

Primeros estudios de primeros principios en bicapas de grafeno y fosforeno

Alejandra de Jesús de la Rosa-Jasso ¹, Cuauhtémoc Alejandro López-Esparza ¹,
Julián David Correa Avad ², Carlos Alberto Duque Echeverri ³,
Miguel Eduardo Mora Ramos ⁴, Juan Carlos Martínez-Orozco ¹

¹ Unidad Académica de Física, Universidad Autónoma de Zacatecas, Calzada Solidaridad esquina con paseo a la Bufa S/N, C.P. 98060, Zacatecas, Zacatecas, México.

² Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Medellín, Colombia.

³ Grupo de Materia Condensada-UdeA, Instituto de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

⁴ Centro de Investigación en Ciencias, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, CP 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

jcmartinez@uaz.edu.mx

Resumen: Después de la obtención experimental del grafeno en 2004 por Andre Geim y Kostya Novoselov, los materiales bidimensionales (2D) han atraído enormemente la atención de la comunidad científica, y de la comunidad en general, debido a sus propiedades físico-químicas, que pueden ser moduladas cambiando la geometría, aplicando esfuerzos o por medio de campos eléctricos y magnéticos, lo cual proporciona a los materiales bidimensionales un gran potencial para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos. De la gran variedad de los materiales bidimensionales que se encuentra actualmente en la literatura, en este trabajo reportamos el efecto del campo eléctrico sobre las propiedades electrónicas de una bicapa de grafeno con apilamientos tipo AA y AB al considerar las interacciones tipo van der Waals. Estudiamos también el efecto de la tensión y el campo eléctrico en una bicapa de un novedoso sistema basado en fosforo, que es un sistema de mucho interés en años recientes por sus potenciales aplicaciones; Este es el fosforeno, que posee diferentes formas alotrópicas, pero a nosotros nos interesa el fosforeno negro y el fosforeno azul. Reportamos entonces, mediante cálculos DFT, el estudio sistemático del campo eléctrico sobre la estructura electrónica de las bicapas en ambos sistemas.

Palabras clave: Grafeno, Fosforeno, Teoría del Funcional de la Densidad.

Abstract: After the experimental obtaining of graphene in 2004 by Andre Geim and Kostya Novoselov, two-dimensional (2D) materials have greatly attracted the attention of the scientific community, and the community in general, due to their physical-chemical properties, which can be modulated by changing the geometry, applying forces or by means of electric and magnetic fields, which provides two-dimensional materials with great potential for the development of new optoelectronic devices. Among the great variety of two-dimensional materials currently found in the literature, in this work we report the effect of the electric field on the electronic properties of a graphene bilayer with AA and AB stacking when considering van der Waals interactions. We also study the effect of voltage and electric field in a bilayer of a novel phosphorus-based system, which is a system of great interest in recent years due to its potential applications; This is phosphorene, which has different allotropic forms, but we are interested in black phosphorene and blue one. Then we report, through DFT calculations, the systematic study of the electric field on the electronic structure of the bilayers in both systems.

Keywords: Graphene, Phosphorene, Density Functional Theory.

1. Introducción

El grafeno es, sin lugar a duda, uno de los materiales más revolucionarios en épocas recientes, en particular por establecer toda una nueva línea de estudios en sistemas 2D. Las bicapas de grafeno son un excelente escenario para estudiar fenómenos físicos. Por ejemplo, en una bicapa al cambiar el tipo de apilamiento (tipo AA y AB) podemos pasar de un sistema semimetálico a un semiconductor con un pequeño gap electrónico,

que puede ser modulado por un voltaje de puerta, o más recientemente se reporta grafeno girado [1].

