 0.3 eV hasta 2 eV cuando va desde bulto hasta cuando se llega a monocapa y que además tienen un alta movilidad de las cargas, lo hace un candidato para aplicaciones en electrónica y en optoelectrónica.

Se encontró que la respuesta óptica lineal de la estructura de bulto tiene anisotropía en las tres direcciones espaciales y persiste en las estructuras de monocapa y que los espectros de respuesta óptica no muestran diferencia cualitativa para la misma componente en polarización del campo incidente, a excepción de la localización de la brecha energética. Se encontró que la máxima polarización en espín lograda para la estructura atómica de bulto de Fósforo negro es de 30 % para luz incidente circularmente polarizada en el plano yz con una energía del fotón incidente de 2.21 eV (561.1 nm). Para la estructura atómica de monocapa de Fósforo negro se obtuvo una polarización de espín de 48 % para electrones con espín hacia arriba, cuando la luz incidente estaba circularmente polarizada en el plano xy , con una energía del fotón incidente de 2.32 eV (533.2 nm).

CAPÍTULO 1

Introducción

En el año de 2004, Novoselov y Geim [1], reportaron la obtención de películas delgadas de grafito, con un grosor de unos pocos átomos, que permanecían estables en condiciones ambientales normales. A este material se le comenzó a llamar grafeno desde su obtención.

El grafeno es un material alótropo del carbono, con estructura cristalina hexagonal, este compuesto puede obtenerse por el método de exfoliación mecánica. Sin embargo, desde su obtención, se ha observado que es un buen candidato para aplicaciones que requieran un material que permita un alta movilidad de cargas, ya que se comporta como un semimetal, esto debido a que no posee una brecha energética entre las bandas de valencia y conducción [2–4].

De la misma manera, la investigación en nuevos de materiales en una dimensión (1D) y en dos dimensiones (2D) no se hizo esperar, por lo que poco a poco se han ido incorporando nuevos materiales a esta categoría. Estas investigaciones fueron integrando a las monocapas de nitruro de Boro hexagonal (hNB) [5, 6] y los dicalcogenuros de metales de transición (DCMT) como el Disulfuro de Molibdeno (semiconductor) [7], o el Diselenuro de Titanio (semimetal) [8].

El fósforo es un material que puede encontrarse principalmente en cuatro formas alotrópicas: violeta, rojo, blanco y negro, y a su vez, cada uno de éstos en formas cristalinas distintas [9, 10]. Las estructuras más estables en las cuáles el fósforo negro (BP, por sus siglas en inglés de *Black Phosphorous*) puede permanecer son: ortorrómbica (semiconductor), romboédrica (semimetal) y cúbica (metal) [11].

El BP en la forma ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial $Cmca$ (# 64), posee una estructura cristalina cuya composición está dispuesta por el apilamiento de monocapas atómicas [10], y en la que las distancias de separación entre una monocapa y otra adyacente está cercana al valor de 3.59 Å [10].

En el año de 2014, debido a sus características estructurales, el BP fue añadido a la lista de materiales que poseían una estructura atómica estable en

2D. Dicha estructura puede ser obtenida por exfoliación mecánica en análogo a como se hace con el grafeno [12–14], del tal procedimiento se obtuvo el fosforeno (*Phosphorene* en inglés), o monocapa de fósforo negro (MBP).

En la figura 1.1 se puede observar una imagen de la estructura cristalina del BP en bulto (BBP) a través del uso de un microscopio electrónico de barrido y transmisión por imagen de campo oscuro anular (ADF-STEM, por sus siglas en inglés de *Annular dark-field imaging by scanning transmission electron microscope*) [15] y en la que como tal puede observarse la composición del BBP por el apilamiento de MBP.

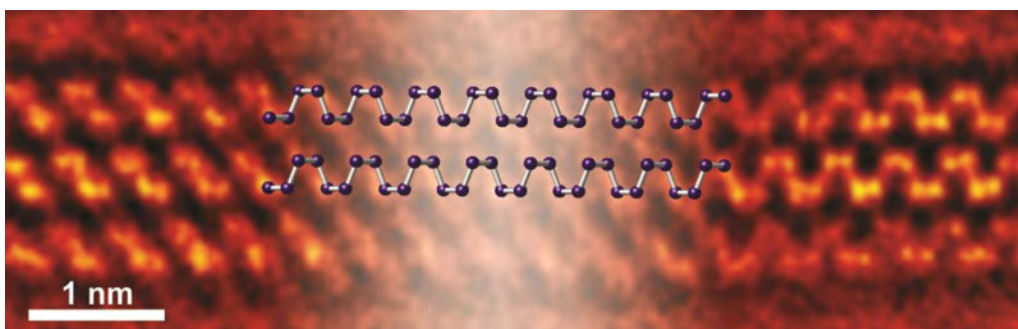


Figura 1.1: Caracterización de la estructura cristalina del BP. Se muestra un apilamiento de monocapas. La imagen muestra la dirección [100] [15].

Los parámetros de red para el BBP en polvo se han determinado usando difracción por tiempo de vuelo de neutrones (TOFPD, por sus siglas en inglés de *time of flight neutron powder diffraction*) [16], dando valores de $a = 4.374 \text{ \AA}$, $b = 3.313 \text{ \AA}$ y $c = 10.473 \text{ \AA}$ para la estructura ortorrómbica. Esta geometría es propiciada por la magnitud de las fuerzas interatómicas en el plano de la MBP y por interacción de Van der Waals entre monocapas adyacentes, por lo que también resulta complicado reproducir estos parámetros estructurales por modelado en primeros principios, debido a que el tiempo de computo puede ser muy grande [17, 18].

En la figura 1.2 se puede observar la estructura cristalina de una MBP, la cual está constituida dos planos atómicos, por lo que normalmente se dice que posee una estructura de monocapa arrugada.

A pesar de lo anterior, el estudio de MBP comenzó a diversificarse desde la predicción de algunas de sus propiedades a través de métodos de primeros principios y la caracterización por métodos experimentales.

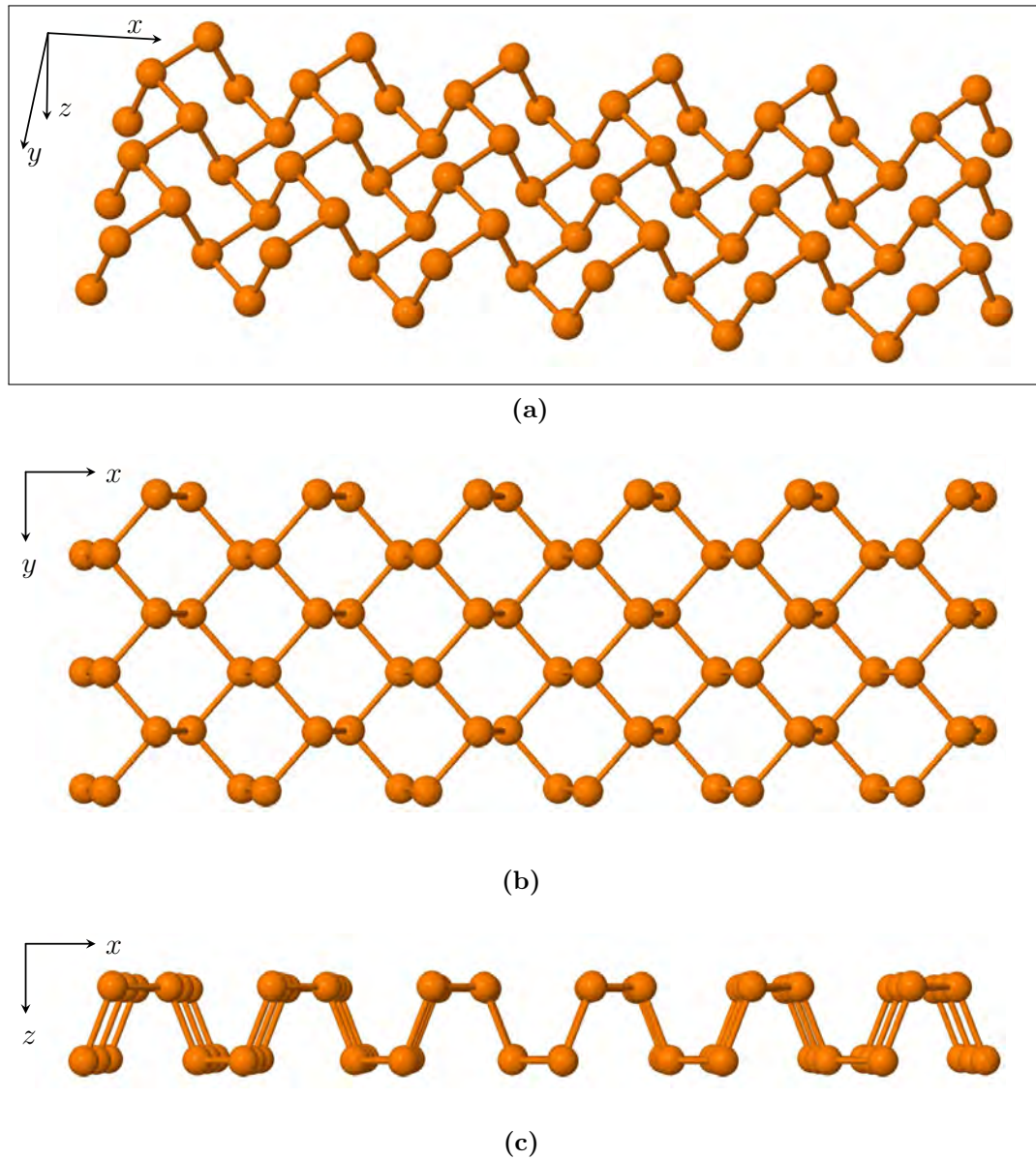


Figura 1.2: a) Perspectiva de una sección de una monocapa de BP. Vista de una monocapa de BP b) frontal, c) lateral.

El BP posee una brecha energética directa y sintonizable, que abarca desde los 0.3 eV en BBP hasta aproximadamente los 1.5 eV y 2 eV en una MBP [19]. El rango de valores para la brecha energética tienen una relación inversamente proporcional al número de monocapas atómicas. Esta propiedad lo hace un buen candidato para aplicaciones optoelectrónicas, ya que al poder seleccionar el grosor adecuado para el BP se puede obtener una brecha energética apropiada para alguna aplicación particular.

La importancia de tener una brecha energética directa en aplicaciones optoelectrónicas radica en que la estabilidad de que éstas logren conseguir, ya que al ser en un valor que no presenta dispersión en los valores para las energías en los cuáles se logra la sintonizabilidad. Entonces, se puede garantizar que a una determinada energía, la aplicación que se desarrolle logrará solamente la tarea específica para la que se consideró. También es importante señalar que es más sencillo crear dispositivos de pocas monocapas a crear dispositivos de una monocapa.

Sin embargo cabe señalar que a pesar de que existen algunos materiales 2D de DCMT que también presentan una brecha energética directa y sintonizable conforme hay variación en monocapas (ReS_2 , TiS_3 y InSe), la diferencia está en que la brecha energética del BP abarca el rango del espectro electromagnético en la región del infrarrojo cercano.

También es necesario señalar que las diferencias que se pueden obtener del cálculo de la brecha energética usando métodos de muchos cuerpos y los que se obtienen de manera experimental, pueden atribuirse a que los resultados teóricos fueron calculados a temperatura de $T = 0 \text{ K}$, es decir, solamente tomando a consideración las características intrínsecas a los átomos que componen a la estructura cristalina sin poder modelar algunos efectos de temperatura propios de un ambiente experimental.

PROPUESTA PARA ESTE TRABAJO DE TESIS

META

Realizar un estudio de la respuesta óptica lineal y de inyección óptica de espín electrónica de sistemas atómicos de monocapa.

OBJETIVO GENERAL

Calcular la respuesta óptica lineal y grado de polarización de espín de la estructura de monocapa de Fósforo.

METODOLOGÍA

El estudio a realizar es teórico y numérico. En dicho estudio, se calculará la respuesta óptica de estructuras de monocapas atómicas. En el cálculo se utilizarán métodos cuánticos de primeros principios. Primeramente, se modelarán las estructuras de monocapas atómicas. Enseguida, se realizarán cálculos de minimización de energía para encontrar la constante de red y posiciones atómicas del sistema cristalino bajo estudio. Posteriormente, se aplicará la Teoría Funcional de la Densidad dentro de la aproximación de densidad local, así como la aproximación de gradiente generalizado para resolver el problema mecánico cuántico obteniendo funciones de onda, y estados energéticos. Para

realizar estos cálculos, se usará el código llamado *abinit*, el cual es un código libre y abierto a la comunidad científica. Para el cálculo de la respuesta óptica se requieren los valores de las energías propias de los electrones y los elementos de matriz del momento o posición. Estos últimos se obtienen con ayuda de las funciones de onda del sistema.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

En esta sección se dio una introducción al estudio que se quiere desarrollar en este trabajo de tesis. En el capítulo 2, se describen las características del BP, desde su síntesis hasta la determinación experimental del número de monocapas atómicas, así como algunas aplicaciones que tienen las monocapas atómicas en dispositivos. Después, en el capítulo 3, se hace descripción de aspectos fundamentales del formalismo mecánico cuántico en el cuál se basa el método de cálculo de la estructura de bandas, respuesta óptica y grado de polarización de espín, mismos que se muestran en el capítulo 4, donde se muestra los resultados para las estructuras cristalinas de bulto, monocapa y bicapa de BP. Finalmente presentamos las conclusiones de esta tesis y las perspectivas para el trabajo a futuro.

CAPÍTULO 2

Síntesis, propiedades y aplicaciones

En este capítulo se describe el proceso de síntesis del Fósforo Negro tanto para la estructura de bulto y la estructura de monocapa. También se describen los procesos experimentales que se usan actualmente para determinar el número de monocapas atómicas de BP. Además se abordarán algunas de las aplicaciones potenciales que puede tener el uso de estructuras atómicas de monocapa de BP.

2.1. Síntesis del Fósforo Negro (BP)

El fósforo puede encontrarse mayormente en tres formas alotrópicas, blanco (WP), rojo (RP) y negro (BP). El BP es el alótropo más estable del Fósforo, fue descubierto en el año de 1914 por Bridgman al hacer caracterización sobre el WP y estudiar los efectos de la presión justo en el punto de fusión [20]. Además de haber obtenido BP, también se formó RP y WP.

En estudios más recientes, se ha observado que el sometimiento del BP a altas presiones puede provocar transiciones de fase irreversibles de la forma ortorrómbica a la romboédrica cuando se someten a una presión de 5 GPa y después a la forma cúbica a una presión de 10 GPa. Sin embargo, estas transiciones pueden lograrse a temperatura ambiente (~ 300 K) o bien a temperaturas cercanas al cero absoluto ($\sim 4 - 6$ K) [21]. Por lo que la dependencia a la temperatura no es determinante para la obtención de BP a partir del fósforo blanco.

Desde hace algunos años, se han mejorado los métodos para la obtención de BP. Algunos de los métodos de síntesis consisten en el sometimiento a cambios en la presión de WP [20] y de RP [22], la recristalización por flujo de bismuto [23] y por transporte de vapor químico [24], de las cuáles, las dos primeras se explican a continuación.

2.1.1. Por aplicación de altas presiones

De acuerdo a Bridgman [20], la obtención del BP puede hacerse a través del proceso de exposición de WP a disminución a temperatura e incremento en la presión. Además él encontró que la densidad para el BP es de 2.69 g cm^{-3} , 1.83 g cm^{-3} para el WP y de $2.05\text{-}2.34 \text{ g cm}^{-3}$ para el RP, Bridgman comprobó que la temperatura de ignición para el BP estaba en el orden de los 400°C , mientras que para el WP está en el orden de los $29\text{-}30^\circ\text{C}$.

El procedimiento seguido por Bridgman para la obtención de BP a partir de WP es tal que se debe tener el WP a una presión inicial de 0.6 GPa en un contenedor de Keroseno a temperatura ambiente. Después se eleva la temperatura hasta 200°C y se lleva a una presión constante de 1.2 GPa . De esta manera a un tiempo entre $5\text{-}30$ minutos de exposición a estas presiones, se da la conversión de WP a BP, el cuál se encuentra en el contenedor después de que se deja enfriar y se libera la presión.

Otro método más moderno para la obtención de BP a partir de RP, que garantiza ser más rápido, de menor costo y más amigable con el ambiente es el que se propone en el grupo de trabajo de Sun [22]. Para empezar comienzan de tener 2 g de RP en un recipiente cerámico de Nitruro de Silicio Si_3N_4 , con diez bolitas del mismo material de 10 mm de diámetro. Después se llevo a un proceso de pulverizado mecánico a presión atmosférica por $6, 12$ y 30 ciclos (30 minutos moliendo y 30 minutos en pausa) a 800 rpm en un molino '*Planetary ball-mill*'. Con el producto obtenido de la pulverización puede obtenerse BP dependiendo de cuál de las siguientes dos metodologías se siga:

En la primera metodología (M1) consiste en enfriar 0.5 g de la muestra pulverizada de RP en un tubo de plata y someterlo a presión en un sistema hidrotérmico. La muestra de RP (obtenido en la molienda de 12 ciclos) se coloca en el tubo de plata, se calienta hasta 550°C y se mantiene así durante una hora a presión de 0.4 GPa , después se deja enfriar a temperatura ambiente liberando la válvula de presión. Las muestras obtenidas pueden observarse en la figura 2.1a y 2.1b. La segunda metodología (M2) para la obtención de BP consiste en colocar la muestra de RP en un pistón cilíndrico y se somete a una presión constante y temperatura 700°C durante 4 horas, ambas se mantienen constantes, y esta última se controla con un termopar que se coloca dentro de la celda de alta presión. El RP se encapsula en un tubo de cinta, la muestra se separa con polvo de Oxido de Magnesio de las paredes de grafito del calentador. Al final del proceso, se disminuye rápidamente la temperatura antes de liberar la presión. Las muestras obtenidas pueden observarse en la figura 2.1c y 2.1d [22, 25].

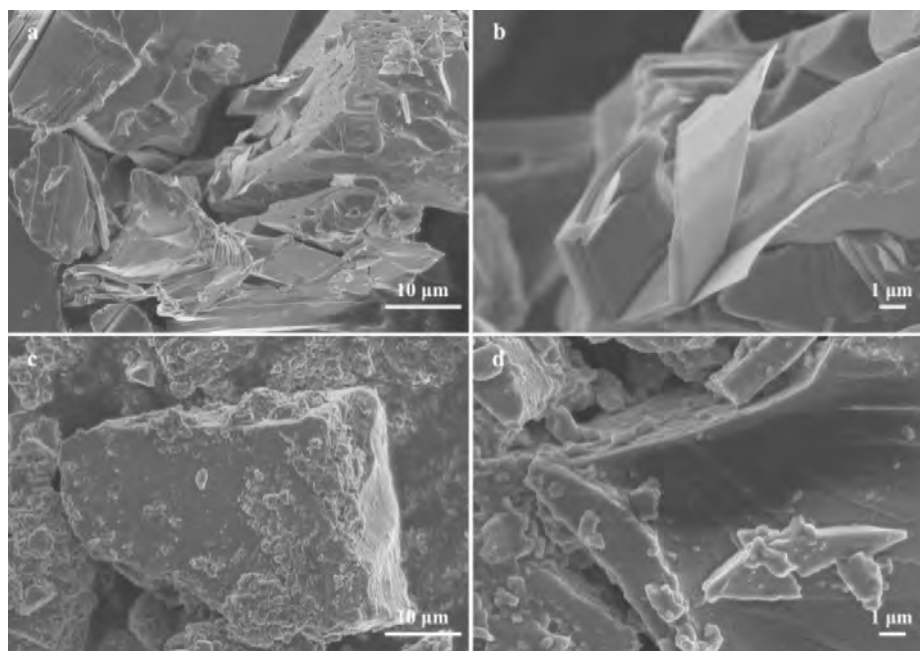


Figura 2.1: Morfología de dos muestras de BP vistas con SEM. M1 en (a-b) y M2 en (c-d). Imágenes obtenidas de [22]

2.1.2. Por recristalización de flujo de Bismuto

Para la obtención de BP por recristalización de flujo de Bismuto (RFB) lo primero que se necesita es tener una purificación de WP. Para esto, el WP se purifica en lavados sobre ácido nítrico (HNO_3) a una concentración del 15 % y después por destilación con vapor de agua. A continuación se coloca el WP en un brazo de un tubo Pyrex y en el otro brazo se coloca Bismuto, todo el arreglo se somete a una presión de 0.5 atm. A continuación el Bismuto derretido se vierte sobre el WP y se agita. La mezcla debe mantenerse a 400°C por 20 horas. Posterior a esto, el proceso de enfriamiento se lleva disminuyendo cada 0.3°C cada minuto. Para separar la mezcla se usa una solución de HNO_3 a una concentración del 30 %. De este proceso se obtienen monocristales de BP [26]. En otros métodos es necesario usar RP para la obtención de WP y después de éste, el proceso sigue como se menciona anteriormente [23]. Sin embargo, en esta metodología debe tenerse principal cuidado en los lavados, para evitar que queden impurezas debido al HNO_3 .

2.2. Obtención de Monocapas de BP

2.2.1. Exfoliación mecánica

Al igual que el grafito, el BP en bulto es un material tipo van der Waals. Las primeras técnicas para la obtención de fosforeno (monocapas de BP, MBP)

siguen técnicas similares a las empleadas para la obtención de grafeno a partir del grafito [1]. Sin embargo, a pesar de que el método de exfoliación mecánica a través del uso de materiales adhesivos sobre el material precursor en bulto ha sido el método más usado para producción de MBP, con este método solo es posible producir MBP a baja escala, para usos de laboratorio, por lo que es difícilmente escalable [12, 13].

