



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
ELECTRÓNICAS Y DE TRANSPORTE DE UN  
ALÓTROPO DE FÓSFORO"**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE  
MATERIALES)

PRESENTA  
**CARLOS ANTONIO CORONA GARCÍA**

DIRECTORES DE TESIS  
**DR. GREGORIO HERNÁNDEZ COCOLETZI**

No. de CVU: 629800

**ENERO 2022**

Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

# Estudio de las propiedades electrónicas y de transporte de un alótropo de fósforo

Tesis presentada por

**M.C. Carlos Antonio Corona García**

para obtener el grado de

**Doctorado en Ciencias**  
**(en la especialidad de Ciencia de Materiales)**

Dirigida por

**Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi**

Puebla, México

Enero 2022

©2022 - M.C. Carlos Antonio Corona García

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Me gustaría empezar agradeciendo al CONACYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado, número (CVU/Becario): 629800/330436. También me gustaría agradecer al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” por permitirme ser parte de esta gran institución, a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) y al cuerpo académico ”BUAP-CA-191- Física Computacional de la Materia Condensada”.

Agradezco a mi asesor el Dr. Gregorio Hernández Cocoletsi y especial agradecimiento al Dr. Francisco Sánchez Ochoa, gracias por invertir tanto tiempo conmigo en este trabajo de tesis, obtuvimos resultados muy interesantes que abren las puertas a futuras investigaciones muy prometedoras.

Agradezco infinitamente a mi familia ya que sin ellos no hubiera llegado hasta este punto, fueron quienes me alentaron en primer lugar para que estudiara un posgrado, quienes me dieron ánimos y siempre me apoyaron durante todo el proceso desde la maestría hasta la conclusión del doctorado. Por todo esto y mucho más les agradezco muchísimo a mis papás Atilano y Rocío y a mis hermanas Erika y Verónica.

Por último me gustaría agradecer a los grandes amigos que hice dentro del Instituto, vivimos muchas experiencias juntos y entre todos nos ayudamos en los momentos de estrés que pasamos durante nuestras clases y exámenes, y también los grandes momentos que pasamos fuera del Instituto. Gracias Miguel, Pablo, May, Andrea, Aracely, Paulina, Esteban y Azury por todo este tiempo de amistad.



*Dedicado a mi familia  
especialmente a mis abuelitos Joel, Gloria y Tita*



# Resumen

En esta tesis, primero se presentan estudios de las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas bidimensionales (2D), formados de fosforeno azul, interactuando con moléculas contaminantes. Se realizaron cálculos de la energía total dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), para determinar las energías de adsorción de moléculas pequeñas. Después se investigaron las propiedades de transporte en nanocintas de fosforeno azul en presencia de moléculas contaminantes.

Para precisar, en la primera parte se presenta un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del enlace de cinco moléculas contaminantes interactuando con tres sistemas nanoestructurados 2D, conformados por uno de los alótropos de fósforo, el fosforeno azul. Se estudian el fosforeno azul puro (BlueP), el fosforeno azul con un átomo de aluminio que funciona como impureza sustitucional (Al-BlueP) y el fosforeno azul con una vacancia (SV-BlueP). Se inició con la obtención de las estructuras optimizadas de los tres sistemas BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP. Después se prosiguió a graficar las densidades de estado totales, para determinar el valor de la brecha energética ya que este se modifica debido a las impurezas sustitucionales y vacancias en comparación del sistema puro. El siguiente paso, fue obtener las geometrías optimizadas de los tres sistemas interactuando con cinco moléculas contaminantes. Las moléculas son: el ozono ( $O_3$ ), trióxido de azufre ( $SO_3$ ), seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ), dicloruro de azufre ( $SCl_2$ ) y acetileno ( $C_2H_2$ ). Éstas moléculas se consideraron para explorar la eficiencia y versatilidad de los tres sistemas como propuesta de sensor de moléculas.

Las propiedades electrónicas se estudiaron en términos de la densidad de estados electrónicos total del BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. Para finalizar, se calcularon las energías de enlace de la interacción de las moléculas contaminantes y el BlueP. Los resultados indican que las moléculas de  $SO_3$  y  $O_3$  muestran quimisorción,

mientras que para las moléculas de  $C_2H_2$ ,  $SCl_2$  y  $H_2Se$  su interacción permanece en el rango de una fisisorción. A pesar de que las moléculas de  $C_2H_2$  y  $SCl_2$  muestran interacción débil con el BlueP, se observa una modificación en las densidades de estados. Por otro lado, para el caso de Al-BlueP, se encontró que las moléculas de  $C_2H_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2Se$  y  $SCl_2$  alcanzan quimisorción mayores que para el sistema puro, y por otro lado, para la molécula de  $O_3$  no se encontró ninguna geometría estable, la molécula se disoció. Para el último sistema, el SV-BlueP, se obtuvieron energías de quimisorción para las moléculas de  $C_2H_2$ ,  $O_3$  y  $SO_3$ . La molécula de  $H_2Se$  se quedó en el rango de fisisorción y la molécula de  $SCl_2$  se disoció en todas las posiciones y direcciones. Cabe resaltar que para el caso de SV-BlueP se obtuvieron momentos magnéticos de  $1\mu_b$ /supercelda intrínsecos del SV-BlueP, que se genera por los enlaces sueltos producidos por la vacancia. También, como en el caso de Al-BlueP, para el SV-BlueP se obtuvieron energías de interacción mayores que para el sistema puro.

En la segunda etapa se estudiaron las propiedades de transporte electrónico de nanocintas de fosforeno azul (BPNR) interactuando con tres moléculas contaminantes, las cuales fueron  $C_2H_2$ ,  $SO_3$  y  $O_3$ . En los estudios primero se realizó la estabilidad estructural haciendo cálculos dentro de la teoría DFT. Posteriormente se empleó la función de Green fuera del equilibrio (NEGF) para determinar las corrientes como función del voltaje aplicado. Cabe resaltar que en esta etapa, el sistema pasó de ser infinito a un sistema finito. Los resultados indican un notable incremento de la corriente cuando las moléculas contaminantes están presentes. Para interpretar las curvas de corriente se analizó la transmitancia y la densidad de estados como función de la posición a diferentes voltajes aplicados, mostrando que para el sistema interactuando con la molécula de  $C_2H_2$  es más notoria la sensibilidad. Además, con la variación en el voltaje aplicado se observa: el cambio en la brecha energética de los sistemas de nanocintas de fosforeno azul y el doblamiento de bandas. La presencia de las moléculas contaminantes induce estados dentro de la brecha energética.