Además del grafeno, una multitud de materiales bidimensionales han sido teorizados y sintetizados en laboratorios de todo el mundo. La segunda parte de nuestro trabajo se centra en uno de estos materiales: el fosforeno, el que se diferencia del grafeno por no ser completamente plano, ya que debido a las propiedades del fósforo sus átomos se “ensamblan” de diferentes maneras, dando lugar a diferentes formas alotrópicas,

manteniendo la forma hexagonal, y en particular nosotros estamos interesados en el fosforeno negro y azul, por sus excelentes propiedades ópticas [2,3].

2. Metodología y materiales de trabajo

Motivados por lo anterior, por medio de cálculos de primeros principios, nosotros reportamos el efecto de un campo eléctrico, considerado interacciones van der Waals para el caso de las bicapas de grafeno con apilamientos tipo AB y AB y en el caso de bicapas de fosforeno negro y azul consideramos el campo eléctrico y el estrés biaxial sobre las propiedades electrónicas.

Todos los cálculos son realizados empleando el código SIESTA [4], el cual es un código para el cálculo de propiedades electrónicas en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), en esta teoría se establece que la energía del estado fundamental es únicamente un funcional de la densidad $E(n)$. Para calcular propiedades electrónicas se hizo por medio de ondas planas DZP (doble- ζ polarizadas), para el funcional de intercambio y correlación se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), usando parametrizaciones Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5]. En el caso particular de las bicapas de grafeno, la interacciones tipo van der Waals son tomadas en cuenta a través del funcional DRSSL.

El material cristalino bidimensional, como lo es el grafeno o el fosforeno, que son los materiales de estudio, tienen una estructura de red hexagonal que consta de átomos de carbono o de fósforo [6], ver figura 1.

Los dos tipos de apilamiento de importancia en las bicapas de grafeno son las bicapas tipo AA Y AB (donde la AB es una capa desplazada una respecto a la otra), y la separación entre capas de grafeno que consideramos es $d = 3.35 \text{ \AA}$ y en caso del fosforeno, en sus formas alotrópicas negra y azul, se tienen los apilamientos que se muestran en la figura 6 con una distancia de separación entre capas del mismo orden de magnitud en \AA . En ambos casos se hace tanto el cálculo de la estructura de bandas, así como el de la densidad de estados (DOS) del sistema, considerando los aspectos de interés en cada uno de los sistemas.

3. Resultados y Discusión

En esta sección presentamos los resultados del cálculo de las bandas y de la densidad de estados (DOS) para los dos sistemas de estudio, es decir las bicapas de grafeno y bicapas de fosforeno, para lo cual se propusieron las posiciones iniciales de los átomos de carbono (fósforo) y vectores unitarios para construir las bicapas de grafeno (fosforeno), con base en el diagrama de la figura 1. Se realizó la relajación de las estructuras usando el método gradiente conjugado (CG).

3.1. Bicapas de Grafeno

En la figura 2, después de hacer una primera relajación de la estructura, considerando 300 Ry de *Mesh-Cutoff* y 3 puntos k , hacemos pruebas de convergencia con el fin de asegurar que la energía total del sistema no dependa de estos parámetros: En la figura 2 (a) mostramos la dependencia de la energía total, para una

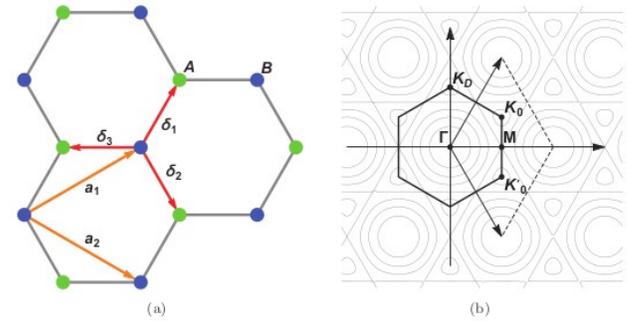


Figura 1. Representación de una red hexagonal y de la primera zona de Brillouin para el grafeno.