2.2.2. Exfoliación líquida

Por otro lado, para obtener estructuras de monocapa de dicalcogenuros de metales de transición se usa de manera recurrente el método de exfoliación líquida [27, 28]. En el método de exfoliación líquida, el material precursor se sumerge típicamente en un disolvente con características decapantes como el N-metil-2-pirrolidona (NMP) que puede estar además saturada con hidróxido de sodio (NaOH). La exfoliación se lleva a cabo por ultrasonido en un tiempo de 4 - 24 horas dependiendo de si la solución sea saturada o no lo sea, respectivamente.



Figura 2.2: Esquema del proceso de fabricación por exfoliación líquida de MBP [28].

La potencia del ultrasonido reportada para este proceso es de 820 W, de la cuál solo se usa un 30 % de potencia con una frecuencia de 37 kHz. La temperatura se mantiene constante por debajo de 30 °C [29]. A continuación, la mezcla se separa y es transferido al agua con un proceso de centrifugación [28, 30]. El efecto que tienen estos elementos son suficientes para provocar el desprendimiento de MBP. El proceso se ilustra en la figura 2.2.

2.2.3. Exfoliación electroquímica

La exfoliación electroquímica (EEQ) puede proveer mayor control para la producción de MBP, para este método se requiere de una celda electroquímica. Para EEQ se necesita la aplicación de un voltaje DC entre el ánodo, donde es colocado el material BP, y el cátodo de platino [31].

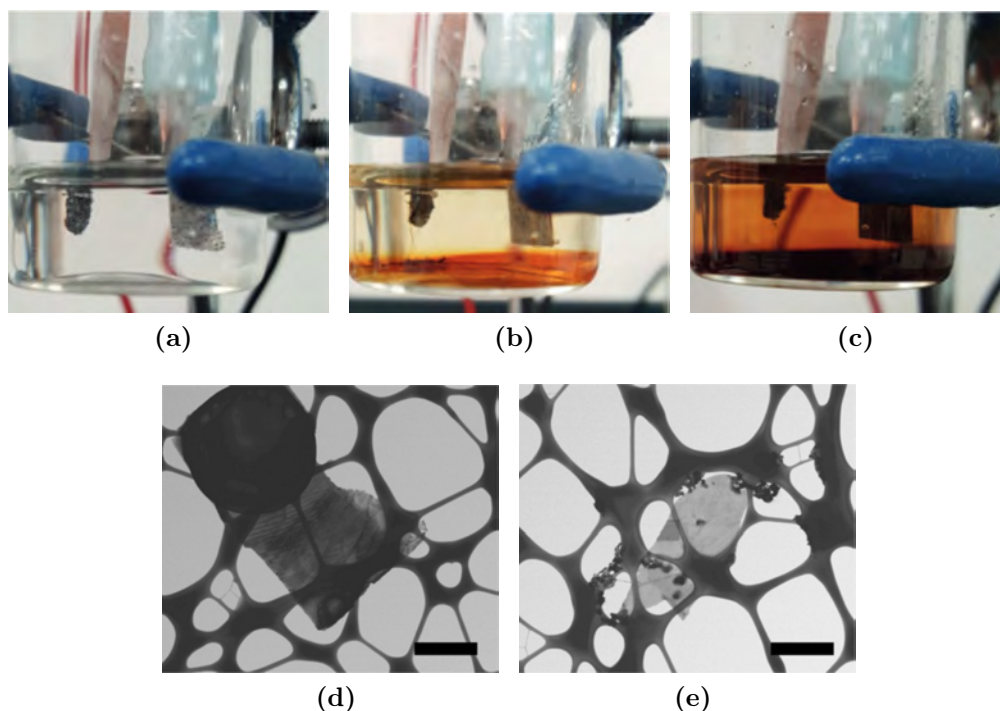


Figura 2.3: *Proceso de fabricación de MBP por exfoliación electroquímica [31]. a) Se tiene la muestra durante un minuto aplicando +1 V, b) se tiene la muestra aplicando +3 V durante 20 minutos, c) la muestra después de 2 horas, d) BP antes del proceso de exfoliación visto usando STEM y e) MBP obtenido por exfoliación electroquímica. La barra en la imagen es de 1 μm*

La celda es sumergida en una solución acuosa ácida de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una concentración molar de 0.5 M. Los electrodos se encuentran separados una distancia de 2 cm. Inicialmente se aplica un voltaje de 1 V durante 2 minutos (figura 2.3a), para facilitar el humedecimiento del BP. Después se aplica un voltaje de +3 V (figura 2.3b), con esto se observa como la solución empieza a tornarse en una coloración amarillo marrón, el proceso se deja por dos horas (figura 2.3c). Para la obtención de MBP, se filtra en vacío la muestra y se somete a lavados en agua, a continuación las MBP son dispersadas en formaldehído y sometidos a ultrasonido por una hora (figura 2.3d).

2.2.4. Determinación del número de monocapas

Las técnicas más empleadas para la medición del número de MBP han sido a través del uso de imágenes obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), microscopía de barrido por efecto túnel (MBET), microscopía por transmisión de electrones (TEM), espectroscopia Raman e interferometría. Lo que permite MFA es la obtención de una imagen del material vista desde un plano superior a una determinada altura, tal como se ve en la figura 2.4a

[32]. Por otro lado el uso TEM permite hacer contraste en las imagen, por lo que se puede observar directamente el número de monocapas (figura 2.4b) [33]. En cambio el uso de espectroscopía Raman solo deja averiguar el número de monocapas presentes, debido al posicionamiento de los picos de intensidad y sus respectivos cambios en intensidad, sin embargo, es ambigua la identificación del número de monocapas porque es necesario tener mayor información que las bandas Raman de mayor frecuencia. Con el uso de interferometría, lo que se mide es la diferencia de camino óptico de la luz que se refleja en las MBP que se encuentran sobre un sustrato de SiO_2 , debido a las relaciones que se pueden establecer entre la longitud del camino óptico y el número de monocapas. En la figura 2.4c se puede observar este caso, el color rojo de fondo es debido al sustrato, después los colores menos cálidos indican la presencia desde una monocapa avanzando a los colores más fríos donde el máximo de monocapas es 10, esto fue corroborado usando MFA y TEM [34].

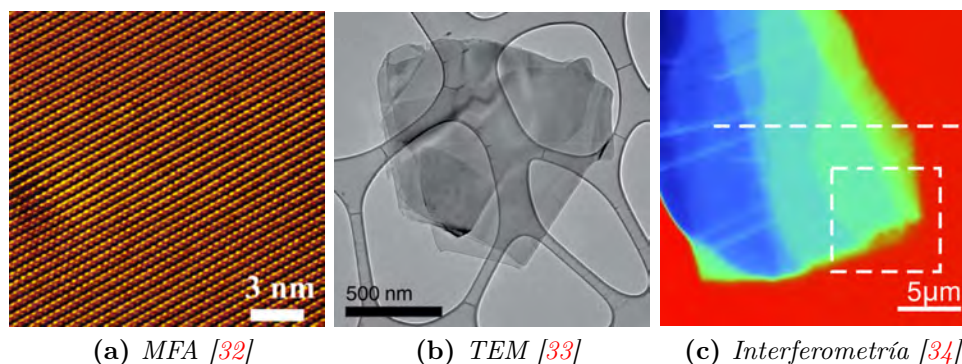


Figura 2.4: Imágenes de MBP para determinar el número de monocapas atómicas.

2.2.5. Perspectivas para la obtención de MBP

Uno de los principales problemas que siguen vigentes en la producción de MBP es que la estructura es altamente inestable en condiciones ambientales normales. En el caso del aire, las MBP tienden a absorber la humedad que se encuentra en éste, por lo que se ven afectadas sus características físicas y electrónicas. Este es uno de los principales desafíos para el diseño de aplicaciones de dispositivos basados en semiconductores con estructuras en 2D. Para el caso de MBP se sigue haciendo investigación para comprender el proceso de degradación. Algunos estudios en particular han implementado recubrimientos en las MBP que se obtienen para dar mayor estabilidad a éstas [35–39]. Por otro lado el gran problema que representa la escalabilidad de la producción se tiene a consideración, en particular para el grafeno se han tenido ciertos avances, sin ser suficientes [40]. Además de que esas técnicas usan deposición

por vapor para la producción, la cual sigue a la fecha en pruebas para el BP [41].

2.3. Posibles aplicaciones en dispositivos

Gran cantidad de investigación que se hace sobre el BP, desde el mejoramiento a los procesos de fabricación y purificación, la escalabilidad de la exfoliación, la prevención de la degradación y la caracterización, ha permitido pensar en algunas aplicaciones en optoelectrónica.

Debido a la falta de brecha energética para el grafeno, la búsqueda por nuevos materiales en 2D se intensificó, una gran parte de la investigación se dedica a la búsqueda de materiales con una brecha energética intrínseca. Debido a la presencia de una brecha energética directa, pequeña y sintonizable (0.3 eV - 2 eV), el BP es un buen candidato para la detección de luz en el infrarrojo, especialmente podría ser explotado por la parte de las telecomunicaciones que trabajan en esta parte del espectro electromagnético. Sin embargo, para que esto pueda ser posible deben de mostrar características físicas similares o mejorar la tecnología actual, evadiendo el ruido, mejorando la responsividad y la velocidad de respuesta.

Dispositivos optoelectrónicos

Uno de los fototransistores más sencillos que se han diseñado se basan en transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés de *Field Effect Transistor*) que incorporan MBP con espesores entre los 3 nm y los 8 nm, que son colocados en sustratos de SiO₂/S. Cuando se incide luz sobre esto se pueden generar pares electrón-hueco. A continuación, cuando se aplica una diferencia de potencial a través del dispositivo los pares electrón-hueco pueden separarse aumentando la corriente que fluye en el dispositivo, por lo tanto, la corriente sirve para detectar luz que incide sobre el dispositivo. Estos fotodetectores han demostrado tener movilidad de huecos en el orden de los 1000 cm² V⁻¹ s⁻¹ y una razón de corriente encendido/apagado de 1×10³ (Figura 2.5) [42].

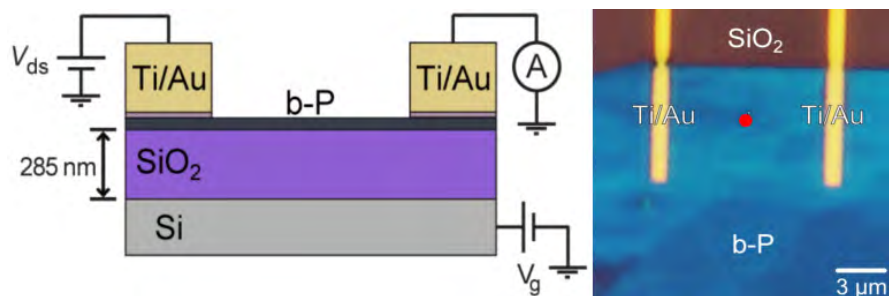


Figura 2.5: Fototransistor de BP. La figura de la izquierda muestra un esquema del diseño del FET y la imagen de la derecha muestra un fototransistor diseñado.

En otros trabajos con fototransistores de BP se ha hecho un estudio más exhaustivo del mecanismo de generación de fotocorrientes en MBP con un grosor de 8 nm [43]. Debido al uso de la microscopía de escaneo de fotocorrientes se pudo encontrar que la generación de fotocorrientes es promovida debido al efecto fotovoltaico y debido al efecto fototermoeléctrico. Además, se pudo observar que las fotocorrientes generadas por luz linealmente polarizada incidente en los fototransistores tenían una dependencia de acuerdo a lo largo de que dirección de las MBP incidía la luz, las fotocorrientes que se generaban en la dirección de zig-zag (dirección y) eran menores que las que se generaban en la dirección en la cuál se genera la apariencia arrugada de la monocapa (dirección x).

Aplicaciones por conversión termoeléctricas

Un convertidor termoelectrico es un dispositivo que convierte el flujo de calor en electricidad por medio del efecto Seebeck. Para esto se necesita un gradiente de temperatura sobre un material conductor que permita el flujo de calor y por tanto la movilidad de portadores de carga. La eficiencia de conversión esta determinado por una variable de mérito, la cuál depende de forma proporcional a la conductividad electrica, la temperatura de trabajo y el al cuadrado del coeficiente Seebeck, y depende de manera inversamente proporcional a la conductividad térmica. Entonces, para maximizar la eficiencia, se debe tener valores altos para la conductividad electrica y bajos para la conductividad térmica. El BP muestra estos requerimientos cuando se presenta como nanobastones. El coeficiente Seebeck para el BP en esta forma es $S = -492 \mu\text{V K}^{-1}$, su conductividad es $\sigma = 4.13 \times 10^5$, permitiendo un valor de eficiencia de conversión termoeléctrica de 6.4 % a temperatura ambiente [44, 45].

Baterías recargables

Las baterías de Litio usadas en la actualidad tienen la ventaja de ser recar-

gables, sin embargo la tendencia actual en dispositivos es hacerlos más compactos y de mayor capacidad de densidad de energía. Recientemente se ha explorado la posibilidad de usar BP y compositos de Grafeno-BP como ánodo para baterías de iones de Litio [46]. La elección del BP como posible sustituto para el ánodo de las baterías de Litio se debe a que se consigue obtener un alta densidad de potencia durante su vida útil. Se ha encontrado que el uso de compositos de BP con grafeno pueden tener una capacidad específica de 920 mA h g^{-1} a una tasa de 100 mA h g^{-1} en ciclos de carga y descarga de la batería, ésta resulta ser mayor en comparación de si se usa solamente BP como ánodo (180 mA h g^{-1}) o bien si solamente se estuviera usando grafeno (435 mA h g^{-1}).

Dispositivos espintrónicos

En la actualidad, la mayor cantidad de dispositivos espintrónicos que existen en el mercado funcionan en términos de la aplicación de campos magnéticos localizados en materiales ferromagnéticos. La posibilidad de controlar corrientes electricas polarizadas en espín a través de un método no magnético es el objetivo de la espintrónica de semiconductores. Se ha observado que el grado de polarización de espín para algunos semiconductores se puede generar a través de la absorción de luz circularmente polarizada en el plano de incidencia del haz. La dirección de polarización del espín de los electrones es selectiva, dependiendo del plano de incidencia de la luz sobre el material y de la estructura cristalina del material.

CAPÍTULO 3

Marco teórico

En este capítulo, se describe brevemente el formalismo mecánico cuántico empleado para entender el marco teórico de los cálculos realizados de estructura de bandas, respuesta óptica y grado de polarización de espín de los sistemas atómicos estudiados en este trabajo de tesis.

Se comienza haciendo una revisión de la propiedad física del espín del electrón así como su interacción espín-órbita (SO) junto con sus orígenes. Después, se describe brevemente los fundamentos básicos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés de *Density Functional Theory*). Además, se explica el teorema de Bloch, el cuál nos permite proponer una solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Finalmente, se describen las respuestas ópticas función dieléctrica y grado de polarización de espín.

3.1. El espín del electrón e interacción espín-órbita

3.1.1. Espín del electrón

En 1925, Uhlenbeck y Goudsmit propusieron que el electrón tiene un momento angular intrínseco debido al movimiento giratorio alrededor de uno de sus diámetros [47], de aquí proviene el término *momento angular de espín* o simplemente *espín*. Dicha hipótesis se comprobó con el experimento de Stern-Gerlach en 1922 [48]. El espín es un movimiento adicional al orbital que el electrón efectúa alrededor del núcleo. En un tratamiento clásico, este término debe introducirse *a posteriori* como una hipótesis adicional. Sin embargo, tal como lo mostró Dirac en 1928 [49], dentro del formalismo relativista, el espín aparece de forma natural.

Análogo a los operadores para el momento angular orbital \hat{L}^2 , \hat{L}_x , \hat{L}_y y \hat{L}_z , los operadores para el momento angular de espín para una partícula subatómica son \hat{S}^2 , \hat{S}_x , \hat{S}_y y \hat{S}_z [50], los cuáles operan de forma lineal y son operadores Hermíticos. Por otro lado, cumplen las siguientes relaciones de conmutación

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k, \quad [\hat{S}_i, \hat{S}^2] = 0, \quad (3.1)$$

donde los índices i, j, k pueden tomar los valores x, y, z , ε_{ijk} es el símbolo de Levi-Civita y \hbar es la constante de Planck. Los valores propios para los operadores del espín \hat{S}^2 son

$$s(s+1)\hbar^2 \quad \text{con} \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (3.2)$$

y los valores propios para la componente z del espín es \hat{S}_z son

$$m_s \hbar \quad \text{con} \quad m_s = -s, -(s-1), \dots, s-1, s. \quad (3.3)$$

El número cuántico s se denomina **espín** de la partícula, que en el caso de los electrones tiene el valor de $s = 1/2$, por lo que los valores propios posibles para \hat{S}_z son $-\hbar/2$ y $\hbar/2$. Los vectores propios de espín que corresponden a estos valores propios para \hat{S}_z se denotan mediante $|+\rangle$ y $|-\rangle$, los cuales se escriben en la forma

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

y satisfacen las relaciones de ortonormalidad

$$\langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1; \quad \langle +|-\rangle = 0. \quad (3.5)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de eigenvalores se expresan como

$$\hat{S}_z|+\rangle = +\frac{\hbar}{2}|+\rangle; \quad \hat{S}_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle. \quad (3.6)$$

Debido a que \hat{S}_z conmuta con \hat{S}^2 , se pueden tomar los vectores propios de \hat{S}_z como vectores propios para \hat{S}^2 y con los valores propios dados por la ecuación (3.2).

La función de onda de un electrón posee dos componentes correspondientes a los estados con $m_s = 1/2$ y $m_s = -1/2$ y puede escribirse como

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \varphi_+|+\rangle + \varphi_-|-\rangle \\ &= \varphi_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \varphi_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

la cual se le llama espinor.

En la base dada por los vectores propios $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, el operador \hat{S}_z es una matriz diagonal

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z. \quad (3.8)$$

Por otro lado, las matrices que representan a los operadores \hat{S}_x y \hat{S}_y en la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ son

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y, \quad (3.9)$$

donde las matrices de las ecuaciones (3.8) y (3.9) son las matrices de Pauli para $\hat{\sigma}_z$, $\hat{\sigma}_x$ y $\hat{\sigma}_y$, respectivamente. Por lo que podemos definir un operador para el vector de momento angular de espín dado por

$$\hat{S}_i = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_i; \quad i = x, y, z \quad (3.10)$$

siendo

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

3.1.2. Momento Angular Total

El momento angular total \hat{J} de una partícula se obtiene considerando las contribuciones de su momento angular orbital \hat{L} y el espín \hat{s}

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (3.12)$$

Tomando la componente z en la ecuación (3.12) tenemos

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z \quad (3.13)$$

por lo cual obtenemos que los posibles valores para el número cuántico m_j de un electrón es igual a

$$m_j = m_l + m_s = l \pm \frac{1}{2} \quad (3.14)$$

donde l es el número cuántico orbital.

3.1.3. Interacción espín-órbita

El acoplamiento espín-órbita (ASO) es la principal forma de entender el momento angular del electrón a través de su movimiento orbital alrededor del átomo. Esta interacción hace que se subdividan los niveles de energía permitiendo distintas transiciones.

Desde una perspectiva clásica, el ASO se puede entender considerando un electrón que se mueve en un campo eléctrico $\vec{E} = -\nabla V_0$, donde V_0 es un potencial externo. Desde el marco de referencia del electrón que lleva una velocidad v , se induce un campo magnético \vec{B} debido al movimiento relativo

del núcleo. Debido a la presencia de este campo magnético, el momento dipolar magnético del electrón $\vec{\mu}_s$, siente un torque, el cuál tiende a rotar y alinearse con el campo magnético, por lo que cambia la energía del electrón en una cantidad $E = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$. Por lo que el Hamiltoniano para este sistema viene dado por:

$$\hat{H}_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}. \quad (3.15)$$

3.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Para poder describir las propiedades físicas y químicas de materiales de manera correcta es necesario dar una formulación basada en la mecánica cuántica, en la que se toma a consideración un sistema de muchos cuerpos formado por electrones y el núcleo atómico sujetos a la interacción de Coulomb. Este tipo de sistemas están caracterizados por el siguiente hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_I + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-I} + \hat{V}_{I-I}, \quad (3.16)$$

donde \hat{T}_e (\hat{T}_I) es la energía cinética de los electrones (iones), \hat{V}_{e-e} es el potencial de la interacción electrón-electrón, \hat{V}_{e-I} es el potencial de la interacción electrón-ión, \hat{V}_{I-I} es el potencial de la interacción ión-ión. Los 5 términos que contribuyen al hamiltoniano en la expresión (3.16) hacen que su forma sea muy compleja. Para reducir su forma, se pueden realizar algunas consideraciones. Por un lado, siendo que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, la respuesta de los electrones es inmediata ante la presencia de un campo externo y su energía cinética es mucho mayor que la de los iones. Por lo que, la energía cinética de los iones puede despreciarse. Por otro lado, el movimiento de los núcleos puede tratarse adiabáticamente; por tanto, se puede separar las coordenadas correspondientes a los núcleos y a los electrones en la función de onda, lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Entonces, el problema de muchos cuerpos puede reducirse a un problema de solo la dinámica de los electrones. Además, el potencial de interacción ión-ión es una constante y puede dejarse fuera del hamiltoniano. Por lo tanto, el hamiltoniano escrito en la ecuación (3.16) puede reducirse a

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.17)$$

donde $V_{ext} = \hat{V}_{e-I}$ corresponde al potencial externo de la interacción electrón-ión. Escribiendo la forma explícita de la energía cinética de los electrones y los potenciales, se reescribe el hamiltoniano como

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i), \quad (3.18)$$

siendo $\vec{r}_i =$ las posiciones de los electrones, e es la carga del electrón y la sumatoria corre sobre todo el número de electrones N . Aún con las simplificaciones realizadas, obtener la solución al problema de muchos cuerpos es una tarea muy complicada, ya que involucra obtener una función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ de $3N$ variables.