# Abstract

In this thesis we present the study of the structural and electronic properties of bidimensional systems (2D), interacting with pollutant molecules. Total energy calculations are performed, within the density functional theory (DFT) to determine the binding energies. We also investigate the transport properties of blue phosphorene nanoribbons in the presence of pollutant molecules. This work contains two main sections. In the first, we present the study of the structural and electronic properties, and the interaction energies of three nanostructures with five pollutant molecules. These nanostructures are the blue phosphorene (BlueP), the aluminum doped blue phosphorene (Al-BlueP) and the single vacancy blue phosphorene (SV-BlueP). We start by optimizing the three 2D systems. After relaxing the structures, the total and partial density of states are calculated to determine the bandgap and the influence of the substitutional impurities (the aluminum atom and the single vacancy). Next, the study of the relaxed structures of the three 2D systems interacting with the five pollutant molecules is done. The molecules under study are ozone ( $O_3$ ), sulfur trioxide ( $SO_3$ ), hydrogen selenide ( $H_2Se$ ), sulfur dichloride ( $SCl_2$ ) and acetylene ( $C_2H_2$ ). With these molecules we show the efficiency and versatility of the systems as gas sensing devices. To study the electronic properties we calculate the density of states of the most favorable geometries. We also calculate the binding energies of the pollutant molecules adsorbed on the BlueP. Results indicate that the molecules  $SO_3$  and  $O_3$  are chemisorbed, while  $C_2H_2$ ,  $SCl_2$  and  $H_2Se$  molecules fall in the physisorption regime. The  $C_2H_2$  and  $SCl_2$  molecules present the weakest interaction energies, but still a small change in the density of states can be appreciated. In the case of the Al-BlueP system, the  $SO_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $SCl_2$  and  $H_2Se$  molecules reach larger chemisorption energies when compared with the pristine case, however the  $O_3$  molecule reaches no stable configuration. For the SV-BlueP, the  $C_2H_2$ ,  $SO_3$  and  $O_3$  molecules exhibit chemisorption, the  $H_2Se$  molecule is only physisorbed and the

$\text{SCl}_2$  molecule did not present a stable configuration. It is important to mention that the SV-BlueP system displays a magnetic moment of  $1\mu_b/\text{supercell}$ .

In the second section we study the transport properties of blue phosphorene nanoribbons (BPNR) interacting with three pollutant molecules, these molecules are:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_3$  and  $\text{O}_3$ . We start with the DFT calculations to obtain the optimized structures. Subsequently, we applied the non-equilibrium Green's function (NEGF) analysis to calculate the current as a function of the applied bias voltage. It is important to mention that at this stage, the system goes from an infinite system to a finite system. Results show a notorious increment in the current when molecules interact with the BPNR. To describe results, we show the transmittance and the density of states as a function of the position. The  $\text{C}_2\text{H}_2$  molecule interacting with the BPNR is the one that shows the largest effect on the current and sensibility of all systems. With the variation of the bias voltage, it is possible to induce the change in the bandgap and the bands bending of the BPNR systems. The pollutant molecules induce impurity states inside the bandgap, which in turn modify the current features.

## Publicaciones

- C.A. Corona García, G. H. Coccoletzi and F. Sánchez-Ochoa, “Adsorption of small pollutant molecules on monolayer blue phosphorus”, *Materials Today Communications*, 26, 102123, 2021.
- C.A. Corona García, A.C. Martínez-Olguín, F. Sánchez-Ochoa and G. H. Coccoletzi, “Modeling the aluminum-doped and single vacancy blue phosphorene interactions with molecules: a density functional theory study”, *Journal of Molecular Modeling*, 27, 141, 2021.

## Participación en eventos

- Structural and electronic properties of molecules adsorption on Blue Phosphorene, C.A. Corona-García, G. H. Coccoletzi, F. Sánchez-Ochoa, Trends in Nano Technology, San Sebastian, España 2019.
- Structural and electronic properties of puckered-buckled arsenene lateral heterostructures, C.A. Corona-García, F. Sánchez-Ochoa, G. H. Coccoletzi, D. Sánchez Portal, Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods (MiniTotalEnergy2020), San Sebastian, España 2020.
- Propiedades estructurales y electrónicas en la adsorción de moléculas en fosforeno azul puro, dopado con aluminio y con una vacancia, C.A. Corona-García, F. Sánchez-Ochoa, G. H. Coccoletzi, III Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias, Puebla, México 2020.
- Structural and electronic properties of pollutant molecules adsorption on blue phosphorene, C.A. Corona-García, G. H. Coccoletzi, F. Sánchez-Ochoa, XIII International

Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Puebla, México 2020.

## **Cursos completados**

- Density Functional Theory, École Polytechnique, Coursera, 2021.



# Contenido

Lista de Tablas . . . . .	xvi
Lista de Figuras . . . . .	xvii
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo general . . . . .	7
1.2 Objetivos particulares . . . . .	7
<b>2 Formalismo</b>	<b>8</b>
2.1 La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	10
2.3 Funcionales de intercambio y correlación . . . . .	13
2.3.1 Aproximación de la densidad local (LDA) . . . . .	14
2.3.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA) . . . . .	14
2.3.3 Funcionales de van der Waals . . . . .	15
2.4 Teorema de Bloch . . . . .	16
2.5 Muestreo de los puntos $k$ . . . . .	16
2.6 Conjunto base (orbitales atómicos) . . . . .	17
2.7 Pseudopotenciales . . . . .	19
2.7.1 Pseudopotenciales que conservan la norma . . . . .	20
2.7.2 Funciones de Green . . . . .	21
<b>3 Fosforeno azul puro, con aluminio y con una vacancia simple</b>	<b>25</b>
3.1 Fosforeno azul . . . . .	25
3.2 Metodología computacional . . . . .	26
3.3 Propiedades estructurales de BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP . . . . .	28
3.4 Propiedades electrónicas de BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP . . . . .	31
<b>4 Interacción de los sistemas BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP con moléculas contaminantes</b>	<b>35</b>
4.1 Metodología . . . . .	36
4.2 Relajación estructural y energías de enlace del BlueP interactuando con moléculas . . . . .	38
4.3 Relajación estructural y energías de enlace del Al-BlueP interactuando con moléculas . . . . .	42

---

4.4	Relajación estructural y energías de enlace del SV-BlueP interactuando con moléculas . . . . .	46
4.5	Propiedades electrónicas del BlueP interactuando con moléculas . . . . .	49
4.6	Propiedades electrónicas del Al-BlueP interactuando con moléculas . . . . .	50
4.7	Propiedades electrónicas del SV-BlueP interactuando con moléculas . . . . .	52
4.8	Transferencia de carga y diferencia en la densidad de carga . . . . .	54
4.9	¿Qué sistema es más eficiente como sensor de moléculas? . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Propiedades de transporte electrónico de nanocintas de BlueP</b>	<b>60</b>
5.1	Metodología . . . . .	61
5.2	Relajación estructural . . . . .	61
5.3	Propiedades de transporte electrónico . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>76</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>