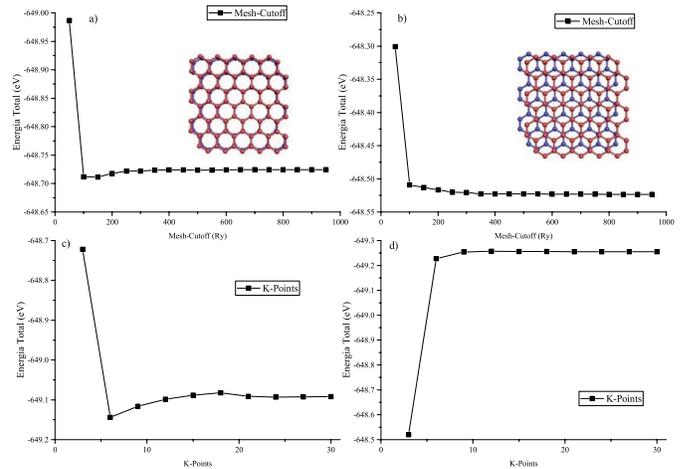


Figura 2. Gráfica de convergencia de energía para diferentes valores de *Mesh-Cutoff* en bicapas de grafeno con apilamiento AA a) y AB b), así como la gráfica de convergencia de energía para diferentes valores de puntos k en bicapa de grafeno con apilamiento AA c) y AB d).

bicapa AA, como función del *Mesh-Cutoff*, manteniendo el valor de puntos k fijo y determinamos que la energía total ya no cambia, hasta el orden de 1 meV, a partir de 400 Ry de *Mesh-Cutoff*. Hacemos lo mismo para el caso de la bicapa AB, reportado en la figura 2 (b), y encontramos que el valor de *Mesh-Cutoff* es igual. Con estos valores en la figura 2 (c) y (d) reportamos las pruebas de convergencia para los puntos k y encontramos $k = 21$ y $k = 26$, respectivamente. Con estos nuevamente relajamos hasta que la máxima fuerza en cada átomo fuera menor de 0.04 eV/\AA .

En la figura 3 (a) mostramos la densidad estados para una bicapa de grafeno AA, como función del campo eléctrico, y como se puede observar en esta configuración no presenta *gap* alguno y el efecto neto del campo eléctrico es que separa los puntos k y k' . mientras que en la figura 3 (b) mostramos las bandas del sistema, en el mismo caso, siguiendo una trayectoria $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$.

Por otro lado, en la figura 4 (a) se muestra la correspondiente densidad de estados, pero ahora en el caso de la bicapa tipo AB y se observa que esta, a diferencia del caso previamente discutido, el campo eléctrico si abre un ancho de banda prohibida, o *gap*. Cabe mencionar que el campo aplicado, al igual que en el caso previo, es en dirección perpendicular a las capas de grafeno.