Las primeras aproximaciones para resolver el problema provienen desde 1927 por Thomas [51] y Fermi [52], haciendo consideraciones estadísticas para calcular la distribución de electrones en el átomo. Las consideraciones son que los electrones se ven distribuidos uniformemente en el espacio fase seis-dimensional, en el que para cada elemento de volumen del orden a_0^3 (siendo a_0 el radio de Bohr) se tienen dos electrones y que de manera efectiva existe un potencial efectivo debido a la carga del núcleo y la distribución de los electrones.

El trabajo original de Hohenberg y Kohn en 1964 da las bases de la DFT. Su premisa básica puede resumirse como: existe una funcional universal de la densidad que es independiente del potencial externo de tal forma que la funcional de la energía tiene su valor mínimo a el valor correspondiente a la energía total del estado base [53]. Por lo que, todas las propiedades en estado base de un sistema pueden determinarse de forma unívoca por una funcional de la densidad electrónica en estado base $\rho(\vec{r})$. Debido a que la funcional exacta no es conocida, esta formulación es compleja. Poco tiempo después, en 1965, Kohn y Sham [54] continuaron el desarrollo de la teoría de Hohenberg y Kohn para tratar sistemas inhomogéneos de partículas interactuantes. Ellos obtuvieron ecuaciones autoconsistentes que incluyen en forma aproximada los efectos de correlación e intercambio. Con esta formulación, Kohn y Sham dieron las bases para la DFT moderna, ya que desde entonces se aplica ampliamente como método por cuál se estudian a los átomos, moléculas y sólidos. En las dos secciones siguientes, se explican brevemente estos trabajos.

3.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En el artículo que publicaron en el año de 1964 [53], Hohenberg y Kohn (HK) formularon la Teoría del Funcional de la Densidad como una teoría exacta para sistemas de muchos cuerpos. El artículo puede resumirse con los dos teoremas siguientes:

Teorema I: *Sea un sistema de electrones que se mueven bajo la influencia de los potenciales externo $V_{ext}(\vec{r})$ y de repulsión coulombiana. Además, consideremos que el estado base no es degenerado. Entonces, la densidad electrónica en el estado base $\rho(\vec{r})$ es una funcional del potencial externo. A la inversa,*

el potencial $V_{ext}(\vec{r})$ es una funcional unívoca, salvo por una constante, de $\rho(\vec{r})$.

Teorema II. Principio Variacional: *Siendo la función de onda en estado base Ψ una funcional de $\rho(\vec{r})$, entonces, las energías cinética y de interacción también son funcionales de la densidad electrónica en el estado base. Así que es posible definir una funcional universal de la densidad $F[\rho(\vec{r})]$ correspondiente a las energías cinética y de interacción, válida para cualquier número de partículas y potencial externo. Por lo tanto, para un determinado potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, se define la funcional de la energía en la forma*

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.19)$$

Si se tiene la densidad electrónica correcta ρ en el estado base entonces $E[\rho]$ será la energía total del estado base.

Para un determinado $V_{ext}(\vec{r})$, $E[\rho]$ tendrá su valor mínimo para la densidad del estado base correcta ρ , dando la energía del estado base y satisfaciéndose la condición

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N. \quad (3.20)$$

donde N es el número de electrones. Por lo que, a través de un proceso de minimización de la funcional de la energía (ecuación (3.19)), se puede obtener la energía total y densidad electrónica del estado base.

3.2.2. Ecuaciones de Kohn - Sham

Kohn and Sham incorporaron los efectos de intercambio y correlación que surgen de la interacción electrónica a la teoría desarrollada por HK. Por un lado, el efecto de intercambio se da con la reducción de energía de un sistema debido a la antisimetría de la función de onda bajo el intercambio de dos electrones. A esta reducción de energía se le llama energía de intercambio y se produce debido a la separación espacial de electrones con un mismo espín [55]. En el caso que la energía de intercambio se incluye en la energía total se le llama aproximación de Hartree-Fock. Por otro lado, cuando los electrones tienen espines opuestos, ellos experimentan una separación espacial, haciendo que su energía de Coulomb se reduzca por debajo de su valor de Hartree-Fock. A esta reducción de energía se le llama energía de correlación [55]. Entonces, la energía de intercambio y correlación (XC) esta dada por

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})], \quad (3.21)$$

donde $E_C[\rho(\vec{r})]$ es la energía de Coulomb entre electrones y $E_H[\rho(\vec{r})]$ es la energía de Hartree calculada con el uso de la aproximación de Hartree-Fock. Por lo tanto, la funcional de la energía total se escribe como

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})], \quad (3.22)$$

siendo $E_{ext}[\rho(\vec{r})]$ la energía asociada a la interacción de los electrones con el potencial externo. El respectivo hamiltoniano de Kohn-Sham se escribe en la forma

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.23)$$

donde \hat{V}_H es el potencial de Hartree y V_{XC} es el potencial de intercambio y correlación dado por

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho}. \quad (3.24)$$

Para una función de onda dada $\phi_i(\vec{r})$ y un determinado potencial de intercambio y correlación $V_{XC}(\vec{r})$, la densidad electrónica exacta $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones puede obtenerse resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (3.25)$$

donde ϵ_i son los valores propios de energía de Kohn-Sham. Las ecuaciones de Kohn-Sham convierten el problema de un sistema ficticio de muchos electrones interactuantes a uno correspondiente a un sistema ficticio de electrones no interactuantes sometidas a un potencial efectivo. El problema es autoconsistente. Esto es, V_{xc} and V_H dependen de la densidad electrónica, la cual, a su vez, depende de la función de onda electrónica que se quiere obtener. Por lo que la densidad debe obtenerse de manera autoconsistente con el hamiltoniano de Kohn-Sham. Entonces, las soluciones autoconsistentes de las ecuaciones de Kohn-Sham son aquellas que minimizan la funcional de la energía correspondiendo a la energía del estado base.

3.2.3. Método de autoconsistencia

En 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham (KS) [54] propusieron un método iterativo autoconsistente para encontrar el mínimo valor de la funcional correspondiente a la energía $E[\rho]$ expresada en las ecuaciones (3.19) o (3.22). Dicho método puede verse en la figura 3.1. Primeramente, se construye el potencial iónico V_{ext} a partir de las posiciones atómicas del sistema. Enseguida, se propone una función de onda, a partir de la cual se obtiene la densidad electrónica inicial. Después, se construye el potencial efectivo $V^{eff}[\rho]$ y se procede a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, de donde se obtiene una nueva función de onda y, por tanto, una nueva densidad electrónica. Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuaciones (3.25), son soluciones de un problema de eigenvalores, donde éstos se obtienen de la diagonalización del sistema de ecuaciones (3.25). Los valores propios del sistema dan las energías electrónicas. Ahora, se hace uno la pregunta, ¿Es la solución autoconsistente?, esto es, ¿La nueva solución $\rho(\vec{r})$ genera el $V^{eff}[\rho]$ que se usó para formar las ecuaciones de KS? Si la respuesta es negativa entonces se repite el proceso, se forma nuevamente el $V^{eff}[\rho]$ con la $\rho(\vec{r})$ obtenida y se forman otra vez las

ecuaciones de KS. En caso contrario, si la respuesta es afirmativa entonces, finalmente, se calcula la energía total del sistema en el estado base.

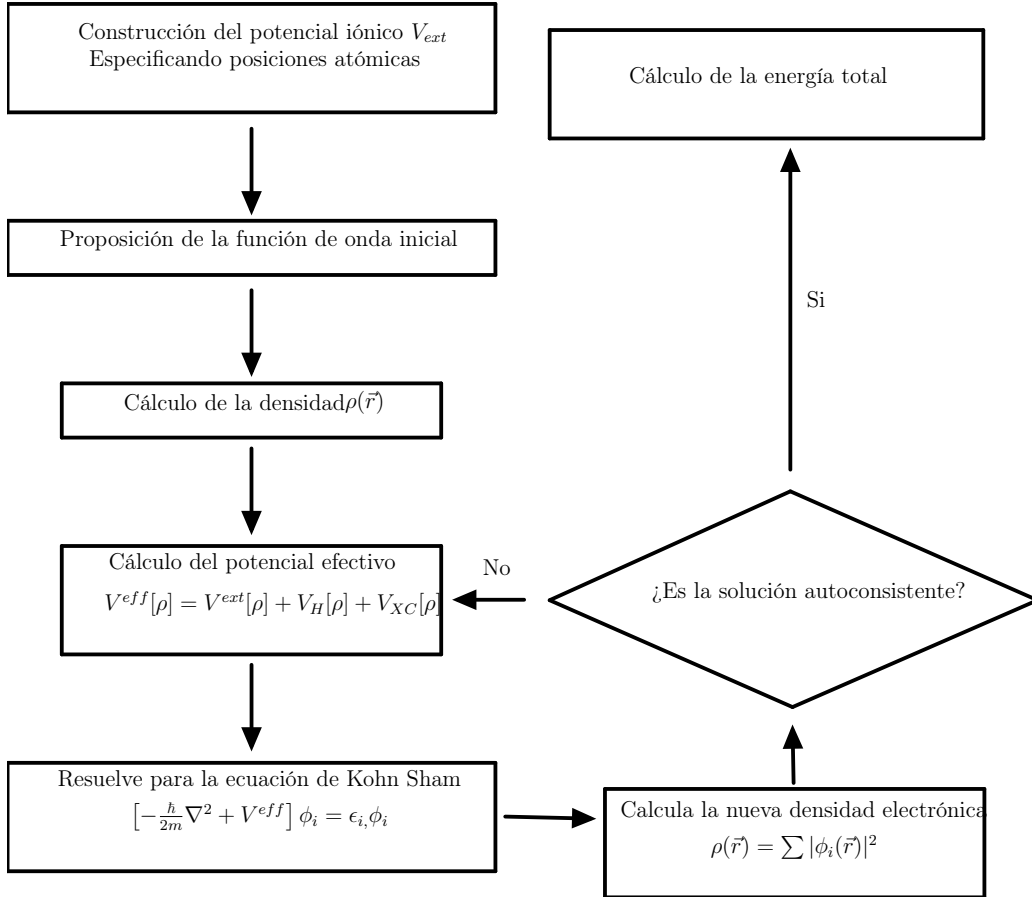


Figura 3.1: Diagrama que muestra los pasos a seguir para el cálculo autoconsistente de la energía total.

3.2.4. Aproximación de funcionales a la energía de correlación e intercambio

Al aplicar DFT tenemos el problema de que no conocemos una forma explícita para el funcional de la energía de correlación e intercambio, el cuál tiene una contribución pequeña a la energía total. Entre las diferentes aproximaciones que se han reportado en la literatura a la funcional de la energía se tienen las siguientes dos principalmente.

Aproximación de la densidad local: La aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés de *Local Density Approximation*) fue propuesta por KS en 1965 [54]. Esta aproximación supone que la energía de

intercambio y correlación en el punto \vec{r} del espacio depende únicamente de ese mismo punto, y no de otros puntos alrededor. La densidad electrónica no varía con la posición (su derivada respecto al tiempo es cero), por lo que puede aproximarse a la densidad de un gas de electrones uniforme.

Aproximación de gradiente generalizado La aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés de *General Gradient Approximation*) supone que la funcional de correlación e intercambio depende de la posición y de las variaciones de la densidad con la posición (el gradiente de la densidad) en la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (3.26)$$

La integración de fuerzas de van der Waals de largo alcance pueden incorporarse en funcionales del tipo GGA [56]. Para esto, se propone que las interacciones electrónicas de corto alcance están limitadas para el funcional de correlación. Mientras que para distancias medianas y grandes, las interacciones intermoleculares están limitadas por un factor de amortiguamiento.

3.3. Método de pseudopotenciales empíricos

El potencial externo correspondiente a la interacción coulombiana electrón-ión produce orbitales que se encuentran fuertemente enlazados al núcleo y cuya función de onda de los electrones de valencia oscila rápidamente en la región del núcleo. Cuando se usan ondas planas para las funciones de onda, se necesita un número grande de ondas planas para realizar un cálculo considerando todos los electrones del sistema atómico. En tal caso, el método de pseudopotenciales empíricos (EPM, por siglas en inglés de *Empirical Pseudopotential Method*) permite el uso de un número relativamente pequeño de ondas planas. El EPM parte de la premisa de que los electrones más cercanos al núcleo atómico que se encuentran en capas llenas interactúan menos con su exterior que los que se encuentran en las capas más externas. Además, EPM considera el hecho de que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen principalmente de los electrones de valencia. El potencial iónico se puede separar en dos contribuciones, una oscilatoria y otra suave. La correspondiente función de onda se le conoce como pseudo función de onda. Por lo que, la aproximación de pseudopotencial no considera los electrones más internos y reemplaza el potencial de interacción electrón-ión por un pseudopotencial más débil que actúa sobre un conjunto de pseudo funciones de onda

en lugar de las verdaderas funciones de onda de los electrones de valencia.

El código de *abinit* implementa la aproximación de pseudopotenciales debido a que supone que las propiedades físicas y químicas de los materiales están determinadas mayormente por los electrones de valencia [57].

3.4. Teorema de Bloch

Para el estudio de cristales atómicos periodicos se hace uso del *teorema de Bloch* el cual establece que, para sistemas que poseen un potencial periódico en el espacio, cada función de onda electrónica que es solución a las ecuaciones de Kohn-Sham puede ser escrita como el producto de una función $u_i(\vec{r})$ que tiene la periodicidad de la red por una función correspondiente a una onda plana en la forma

$$\varphi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (3.27)$$

donde \vec{k} es el vector de onda. La función periódica puede expandirse usando un conjunto base discreto de ondas planas. Por lo que la ecuación (3.27) puede reescribirse como

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (3.28)$$

donde \vec{G} son vectores de onda de la red recíproca del cristal, que satisface la relación $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l$, para todo vector \vec{R} de la red del cristal y l es un entero. Por lo tanto, sustituyendo la ecuación (3.28) en (3.27), la función de onda electrónica normalizada puede ser escrita como

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_{i,G} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, \quad (3.29)$$

donde el factor Ω es el volumen de la celda unitaria. Haciendo uso del teorema de Bloch considerando que las funciones de onda electrónicas tienen la forma (3.29), sustituyendo en las ecuaciones de Kohn-Sham y haciendo sus transformadas de Fourier obtenemos [55]:

$$\begin{aligned} \sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{ext}(G - G') + V_H(G - G') + V_{XC}(G - G') \right] c_{i,k+G'} \\ = \epsilon_i c_{i,k+G'} \end{aligned} \quad (3.30)$$

donde $V_{ext}(G - G')$, $V_H(G - G')$ y $V_{XC}(G - G')$ son las transformadas de Fourier de los potenciales de interacción electrón-ión, de Hartree y de correlación e intercambio, respectivamente. La ecuación de eigenvalores (3.30) se resuelve diagonalizando. Los valores propios se etiquetan con el índices $i = 1, 2, 3\dots$ y

denotados por $E_i(\vec{k})$. Cada uno de los índices i se llama índice de la banda, y para cada $E_i(\vec{k})$ forman una función continua de \vec{k} . El conjunto de energías $E_i(\vec{k})$ para un índice i y para todos sus posibles valores de \vec{k} se le conoce como banda de energía. Como tal, la *brecha energética* es la separación mínima entre los rangos de energía entre la última banda de valencia y la primera banda de conducción [58]. El tamaño de la matriz esta determinado por el número de ondas planas o de términos en la sumatoria de la ecuación (3.29). Para el cálculo numérico, el número máximo de ondas planas se escoge de tal manera que la energía cinética sea menor que un determinado valor de energía de corte $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}_c|^2$. Mientras más grande sea el valor de *energía de corte*, la función de onda tendrá más términos en su expansión en ondas planas. Esto incrementa el tiempo de cómputo de los cálculos.

3.5. Respuesta óptica lineal

Las propiedades ópticas de los sólidos vienen dadas como una consecuencia de la respuesta de los electrones de un sistema a la perturbación que ejerce un campo eléctrico incidente en el medio. En el caso que la respuesta es lineal con el campo eléctrico, la cantidad física que caracteriza dicha respuesta es la susceptibilidad lineal $\chi^{(1)}$, la cual se relaciona con la función dieléctrica en la forma

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega). \quad (3.31)$$

$\chi^{(1)}$ es una cantidad compleja y tensorial de rango dos. Sus partes real e imaginaria se escriben respectivamente como

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi\Re\chi^{(1)}(\omega), \quad (3.32)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 4\pi\Im\chi^{(1)}(\omega) \quad (3.33)$$

donde, en la aproximación de partícula independiente, la susceptibilidad lineal esta dada por la expresión [59]

$$\chi^{ab}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} \sum_{n,m} \frac{f_{nm}r_{nm}^a r_{mn}^b}{(\omega_{mn} - \omega - i\eta)}, \quad (3.34)$$

donde e es la carga del electrón; $\hbar = h/2\pi$ con h la constante de Planck; $f_{nm} = f_n - f_m$, con f_n el factor de Fermi que tiene los valores $f_n = 1$ (0) si n corresponde a valencia (conducción); r_{nm}^a son elementos de matriz de la posición; $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ son las frecuencias de transición; ω es la frecuencia del campo óptico, y η es un valor pequeño. La integral se evalúa en espacio recíproco sobre toda la zona de Brillouin y la sumatoria sobre los índices m, n corre sobre todas las bandas de valencia y conducción.

3.6. Grado de polarización de espín

El grado de polarización de espín (DSP, por siglas en inglés de *Degree of Spin Polarization*) se define como la razón de la diferencia de la densidad de electrones con espín hacia arriba N_\uparrow y hacia abajo N_\downarrow que se llevan a la banda de conducción entre la densidad total

$$\text{DSP} = \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N_\downarrow + N_\uparrow}. \quad (3.35)$$

La generación de electrones, en la banda de conducción de semiconductores, polarizados en espín se lleva a cabo a través de la incidencia de un campo óptico con polarización circular (ver figura 3.2).

La expresión (3.35) permite entender fácilmente el fenómeno de polarización de espín. Sin embargo, la cantidad física que se emplea para caracterizar y calcular DSP es \mathcal{D}^a , que es una cantidad adimensional y se define como el cociente de la razón de la inyección de electrones a la banda de conducción polarizados en espín en la dirección a , \hat{S}^a , entre la razón de inyección de portadores de carga \hat{n} en la forma [60, 61]

$$\mathcal{D}^a = \frac{\hat{S}^a}{(\hbar/2)\hat{n}}, \quad (3.36)$$

donde

$$\hat{S}^a = \frac{d\hat{S}^a}{dt} = \zeta^{abc} E^b(-\omega) E^c(\omega), \quad (3.37)$$

siendo ζ^{abc} un pseudo tensor que es imaginario y cambia de signo bajo el intercambio de los últimos dos índices. ζ^{abc} esta dado por la expresión

$$\zeta^{abc}(\omega) = \frac{i\pi e^2}{\hbar^2} \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} \sum_{vc'} \Im[S_{c'c}^a(\vec{k}) r_{vc'}^b(\vec{k}) r_{cv}^c(\vec{k}) + S_{cc'}^a(\vec{k}) r_{vc}^b(\vec{k}) r_{c'v}^c(\vec{k})] \delta(\omega_{cv}(\vec{k}) - \omega). \quad (3.38)$$

Aquí, $S_{c'c}^a$ son los elementos de matriz de espín. La prima sobre la sumatoria indica que ésta se realiza sobre pares de bandas de conducción que están cuasidegeneradas. Mientras que \hat{n} es la derivada temporal de \hat{n}

$$\hat{n} = \frac{d\hat{n}}{dt} = \xi^{bc} E^b(-\omega) E^c(\omega), \quad (3.39)$$

con ξ^{bc} dado en la siguiente forma:

$$\xi^{bc} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2} \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} \sum_{cv} r_{vc}^b(\vec{k}) r_{cv}^c(\vec{k}) \delta(\omega_{cv}(\vec{k}) - \omega). \quad (3.40)$$

ξ^{ab} se relaciona con $\chi^{bc}(\omega)$ en la forma $(\hbar/2) \xi^{bc}(\omega) = \text{Im}[\chi^{bc}(\omega)]$.

Por otro lado, para un campo eléctrico de luz incidente que se encuentra circularmente polarizada a la derecha y que incide normalmente a lo largo del eje $-\hat{z}$ se escribe en la siguiente forma

$$\vec{E}(\omega) = E_0 \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{\sqrt{2}}. \quad (3.41)$$

por lo que la ecuación 3.36 adquiere la forma siguiente :

$$\mathcal{D}^z = \frac{2}{\hbar} \frac{\zeta^{zxy}}{\xi^{xx} + \xi^{yy}} \quad (3.42)$$

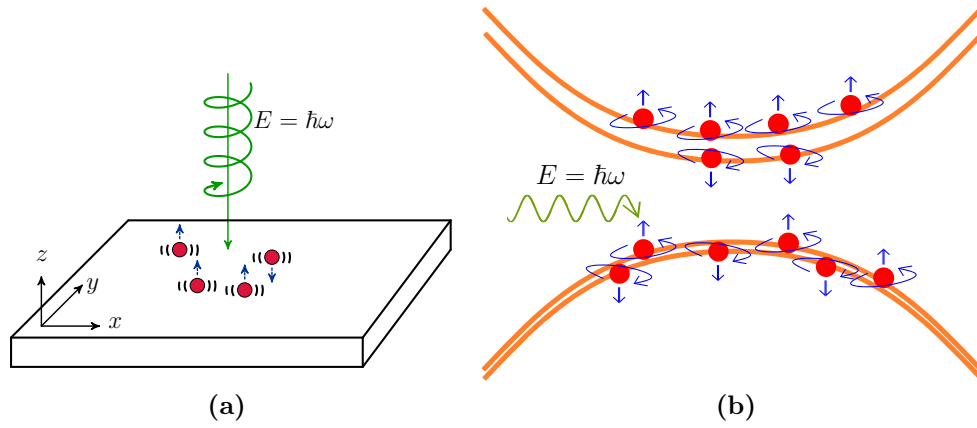


Figura 3.2: a) Esquema que muestra como un haz de luz con energía igual a $E = \hbar\omega$ y polarizado de manera circular derecha en el plano xy incide sobre un material, por lo que algunos de los electrones quedan excitados con su espín en dirección $+z$. b) Se muestra que se tiene una fracción mayoritaria de electrones que ya han sido llevados a la banda de conducción polarizados en espín hacia arriba (el DSP es de 30 % con espín hacia arriba).