# Lista de Tablas

5.1	Proporción de corriente . . . . .	67
5.2	Sensibilidad % . . . . .	67

# Lista de Figuras

1.1	Vista superior y vista lateral de las estructuras de equilibrio y celdas de Wigner-Seitz: (a) Para el fosforeno negro ( $\alpha$ -P) es una celda rectangular, (b) para el fosforeno azul ( $\beta$ -P) es una celda hexagonal, (c) para el fosforeno verde ( $\gamma$ -P) es una celda rectangular y para el fosforeno violeta ( $\delta$ -P) es una celda cuadrada. Imagen tomada de [18]. . . . .	5
2.1	Ilustración esquemática de la función de onda y potenciales reales (línea azul punteada) y sus contrapartes, la pseudo función de onda y el pseudopotencial (línea roja continua). El radio $r_c$ es el valor a partir del cual la pseudo función y pseudopotencial deben ser iguales que la función de onda y potencial reales [59]. . . . .	20
2.2	Modelo esquemático que ilustra las tres secciones en las que se puede dividir el sistema bajo estudio, el dispositivo en el centro (D) y los electrodos semi-infinitos L y R. También se muestra la dirección de transporte [59]. . . . .	22
3.1	Vista lateral del fosforeno negro y azul, donde Zhen Zhu y David Tománek proponen que es posible obtener el fosforeno azul partiendo del fosforeno negro, utilizando un sustrato escalonado. Imagen tomada de [21]. . . . .	27
3.2	Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en $\text{Å}$ de superceldas de $6 \times 6$ del BlueP. . . . .	29
3.3	Los cuatro sitios de alta simetría del BlueP. Etiquetados como: T de top, lugar que ocupa un átomo de fósforo en la capa superior de la monocapa; V de valley o valle, lugar que ocupa un átomo de fósforo pero de la capa inferior de la monocapa; B de bridge o puente, sitio que se encuentra justo a la mitad del enlace entre átomos de fósforo; H de hollow o hueco, sitio que se encuentra justo en el centro del hexágono formado por los átomos de fósforo.	30
3.4	Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en $\text{Å}$ de superceldas de $6 \times 6$ del Al-BlueP. . . . .	31
3.5	Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en $\text{Å}$ de superceldas de $6 \times 6$ del SV-BlueP. . . . .	31
3.6	Densidades de estados (DOS) de a) BlueP, b) Al-BlueP y c) SV-BlueP. Para el sistema SV-BlueP la curva negra representa el espín up y la roja el espín down . . . . .	33

3.7	Densidad de estados parcial (pDOS) del sistema Al-BlueP. Donde se ve claramente que el máximo en la banda de conducción se debe a la impureza de aluminio. . . . .	34
4.1	Vista lateral de las cinco moléculas contaminantes. a) Acetileno ( $C_2H_2$ ), b) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ), c) ozono ( $O_3$ ), d) trióxido de azufre ( $SO_3$ ) y e) dicloruro de azufre ( $SCl_2$ ). . . . .	36
4.2	Vista superior y lateral de una supercelda de 4x4 de BlueP interactuando con: a) acetileno ( $C_2H_2$ ), b) ozono ( $O_3$ ), c) trióxido de azufre ( $SO_3$ ), d) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ) y e) sulfuro de cloro ( $SCl_2$ ). Las distancias de interacción están en $\text{Å}$ . . . . .	41
4.3	Valores absolutos de la energía de enlace para el BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5eV$ ) y la quimisorción ( $> 0.5 eV$ ). . . . .	42
4.4	Vista superior y lateral de una supercelda de 4x4 del Al-BlueP interactuando con: a) acetileno ( $C_2H_2$ ), b) trióxido de azufre ( $SO_3$ ), c) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ) y d) cloruro de azufre ( $SCl_2$ ). Las distancias de interacción están en $\text{Å}$ . . . . .	43
4.5	Vista superior de dos ejemplos de una supercelda de 4x4 del Al-BlueP cuando provoca la disociación de la molécula de ozono ( $O_3$ ). . . . .	45
4.6	Valores absolutos de la energía de enlace para el Al-BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5eV$ ) y la quimisorción ( $> 0.5 eV$ ). . . . .	45
4.7	Vista superior y lateral de una supercelda de 4x4 de BlueP interactuando con: a) acetileno ( $C_2H_2$ ), b) ozono ( $O_3$ ), c) trióxido de azufre ( $SO_3$ ) y b) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ). Las distancias de interacción están en $\text{Å}$ . . . . .	47
4.8	Vista superior de dos ejemplos de una supercelda de 4x4 del SV-BlueP cuando provoca la disociación de la molécula de cloruro de azufre ( $SCl_2$ ). . . . .	48
4.9	Valores absolutos de la energía de enlace para el SV-BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5eV$ ) y la quimisorción ( $> 0.5 eV$ ). . . . .	48
4.10	Densidad de estados (DOS) de a) BlueP y BlueP interactuando con: b) $C_2H_2$ , c) $O_3$ , d) $SO_3$ , e) $H_2Se$ y f) $SCl_2$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV*átomo). . . . .	51
4.11	Densidad de estados (DOS) de a) BlueP, b) Al-BlueP y AlBlueP interactuando con: c) $C_2H_2$ , d) $SO_3$ , e) $H_2Se$ y f) $SCl_2$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV*átomo). . . . .	52
4.12	Densidad de estados (DOS) de a) SV-BlueP y SV-BlueP interactuando con: b) $C_2H_2$ , c) $O_3$ , d) $SO_3$ y e) $H_2Se$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV*átomo). . . . .	54

4.13	Comparación de los valores absolutos de las energías de interacción para el BlueP (barras naranjas), Al-BlueP (barras verdes), SV-BlueP (barras violetas) y otras estimaciones de sistemas 2D reportados en la literatura (barras amarillas). La línea punteada denota el límite entre los regímenes de fisiorción ( $\leq 0.5eV$ ) y la quimisorción ( $> 0.5eV$ ). . . . .	59
5.1	Vista superior y lateral de la estructura (8x13) optimizada de a) BPNR b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . Los átomos dentro del rectángulo rojo representan el electrodo izquierdo, los átomos en el rectángulo azul representan el electrodo derecho y los átomos en el centro mimetizan la región correspondiente al dispositivo electrónico. . . . .	62
5.2	Curvas I-V características del BPNR antes y después de la interacción con las moléculas contaminantes. La línea negra representa el BPNR puro, la línea roja el BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , la línea azul el BPNR+O <sub>3</sub> y la línea verde el BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	65
5.3	Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes a 0 V. . . . .	69
5.4	Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes para el rango de voltajes negativos: a) -4 V, b) -3 V, c) -2 V, d) -1 V. . . . .	69
5.5	Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes para el rango de voltajes negativos: a) 4 V, b) 3 V, c) 2 V, d) 1 V. . . . .	70
5.6	Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 0V de: BPNR puro, b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	72
5.7	Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 2V de: BPNR puro, b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	73
5.8	Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de -2V de: BPNR puro, b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	74
5.9	Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 4V de: BPNR puro, b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	74
5.10	Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de -4V de: BPNR puro, b) BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , c) BPNR+O <sub>3</sub> y d) BPNR+SO <sub>3</sub> . . . . .	75

# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años se ha puesto especial hincapié en el descontrolado crecimiento de la contaminación ambiental que ha afectado la calidad del aire, agua, tierra e incluso la agricultura. El principal problema de la contaminación del aire es debido a la falta de programas que se encarguen adecuadamente del tratamiento de subproductos químicos en la fabricación de celdas solares de tercera generación, de la quema de combustibles fósiles, de compuestos químicos que son usados en insecticidas, entre otros. Dichos subproductos se pueden encontrar en bajas concentraciones en el medio ambiente pero aun así son potencialmente dañinos para la salud de los seres vivos.