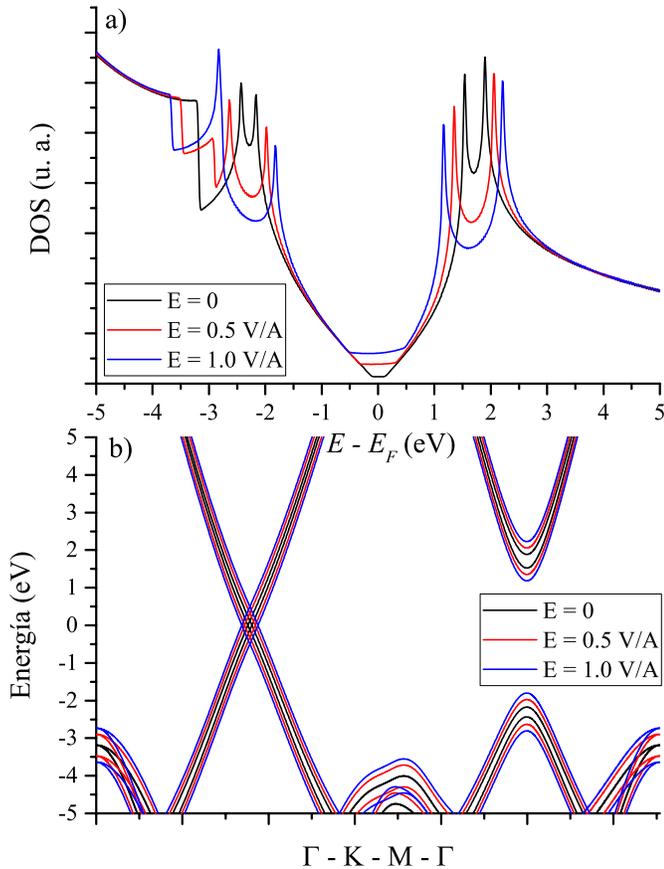


Figura 3. Diagrama de bandas y Densidad de Estados para una bicapa de grafeno con apilamiento AA. Se tienen en este caso que el campo eléctrico no abre el *gap*, solo separa los puntos *k*.

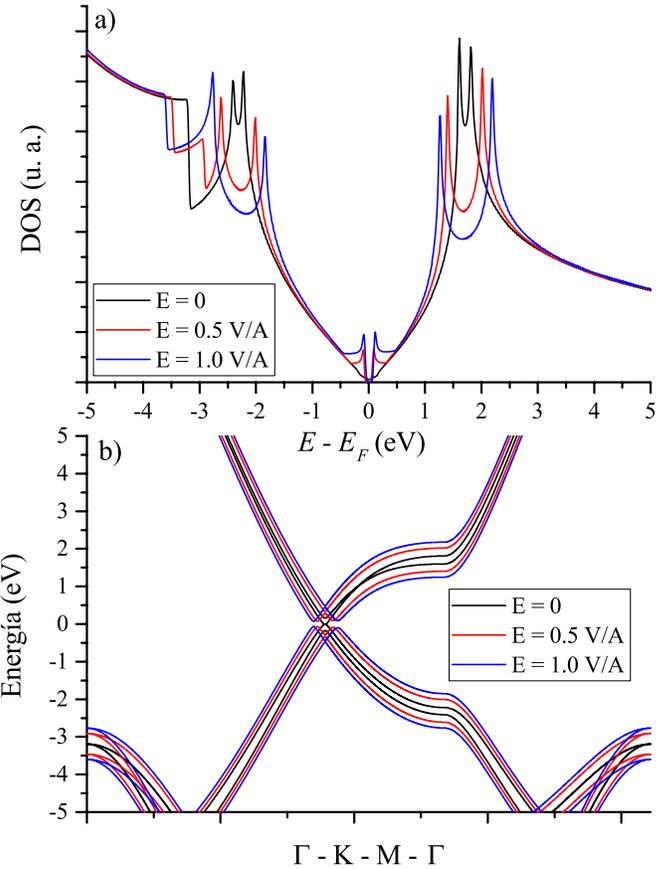


Figura 4. Densidad de estados (a) y diagrama de bandas (b) para una bicapa de grafeno con apilamiento AB. Obsérvese que la aplicación de campo eléctrico produce un ancho de banda prohibida.

Finalmente, en la figura 5 se muestran los resultados de la energía de enlace, considerando el pseudopotencial vdW-DRSLL, que es uno de varios disponibles, para ambas bicapas, la cual nos describe que tipo de apilamiento es más estable. De hecho, este es un estudio muy novedoso ya que permite concluir que la bicapa AB es mucho más estable que la bicapa AA y que la separación d (distancia entre capas) es menor en la bicapa AB (3.53 Å) respecto de la bicapa AA (3.63 Å). Además de más estable, la bicapa AB tiene la propiedad de que con la aplicación de un campo eléctrico en la dirección perpendicular permite controlar el ancho de banda prohibida, lo cual ha posibilitado que este sistema sea usado para aplicaciones como transistores, ya que a pesar de que el grafeno es un material muy interesante, el no tener un ancho de banda prohibida era un problema.