CAPÍTULO 4

Metodología y resultados

En este capítulo se describen las características de la estructura cristalina en términos de los parámetros de red y algunas otras cantidades que nos ayudarán a replicar la celda unitaria para el caso del BP en bulto, una monocapa y dos monocapas. Se muestran algunos resultados sobre los parámetros estructurales que definen la celda unitaria y se comparan con valores ya reportados. Se describe, además, la metodología empleada para el cálculo de la respuesta óptica y se desglosan los resultados para cada una de las estructuras analizadas. con los funcional es empleados en cada una para el cálculo de la energía de correlación e intercambio. De igual manera en cada sección se van detallando cada uno de los resultados que se van abordando en cada una de éstas.

4.1. Estructura Cristalina

El Fósforo Negro (BP) es un material que presenta una estructura cristalina ortorrómbica centrado en la base (OFC, por sus siglas en inglés de *One-Face-Centered*) cuando se presenta en bulto, con grupo espacial # 64 y con y una estructura ortorrómbica simple (oP, por sus siglas en inglés de *primitive orthorhombic*) cuando se se encuentra en estructura de monocapa, con espacio de grupo # 53 (Figuras 4.1 y 4.2). Ambas estructuras pertenecen a la clase *mmm* de la clasificación dada por la notación de Hermann - Mauguin. Esta clasificación es asignada a estructuras que entre otras simetrías presentan centrosimetría, por tanto, no se tiene respuesta para el tensor de susceptibilidad de segundo orden [62].

Los átomos que conforman la estructura cristalina del BP se mantienen unidos por enlaces covalentes en cada monocapa y por fuerzas débiles de Van der Waals (VdW) entre monocapas adyacentes, las cuales se apilan en un ordenamiento del tipo ABA. Además, el acomodamiento de los átomos se da de tal forma que genera dos planos atómicos, tal como se puede observar en la figura 4.2, en el que para dos monocapas atómicas se tienen 4 planos atómicos, dos para cada monocapa [63].

La celda unitaria en el BP es de cuatro átomos, para bulto y para una monocapa, mientras que es de ocho átomos en una bicapa (dos monocapas). Las distancias y ángulos característicos entre átomos que conforman la estructura cristalina del BP se muestran en las figuras 4.1 y 4.2.

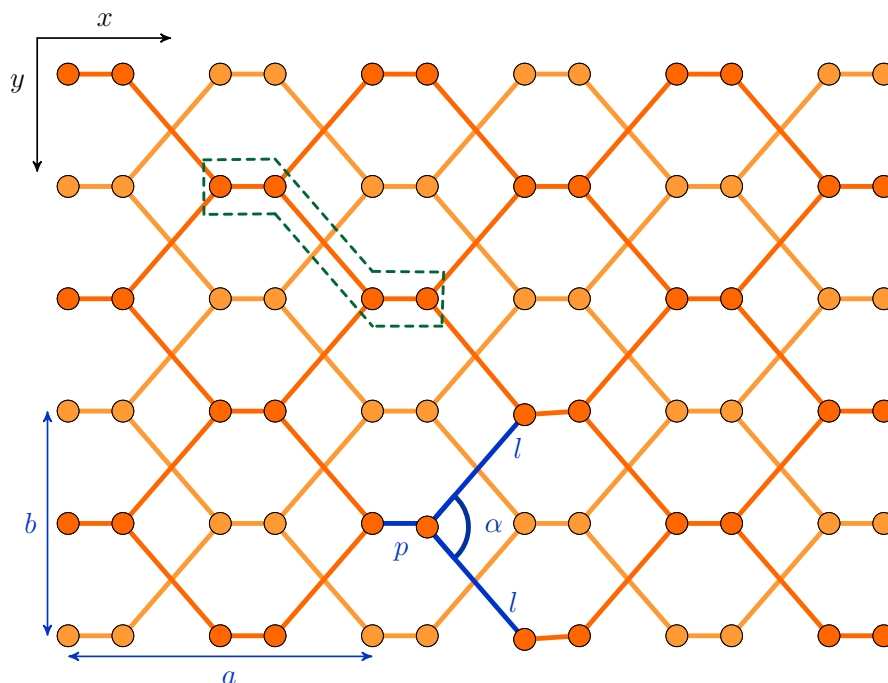


Figura 4.1: Vista del plano xy de la estructura cristalina del BP, mostrando dos monocapas de ésta. En amarillo se muestran los átomos de la monocapa superior y en naranja los átomos de la monocapa inferior. Los átomos de la celda unitaria se muestran dentro de la línea punteada. Las distancias de separación entre átomos equivalentes en una misma monocapa son a y b en dirección ' x ' y ' y ', respectivamente.

En dirección del eje x la estructura toma forma de una monocapa arrugada y en dirección del eje y la estructura sigue un camino en zigzag, la distancia de separación entre átomos que alternan en dirección y es l y forman un ángulo α entre éstos, tal como se puede apreciar en la figura 4.1.

La longitud de separación entre átomos subsecuentes de la parte del plano atómico superior y la del plano atómico inferior de una misma monocapa es p . Donde β es el ángulo entre cualquiera tres átomos subsecuentes de la celda unitaria.

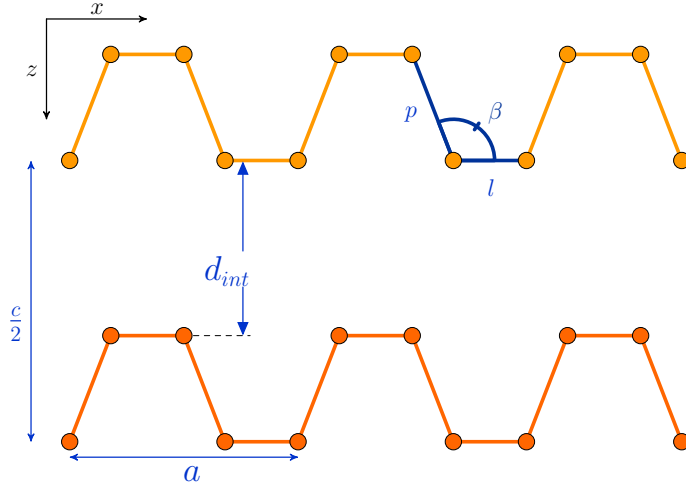


Figura 4.2: Vista del plano xz de la estructura cristalina del BP. La distancia de separación entre átomos de capas adyacentes es $\frac{c}{2}$. La distancia d_{int} es la distancia de separación entre átomos del plano inferior de una monocapa (en amarillo) y el plano superior de átomos de otra monocapa (en naranja).

De esta manera, podemos definir las posiciones de los cuatro átomos que están en la celda unitaria para el sistema cristalino en bulto y en una monocapa (P_i con $i = 1, 2, 3, 4$) y para los ocho átomos que se consideran para la estructura de bicapa (P_i con $i = 1, 2, 3, \dots, 8$), tal como se describen a continuación:

$$\begin{aligned}
 P_1 &= [0, 0, 0]; & P_2 &= [q, 0, m]; \\
 P_3 &= \left[\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, m\right]; & P_4 &= \left[\frac{a}{2} + q, \frac{b}{2}, 0\right]; \\
 P_5 &= \left[0, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}\right]; & P_6 &= \left[q, \frac{b}{2}, \frac{c}{2} + m\right]; \\
 P_7 &= \left[\frac{a}{2}, 0, \frac{c}{2} + m\right]; & P_8 &= \left[\frac{a}{2} + q, 0, \frac{c}{2}\right]
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

En la ecuación (4.1) se usaron los variables m y q , los cuáles se definen en términos de los parámetros estructurales a, b, p, α y β de la estructura cristalina del BP en la forma:

$$q = -p \frac{\cos(\beta)}{\cos(\alpha/2)}; \quad m = p \sqrt{\sin^2(\beta) - \cos^2(\beta) \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \tag{4.2}$$

Con las vistas de la estructura del BP observadas en las figuras 4.1 y 4.2, se puede tener una mejor visualización en tres dimensiones de la estructura cristalina del BP, tal como se puede apreciar en la figura 4.3.

La primera zona de Brillouin se puede observar en las figuras 4.4a y 4.4b, para cuando se analiza el BP en bulto y como monocapa, respectivamente. De esta

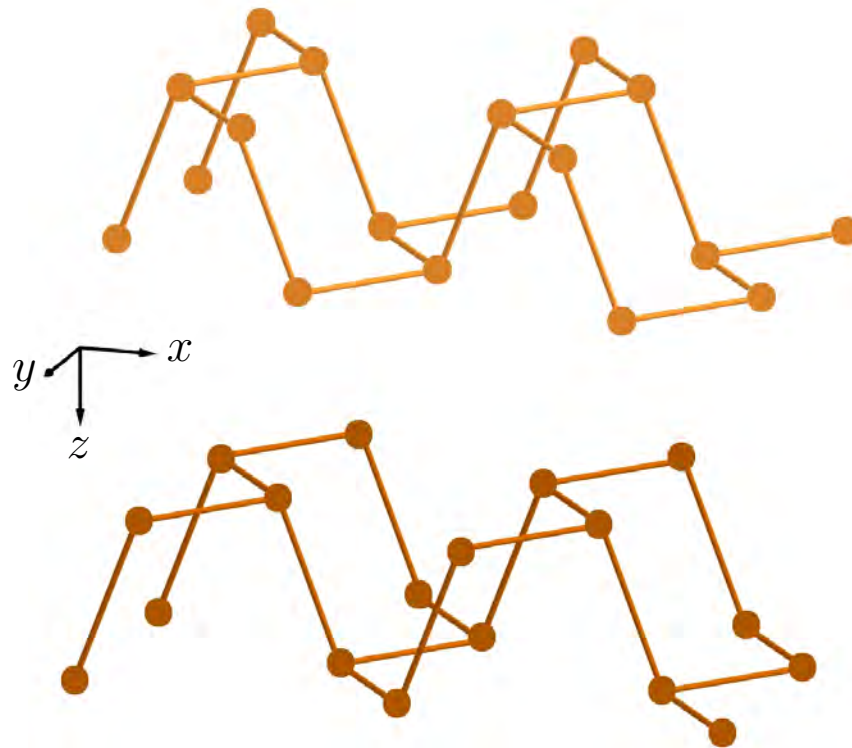


Figura 4.3: Vista de dos monocapas adyacentes de BP en una perspectiva tridimensional

manera, se muestran los puntos de alta simetría para estas estructuras, los cuales se tomaron a consideración para el cálculo de la estructura de bandas de cada estructura modelada.

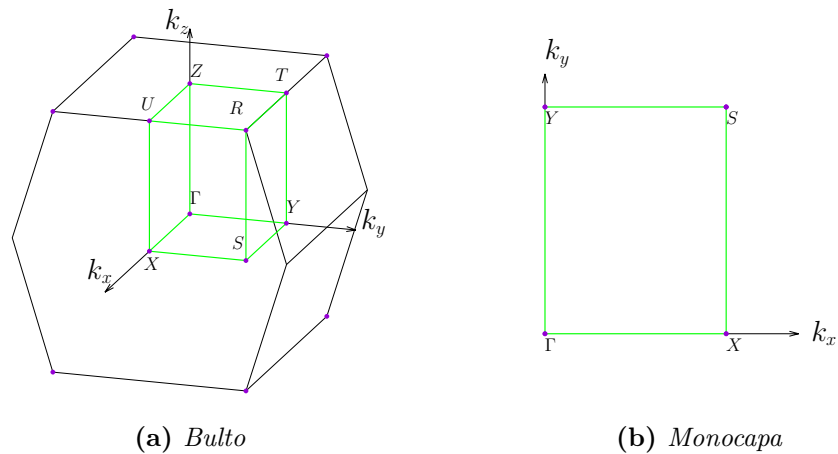


Figura 4.4: Primera zona de Brillouin para el BP de bulto y monocapa.

Las coordenadas de los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin se

resumen en la tabla 4.1, se muestran sus valores exactos en coordenadas reducidas.

Table 4.1: *Coordenadas reducidas de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin para estructura de BP de bulto y monocapa. Donde $w = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{b^2}{c^2}\right)$ está definido en términos de los parámetros que definen a la estructura cristalina (ver figuras 4.1 y 4.2).*

Estructura Cristalina Puntos	Bulto								Monocapa y Bicapa			
	Γ	X	Y	S	Z	U	R	T	Γ	X	Y	S
n_1	0	$\frac{1}{2}$	w	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
n_2	0	0	w	w	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1-w$	$1-w$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
n_3	0	0	w	w	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-w$	$-w$	0	0	0	0

Los vectores de traslación la estructura cristalina en bulto se muestran en las ecuaciones (4.3) y (4.4), para espacio real y recíproco, respectivamente:

$$\vec{r}_1 = a[1, 0, 0]; \quad \vec{r}_2 = \frac{u}{2}[0, 1, -1]; \quad \vec{r}_3 = \frac{u}{2}[0, 1, 1]; \quad (4.3)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}[1, 0, 0]; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{u}[0, 1, -1]; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{u}[0, 1, 1], \quad (4.4)$$

donde $u = \sqrt{b^2 + c^2}$, para el caso de la estructura atómica de bulto de BP. Por otro lado, los vectores de traslación para la estructura atómica de monocapa se muestran en la ecuación (4.5) para el espacio real y en la ecuación (4.6) para el espacio recíproco:

$$\vec{r}_1 = a[1, 0, 0]; \quad \vec{r}_2 = b[0, 1, 0]; \quad \vec{r}_3 = c[0, 0, 1]; \quad (4.5)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}[1, 0, 0]; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}[0, 1, 0]; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}[0, 0, 1]. \quad (4.6)$$

Se tiene entonces que las coordenadas reducidas de la tabla 4.1 y los vectores de traslación en 4.4 y 4.6 nos ayudan a encontrar las coordenadas \vec{R} de los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin con la relación:

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3, \quad (4.7)$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. En la tabla 4.2, se muestran los valores obtenidos del proceso de relajación de los parámetros estructurales de las estructuras atómicas de bulto, monocapa y bicapa de BP usando diferentes funcionales para la energía de correlación e intercambio, dentro de las aproximaciones LDA y GGA. Las estructuras de monocapa se modelaron como superceldas. Para la estructura atómica de una sola monocapa la celda unitaria contiene cuatro átomos y para la estructura atómica de dos monocapas se usaron 8 átomos en la celda unitaria.

Table 4.2: Valores obtenidos del cálculo de los parámetros estructurales para las estructuras de BP (ver figuras 4.1 y 4.2).

Aproximación	Estructura	a [Å]	b [Å]	c/2 [Å]	α [°]	β [°]	l [Å]	p [Å]
LDA	Bulto	4.343	3.206	5.349	96.847	101.982	2.241	2.187
	Monocapa	4.399	3.247	-	97.226	102.731	2.223	2.190
	Bicapa	4.395	3.236	5.606	97.002	102.860	2.232	2.204
GGA	Bulto	4.490	3.314	5.529	97.323	102.887	2.259	2.230
	Monocapa	4.508	3.328	-	97.727	103.159	2.254	2.228
	Bicapa	4.506	3.324	5.757	97.643	103.084	2.257	2.229
GGA(VdW)	Bulto	4.442	3.279	5.470	97.682	102.488	2.268	2.217
	Bicapa	4.493	3.317	5.745	97.686	103.038	2.258	2.226

Los valores calculados para a , b , c , p , l , α y β son comparables con los valores que se han reportado previamente. En la tabla 4.3 se muestra una relación de los parámetros que definen a la estructura cristalina del BP que han sido reportados en bulto, monocapa y bicapa.

Table 4.3: Valores reportados para los parámetros que definen la estructura cristalina del BP, considerando algunos trabajos experimentales y otros obtenidos por el uso de DFT

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	p [Å]	l [Å]	Ref.
Bulto	Exp	4.38	3.31	10.50	99	102	2.18	2.18	[63]
		4.376	3.314	10.478	96.34	102.09	2.224	2.244	[10]
	TB	4.376	3.313	10.478	96.34	102.09	2.224	2.244	[64]
	LDA	4.47	3.34	-	96.16	102.16	2.28	2.25	[18]
Monocapa	LDA	4.58	3.32	-	96.00	103.51	2.28	2.24	[18]
Bicapa	LDA	4.52	3.33	-	96.21	102.96	2.28	2.24	[18]

4.2. Generalidades sobre los cálculos efectuados.

4.2.1. Metodología del cálculo

Se efectuaron cálculos numéricos para la estructura de bandas, respuesta óptica lineal y grado de polarización de espín para estructuras de bulto, monocapa y bicapa de BP. Para el caso de la estructura de bulto y una monocapa atómica, las celdas unitarias estaban constituidas de 4 átomos, en el caso de la bicapa de 8 átomos. Las consideraciones a la convergencia se detallan en las secciones siguientes. Los cálculos obtenidos para los parámetros estructurales en bulto difieren en un porcentaje muy pequeño en comparación con los valores experimentales reportados [10, 20, 63].

Para el cálculo de las funciones de onda y estructura de bandas de los sistemas atómicos de estudio se realizaron cálculos de primeros principios, utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). En el caso de las aproximaciones para

LDA y GGA, usando el código ABINIT [65–67], Se emplearon los pseudopotenciales Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) y de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) respectivamente. El pseudopotencial HGH toma en consideración el efecto de interacción espín-órbita (SO) necesaria en metodologías de cálculo que incluyen la polarización del espín.

Mientras que el pseudopotencial de PBE no considera la interacción SO, por lo que no fue posible hacer un cálculo del grado de polarización de espín en esta aproximación. Además, la inclusión de la interacción de VdW se ha tomado a consideración.

4.2.2. Estado base

El cálculo del estado base o de mínima energía del sistema mecánico cuántico permite conocer las constantes de red de las estructuras de estudio y, por tanto, las posiciones atómicas del mismo. Para ello se hizo un estudio de convergencia con los parámetros: energía de corte (E_{cut}) y el número de puntos \vec{k} del espacio recíproco (N_k). La energía de corte controla el número de ondas planas por punto \vec{k} usadas en la expansión de ondas planas de la función de onda, mientras que el número de puntos \vec{k} indica cuántos puntos dentro de la primera zona de Brillouin (PZB) se han considerado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

En la convergencia con la energía de corte, se comenzó desde 20 Hartree (20 Ha) y se incrementó su valor en pasos de 10 Ha durante cada iteración. De igual manera se incrementó el número de puntos \vec{k} a evaluar cambiando el tamaño de la malla en el espacio recíproco, siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack para la generación de puntos \vec{k} [68], por lo cual los puntos \vec{k} generados tienen una distribución homogénea en la PZB.

El criterio para detener las iteraciones fue tal que las diferencias entre las posiciones atómicas, de todos los átomos, obtenidas entre una iteración y la siguiente, fuera al menos de 10^{-4} Å. La tolerancia absoluta en la diferencia de fuerzas entre las partículas, la cuál es descrita en el código de *abinit* con la variable *toldff*, se estableció en un valor máximo de 10^{-13} Hartree/Bohr.

Para el estudio de monocapas atómicas, éstas se modelaron como superceldas, que consiste en considerar un arreglo periodico de monocapas que se repiten en la dirección perpendicular a las mismas que están separadas con cierta distancia; de tal manera que se tiene el arreglo periódico monocapa - vacío - monocapa. En este caso, adicional al estudio de convergencia con energía de corte y el número de puntos \vec{k} , se hizo un estudio de convergencia con la distancia de separación entre monocapas adyacentes. Entre mayor sea

esta distancia de separación entre monocapas, menor será la interacción entre monocapas adyacentes. De esta manera se pudo modelar el aislamiento para las monocapas.

El estudio de convergencia se realizó comenzando con una distancia entre monocapas atómicas de 10 Å, incrementando la separación entre éstas cada 10 radios de Borh. En algunos casos, cuando ya se tenían indicios de convergencia, los incrementos realizados para la separación entre monocapas fueron cada 5 radios de Bohr. Los valores para la convergencia de energía de corte, número de puntos \vec{k} y el tamaño de la malla para generar tal cantidad de puntos se muestra en la tabla 4.4, en la que adicionalmente se muestra el valor obtenido para la tolerancia en diferencia de fuerzas para cada estructura cristalina para los cuales se logró el valor de convergencia.

Table 4.4: Valores de energía de corte, número de puntos \vec{k} y diferencia de fuerzas para los cuáles se alcanzo la convergencia en la relajación de las posiciones atómicas para las distintas estructuras analizadas.

Aproximación	Estructura	E_{cut} (Ha)	Malla	N_k	Toldff ($\times 10^{-7}$ Ha/Bohr)
LDA - HGH	Bulto	30	14x14x2	98	8.928
	Monocapa	30	8x9x1	20	13.02
	Bicapa	30	11x11x2	36	13.92
GGA - PBE	Bulto	30	30x32x2	480	2.255
	Monocapa	30	9x9x2	150	41.1
	Bicapa	60	8x9x1	20	17.03
GGA (VdW) - PBE	Bulto	30	12x12x2	72	4.2
	Bicapa	30	12x13x1	78	30.66

Los parámetros estructurales de la celda unitaria de las estructuras cristalinas analizadas se resumen en la tabla 4.2. En particular, las cantidades p , l , α y β se extraían directamente de relaciones geométricas de las posiciones atómicas, esto de acuerdo a los resultados obtenidos del software ABINIT.

4.2.3. Estructura de Bandas

El cálculo de la estructura de bandas de las diferentes estructuras de estudio de BP se realizó en una ruta de puntos \vec{k} que pasa por los puntos de alta simetría (ver tabla 4.1) que se muestran en las figuras 4.4a y 4.4b, para bulto, monocapa y bicapa, respectivamente. Se hizo un análisis de convergencia en la brecha energética, siguiendo el esquema descrito anteriormente.