Por ejemplo, el ozono ( $O_3$ ) es una molécula contaminante que se encuentra en la atmósfera y que puede provocar efectos dañinos en la salud humana y que además contribuye al calentamiento global [1,2]. Las moléculas de trióxido de azufre ( $SO_3$ ) y acetileno ( $C_2H_2$ ) son subproductos que se obtienen de la quema de combustibles fósiles y que se encuentran en la atmósfera. El trióxido de azufre es una de las moléculas principales en la lluvia ácida, además de ser ampliamente usado en laboratorios como agente reductor o solvente [3,4]. Por otro lado, el acetileno no es dañino o tóxico, pero si no se manipula con los cuidados necesarios es altamente explosivo bajo ciertas condiciones de temperaturas o presiones altas [5]. Otra molécula que es posible encontrarla en la atmósfera y es altamente tóxica a bajas concentraciones es el seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ). Esta molécula es usada en el proceso de selenización en la producción de celdas solares de tercera generación para la obtención de películas delgadas de  $Cu(In_{1-m}Ga_m)Se_2$ , donde  $m$  es un factor que establece la concentración del In y Ga [6], y  $Cu_2ZnSnX_4$  [7], siendo  $X = S/Se$ . La molécula de  $H_2Se$  presenta toxicidad desde concentraciones de 0.05 ppm (partes por millón)[8]. Por último, el

dicloruro de azufre ( $\text{SCl}_2$ ) es ampliamente usado en la industria de los insecticidas y en la síntesis inorgánica como precursor de compuestos organosulfurados [9], este contaminante es tóxico para la salud humana y puede inducir quemaduras, llagas o incluso consecuencias fatales en concentraciones de 150 ppm [10].

Desde la aparición de materiales bidimensionales (2D) como el grafeno, siliceno, germaneno, alótropos de arseneno, dicalcogenuros y monocalcogenuros de metales de transición, entre muchos otros, con importantes propiedades mecánicas, ópticas, de sensado de moléculas, térmicas y eléctricas, se ha incrementado el interés en el estudio de estos sistemas como posibles sucesores en sensores moleculares y la nanoelectrónica. Buscando nuevas alternativas para la fabricación de dispositivos electrónicos se han encontrado recientemente una familia de alótropos de fósforo en capas. Los principales exponentes de esta familia son el fosforeno negro, azul, violeta y verde, similares al grafeno en el grafito [11, 12], el siliceno [13-15] y el germaneno [15, 16].

Los sistemas 2D, en su mayoría, son materiales monoelementales, cuyo espesor es de un solo átomo. Se ha demostrado que los materiales en capas presentan distintas propiedades físicas a las de los materiales en bulto. Por ejemplo, el silicio en bulto posee una brecha energética indirecta de 1.11 eV. Por otro lado, se ha reportado la obtención de monocapas hechas de átomos de silicio, las cuales dependen de la dirección cristalina del sustrato para modificar sus celdas unitarias y el valor de la brecha energética. Las celdas unitarias que se han obtenido para el silicio 2D son la trigonal, rectangular y hexagonal, todas estas denominadas siliceno, las cuales tienen una brecha energética de 0.473 eV, 0.307 eV y 0.035 eV, respectivamente, y además en todos los casos se obtienen transiciones a brechas energéticas directas [14]. Caso similar para el germanio en bulto, su brecha energética indirecta es del orden de 0.67 eV, mientras que su contraparte en monocapa presenta una brecha energética del orden de 24 meV y una transición a brecha energética directa [15].

A diferencia del grafeno y el germaneno (ambos con una única estructura cristalina similar) los alótropos del fósforo en capas presentan 4 distintas estructuras cristalinas principales [17-19]: fosforeno negro ( $\alpha$ -P), fosforeno azul ( $\beta$ -P), fosforeno verde ( $\gamma$ -P) y fosforeno violeta ( $\delta$ -P), los cuales se muestran en la Figura 1.1. Además, se ha reportado que las propiedades electrónicas, mecánicas y magnéticas no son iguales en los 4 alótropos en capas [18, 20, 21]. Empezando por el fosforeno negro, se obtuvo de manera experimental por primera vez en 2014 mediante la técnica de exfoliación mecánica [24], presentando una

brecha energética directa de 1 eV [22], la cual teóricamente se determinó que puede llegar hasta los 2 eV [23]. Por otro lado, para el fosforeno azul se utilizó la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) en 2016 [25], con un valor calculado de brecha energética indirecta de 2 eV. Estos valores de brechas energéticas son mayores al reportado para el fósforo en bulto de 0.31 eV. También, se han realizado estudios en los que se ha determinado que la estructura de bandas en el fosforeno negro se puede modificar al aplicar fuerzas mecánicas externas (tensión) y dependiendo del grado de la fuerza aplicada se puede observar un cambio en la dirección de conducción por la anisotropía del sistema, un comportamiento metálico unidimensional o incluso una transición de semiconductor a metal [26]. Por otro lado, el fosforeno verde presenta una transición metal-aislante causada por tensiones entre las capas o incluso al aumentar el número de capas [20].

Dentro de los alótropos de fosforeno, la estabilidad sigue siendo tema de debate en la comunidad que estudia los sistemas 2D, debido a que algunos reportes sugieren que el fosforeno azul es el más estable de todos los alótropos, por otro lado, también se ha afirmado que el fosforeno negro es el más estable, y otros reportes mencionan que las diferencias en estabilidad energética son tan pequeñas que las consideran despreciables, proponiendo que estos dos alótropos son los más estables de toda la familia [21]. Pero la razón principal por la que el fosforeno negro sea el sistema más estudiado de esta familia, es la facilidad de poder obtenerlo experimentalmente mediante la técnica de exfoliación mecánica [24]. Por otro lado, la técnica de MBE es excesivamente costosa económicamente hablando, y es la única técnica con la que han obtenido el fosforeno azul hasta el momento.

Las ventajas principales que tienen los alótropos de fósforo en capas sobre el grafeno, principal exponente de sistemas 2D y el más estudiado hasta el momento, son que el grafeno no presenta una banda prohibida intrínseca impidiendo su aplicación en dispositivos electrónicos, por ejemplo, en transistores. Con el siliceno y el germaneno pasa algo similar, se ha reportado que la brecha energética del siliceno varía entre 0 a 1.55 meV [15, 27], por otro lado, para el germaneno se reportó una brecha energética de 23.9 meV [28], es decir, ambos sistemas se comportan como metales a temperatura ambiente. También se ha reportado que el fosforeno negro y azul tienen una movilidad de portadores de carga de  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [21, 29], mayor en comparación a los dicalcogenuros de metales de transición, como el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), de aproximadamente 10 a  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [23, 30] pero menor a la del grafeno que ronda los 10000 a  $120000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , dependiendo la longitud del sistema [31, 32]. Otro punto de comparación entre el fosforeno azul, el grafeno y  $\text{MoS}_2$ ,

es que, los tres sistemas tienen una razón de encendido/apagado del orden de  $10^3$  [24, 33]. Entre mayor sea la razón de encendido/apagado en un dispositivo electrónico, como un transistor, menor es la fuga de corriente cuando el transistor está apagado, debido a que idealmente la corriente que atraviesa un transistor cuando está apagado debería ser cero, sin embargo la corriente no es nula, generando fugas en el dispositivo electrónico, alejándolo de un comportamiento deseable para su posible aplicación como interruptor digital. Como se mencionó, una de las ventajas tanto del fosforeno negro como del azul es que poseen una banda prohibida intrínseca e incluso modulable. Por ejemplo, ejerciendo estrés en la monocapa, generando vacancias, con impurezas sustitucionales como átomos de aluminio, el cual se ha demostrado que genera una transición de banda indirecta a directa en el fosforeno azul. Por otro parte, cuando el  $\text{MoS}_2$  quiere usarse en dispositivos electrónicos basados en nanocintas, presenta muchas pérdidas en los portadores de carga, esto es debido a que mayoritariamente, los efectos de transporte se llevan a cabo en los bordes de las nanocintas. Por consiguiente, pequeños defectos o impurezas en los bordes provocan un decremento en el número de portadores de carga debido a la disminución del camino libre medio, lo cual se traduce en dispersión de los portadores [24].