3.2 Bicapas de Fosforeno

Los sistemas con los que decidimos trabajar son una bicapa de fosforeno negro y una bicapa de fosforeno azul. Ambos son materiales bidimensionales, lo que quiere decir que forman una "hoja" de un átomo de grosor. No obstante, a diferencia del grafe-

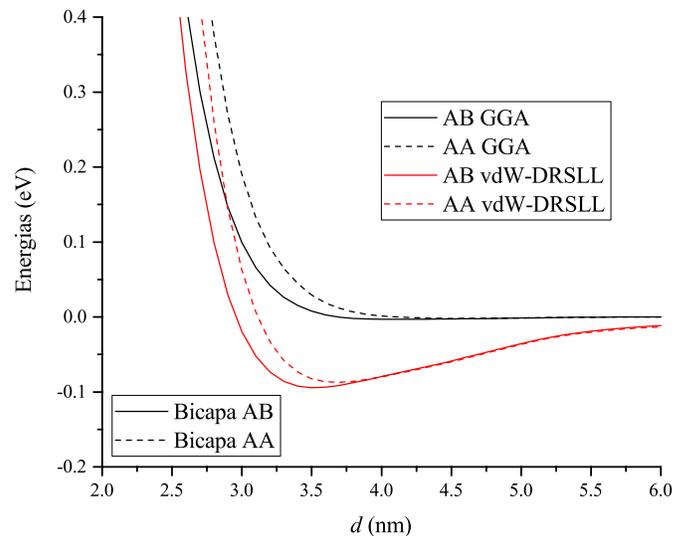


Figura 5. Comparación de la energía de enlace con el pseudopotencial GGA y el vdW-DRSLL para las bicapas de grafeno tipo AA y AB.

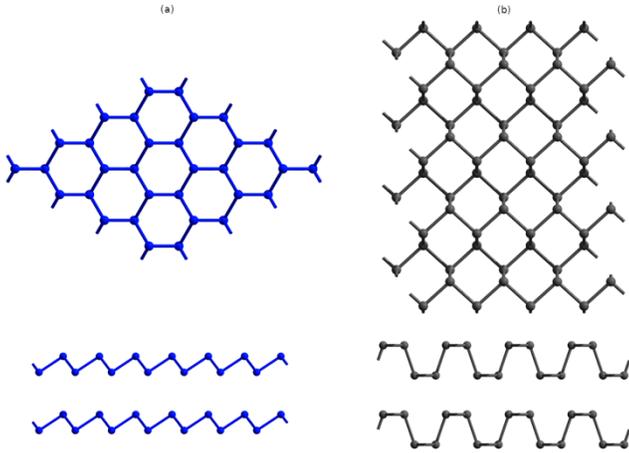


Figura 6. Esquema de la geometría del (a) fosforeno azul y (b) fosforeno negro. Las vistas frontales y laterales son consideradas.

no, el fosforeno no es completamente plano, ya que para poder unirse los átomos de fósforo se encuentran en posiciones ligeramente diferentes (ver figura 6), lo que hace que las "hojas" tengan una forma escalonada. Una de las propiedades más interesantes del fosforeno es que posee naturalmente una banda prohibida (*band gap*) lo cual lo convierte en un semiconductor con un ancho de banda importante.

Para garantizar la convergencia, al igual que en el caso de la bicapa de grafeno, se hicieron pruebas de convergencia de la estructura para asegurar que la energía total de la bicapa no dependa del *Mesh-Cutoff* ni del número de puntos k . La primera relajación se hizo con 300 Ry para el *Mesh-Cutoff* y 3 puntos k . En la figura 7 (a) mostramos la curva de la energía total como función del *Mesh-Cutoff*, y encontramos que se requieren 600 Ry para una convergencia de la energía del orden de 1 meV, mientras que en la figura 7 (b) se encuentra el mismo estudio, pero como función del número de puntos k y determinamos que requieren al menos 21 puntos k para asegurar convergencia de la energía total, con el mismo rango de precisión. En la figura 7 (c) y (d) se muestran resultados para fosforeno azul con 250 Ry del *Mesh-Cutoff* y 21 puntos k , respectivamente.