Para el cálculo en la estructura de bandas para todas las estructuras cristalinas analizadas se calcularon para los casos en que se considera la interacción SO (calculado con LDA) y cuando no se toma a consideración esta interacción

(calculado con GGA). La tabla 4.5 muestra el valor obtenido de convergencia en el valor de la brecha energética y los correspondientes valores de los parámetros de E_{cut} y N_k con los cuales se obtuvo tal convergencia.

Table 4.5: Los valores de los parámetros de la energía de corte y número de puntos \vec{k} para los cuáles se alcanzo convergencia en el valor para la brecha energética, cuyo valor también se muestra para cada estructura estudiada.

Aproximación	Estructura	E_{cut} (Ha)	Malla	N_k	Brecha Energética (eV)
LDA-HGH	Bulto	40	8x8x8	88	0.11079
	Monocapa	40	7x8x1	96	0.60270
	Bicapa	30	6x7x1	96	0.10778
PBE-GGA	Bulto	50	7x8x4	88	0.01626
	Monocapa	50	6x7x1	96	0.83749
	Bicapa	30	4x2x2	96	0.48787
GGA-VdW	Bulto	50	4x3x3	88	0.08225
	Bicapa	20	4x3x3	96	0.40867

4.2.4. Respuesta óptica y DSP

El cálculo de la respuesta óptica lineal y del grado de polarización de espín (DSP) se realizo dentro de la aproximación de partícula independiente. Se hizo uso de las expresiones 3.34 y 3.36 para evaluar la función dieléctrica y DSP, respectivamente. La integral que se realiza en el espacio recíproco se aproximó mediante una suma sobre un determinado número de puntos \vec{k} sobre la zona irreducible de Brillouin (IBZ, por sus siglas en inglés de *Irreducible Brillouin Zone*). Se aplico el método analítico del tetraedro, el cual divide el espacio recíproco en tetraedros y lineariza las energías electrónicas dentro de los mismos [69].

En el estudio de convergencia para la función dieléctrica se tomó a consideración la variación del número de puntos \vec{k} en el paso de autoconsistencia, energía de corte, número de bandas de conducción (NBC) y número de puntos \vec{k} en la IBZ. Para el caso de las estructuras de monocapa, adicionalmente se hizo un análisis de convergencia en la longitud de vacío similar al que se hizo en el cálculo de las constantes de red, por lo que la distancia de separación entre monocapas atómicas en las que se logró conseguir convergencia en las respuestas fue de $d_{int} = 30$ Bohr para las estructuras de una monocapa y de $d_{int} = 40$ Bohr para el caso de la estructura de bicapa de BP. Los valores de los diferentes parámetros del método para alcanzar convergencia en la función dieléctrica se muestran en la tabla 4.6.

Además de calcular la función dieléctrica también se realizó el cálculo del tensor de inyección de espín. Los valores de los parámetros de convergencia que se consideran fueron tales que se obtuvo convergencia en ambas respuestas.

Cabe mencionar, que la convergencia se logra para valores de energía mayores a 1 eV para el fotón incidente. La región entre 0 eV y 1 eV necesita un estudio más exhaustivo para lograr convergencia para las respuestas calculadas, para todas las estructuras analizadas.

Table 4.6: Valores para la energía de corte, número de puntos \vec{k} en el paso de autoconsistencia, número de bandas de conducción y número de puntos \vec{k} en la ZIB para los cuáles se alcanzó la convergencia en ϵ y en DSP .

Aproximación	Estructura	E_{cut} [Ha]	N_k (SCF)	NBC	N_k (ZIB)	d_{int} [Bohr]
LDA – HGH	Bulto	30	147	40	8232	-
	Monocapa	20	12	40	8000	30
	Bicapa	30	72	20	9801	40
GGA – PBE	Bulto	30	147	20	8232	-
GGA (VdW) – PBE	Bulto	30	147	20	8232	-

4.3. Resultados para el BP en Bulto

4.3.1. Estructura de Bandas

En la figura 4.5, se muestra una comparación de la estructura de bandas del BP en bulto cuando se usan distintos funcionales para el cálculo de las energías de correlación e intercambio. De igual manera, la figura muestra los efectos de considerar el acoplamiento SO.

Se ajustó el valor máximo de la máxima banda de valencia a 0 eV, y su color se puso en azul junto con la mínima banda de conducción, esto para distinguir las entre las demás bandas, esta manera de mostrar la estructura de bandas también se implementó para las estructuras atómicas de monocapa y bicapa.

Se observa también que la incorporación del ASO del electrón no afecta de manera cualitativa perceptible a la estructura de bandas, esto se puede apreciar debido a que no hay desdoblamiento en las bandas electrónicas, ni de valencia ni de conducción. Este es un comportamiento que se observa en sistemas que son centrosimétricos, también se debe a que el ASO es un efecto muy pequeño que produce separación entre bandas de menos dos ordenes de magnitud en energía.

Analizando la figura 4.5, se puede observar que la brecha energética es directa y se encuentra en el punto Z en el cálculo de GGA (figura 4.5c) o en sus vecindades para los cálculos usando LDA y GGA con interacción de VdW (figuras 4.5a, 4.5b, 4.5d).

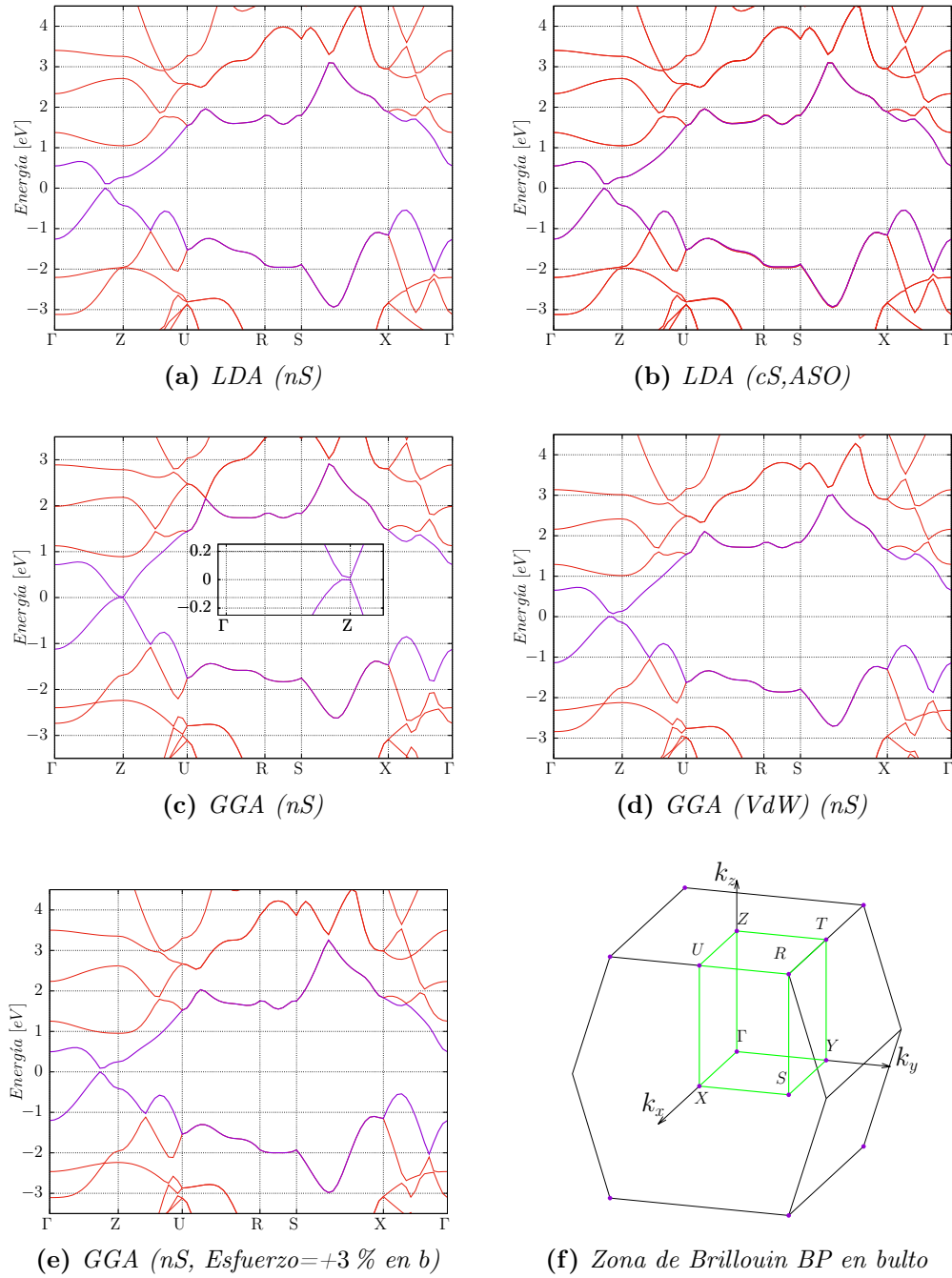


Figura 4.5: Estructuras de bandas para el BP en bulfo, usando distintos funcionales para la energía de correlación e intercambio. La etiqueta (nS) significa que en ese cálculo no se consideró el acoplamiento SO, mientras que la etiqueta (cS) hace referencia a que en el cálculo si fue tomada el acoplamiento SO.

El desplazamiento de la brecha energética directa del punto Z puede asociarse

a las pequeñas diferencias de los resultados en los parámetros estructurales obtenidos en bulto cuando se uso la aproximación GGA se obtuvo que a y c son ligeramente mayores, mientras que los valores de b son menores con respecto a los que se obtuvieron en LDA y GGA-VdW.

Para analizar lo anterior, se varió el valor de b en +3% que se obtuvo del cálculo con GGA. Se observó que la localización de la brecha energética directa es muy sensible a pequeños cambios menores a este porcentaje en los parámetros de red, lo cual implica que pequeños esfuerzos en el material desplazan la posición de la brecha energética directa con respecto al punto Z. Esto puede observarse en la figura 4.5e.

Por otro lado, el valor de la brecha energética no cambia de forma significativa con la incorporación del efecto del ASO para ninguno de los cálculos efectuados con LDA, esto puede observarse en la figura 4.5. En la tabla 4.7, se resume el valor para la brecha energética que se obtuvo para cada estructura cristalina de bulto del BP cuando se usaba LDA y GGA en el cálculo de la estructura de bandas, se muestra con y sin la consideración del ASO.

Table 4.7: *Se resumen los valores para la brecha energética de BP en bulto calculados con LDA y con GGA. Se muestran los resultados con y sin la incorporación del ASO en el cálculo. El valor experimental para la brecha energética es de 0.3 eV en BP en bulto [70]*

	LDA - HGH	GGA - PBE	GGA - PBE (VdW)
Sin incluir el ASO	0.103 eV	0.02 eV	0.083 eV
Incluyendo el ASO	0.111 eV	-	-

De la comparación de la estructura de bandas calculadas con las aproximaciones LDA y GGA, se tiene que no hay variación cualitativa en la forma de las bandas de valencia y conducción, a excepción de las regiones donde se tiene el valor mínimo para la brecha energética. La dispersión en la distribución de las bandas queda atribuido a la diferencia de los parámetros estructurales, debido a la estructura ortorrómbica de las estructuras de bulto. Por otro lado, se tiene que el valor calculado para la brecha energética directa con LDA sin la inclusión del ASO es al menos 5 veces mayor que el que se obtuvo con GGA. Sin embargo, la diferencia del valor para la brecha energética directa con LDA se reduce a una valor de 0.0189 eV cuando se incluye la interacción de VdW en el cálculo realizado con GGA. Estas diferencias en el valor para la brecha energética pueden cambiar al tener estructuras con esfuerzos, al igual que la distribución de ésta [17].

4.3.2. Respuesta óptica

En la figura 4.6, se muestran las graficas de la parte imaginaria de la función dieléctrica de la estructura de BP en bulto calculadas en la aproximación LDA, con y sin considerar el ASO. Se observa que el sistema de bulto de BP es anisotrópico en sus tres direcciones cartesianas, ya que los correspondientes espectros de las tres componentes ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{zz} son diferentes (ver la figura 4.7), mismo que se atribuye a que la estructura ortorrómbica del BP. La figura 4.6 muestra el análisis de convergencia con el número de puntos \vec{k} en la IBZ.

En el estudio de la respuesta óptica se obtuvo que la inclusión del efecto del ASO no causa un efecto apreciable en el espectro. Esto se atribuye directamente a que en la respectiva estructura de bandas la inclusión de ASO no tiene un efecto considerable en el desdoblamiento de niveles energéticos. El máximo en la absorción en las componentes ϵ_{xx} y ϵ_{zz} puede observarse que empieza cuando el fotón incidente tiene una energía justo por arriba del valor de la brecha energética a 0.11 eV.

Del estudio de convergencia se puede observar que el espectro obtenido para la respuesta óptica converge satisfactoriamente con número de puntos \vec{k} alrededor de 8000 para energías por arriba de 0.6 eV. La inclusión de mayor número de puntos \vec{k} en el cálculo permite reducir el pico de absorción en el intervalo entre 0 y 0.6 eV, permanece constante desde valores cercanos entre ~ 0.55 eV - 0.6 eV hasta los 5 eV. Sin embargo, el alcance es mayor, llegando hasta los 20 eV. En este sentido, la convergencia en el espectro para la respuesta óptica viene dado para un número de puntos \vec{k} cercanos a los 8000.

Se realizó el estudio de convergencia de la respuesta óptica con los parámetros de energía de corte E_{cut} , número de puntos \vec{k} en el paso de autoconsistencia del cálculo, número de bandas de conducción, número de puntos \vec{k} en la IBZ, y longitud de vacío (ver tabla 4.6). Siendo que la convergencia con el número de puntos \vec{k} en la IBZ puede llegar a ser lenta, solo se muestra este análisis de convergencia como ejemplo para ambos casos, la estructura de bulto y monocapa de BP.

Adicionalmente, se observa que los respectivos espectros de las componentes ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{zz} presentan cierta estructura de absorción por arriba de aproximadamente 1.5 eV teniendo respectivos máximos de absorción en 3.96 eV, 4.37 eV y 4.71 eV, con valores de intensidad de 33.64, 36.31 y 25.25, respectivamente.

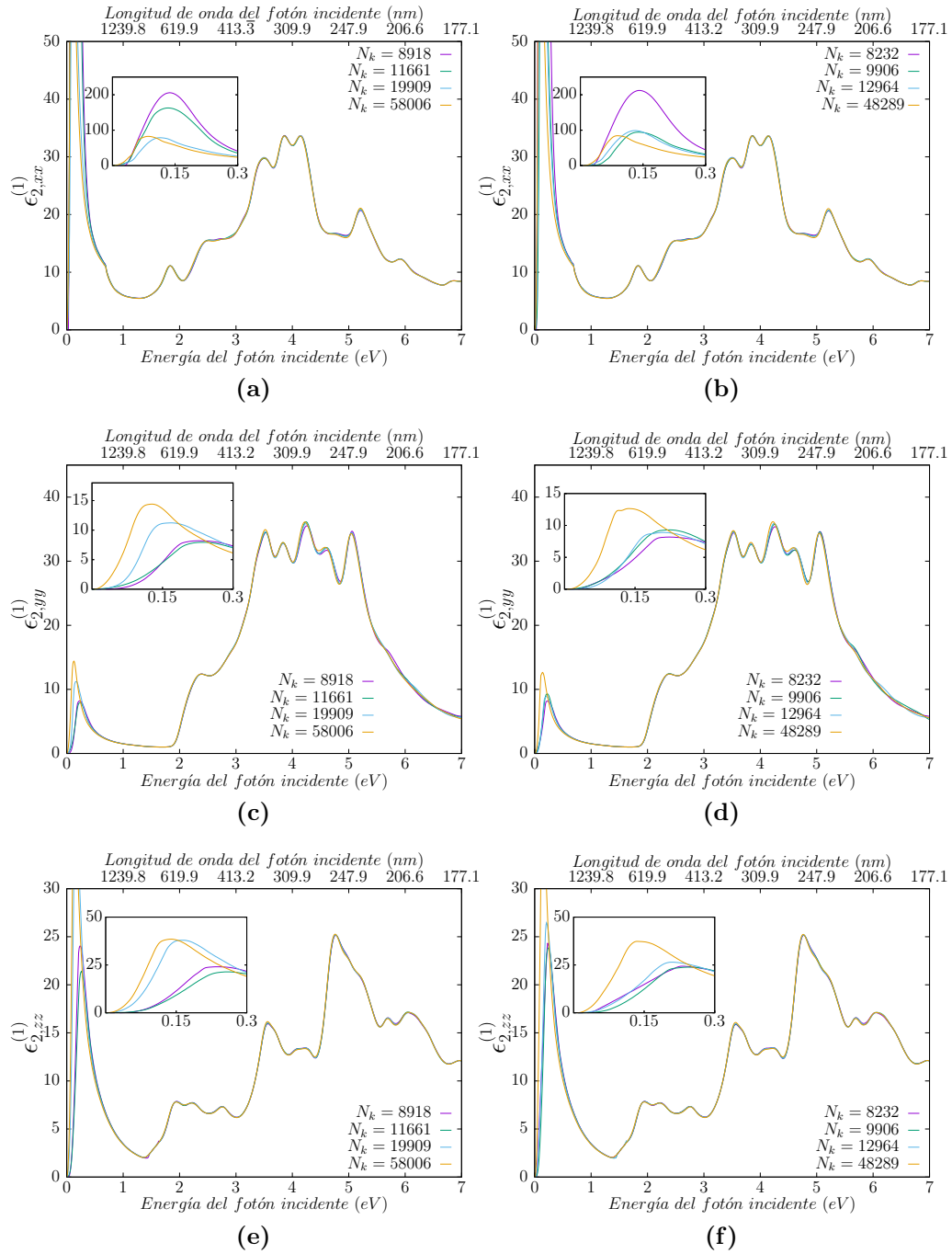


Figura 4.6: Se muestra el análisis de convergencia en número de puntos \vec{k} para la parte imaginaria de la función dieléctrica del BP en bulto. En las gráficas de la izquierda (derecha) se muestra cuando no (sí) se toma en consideración el ASO. Los recuadros muestran los correspondientes espectros en el rango de energía indicado.

En la figura 4.7, se muestra la respuesta óptica lineal para cuando la polarización del campo es en la dirección x , y o z y cuando se considera 8918 y 8232 puntos \vec{k} para su cálculo, para los casos en que no (si) se incluye ASO, respectivamente.

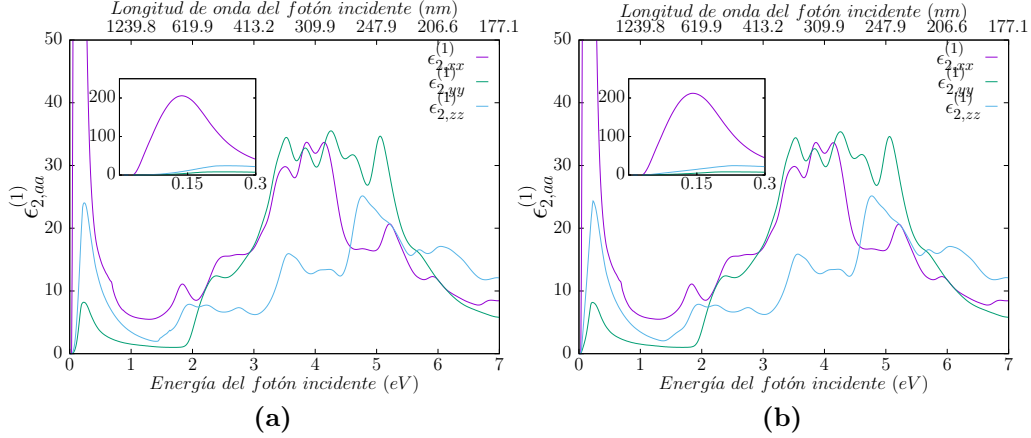


Figura 4.7: Se muestra la respuesta anisotrópica para la parte imaginaria de la función dieléctrica $Im[\epsilon_{aa}]$. En el cálculo se usó LDA (a) sin y (b) con ASO. Tomando a consideración que $aa = xx, yy, zz$.

Mientras que en la figura 4.8 se muestran los correspondientes resultados usando la aproximación GGA. Recordando que el funcional que se empleó no tiene la información necesaria para integrar el efecto de ASO, por lo que se muestra el caso sin ASO. Se observa de las figuras 4.7b y 4.8 que los espectros de las tres componentes de la parte imaginaria de la función dieléctrica mantienen cualitativamente la anisotropía entre ellas.

La diferencia entre los espectros mostrados en la figura 4.8 consiste en que en la segunda se ha considerado la interacción de VdW entre las monocapas adyacentes de la estructura cristalina. Entre las diferencias que se observan, se tiene que en el valor de la brecha energética es de 0.083 eV tomando en cuenta la interacción de VdW, mientras que si no se toma a consideración dicha interacción, el valor es de 0.0199 eV, conformes a lo señalado en la tabla 4.7.

Otra diferencia que se observa es que por debajo de 1 eV, donde el pico que presenta la parte imaginaria de la función dieléctrica, es mayor en el caso que considera la interacción de VdW.