Debido a que la familia de alótropos del fosforeno presenta una gran flexibilidad en cuanto a aplicaciones se refiere, incluso se ha propuesto al fosforeno negro como un material altamente prometedor para su uso como material para ánodos en baterías de iones de sodio (Na). También estudiando las propiedades electrónicas del fosforeno azul o de otro alótropo de fósforo es posible obtener uniones tipo p-n que funcionen como fotodetectores cuando se combinen con  $\text{MoS}_2$  o nitruro de boro (NB) [34]. Adicionalmente se ha reportado que la conducción térmica depende de la orientación cristalográfica del fosforeno negro e incluso es posible modular dicha conducción al aplicar presiones externas [35, 36].

El fosforeno negro presenta excelentes propiedades de sensado en moléculas como CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , NO y  $\text{NO}_2$ , y además un desempeño superior como sensor de gases en comparación al grafeno y el  $\text{MoS}_2$ . Asimismo, muestra cambios en las propiedades de transporte electrónico debido a las diferentes moléculas con las que interactúa [37]. Por otro lado, el fosforeno azul también ha sido sujeto de investigación como sensor de gases de moléculas tales como  $\text{O}_2$ , NO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO y  $\text{N}_2$  dando resultados interesantes [38]. Por un lado, el  $\text{O}_2$  es el único que logra una quimisorción, pero se disocia la molécula y cada átomo se quimisorbe en diferentes sitios provocando una variación en la banda prohibida, que se reduce de 1.94 eV a 1.88 eV. Para las demás moléculas se obtuvo

fisorción y en todos los casos también se logró reducir el valor de la banda prohibida.

Por lo antes mencionado, el interés de estudiar alótropos de fósforo 2D ha crecido significativamente. Debido a que es probable que las tres formas alotrópicas de fósforo, azul, verde y violeta, que se observan en la Figura 1, presenten diferencias no solo en sus propiedades electrónicas y de sensado, también en las propiedades de transporte electrónico, comparados con el fosforeno negro, sin sacrificar la alta movilidad de portadores de carga que se ha reportado para el fosforeno negro.

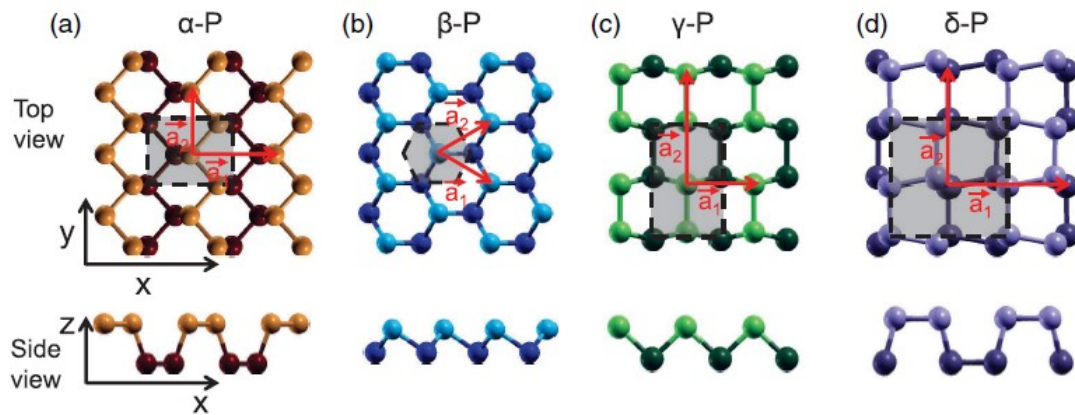


Figura 1.1: Vista superior y vista lateral de las estructuras de equilibrio y celdas de Wigner-Seitz: (a) Para el fosforeno negro ( $\alpha$ -P) es una celda rectangular, (b) para el fosforeno azul ( $\beta$ -P) es una celda hexagonal, (c) para el fosforeno verde ( $\gamma$ -P) es una celda rectangular y para el fosforeno violeta ( $\delta$ -P) es una celda cuadrada. Imagen tomada de [18].

Por lo dicho anteriormente, se propuso estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y de sensado de tres sistemas basados en el fosforeno azul. Los sistemas son el fosforeno azul BlueP puro (BlueP), fosforeno azul con una impureza sustitucional de un átomo de aluminio por uno de fósforo (Al-BlueP) y el fosforeno azul con una vacancia simple (SV-BlueP). También se estudiaron las propiedades de transporte de nanocintas de fosforeno azul (BPNR) con los bordes saturados de átomos de hidrógeno interactuando con tres moléculas contaminantes. Cabe resaltar que el BlueP es un sistema infinito y el BPNR es un sistema finito. Por esta razón, para la obtención de los resultados del BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP, fue necesario el estudio y aplicación de la teoría del funcional de la densidad (DFT) como está implementada en el código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), código de acceso libre [39]. La obtención de las geometrías en equilibrio, el cálculo de la energía de enlace, las densidades de estados

total (DOS) y parcial (pDOS) se analizaron para determinar las propiedades de sensado de cada sistema. Y para el estudio de las propiedades de transporte en BPNR, se utilizó el complemento del código computacional SIESTA que lleva por nombre TranSIESTA [40], el cual resuelve la densidad de estados electrónica del Hamiltoniano obtenido por DFT, pero usando la función de Green fuera del equilibrio (NEGF). Las curvas de la corriente como función del voltaje aplicado, las densidades de estado como función de la posición de los átomos de fósforo y de las moléculas en los BPNR y las curvas de transmitancia se obtuvieron a partir de NEGF y se utilizaron como base para la propuesta de un sistema nanoelectrónico que imita el funcionamiento de un transistor de unión bipolar.

El contenido de la presente tesis está organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se presenta un breve desarrollo de la DFT, los fundamentos de los que parte, las aproximaciones utilizadas, las ecuaciones principales a resolver en los cálculos, los funcionales de intercambio y correlación y la teoría de los pseudopotenciales.

En el Capítulo 3 se analizan las propiedades estructurales y electrónicas de los tres sistemas de BlueP para su comparación, que diferencias existen en las densidades de estados, si existe una variación en los valores de la brecha energética, si se presentan propiedades magnéticas o no en los diferentes sistemas, las distancias de los enlaces en equilibrio, si los sistemas son estables o no.