Posteriormente se realizó una segunda relajación para ambas bicapas, considerando la misma fuerza máxima en cada átomo, es decir que no fuera mayor de 0.04 eV/Å. Con esta estructura relajada se procedió al cálculo de la estructura de bandas y de la densidad de estados, considerando el efecto de campo eléctrico, así como de la tensión biaxial sobre el sistema.

En la figura 8 se muestra las bandas del sistema, así como su correspondiente densidad de estados para el caso de una bicapa de fosforeno negro y observa como el campo eléctrico, en la dirección perpendicular a la bicapa, reduce gradualmente la banda prohibida conforme la intensidad del campo aumenta. Las líneas negras representan las bandas y la DOS para campo 0, cuando el campo tiene un valor de 0.5 V/Å (líneas rojas), se ven modificada la estructura de bandas y el ancho de banda prohibida disminuye

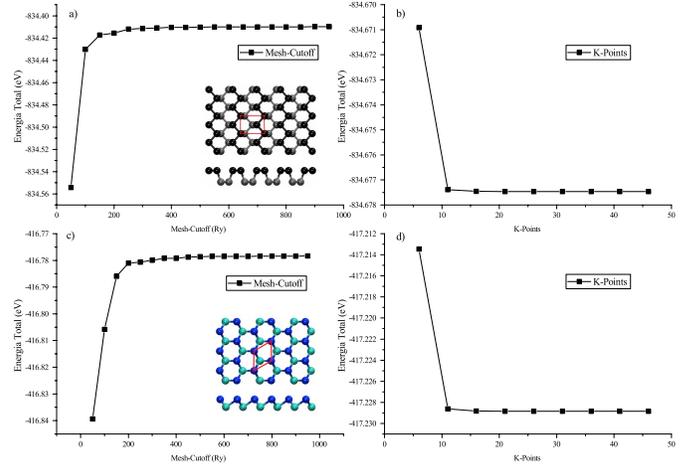


Figura 7. Gráfica de convergencia de energía para diferentes valores de *Mesh-Cutoff* en bicapa de fosforeno negro a) y bicapa de fosforeno azul c) así la gráfica de convergencia de energía para diferentes valores de puntos k en bicapa de fosforeno negro b) y bicapa de fosforeno azul d).

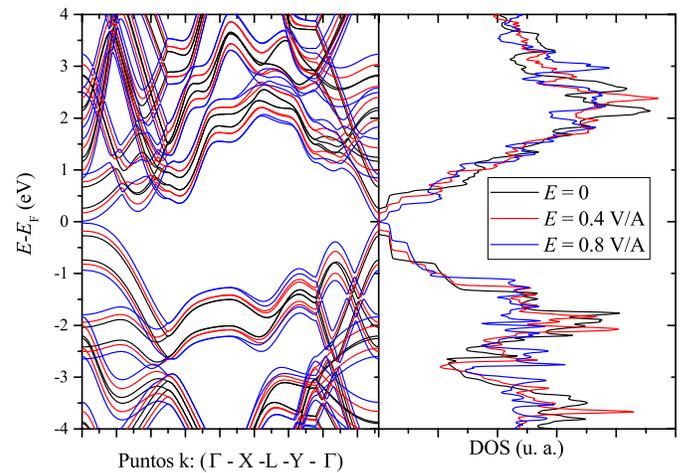


Figura 8. Gráficas de estructura de bandas y densidad de estados de una bicapa de fosforeno negro, sometida a diferentes intensidades de campo eléctrico.

y cuando el campo eléctrico vale 0.8 V/Å desaparece el ancho de banda prohibida (líneas azules). Aquí vale la pena mencionar que, al aplicar el campo eléctrico, este produce cambios en la energía del sistema y se debe, por lo tanto, relajar nuevamente para cada valor del campo.