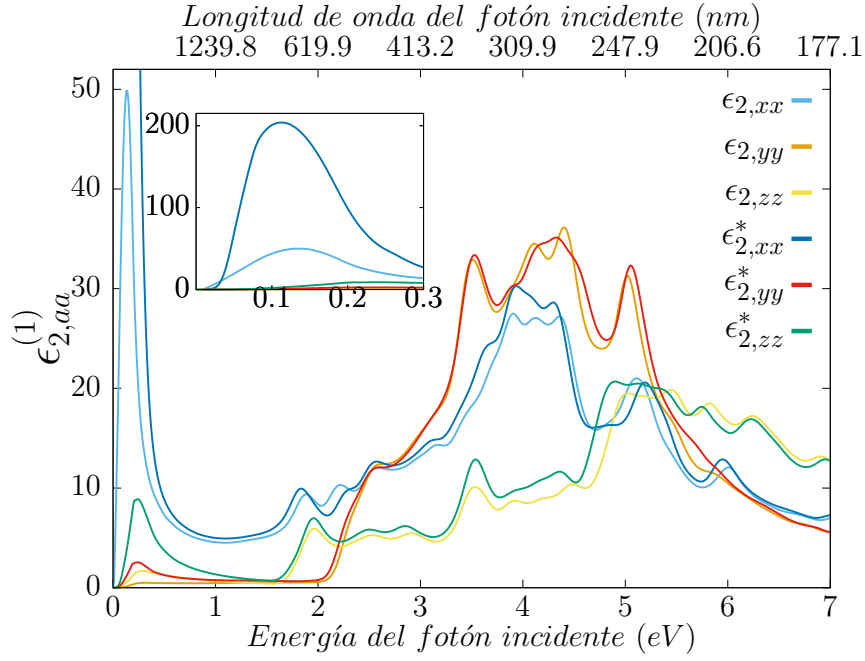


Figura 4.8: Se muestra la respuesta anisotrópica para la parte imaginaria de la función dieléctrica $Im[\epsilon_{aa}^{(1)}]$ para un cálculo realizado con GGA y GGA incluyendo interacción de VdW(*). Tomando a consideración $aa = xx, yy$ y zz .

Se observa que el cálculo del espectro de las tres componentes de la parte imaginaria de la función dieléctrica tiene un corrimiento hacia el rojo con respecto a los resultados obtenidos de una medición experimental (ver figura 4.9) [71], debido a que el cálculo se realizó en la aproximación LDA, el cual subestima el valor para la brecha energética, por lo que se ha aplicado el operador de tijera en las respuestas teóricas para que empiecen en el mismo valor de absorción que la respuesta experimental, estos corrimientos en energía corresponden a eV para LDA y eV para GGA. También, se observa que el cálculo con LDA sobrestima la magnitud de la respuesta en la región del espectro que se muestra, al menos en un factor de ≈ 2 .

Además se observa que la absorción de la respuesta experimental comienza en aproximadamente 0.3 eV, mientras que la respuesta calculada con LDA comienza en 0.03 eV. Adicional a lo anterior, ya se ha comentado que la inclusión de más puntos \vec{k} en la ZB para el cálculo de la respuesta óptica tiende a disminuir el máximo localizado en entre 0 y 0.6 eV. Por otro lado, al comparar con las respuestas obtenidas con GGA se tiene que éstas sobrestiman su magnitud en menor medida en comparación con LDA.

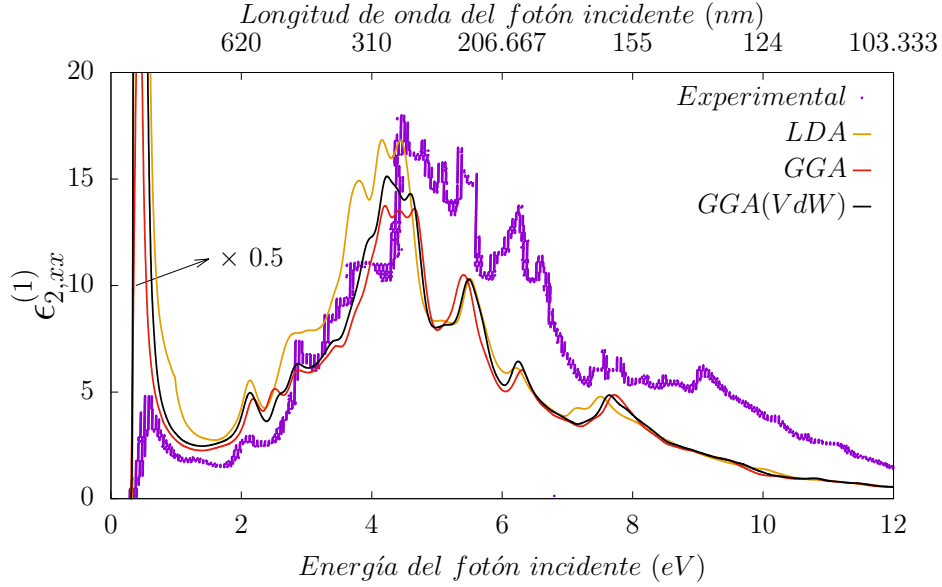


Figura 4.9: Se muestra una comparación entre las respuesta ópticas lineales teóricas y experimental para luz polarizada en la dirección x . Las medidas fueron realizadas por [71]. Los datos teóricos fueron reproducidos usando las aproximaciones LDA y GGA, los espectros calculados fueron multiplicados por un factor igual a $1/2$.

4.3.3. Grado de Polarización de Espín (DSP)

En la figura 4.10, se muestra el análisis de convergencia para el DSP del BP en bulto con el número de puntos \vec{k} . En la figura se muestran los respectivos espectros para \mathcal{D}^z , \mathcal{D}^y y \mathcal{D}^x para cuando luz incidente viene circularmente polarizada: en el plano xy dando una respuesta para la polarización en espín en dirección del eje z (figura 4.10a), en el plano zx produciendo respuesta para DSP en la dirección y (figura 4.10b) y en el plano yz , generando una respuesta de DSP orientada en x (figura 4.10c). Las direcciones de los ejes se pueden observar en las figuras 4.1 y 4.2.

En la figura 4.10d se muestran los respectivos espectros convergidos y suavizados del DSP para las tres direcciones. Se observa que el estudio de convergencia para \mathcal{D}^a se presenta desde 1 eV hasta 7 eV. Esto se debe a que en el rango de 0 eV a 1 eV no se había logrado convergencia en el tensor para la inyección de espín ζ^{abc} ni en la función dieléctrica $\epsilon_2^{(1)}$ para ninguna de las componentes. Sin embargo, para el resto del espectro analizado se mantiene la convergencia desde valores mayores a 1 eV. Se muestra el DSP con una total de 48289 puntos \vec{k} en la IBZ. En la tabla 4.8 se muestran los valores maximos de DSP alcanzado para cada espectro mostrado en le figura 4.10.

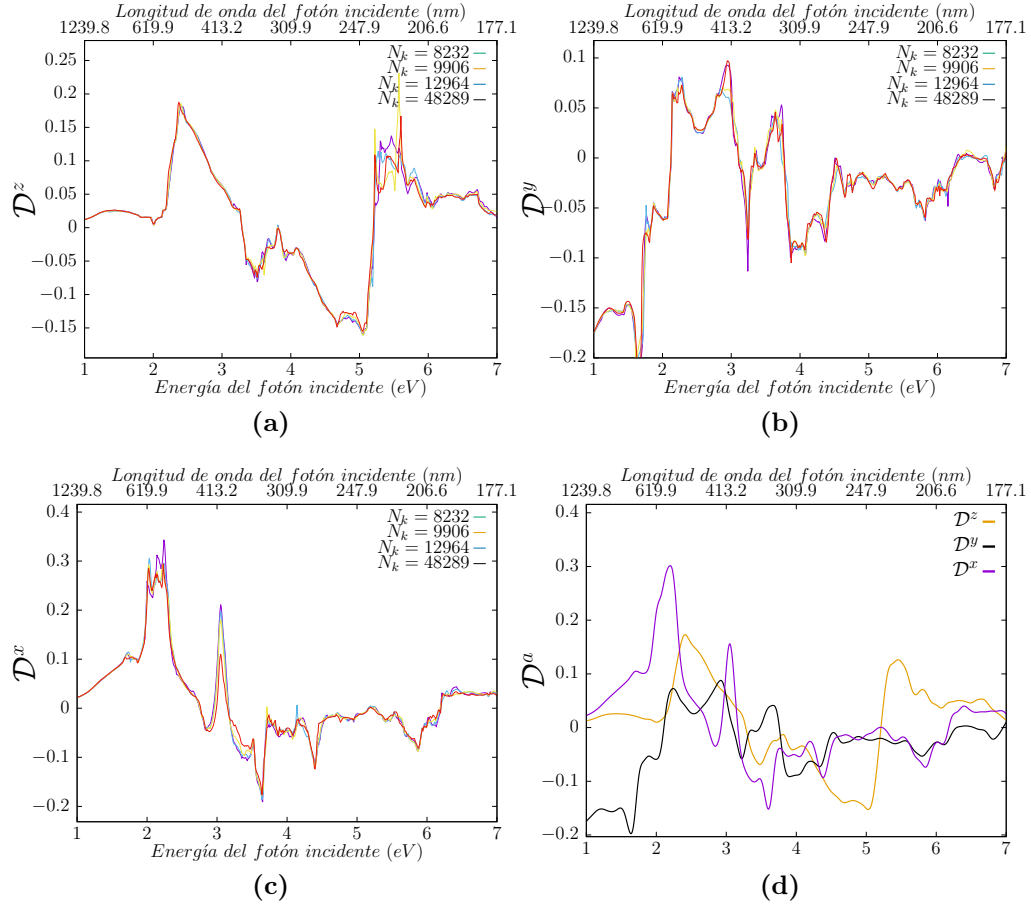


Figura 4.10: Se muestra el análisis de convergencia con el número de puntos \vec{k} para el DSP para estructura de bulto de BP (a) D^z , (b) D^y , (c) D^x (d) respuestas del DSP convergidas y suavizadas.

Table 4.8: Se muestran los valores máximos de DSP obtenidos en estructura de BP en bulto, así como la energía para la luz incidente y su respectiva longitud de onda.

	Valor Máximo %	Energía (eV)	λ (nm)
$ D^x \times 100$	30	2.21	561.1
$ D^y \times 100$	20	1.64	754.3
$ D^z \times 100$	17	2.42	511.7

4.4. Resultados obtenidos en monocapa del BP

4.4.1. Estructura de Bandas

En la figura 4.11 se observa la estructura de bandas para la estructura atómica de MBP. Puede observarse que la inclusión de ASO en el cálculo con LDA no afecta de manera cualitativa en la distribución ni ensanchamiento de las

bandas de valencia y conducción, por lo que puede concluirse, que el ASO no provoca cambios perceptibles debido a que la interacción SO es muy débil.

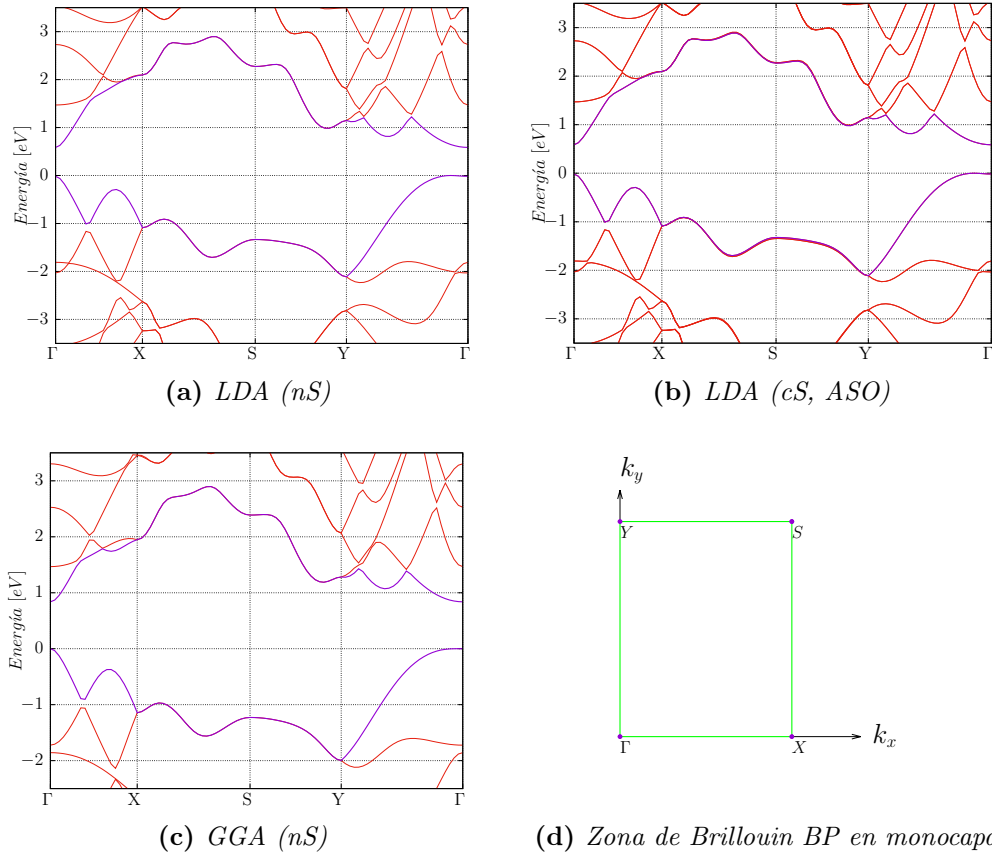


Figura 4.11: Estructuras de bandas para el BP en monocapa, usando distintas aproximaciones a la energía de correlación e intercambio. La etiqueta cS (cs) significa que en ese cálculo no (si) se considera el acomplamiento SO.

En la tabla 4.9, se resumen el valor de la brecha energética calculado dentro de las aproximaciones LDA y GGA. La brecha energética es directa y se encuentra localizado en el punto Γ .

Table 4.9: Se resumen los valores para la brecha energética del BP en monocapa calculados con LDA y con GGA. Se muestran los resultados con y sin la incorporación del ASO en LDA y sin la inclusión de ASO en el cálculo GGA.

	LDA - HGH	GGA - PBE
Sin incluir el ASO	0.603 eV	0.837 eV
Incluyendo el ASO	0.603 eV	-

4.4.2. Respuesta óptica

Las respuestas ópticas de los sistemas que se estudiaron que se muestran a continuación fueron calculadas con ayuda del proyecto TINIBA (véase Apéndice A.2), el cuál se encuentra instalado en el Clóster de supercómputo *Medusa* del Centro de Investigaciones en Óptica A. C.

El estudio de convergencia de la respuesta óptica lineal para el caso de una MBP puede verse en la figura 4.12. El cálculo se realizó en la aproximación LDA y se muestran ambos casos con y sin la incorporación del ASO. En la figura se muestran los respectivos espectros de la parte imaginaria de la función dieléctrica para luz polarizada en x , y y z .

Se observa que la anisotropía observada en las tres direcciones cartesianas en el BP en bulto se mantienen para la estructura atómica de MBP. Siendo que la estructura de bandas de la MBP no muestra cambios apreciables ni desdoblamientos de bandas con la incorporación de ASO, los respectivos valores de la función dieléctrica permanece cualitativa y cuantitativamente casi idéntica tanto con y sin la inclusión de la interacción SO.

De la figura 4.12, puede observarse que con el incremento del número de puntos \vec{k} indicado en la figura en la IZB la respuesta óptica no tiene un cambio significativo en su forma, por lo que es posible considerar que el espectro converge con un número menor de puntos \vec{k} . Se muestran en la figura 4.13 las tres componentes de la parte imaginaria de la función dieléctrica de MBP con y sin la inclusión de ASO.

En el caso del espectro de $\epsilon_{xx}^{(1)}$ para la estructura de MBP se puede ver que su máximo está localizado en 0.69 eV (1795.8 nm) apenas alcanza un valor de intensidad aproximadamente de 119.9, mientras que el máximo en el intervalo de energías mayor a 1 eV, se encuentra localizado en 4.43 eV (279.5 nm) con un valor de 79.36 de intensidad, por lo que en este caso la razón entre estos máximos es de 1.5. Para el espectro de $\epsilon_{yy}^{(1)}$ para la misma estructura se puede observar que se tiene un máximo absoluto localizado a 3.55 eV (348.9 nm), el cual alcanza una intensidad de 109.4. Por último, para el espectro de $\epsilon_{zz}^{(1)}$ se tiene que el máximo absoluto se encuentra localizado en 6.66 eV (185.9 nm) con un valor de intensidad de 100.42. El otro máximo casi de la misma intensidad (99.31) se encuentra localizado a 6.44 eV (193.1 nm).

Entre las diferencias que se observan en las respuestas ópticas lineales de MBP y BP en bulto se tienen las siguientes. La magnitud de los espectros de MBP es mayor por arriba de un factor de 2 que los de bulto. El espectro para

monocapa presenta un máximo en el rango de valores de energía menor a 1.2 eV, tal y como lo muestra la respuesta óptica lineal de bulto. Sin embargo, las respuestas para $\epsilon_{yy}^{(1)}$ y $\epsilon_{zz}^{(1)}$ no presentan este pico y tienen una magnitud casi de cero, la cual se mantiene hasta casi 2 eV para el caso de la componente z , en contraste con los respectivos espectros del sistema de BP en bulto.

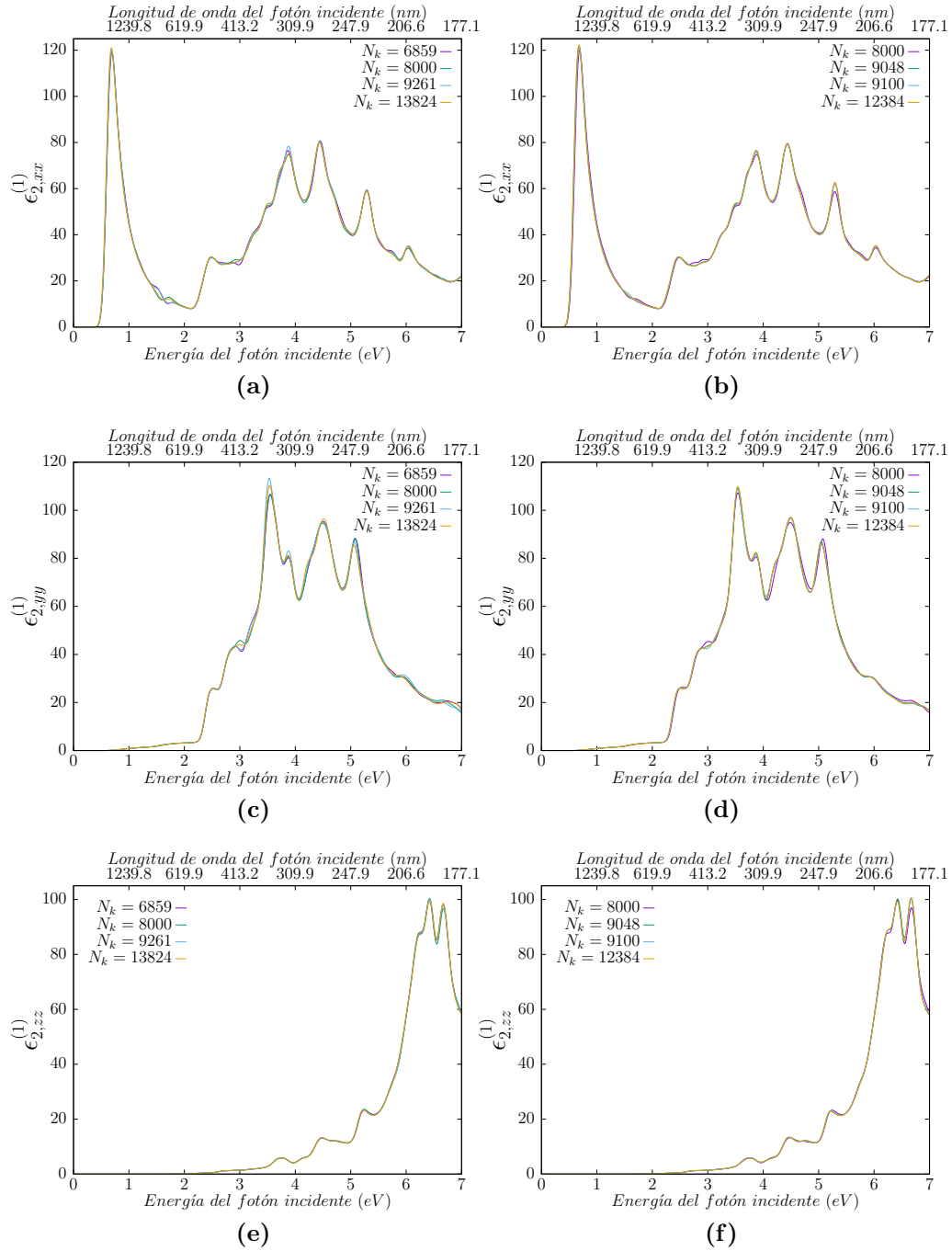


Figura 4.12: Se muestra el análisis de convergencia en número de puntos \vec{k} para la parte imaginaria de la función dieléctrica de la monocapa de BP. En las graficas de la izquierda (derecha) se muestra cuando no (si) se toma en consideración el ASO en el cálculo con LDA.

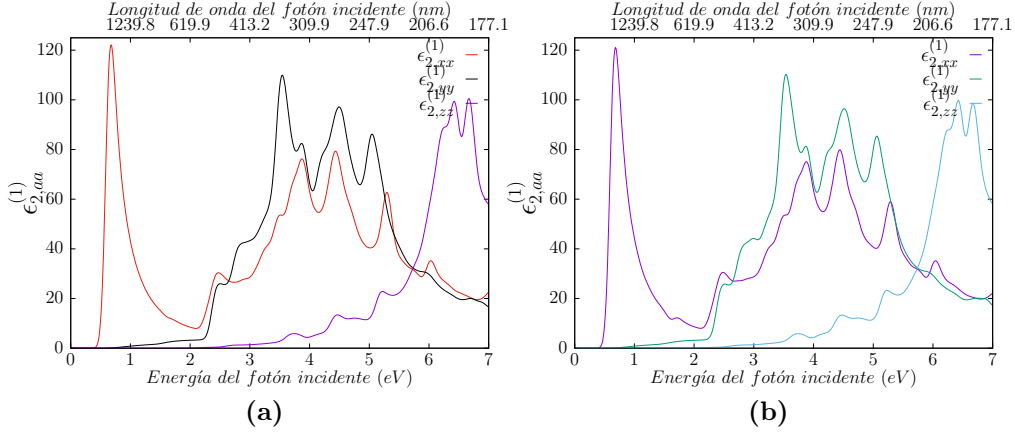


Figura 4.13: Se muestra la anisotropía para $\epsilon_2^{(1)}$ en la estructura de MBP usando LDA en el cálculo. En la figura (a) se muestra el espectro obtenido para la respuesta óptica cuando no se incluye el ASO en el cálculo, mientras que en la figura (b) si se toma a consideración este efecto.