En el Capítulo 4 la interacción de cinco moléculas contaminantes con los tres sistemas de BlueP es estudiada, a partir del cálculo de las energías de enlace, de las densidades de estado parciales y totales y de la modificación en la brecha energética intrínseca de cada sistema. Se presenta una breve comparación de las propiedades de sensado que se obtuvieron en los tres sistemas y, para enriquecer los resultados, así como demostrar la versatilidad y funcionalidad de los sistemas bajo estudio, se comparan las energías de enlace de estos sistemas con otros sistemas 2D reportados en la literatura.

En el Capítulo 5 se desglosan las propiedades de transporte electrónico para BPNR saturados con átomos de hidrógeno interactuando con tres moléculas contaminantes. Se muestran las curvas de corriente como función del voltaje aplicado, las densidades de estados como función de la posición en el nrBlueP y las curvas de transmitancia, esto con la finalidad de mostrar la aparición de estados impurificados que no son intrínsecos de los BPNR, si no de las moléculas contaminantes.

Con el Capítulo 6 se finaliza esta tesis exponiendo las conclusiones.

## 1.1 **Objetivo general**

Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de la interacción con moléculas contaminantes del fosforeno azul puro, fosforeno azul con una impureza sustitucional de aluminio y el fosforeno azul con una vacancia simple, y estudiar las propiedades de transporte electrónico de nanocintas de fosforeno azul. La primera parte se desarrollará mediante el uso de la DFT implementada en el paquete computacional SIESTA. Para la segunda parte se estudiarán las propiedades de transporte electrónico usando el módulo TranSIESTA, e investigaremos las curvas de corriente como función del voltaje de un sistema bidimensional que emule un dispositivo electrónico para su posible aplicación en el área de la nanoelectrónica como un componente de un transistor de efecto de campo.

## 1.2 **Objetivos particulares**

- Obtener las estructuras de equilibrio del fosforeno azul puro, fosforeno azul con una impureza sustitucional de aluminio y fosforeno azul con una vacancia simple.
- Comparar las propiedades electrónicas, en especial la densidad de estados, de los tres sistemas basados en fosforeno azul.
- Estudiar la interacción de los tres sistemas basados en fosforeno azul con moléculas contaminantes y obtener sus propiedades electrónicas y energías de interacción.
- Obtener las estructuras en equilibrio de nanocintas de fosforeno azul puro y fosforeno azul interactuando con moléculas contaminantes.
- Investigar las propiedades de transporte electrónico de nanocintas de fosforeno azul interactuando con moléculas contaminantes, en especial las curvas de corriente como función del voltaje, la proporción de corriente, la sensibilidad del sistema a las moléculas contaminantes y las densidades de estados.

## Capítulo 2

# Formalismo

Muchos avances en la investigación dentro de las áreas de física, química, ciencia de materiales, electrónica y diversas áreas de la ingeniería, se han realizado con el propósito de entender las propiedades de los materiales. Desde cómo se modifican sus propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas, mecánicas hasta como varían los parámetros de red al interactuar con otras moléculas, entre otros. Esto se debe en gran medida a la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para obtener la solución a la ecuación de Schrödinger de un sólido cristalino, el cual es un sistema de muchos cuerpos, es decir, un sistema de  $N$  electrones interactuando con  $M$  núcleos.

La DFT ha sido ampliamente utilizada para determinar las geometrías de equilibrio, la estructura electrónica, propiedades de adsorción de átomos metálicos y no metálicos, propiedades de transporte electrónico e incluso propiedades magnéticas en sistemas de cadenas de aluminio, siliceno, germaneno, en nanotubos de óxido de magnesio, en algunos alótropos de fosforeno y en todos los casos se han obtenido resultados satisfactorios que son comparables con los obtenidos experimentalmente [13, 14, 17-21, 23, 26, 41, 42].

En este capítulo se describe la DFT y las aproximaciones más importantes y necesarias para entender la aplicación de esta teoría en el estudio de sistemas de muchos cuerpos. Iniciaremos con la aproximación de Born-Oppenheimer, seguido de esto introduciremos la DFT y todos los elementos necesarios para su correcto entendimiento como lo son los funcionales de intercambio y correlación, la importancia de la periodicidad del sistema, los conjuntos bases que describen los estados electrónicos y los pseudopotenciales.

## 2.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo está descrita por [43, 44]:

$$(T_N(\vec{r}) + V_{NM}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{NN}(\vec{r}) + T_M(\vec{R}) + V_{MM}(\vec{R}))\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.1)$$

donde  $T_N(\vec{r})$  es el operador de energía cinética de los electrones,  $V_{NM}(\vec{r}, \vec{R})$  es la interacción atractiva electrón-núcleo,  $V_{NN}(\vec{r})$  es la interacción repulsiva electrón-electrón,  $T_M(\vec{R})$  es la energía cinética de los núcleos,  $V_{MM}(\vec{R})$  es la interacción repulsiva núcleo-núcleo,  $\psi(\vec{R}, \vec{r})$  es la función de onda electrónica y  $E$  es el valor propio del operador Hamiltoniano.

Desafortunadamente, no es posible resolver de manera exacta la ecuación (2.1), incluso cuando se estudian átomos simples. Como consecuencia, es necesario el uso de aproximaciones que faciliten la resolución de la ecuación de Schrödinger. La aproximación principal es la de Born-Oppenheimer, la cual consiste en el método matemático de separación de variables de una función aplicado a la función de onda, dando como resultado la siguiente expresión:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_M(\vec{R})\psi_N(\vec{R}; \vec{r}) \quad (2.2)$$

donde la ecuación de onda total ( $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ ) ahora es el producto de dos funciones, una función que depende únicamente de las coordenadas nucleares ( $\psi_M(\vec{R})$ ) y otra función que depende de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las coordenadas nucleares ( $\psi_N(\vec{R}; \vec{r})$ ). La base física en la que esta basada la aproximación de Born-Oppenheimer es en la gran diferencia de masas que existe entre los electrones y núcleos, la cual es de aproximadamente 1800 veces mayor la masa de los nucleones (neutrón y protón) en comparación con la masa del electrón. Esta diferencia de masas implica que la inercia de los núcleos es muy grande en comparación con la inercia de los electrones, lo que se ve reflejado en que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. Teniendo esto en mente, la energía cinética de los núcleos es muy pequeña y se puede despreciar:

$$T_M(\vec{R}) = -\sum_M \frac{\hbar^2}{2M_M} \nabla_M^2 \approx 0. \quad (2.3)$$