Por otro lado, en la figura 9 reportamos las bandas y la densidad de estados para el caso de la bicapa de fosforeno azul. Este sistema se caracteriza por tener un ancho de banda prohibida mucho más ancho que para la bicapa de fosforeno negro y además tiene un *gap* indirecto. La bicapa de fosforeno azul también reduce su banda prohibida al verse en presencia de un campo eléctrico, sin embargo, dado que la banda prohibida de la bicapa de fosforeno azul es más grande se requiere una mayor intensidad de campo eléctrico para eliminarla. Por ejemplo, el ancho de banda

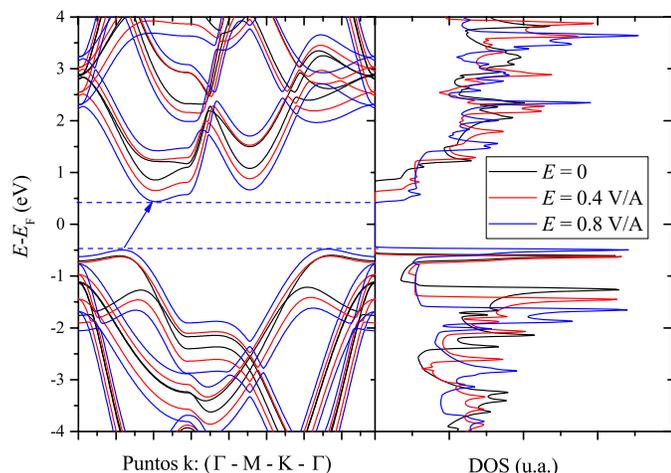


Figura 9. Gráficas de estructura de bandas y densidad de estados de una bicapa de fosforeno azul, sometida a diferentes intensidades de campo eléctrico

prohibido en ausencia de campo eléctrico es de aproximadamente 1.45 eV, mientras que para un campo eléctrico de 0.4 V/Å éste disminuye hasta aproximadamente 1.25 eV y finalmente para un campo de 0.8 V/Å el ancho de banda prohibida es de 0.92 eV. La desventaja, desde el punto de vista óptico, de este material es justamente que es de ancho de banda prohibida indirecta (ver flecha azul).

Por ultimo, en la figura 10 presentamos los resultados de la estructura de bandas considerando el efecto de los esfuerzos biaxiales, lo cual significa que desplazamos, respecto de su posición relajada, las posiciones de los átomos un cierto porcentaje. En la línea de arriba de la figura se muestran las bandas para la bicapa de fosforeno azul siguiendo la trayectoria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ considerando, de izquierda a derecha -5 %, -2 %, 0 %, 2 % y 5 % en esfuerzo biaxial y encontramos que en todos los casos mantienen el estatus de *gap* indirecto, pero que en el caso esfuerzo biaxial negativo (que significa que acercamos los átomos) el mínimo de la banda de conducción esta más alejado que para esfuerzos positivos. Y que en el caso de la bicapa de fosforeno negro, para el mismo conjunto de tensiones, se observa que esfuerzo biaxial en la estructura aumenta el *gap*, lo cual es muy interesante ya que significa que por medio de este mecanismo se puede controlar también el ancho de banda de la bicapa de fosforeno negro.

5. Conclusiones

Podemos concluir que hemos calculado exitosamente las bandas y densidades de estados de las bicapas tipo AA y AB para el caso del grafeno, así como también para el caso de las bicapas de fosforeno negro y fosforeno azul. En las primeras se estudio las interacciones van der Waals y en las segundas el efecto del esfuerzo biaxial por medio de cálculos DFT.