4.4.3. Grado de Polarización de Espín

En la figura 4.14, cuadros (a), (b) y (c), se muestra los espectros de DSP, \mathcal{D}^a , para luz incidente con polarización circular en los planos xy , zx y yz , respectivamente.

El análisis de convergencia con el número de puntos \vec{k} en la IBZ para el DSP en estructuras de MBP se puede ver en la misma figura 4.14. Se observa que se tienen diferencias en la magnitud del espectro al variar el número de puntos \vec{k} entre 8000 y 12384. En el cuadro (d) se muestran los respectivos espectros convergidos para \mathcal{D}^x , \mathcal{D}^y y \mathcal{D}^z . Puede observarse un completo cambio cualitativo y cuantitativo de los espectros de DSP de la MBP en comparación a los obtenidos en bulto para BP (ver figura 4.10d).

En la figura 4.14d, puede observarse que el grado de polarización máximo en espín en la dirección z , \mathcal{D}^z , es de 48 % a una energía de 2.32 eV (533.2 nm), para luz incidente circularmente polarizada en el plano xy . Para el DSP en la dirección y , \mathcal{D}^y , se tiene un valor máximo de 11 % a una energía de 5.01 eV (247.4 nm) para luz incidente circularmente polarizada en el plano zx . Mientras que el DSP en la dirección x , \mathcal{D}^x , tiene un valor máximo de 23 % a una energía de 3.69 eV (466.5 nm), para luz incidente circularmente polarizada en el plano yz . Esta información puede consultarse en la tabla 4.10.

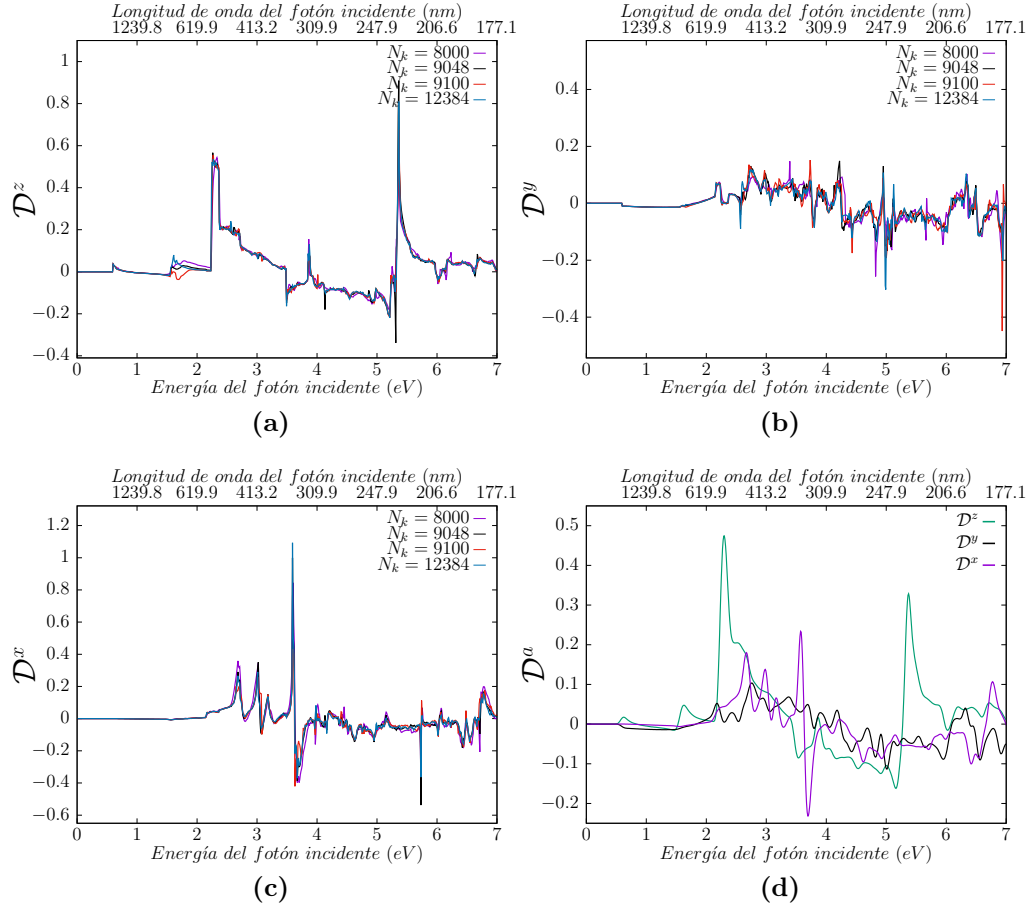


Figura 4.14: Se muestra el análisis de convergencia en número de puntos \vec{k} para el DSP para estructura de monocapa de BP.

Table 4.10: Se muestran los valores máximos de DSP obtenidos en estructura de BP en monocapa, así como la energía para la luz incidente y su respectiva longitud de onda.

	Valor Máximo %	Energía (eV)	λ (nm)
$ \mathcal{D}^x \times 100$	23	3.69	466.5
$ \mathcal{D}^y \times 100$	11	5.01	247.4
$ \mathcal{D}^z \times 100$	48	2.32	533.2

4.5. Resultados para la estructura de BP en bicapa

También se han obtenido resultados de estructura de bandas y respuesta óptica lineal de la estructura en bicapa de BP. Cabe mencionar que a pesar de que el estudio de la bicapa de BP no era uno de los objetivos, es importante su

estudio ya que la respuesta óptica de estructuras de monocapa cambia con el número de monocapas. Se ha logrado un gran avance en el estudio de convergencia para esta estructura. Se muestran a continuación los cálculos realizados para la estructura de bandas y respuesta óptica lineal.

4.5.1. Estructura de Bandas

En la figura 4.15 se muestra la estructura de bandas para la estructura cristalina en bicapa de BP. Los valores de la brecha energética pueden observarse en la tabla 4.11.

De la bibliografía se menciona que el valor experimental para el valor de la brecha energética es de 0.3 eV en bulto [70, 72, 73], y que este valor incrementa conforme se reduce el número de monocapas atómicas. Sin embargo, en la figura 4.15a, se observa que el valor para la brecha energética es más pequeño que el que se obtuvo en bulto, para el cálculo realizado con LDA.

De la comparación de la estructura de bandas en la estructura de bicapa de BP (figura 4.15) y de la estructura de monocapa de BP (figura 4.11) se obtiene que el valor para la brecha energética se ve disminuido en la estructura de bicapa en comparación al obtenido en la estructura de monocapa. Su respectivo valor calculado en la aproximación LDA de la estructura de MBP es al menos seis veces mayor que el obtenido para la bicapa de BP.

También es posible ver que la distribución de las bandas de valencia y conducción de la estructura de BP en bicapa presentan características cualitativas similares a las obtenidas para la MBP.

Table 4.11: *Se resumen los valores para la brecha energética del BP en bicapa calculados con LDA y con GGA. También se muestran los resultados con y sin la incorporación del ASO en el cálculo usando LDA y sin la inclusión de ASO en el cálculo usando GGA.*

	LDA - HGH	GGA - PBE	GGA (VdW) - PBE
Sin incluir el ASO	0.05037 eV	0.48787 eV	0.40867 eV
Incluyendo el ASO	0.10778 eV	-	-

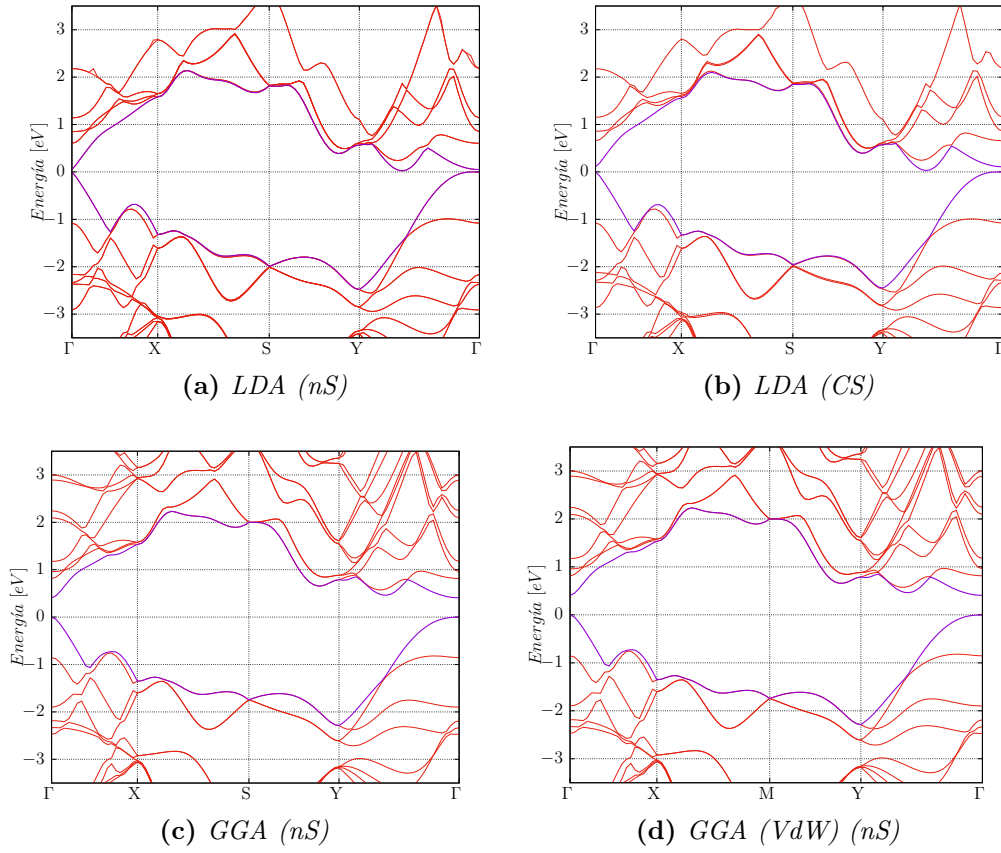


Figura 4.15: Estructuras de bandas para el BP en bicapa de BP usando distintas aproximaciones a la energía de correlación e intercambio. La etiqueta nS (cS) significa que en ese cálculo no (si) se considero ASO.

4.5.2. Respuesta óptica

La respuesta óptica lineal para la estructura de bicapa de BP puede verse en la figura 4.16. Se muestran las componentes $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$, $\epsilon_{2,yy}^{(1)}$, $\epsilon_{2,zz}^{(1)}$, las cuales corresponden con la parte imaginaria de la función dieléctrica calculadas usando la aproximación LDA. Además, se muestra el estudio de convergencia con el número de puntos \vec{k} . Se observa que, para energías mayores a 1 eV, 9801 puntos \vec{k} en la IBZ es suficiente para alcanzar en el espectro. Sin embargo, para valores de energía menores a 1 eV, el espectro de la componente $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$ un número de puntos \vec{k} de 18040 apenas podría ser suficiente (ver cuadro en la figura 4.16a).

Lo primero que puede observarse de la comparación de la respuesta óptica para MBP (figuras 4.12a, 4.12c y 4.12e) y bicapa de BP (figuras 4.16a, 4.16b y 4.16c, respectivamente) es que el espectro tiene cualitativamente el mismo

comportamiento.

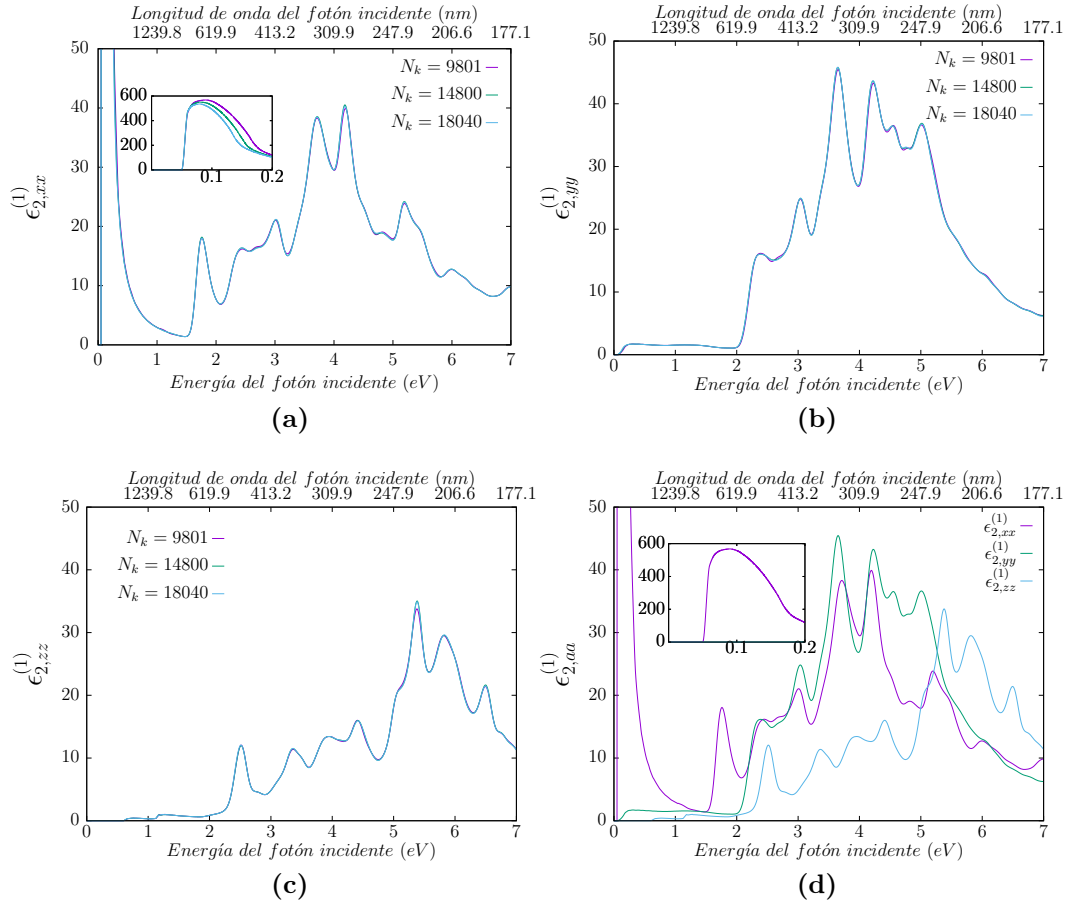


Figura 4.16: Se muestra el análisis de convergencia en número de puntos \vec{k} para la parte imaginaria de la función dieléctrica para la estructura atómica de bicapa de BP. En el cálculo, se usó la aproximación LDA sin el acoplamiento SO. Se muestra: (a) $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$, (b) $\epsilon_{2,yy}^{(1)}$, (c) $\epsilon_{2,zz}^{(1)}$ y (d) los respectivos espectros de las tres componentes de $\epsilon_2^{(1)}$. Los recuerdos muestran los correspondientes espectros en el rango de energía indicado.

4.6. Comparación de la respuesta óptica lineal

En la figura 4.17 se grafica la parte imaginaria de la función dieléctrica y se hace una comparación para ésta en cada polarización (x , y y z) obtenida para las estructuras de bulto, monocapa y bicapa. Para $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$ (ver en las figuras 4.17 (a) y (b)), se tiene que los máximos de intensidad más notables en la estructura de bulto están localizados a una energía de 3.49 eV (354.5 nm), 3.85 eV (321.52 nm), 4.16 eV (297.63 nm) y 5.23 eV (237.05 nm) con respectivos máximos de intensidad de 23.56, 33.72, 33.66 y 20.47. Para la estructura de

bicapa se tienen máximos de intensidad localizados en 3.65 eV (338.93), 4.24 eV (292.42 nm) y 5.03 eV (246.38 nm) y cuyos intensidades son de 20.26, 19.32 y 16.40, respectivamente. Además para la estructura de monocapa se tiene que los máximos de intensidad de 9.71, 10.44 y 7373, se localizan respectivamente en energías de 3.90 eV (317.45 nm), 4.45 eV (278.59 nm) y 5.3 eV (233.73 nm). Se observa que los valores de intensidad cambian de menor a mayor conforme se va de estructura de monocapa a estructura de bulto y que los máximos de intensidad entre una estructura y otra están localizados en rangos de energía cercanos, respectivamente.

La componente $\epsilon_{2,yy}^{(1)}$ puede verse en los figuras 4.17 (c) y (d). La estructura de bulto tiene máximos de intensidad de 34.36, 35.41 y 34.68, a energías respectivas de 3.53 eV (350.80 nm), 4.25 eV (291.57 nm) y 5.06 eV (244.58 nm). Para la estructura de bicapa se tiene que para las energías de 3.65 eV (338.93 nm), 4.24 eV (292.42 nm) y 5.03 eV (246.38 nm) se tienen máximos de intensidad de 20.26, 19.32 y 16.40, respectivamente. Mientras que la estructura de monocapa tiene máximos de intensidad localizados en 3.54 eV (349.58 nm), 4.48 eV (276.29 nm) y 5.09 eV (243.39), cuyos respectivos valores de intensidad son de 13.99 12.64 y 11.49.

En las figuras 4.17 (e) y (f) muestran las gráficas para $\epsilon_{2,zz}^{(1)}$ en bulto, bicapa y monocapa. Los máximos en intensidad para la estructura de bulto se encuentran en 3.55 eV, (15.29 nm), 4.77 eV (259.80 nm) y 6.07 eV (204.19 nm), las intensidades para éstos son de 15.98, 25.07 y 17.00. La estructura de bicapa tiene un máximo de 15.29 localizado a 5.37 eV (230.74 nm), también otro de 13.28 localizado a 5.80 eV (213.5 nm) y otro de 9.6 de intensidad a 6.49 eV (190.77 nm). La estructura de monocapa tiene dos máximos muy cercanos entre sí, a 6.42 eV (193.09 nm) y 6.67 eV (185.74 nm), los valores para éstos son respectivamente de 13.21 12.72.

Debe observarse que para $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$ y $\epsilon_{2,yy}^{(1)}$, se obtienen respuestas para bulto, bicapa y monocapa, mayormente localizados en los mismos rangos de energía, sin embargo para la respuesta óptica lineal $\epsilon_{2,zz}^{(1)}$ se tiene que el espectro tiene un corrimiento hacia el rojo, conforme se avanza desde una monocapa hasta bulto. También se puede señalar que los máximos de intensidad para $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$ y $\epsilon_{2,yy}^{(1)}$ no permanecen en el mismo valor de energía conforme se analiza la estructura de bulto, bicapa y monocapa, pero se tiene en valores muy cercanos entre sí para la localización de estos máximos. En la respuesta $\epsilon_{2,xx}^{(1)}$ y $\epsilon_{2,zz}^{(1)}$ no se menciona el máximo de intensidad en el rango de 0 a 1 eV debido a que se observó que esa región del espectro necesita mayor cantidad de puntos en la ZB para poder converger, por lo que ese máximo puede seguir disminuyendo su intensidad.

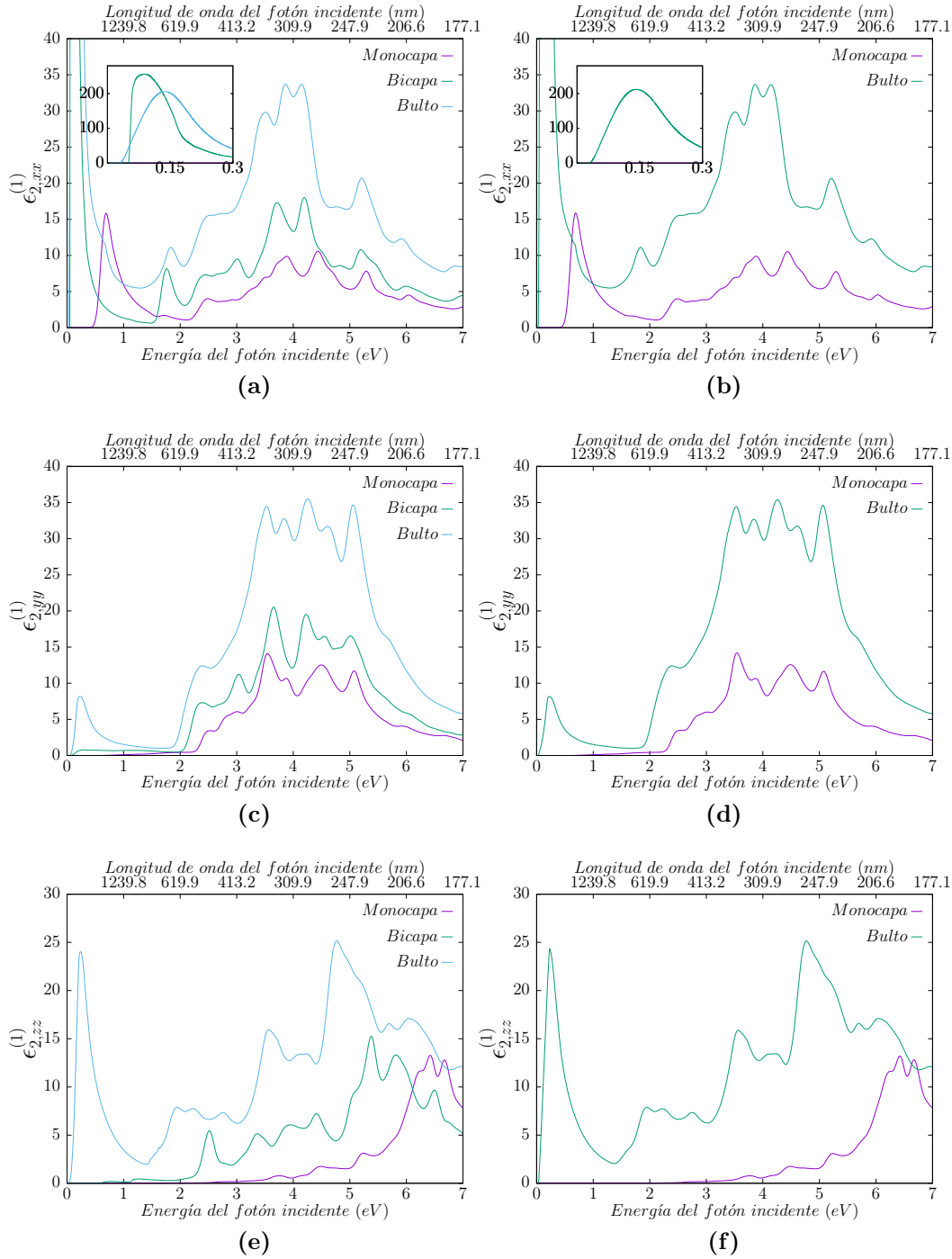


Figura 4.17: Se muestra una comparación de la respuesta óptica lineal para las estructuras de bulto, monocapa y bicapa de BP. En las figuras de la izquierda (derecha) se hizo el cálculo sin (con) la inclusión de ASO en la aproximación LDA.