Adicionalmente, debido a que la interacción repulsiva núcleo-núcleo depende de las coordenadas nucleares se puede considerar como una constante que contribuye a la energía total y así simplificar más la ecuación de Schrödinger, dando como resultado una ecuación que depende únicamente de la función de onda electrónica parametrizada con las

coordenadas de los núcleos. La energía total del sistema tomaría la forma:

$$U = V_{MM} + E_N \quad (2.4)$$

donde  $U$  es la energía total del sistema;  $V_{MM}$  es la energía de interacción núcleo-núcleo, que está definido por:

$$V_{MM}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{M \neq K} \frac{e^2 Z_M Z_K}{|\vec{R}_M - \vec{R}_K|}. \quad (2.5)$$

donde  $Z_M$  y  $Z_K$  son los números atómicos de los núcleos  $M$  y  $K$ , y  $E_N$  es la energía electrónica definida por:

$$\hat{H}_N \psi_N(\vec{R}; \vec{r}) = E_N \psi_N(\vec{R}; \vec{r}) \quad (2.6)$$

donde  $\hat{H}_N$  es el Hamiltoniano electrónico [43, 44]:

$$\hat{H}_N = \frac{-\hbar^2}{2m_N} \sum_N \nabla_N^2 + \frac{1}{2} \sum_{N \neq I} \frac{e^2}{|\vec{r}_N - \vec{r}_I|} - \sum_M \sum_N \frac{e^2 Z_M}{|\vec{R}_M - \vec{r}_N|}. \quad (2.7)$$

## 2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

La aproximación de Born-Oppenheimer simplifica la ecuación de Schrödinger, donde teníamos una ecuación que dependía de las coordenadas de los núcleos y de los electrones, ahora tenemos una ecuación que depende únicamente de las coordenadas de los electrones y paraméricamente de los núcleos. También la interacción repulsiva núcleo-núcleo ahora se considera como una constante que contribuye a la energía total, y la energía cinética de los núcleos se desprecia como consecuencia de la aproximación. Lamentablemente, aun no es posible resolver la ecuación de Schrödinger simplificada. El problema radica en el término  $V_{NN}$ , debido a que para cada electrón tenemos tres coordenadas (cuando se considera el espín se tienen cuatro coordenadas), y tenemos  $N$  electrones en el sistema, como resultado tenemos un problema de muchos cuerpos interactuando entre si, descritos por una función de onda total con  $3N$  dimensiones. Incluso para moléculas muy sencillas como la de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), se necesitaría una función de onda de 66 dimensiones, debido a que la molécula de  $\text{CO}_2$  tiene 22 electrones [43], con esta cantidad de dimensiones se vuelve extremadamente difícil resolver la ecuación de Schrödinger. Por esta razón es necesario aplicar otras aproximaciones que faciliten el solucionar la ecuación de Schrödinger, tal vez no de manera exacta pero si con una precisión con la cual ciertas observables determinadas sean comparables con resultados experimentales.

Existen diversas aproximaciones y teorías que se han desarrollado para resolver la ecuación de Schrödinger, una que ha ganado popularidad en las últimas dos décadas por su precisión y relativo bajo costo computacional, es la teoría del funcional de la densidad (DFT). La DFT está basada en que la función de onda no tiene significado físico, es decir no es una observable, por otro lado, una observable relacionada directamente con la función de onda es la densidad de electrones o  $n(\vec{r})$  la cual está definida como:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_N \psi_N^*(\vec{r}) \psi_N(\vec{r}) \quad (2.8)$$

donde, la sumatoria actúa sobre todas las funciones de onda ocupadas por electrones, el factor de 2, es debido al principio de exclusión de Pauli y los términos dentro de la sumatoria nos dan la probabilidad de que un electrón se encuentre localizado en la posición  $\vec{r}$  para cada función de onda  $\psi_N(\vec{r})$ . La densidad electrónica es una función de únicamente tres coordenadas, en comparación de las  $3N$  coordenadas que tenemos de la ecuación de Schrödinger, lo cual reduciría ampliamente el problema al resolver la ecuación de Schrödinger. Para simplificar este problema tendríamos que definir todos los términos del Hamiltoniano, que hasta este momento están en función de las coordenadas electrónicas, ahora en función de la densidad electrónica. Por eso, el postulado principal en el cual se basa toda la DFT moderna, teoría propuesta en 1964 por P.Hohenberg y W. Kohn [45] a partir del trabajo desarrollado por Thomas-Fermi en 1927 [46, 47], sugiere que cualquier propiedad física de un sistema de muchos cuerpos interactuantes se puede obtener a partir de la densidad electrónica del estado base, o del estado de mínima energía [44].

Hohenberg y Kohn (HK) propusieron dos teoremas en los que está basada toda la DFT, y es aplicable para cualquier sistema de muchos cuerpos interactuantes dentro de un potencial externo, y el hamiltoniano que describe estos sistemas es el definido por la ecuación 2.16. Los teoremas de HK enuncian lo siguiente:

1) Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , el potencial externo está determinado únicamente, excepto por una constante, por la densidad electrónica del estado base  $n_0(\vec{r})$ .

En otras palabras, el primer teorema de HK dice que no pueden existir dos potenciales externos diferentes, que difieran por más de una constante, que den lugar a la misma densidad electrónica del estado base, siempre y cuando el sistema sea no degenerado.

2) Es posible definir un funcional universal para la energía  $E[n(\vec{r})]$  en términos de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ , que es válido para cualquier potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Para

cualquier  $V_{ext}(\vec{r})$ , la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  que minimiza el funcional es la densidad electrónica exacta del estado base  $n_0(\vec{r})$ .

En otras palabras, el segundo teorema nos dice que es posible determinar el potencial externo, la función de onda electrónica y la energía del sistema si la densidad electrónica está definida, entonces cada propiedad se considera una función de la densidad electrónica. Como la densidad electrónica no se conoce, se emplea el método variacional para poder obtener la energía total del sistema, y se puede definir como:

$$T[n(\vec{r})] + V_{NN}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}[n(\vec{r})]d\vec{r} \geq E[n_0(\vec{r})] \quad (2.9)$$

la ecuación anterior nos indica que, dada una densidad electrónica de prueba  $n(\vec{r})$  es posible obtener una energía mayor o igual que la energía correspondiente al estado base no degenerado. De la ecuación anterior podemos definir el funcional universal de la densidad propuesto por HK ( $F_{HK}$ ), quedando de la siguiente manera:

$$F_{HK} = T[n(\vec{r})] + V_{NN}[n(\vec{r})] \quad (2.10)$$

donde T es el funcional de la energía cinética de los electrones y  $V_{NN}$  es la aproximación clásica de la energía de interacción electrón-electrón y está descrita por:

$$V_{NN}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.11)$$

Los teoremas de HK nos dicen que es posible definir todos los elementos del hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger como un funcional de la densidad electrónica, y dicha densidad electrónica, para el estado fundamental, es única [45].

En principio, es posible determinar la energía del estado base, y a partir de esta conocer todas las observables físicas si conocemos el funcional de la densidad electrónica exacto. La desventaja es que los teoremas únicamente demuestran la existencia del funcional de la densidad electrónica, pero no muestran o explican como poder determinar la energía del estado base a partir de la densidad electrónica del estado base cuando el funcional es conocido. Con este nuevo problema en mente, Kohn y Sham retomaron la idea que Hartree propuso en 1928, sobre un conjunto de ecuaciones autoconsistentes de partículas no interactuantes que lograran describir de manera aproximada la estructura electrónica de los átomos. En la aproximación de Hartree se considera la interacción de un solo electrón con

un potencial efectivo o promedio generado por todos los electrones, para el cual es posible resolver la ecuación de Schrödinger monoeléctrica, repitiendo este proceso para cada uno de los electrones presentes en el sistema.