Para las bicapas de grafeno se obtuvieron resultados diferentes tal como lo esperábamos. Para el caso del tipo AA, al inducir el campo eléctrico pudimos observar que esta configuración no pre-

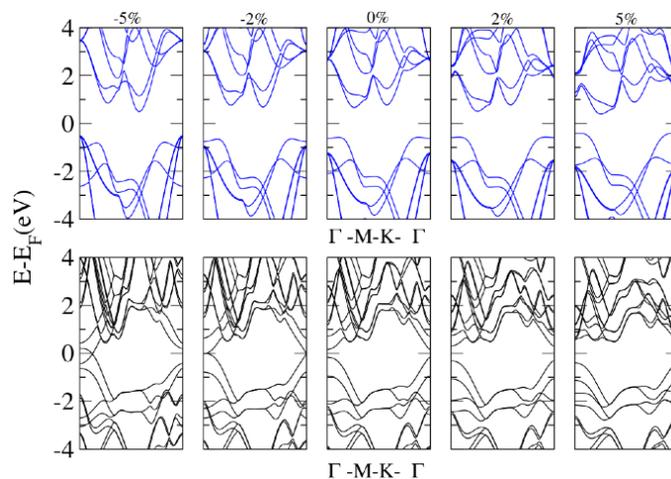


Figura 10. Gráficas de estructura de bandas para bicapas de fosforeno azul y negro, considerando diferentes valores de esfuerzos biaxiales.

senta la banda prohibida tal como en la monocapa de grafeno por sí misma, solo que en este caso se puede apreciar un desplazamiento en los puntos k y k' mientras que para la bicapa tipo AB, con un campo eléctrico de 0.5 a 1 V/Å pudimos generar una banda prohibida en este material y hace que este sistema presente propiedades de semiconductor.

En el caso del fosforeno, podemos ver que responde bien a todos los estímulos que le dimos. Para el fosforeno negro podemos incluso llegar a eliminar la banda prohibida con suficiente campo eléctrico, dándole así propiedades de conductor. Para el fosforeno azul, que tiene una banda prohibida más grande, niveles normales de campo eléctrico no son suficientes para eliminar la banda prohibida, por lo que se tiene más libertad a la hora de ajustar el *gap* a la energía que se busque. Así mismo, la aplicación de estrés biaxial tiene un efecto importante en las bandas prohibidas de estos materiales.

El estrés aplicado de forma que la estructura se “comprime” hace más pequeña la banda prohibida, llegando a eliminarla en el fosforeno negro y reduciéndola significativamente en el fosforeno azul. La segunda forma de estrés se genera al “estirar” la estructura, y tiene el efecto de hacer más grande la banda prohibida, haciendo más grande la energía necesaria para que los electrones pasen a la banda de conducción

6. Reconocimientos y Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen al proyecto de ciencia básica con número A1-S-8842 titulado “Estudio de propiedades optoelectrónicas básicas en pozos, puntos y anillos cuánticos de materiales III-V y II-VI y sus heteroestructuras” que es financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del “Fondo sectorial de investigación para la educación” en su convocatoria de investigación Científica Básica 2017-2018.

Referencias

- [1] Francisco Hidalgo, Alberto Rubio-Ponce and Cecilia Noguez. *Tuning Adsorption of Methylamine and Methanethiol on Twisted-Bilayer Graphene*. J. Phys. Chem. C, **123** (2019), 15273.

- [2] Mohamed Maatallah, Abdellah Jarid. *Blue-Green-Black phosphorene allotropes conversion: Energetically easy and T potentially promising*. Chemical Physics **516** (2019) 103.
- [3] Jun Dai and Xiao Cheng Zeng. *Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells*. J. Phys. Chem. Lett. **5** (2014) 1289.
- [4] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale *et al.* *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys. Cond. Matt. **14** (2002) 2745.
- [5] Lev Kantorovich, *Quantum theory of the solid state: an introduction*. Springer Science & Business Media, volume **136**, 2004.