4.7. Comparación del DSP

En la figura 4.18 se observa una comparación del DSP en bulto y monocapa de BP con polarización z , y y x , respectivamente. Se puede observar que la distribución del espectro para bulto y monocapa permanece similar para la componente de polarización en z . Teniendo sus máximos en polarización de espín en rangos cercanos de energía. Para la estructura de monocapa, el primer máximo es de 48 % a una energía de 2.32 eV (533.2 nm), el segundo máximo notable es de 16 % localizado a 5.17 eV (239.6 nm) y el último máximo es de 33% a 5.37 eV (230.7 nm). Mientras que para la estructura de bulto el primer máximo es de 17 % de polarización de espín a una energía de 2.41 eV (514.1 nm), el segundo máximo es de 15 % con una energía de 5.03 eV (246.3 nm) y el tercer máximo para polarización de espín es de 12 % y está localizado en 5.45 eV (227.4 nm)

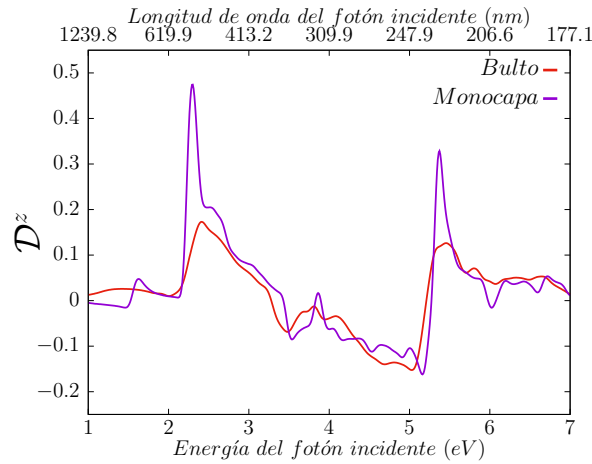


Figura 4.18: Comparación del D^z para las estructuras de bulto y monocapa de BP

En el caso de la componente y , el mayor porcentaje de de la polarización de espín tiene un porcentaje menor a 11 % todo su espectro para la estructura de monocapa, a 5.01 eV (247.4 nm). Para la estructura de bulto, el mayor porcentaje de polarización de spín también tiene un valor por debajo del 20 %, siendo este valor localizado a una energía de 1.64 eV (754.3 nm).

Para el caso de la componente x , la estructura de monocapa tiene máximos de polarización de espín de 17 % a una energía de 2.67 eV (463.4 nm), 23 % a 3.57 eV (347.1 nm) y 23 % a 3.69 eV (335.9 nm). Para la estructura de bulto, los máximos de polarización de espín corresponden a 30 % a una energía de 2.21 eV (560.3 nm), 15 % a una energía de 3.05 eV (406.1 nm) y 15 % a una energía de 3.6 eV (344.0 nm).

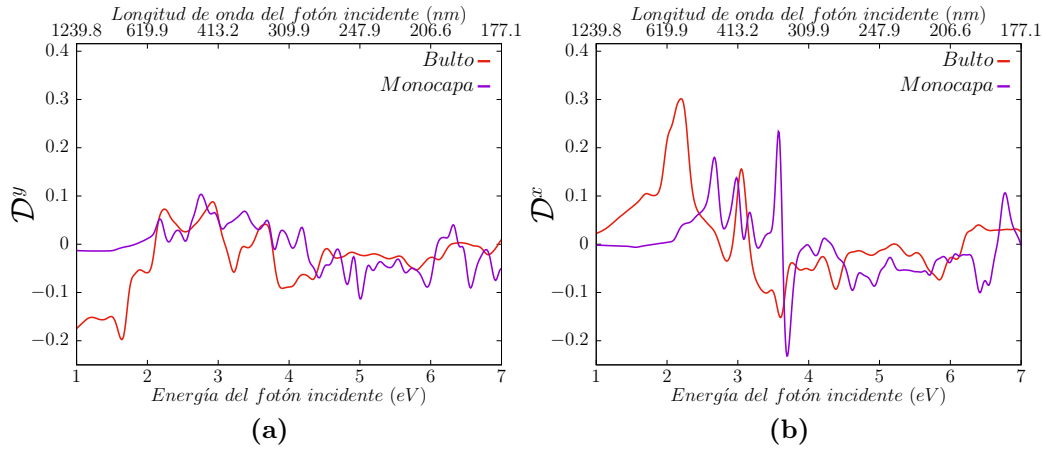


Figura 4.19: Se muestra una comparación del DSP para las estructuras de bulto y monocapa BP

Además puede observarse que la respuesta para el DSP en z tiene una distribución cualitativa similar para la estructura de monocapa y la estructura de bulto, siendo que la respuesta obtenida para monocapa es mejor que la que se obtiene en bulto, debido a que en este caso, se logra un mejor porcentaje de polarización de espín comparado con el obtenido para la estructura de bulto. La componente y tiene la característica que la mayor parte de polarización de espín se concentra por debajo del 20 % para estructura de bulto y de 11 % en monocapa. Y que para la respuesta de DSP en x , hay similitud en que existen dos máximos con polarización de espín a distintos valores de la energía y que estos máximos corresponden a electrones con espín hacia arriba y espín hacia abajo, a menor y mayor energía, respectivamente. Esta característica queda marcada en la estructura de bulto y de la estructura de monocapa.

CAPÍTULO 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

En este trabajo de tesis se hizo un estudio teórico numérico usando métodos cuánticos de primeros principios para el cálculo de la estructura de bandas, respuesta óptica y grado de polarización de espín, en estructuras de bulto, monocapa y bicapa de BP. El BP es la forma alotrópica más estable del Fósforo. Este material se eligió para su estudio debido a la reciente incorporación de este material a la lista de materiales que presentan una estructura cristalina en 2D.

Se encontró que la brecha energética para la estructura cristalina de bulto para el BP es menor que el que se obtiene en la estructura cristalina de monocapa, además que el valor de la brecha energética incrementa conforme el número de capas de la estructura de monocapa disminuye hasta llegar a la estructura de monocapa.

También, es necesario señalar que la localización de la brecha energética tiene un corrimiento desde el punto Z hasta el punto Γ conforme disminuye el número de capas atómicas en la estructura cristalina de bulto hasta que se llega a la estructura atómica de monocapa.

Se encontró en las estructuras de bulto que la brecha energética no se encontraba localizado en su totalidad en el punto de alta simetría Z , este resultado es atribuible a la alta sensibilidad que tiene la estructura a pequeños desplazamientos de las posiciones atómicas. Por lo que los cálculos de las constantes de red de la estructura atómica requieren que los criterios de convergencia para las tolerancias en las posiciones sean muy pequeñas.

Se encuentra que la incorporación del efecto de la polarización del espín y la inclusión del efecto de acoplamiento espín-órbita en los cálculos solo contribuye al ensanchamiento de determinadas bandas en algunos rangos de vector de onda. La comparación de la estructura de bandas de las estructuras atómicas

de una monocapa y de una bicapa de BP muestran cualitativamente la misma dispersión de la estructura de bandas.

La respuesta óptica lineal de la estructura de bulto tiene anisotropía en las tres direcciones espaciales y persiste en las estructuras de monocapa. Los espectros de respuesta óptica no muestran diferencia cualitativa para la misma componente en polarización del campo incidente, a excepción de la localización de la brecha energética.

Adicionalmente, se observa que, en el caso de la estructura de bulto, se necesita hacer un análisis de convergencia de más de 58 000 puntos \vec{k} en la zona irreducible de Brillouin para el cálculo de la respuesta óptica. Esto es debido a que en el rango del espectro entre 0 y 1 eV no se logra convergencia, a diferencia del rango mayor a 1 eV donde sí se logra convergencia con un número de puntos \vec{k} mucho menor. Sin embargo, para estas instancias, el tiempo de computo incrementa, así como la necesidad de recursos de almacenamiento.

Se obtuvo que el mayor grado de polarización de espín mostrado para la estructura atómica de bulto de BP es de 30 % para fotones incidentes circularmente polarizados en el plano yz con energía de 2.21 eV. Mientras que el mayor grado de polarización de espín en estructura atómica de monocapa fue de 48 % para luz incidente circularmente polarizada en el plano xy con energía de 2.32 eV.

5.2. Perspectivas

Por complementariedad, a los cálculos que ya se han efectuado, como trabajo a futuro, se tiene el cálculo de la estructura de bandas, respuesta óptica, grado de polarización de espín para estructuras de 3, 4 y 5 monocapas atómicas, de tal manera que se pueda seguir el comportamiento de la respuesta óptica que tienen las estructuras al ir incrementando el número de monocapas.

Además, es conveniente incluir efectos de muchos cuerpos usando la aproximación GW con el fin de corregir la *brecha energética*, y que sea comparable con las mediciones experimentales.

Se puede estudiar la respuesta óptica y grado de polarización de espín en estructuras del tipo nano listones de BP y, también, estudiar algunos otros fases de la estructura de fosforó en monocapa como lo es el fosforeno azul. De igual manera, se puede explorar estas respuestas en estructuras de BP dopado con Arsénico.

Apéndice A: Software usado

El cálculo de la estructura de bandas, respuesta óptica y grado de polarización de espín que se ha desarrollado durante esta tesis ha sido con el uso del Software TINIBA y ABINIT. En las siguientes secciones se explican las características de éstos.

A.1. ABINIT

El proyecto de software ABINIT [65–67] es un paquete que permite calcular muchas propiedades físicas de sistemas compuestos por electrones y núcleo atómico (moléculas y sólidos cristalinos) gracias a una aproximación de *primeros principios*, es decir, sin parámetros ajustables ni empíricos.

Las propiedades del estado base se calculan dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) propuesta por Hohenberg-Kohn, y Kohn-Sham, usando diferentes funcionales para la energía de correlación e intercambio. Además, es posible calcular propiedades físicas para estados excitados, usando la aproximación GW propuesta por Hedin y la ecuación de Bethe-Salpeter.

En términos generales, para sólidos y sistemas estructurados a nanoescala, es posible calcular propiedades de cohesión, optimización geométrica, propiedades vibracionales, magnéticas, elásticas, termodinámicas, termoeléctricas y dieléctricas, estructura electrónica, propiedades ópticas, respuestas espectroscópicas y diversas propiedades no lineales de los sólidos.

El proyecto ABINIT comenzó en 1997 y su primera versión se lanzó en Diciembre del año 2000, desde entonces se distribuye bajo la licencia pública de GNU (GPL), por lo que el código tiene una comunidad muy grande de desarrolladores. El proyecto de software ABINIT cuenta con una gran documentación y tutoriales en su página de internet¹ y un foro de consulta para diferentes tópicos de diversa complejidad².

¹<http://abinit.org>

²<https://forum.abinit.org/>

A.2. TINIBA

El proyecto de software TINIBA fue desarrollado en el *Centro de Investigaciones en Óptica (CIO)* por José Luis Cabellos Quiroz, Bernardo Mendoza Santoyo y Tonatiuh Rangel Gordillo y registrado en el derecho de autor el 11 de diciembre de 2009.

TINIBA es una herramienta de software escrita en bash, perl y FORTRAN y se ejecuta dentro de distribuciones libres de sistemas operativos de GNU/LINUX. TINIBA realiza calculos de respuesta óptica lineal y no lineal de sistemas cristalinos.

TINIBA consiste en una colección de rutinas y programas, apoyadas en cómputo paralelo con el objetivo de automatizar el cálculo de respuestas ópticas que de ser calculadas en un solo núcleo tardarían mucho tiempo.

TINIBA se ejecuta en un clúster de cómputo, por lo que el tiempo de cómputo se reduce con la optimización de los recursos que éste disponga.

El proyecto de software TINIBA puede ejecutarse, copiarse, distribuirse, cambiarse y mejorarse, se encuentra su versión 3.0.0 en los repositorios de Github³.

³<https://github.com/bemese/tiniba>

Bibliography

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
2. Novoselov, K. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451–10453 (2005).
3. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials* **6**, 183 (2007).
4. Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. & Ramasubramaniam, A. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics* **8**, 899 (2014).
5. Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology* **5**, 722 (2010).
6. Alem, N. *et al.* Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B* **80**, 155425 (2009).
7. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Physical review letters* **105**, 136805 (2010).
8. Chen, P. *et al.* Charge density wave transition in single-layer titanium diselenide. *Nature communications* **6**, 8943 (2015).
9. Karttunen, A. J., Linnolahti, M. & Pakkanen, T. A. Structural principles of polyhedral allotropes of phosphorus. *ChemPhysChem* **9**, 2550–2558 (2008).
10. Brown, A. & Rundqvist, S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica* **19**, 684–685 (1965).
11. Liu, H., Du, Y., Deng, Y. & Peide, D. Y. Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications. *Chemical Society Reviews* **44**, 2732–2743 (2015).
12. Li, L. *et al.* Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology* **9**, 372 (2014).
13. Liu, H. *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano* **8**, 4033–4041 (2014).
14. Ling, X., Wang, H., Huang, S., Xia, F. & Dresselhaus, M. S. The renaissance of black phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201416581 (2015).
15. Wu, R. J. *et al.* Measuring the atomic and electronic structure of black phosphorus with STEM. *Microscopy and Microanalysis* **21**, 109–110 (2015).
16. Cartz, L., Srinivasa, S., Riedner, R., Jorgensen, J. & Worlton, T. Effect of pressure on bonding in black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics* **71**, 1718–1721 (1979).
17. Rodin, A. S., Carvalho, A. & Castro Neto, A. H. Strain-Induced Gap Modification in Black Phosphorus. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176801 (17 May 2014).
18. Qiao, J., Kong, X., Hu, Z.-X., Yang, F. & Ji, W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. **5**, 4475 (July 2014).

19. Guo, G.-C., Wei, X.-L., Wang, D., Luo, Y. & Liu, L.-M. Pristine and defect-containing phosphorene as promising anode materials for rechargeable Li batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 11246–11252 (2015).
20. Bridgman, P. Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American Chemical Society* **36**, 1344–1363 (1914).
21. Morita, A. Semiconducting black phosphorus. *Applied Physics A* **39**, 227–242 (1986).
22. Sun, Q. *et al.* Pressure Quenching: A New Route for the Synthesis of Black Phosphorus. *Inorganic Chemistry Frontiers* (2018).
23. Baba, M., Izumida, F., Takeda, Y. & Morita, A. Preparation of black phosphorus single crystals by a completely closed bismuth-flux method and their crystal morphology. *Japanese Journal of Applied Physics* **28**, 1019 (1989).
24. Wang, L., Sofer, Z. & Pumera, M. Voltammetry of Layered Black Phosphorus: Electrochemistry of Multilayer Phosphorene. *ChemElectroChem* **2**, 324–327 (2015).
25. Bohlen, S. R. Equilibria for precise pressure calibration and a frictionless furnace assembly for the piston-cylinder apparatus. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, 404–412 (1984).
26. Maruyama, Y., Suzuki, S., Kobayashi, K. & Tanuma, S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+ c* **105**, 99–102 (1981).
27. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology* **7**, 699 (2012).
28. Guo, Z. *et al.* From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics. *Advanced Functional Materials* **25**, 6996–7002 (2015).
29. Brent, J. R. *et al.* Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chemical Communications* **50**, 13338–13341 (2014).
30. ZHU, J.-X., LIU, X.-D., XUE, M.-Z. & CHEN, C.-X. Phosphorene: Synthesis, Structure, Properties and Device Applications. *Acta Physico-Chimica Sinica* **33**, 2153–2172 (2017).
31. Ambrosi, A., Sofer, Z. & Pumera, M. Electrochemical Exfoliation of Layered Black Phosphorus into Phosphorene. *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 10443–10445 (2017).
32. Zhang, C. *et al.* Surface structures of black phosphorus investigated with scanning tunneling microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 18823–18826 (2009).
33. Woomer, A. H. *et al.* Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. *ACS nano* **9**, 8869–8884 (2015).
34. Yang, J. *et al.* Unambiguous identification of monolayer phosphorene by phase-shifting interferometry. *arXiv* (2014).
35. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials* **1**, 025001 (2014).
36. Island, J. O., Steele, G. A., van der Zant, H. S. & Castellanos-Gomez, A. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Materials* **2**, 011002 (2015).
37. Favron, A. *et al.* Exfoliating pristine black phosphorus down to the monolayer: photo-oxidation and electronic confinement effects. *ArXiv e-prints* (Aug. 2014).

38. Akinwande, D., Petrone, N. & Hone, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature communications* **5**, 5678 (2014).
39. Das, S., Demarteau, M. & Roelofs, A. Ambipolar phosphorene field effect transistor. *ACS nano* **8**, 11730–11738 (2014).
40. Kidambi, P. R. *et al.* A Scalable Route to Nanoporous Large-Area Atomically Thin Graphene Membranes by Roll-to-Roll Chemical Vapor Deposition and Polymer Support Casting. *ACS applied materials & interfaces* **10**, 10369–10378 (2018).
41. Akhtar, M. *et al.* Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. *npj 2D Materials and Applications* **1**, 5 (2017).
42. Buscema, M. *et al.* Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors. *Nano letters* **14**, 3347–3352 (2014).
43. Hong, T. *et al.* Polarized photocurrent response in black phosphorus field-effect transistors. *Nanoscale* **6**, 8978–8983 (2014).
44. Zhang, J. *et al.* Phosphorene nanoribbon as a promising candidate for thermoelectric applications. *Scientific reports* **4**, 6452 (2014).
45. Lv, H., Lu, W., Shao, D. & Sun, Y. Enhanced thermoelectric performance of phosphorene by strain-induced band convergence. *Physical Review B* **90**, 085433 (2014).
46. Park, C.-M. & Sohn, H.-J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Advanced Materials* **19**, 2465–2468 (2007).
47. Uhlenbeck, G. E. & Goudsmit, S. Spinning electrons and the structure of spectra. *Nature* **117**, 264 (1926).
48. Gerlach, W. & Stern, O. Das magnetische moment des silberatoms. *Zeitschrift für Physik* **9**, 353–355 (1922).
49. Dirac, P. A. M. The quantum theory of the electron. *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, 610–624 (1928).
50. De La Peña, L. *Introducción a la mecánica cuántica* (Fondo de Cultura económica, 2006).
51. Anua, N. N. *Density Functional Theory Investigations of Structural, Electronic and Optical Properties of III Arsenides* PhD thesis (Universiti Teknologi Malaysia, 2014).
52. Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell' atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 32 (1927).
53. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **136**, B864 (1964).
54. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **140**, A1133 (1965).
55. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. & Joannopoulos, a. J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics* **64**, 1045 (1992).
56. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry* **27**, 1787–1799 (2006).
57. Phillips, J. C. & Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287–294 (2 Oct. 1959).
58. Kittel, C. *et al.* *Introduction to solid state physics* (Wiley New York, 1976).

59. Sipe, J. E. & Shkrebtii, A. I. Second-order optical response in semiconductors. *Phys. Rev. B* **61**, 5337–5352 (8 Feb. 2000).
60. Nastos, F., Rioux, J., Strimas-Mackey, M., Mendoza, B. S. & Sipe, J. Full band structure LDA and k-p calculations of optical spin-injection. *Physical Review B* **76**, 205113 (2007).
61. Mendoza, B. S., Salazar, C. & Cabellos, J. Optical Spin Injection in Semiconductors. *Modern Physics Letters B* **24**, 1507–1522 (2010).
62. Popov, S. *Susceptibility tensors for nonlinear optics* (Routledge, 1995).
63. Hultgren, R., Gingrich, N. & Warren, B. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 351–355 (1935).
64. Ehlen, N. *et al.* Evolution of electronic structure of few-layer phosphorene from angle-resolved photoemission spectroscopy of black phosphorous. *Physical Review B* **94**, 245410 (2016).
65. Gonze, X. *et al.* First-principles computation of material properties: The ABINIT software project. *Computational Materials Science* **25**, 478–492. ISSN: 0927-0256 (Nov. 2002).
66. Gonze, X. *et al.* A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **220**, 558–562. ISSN: 2196-7105, 2194-4946 (Jan. 2005).
67. Gonze, X. *et al.* Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.* **205**, 106–131. ISSN: 0010-4655 (Aug. 2016).
68. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B* **13**, 5188 (1976).
69. Moss, D., Sipe, J. & van Driel, H. Application of the linear-analytic tetrahedra method of zone integration to nonlinear response functions. *Physical Review B* **36**, 1153 (1987).
70. Keyes, R. W. The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review* **92**, 580 (1953).
71. Asahina, H. & Morita, A. Band structure and optical properties of black phosphorus. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **17**, 1839 (1984).
72. Warschauer, D. Electrical and Optical Properties of Crystalline Black Phosphorus. *Journal of Applied Physics* **34**, 1853–1860 (1963).
73. Maruyama, Y., Suzuki, S., Kobayashi, K. & Tanuma, S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+ c* **105**, 99–102 (1981).