Kohn y Sham se dieron a la tarea de mejorar la aproximación de Hartree y de tratar de obtener la solución exacta de la ecuación tipo Schrödinger propuesta por Hartree de electrones no interactuantes. Kohn y Sham se dieron cuenta que para que Hartree tuviera una aproximación exacta le faltó considerar la diferencia en energía del sistema real de electrones interactuantes con la energía del sistema ficticio propuesto por el, y también le faltó considerar los efectos no clásicos debidos a la interacción electrón-electrón. Con esta carencia en la teoría de Hartree, en 1964, Kohn y Sham propusieron un funcional universal ( $F_{KS}$ ) definido por:

$$F_{KS} = T_S[n(\vec{r})] + V_{NN}[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

donde  $E_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación. Con esta propuesta de  $F_{KS}$  y tomando en cuenta el principio variacional de HK, podemos escribir una ecuación tipo Schrödinger monoeléctrica como función de la densidad electrónica de un sistema de electrones interactuantes como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

donde  $V_{XC}(\vec{r})$  es el potencial de intercambio y correlación definido como:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.14)$$

Finalmente, la energía total de KS queda expresada como [48-50]:

$$E_{HK}[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\sum_i^N \int \psi_{*i}(\vec{r})\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

En resumen, las ecuaciones de Kohn-Sham permiten resolver un problema de electrones interactuantes representándolo como un sistema de ecuaciones auto consistentes de electrones no interactuantes en un potencial efectivo generado por todos los electrones [43, 44].

## 2.3 Funcionales de intercambio y correlación

La solución de los eigenvalores de Kohn-Sham se podría realizar de forma exacta conociendo el valor de la energía de intercambio y correlación y por consiguiente obteniendo

el potencial asociado, sin embargo, no se sabe la forma exacta de la energía o del potencial, y es necesario hacer uso de métodos aproximados que describan la energía de intercambio y correlación. Dos de las aproximaciones más importantes para tratar la energía de intercambio y correlación son: la aproximación de la densidad local (LDA) [28] y la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [29].

### 2.3.1 Aproximación de la densidad local (LDA)

La aproximación LDA considera que la densidad electrónica es prácticamente invariante en la posición  $\vec{r}$  con respecto a la posición  $\vec{r}^1$ , en otras palabras, la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas no homogéneo de electrones en un punto  $\vec{r}$  es igual a la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo en el punto  $\vec{r}$ , en donde ambas energías de intercambio y correlación tienen la misma densidad electrónica en ese punto  $\vec{r}$ . La energía de intercambio y correlación de la aproximación LDA, está definida como:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})]d(\vec{r}) \quad (2.16)$$

donde el potencial de intercambio se puede obtener a partir de la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, quedando como:

$$V_{XC}^{LDA} = \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] + n(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.17)$$

Esta aproximación asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local, y en principio, ignora correcciones a la energía de intercambio y correlación debidas a inhomogeneidades en la densidad electrónica [48-51].

### 2.3.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Como mencionamos anteriormente, la aproximación LDA es válida únicamente para sistemas en los que la densidad electrónica varía muy poco con respecto de la posición. Para sistemas en los que la densidad electrónica no es homogénea, se desarrolló la aproximación GGA. La aproximación GGA considera, además de la densidad electrónica, al gradiente de la densidad electrónica en cada punto  $\vec{r}$ , es decir, como varía la densidad electrónica dependiendo de la posición dentro del gas de electrones, de esta forma, se toma

en cuenta las variaciones de la densidad electrónica. La energía de intercambio y correlación mediante la aproximación GGA está definida como [51, 52]:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (2.18)$$

y el potencial de intercambio y correlación, de igual manera que para LDA, se puede obtener a partir de la derivada funcional, quedando como [44, 49, 50]:

$$V_{XC}^{GGA} = \varepsilon_{XC} + n(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} - \nabla(n(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial \nabla n(\vec{r})}). \quad (2.19)$$

### 2.3.3 Funcionales de van der Waals

Las aproximaciones de LDA y GGA se han aplicado en una gran variedad de sistemas, obteniendo resultados satisfactorios para muchos sistemas, pero ambas aproximaciones tienen sus limitaciones. Por ejemplo LDA funciona cuando la densidad de electrones varía muy poco con la posición, pero también se ha demostrado que LDA sobreestima las energías de enlace y subestima las distancias de los enlaces; por otro lado, GGA ha mostrado buenos resultados cuando se estudian superficies o sistemas metálicos compuestos, pero falla cuando se quiere estudiar sistemas 2D con distancias interplanares grandes, y sistemas 2D interactuando con moléculas. LDA y GGA fallan al intentar describir energías de interacción de largo alcance en sistemas muy dispersos, como son las interacciones de van der Waals (vdW). Las energías de interacción de vdW decaen de manera inversamente proporcional a la distancia de separación interplanar a la sexta potencia ( $-c/d^6$ ), siendo  $c$  una constante y  $d$  la distancia interplanar, mientras que LDA y GGA forzosamente describen las interacciones de largo alcance como un exponencial evanescente [53, 54]. En la aproximación del funcional de la densidad de vdW (vdw-DF), la energía de intercambio y correlación está definida como [54]:

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_C^{nl} \quad (2.20)$$

donde  $E_X^{GGA}$  es la energía de intercambio que se obtiene a partir de la aproximación GGA,  $E_C^{LDA}$  es la corrección a la energía no local obtenida mediante la aproximación LDA, y  $E_C^{nl}$  es la energía de correlación no local [55]. La ecuación 2.24 es válida únicamente para sistemas 2D. El funcional de la energía de correlación se divide en dos términos, ambos términos son no locales, pero el término  $E_C^{nl}$  tiende a cero cuando el sistema es uniforme, es decir, cuando la distancia interplanar ( $d$ ) se hace más pequeña, como es el caso de los sistemas 3D.

## 2.4 Teorema de Bloch

El teorema de Bloch nos da la solución de una ecuación diferencial de segundo orden que contiene una parte periódica. Para poder aplicar el teorema de Bloch en la resolución de la ecuación de Schrödinger, consideremos la ecuación más sencilla para un sólido cristalino, que es:

$$[\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.21)$$

donde el gradiente nos indica que es una ecuación de segundo grado y el potencial representa la parte periódica de la ecuación, dicho potencial es donde se encuentran interactuando todos los electrones, y este potencial presenta la misma periodicidad de traslación que la celda unitaria, y está descrito por:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.22)$$

donde  $\vec{T}$  es un vector de traslación en el espacio real. El teorema de Bloch para sólidos cristalinos establece que en un sólido cristalino es posible escribir la función de onda de cada electrón como un producto de una función periódica y una función tipo onda plana, es decir:

$$\psi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_j(\vec{r}) \quad (2.23)$$

donde  $k$  es un vector de onda en el espacio recíproco y  $u_j(\vec{r})$  tiene la misma periodicidad que el potencial  $V$ , es decir:

$$u_j(\vec{r}) = u_j(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.24)$$

La importancia de aplicar el teorema de Bloch para solucionar la ecuación de Schrödinger, es que ahora podemos enfocarnos únicamente en la primera zona de Brillouin o en cualquier celda unitaria que sea conveniente, debido a que conociendo el comportamiento de la celda unitaria de nuestro sistema es posible conocer el comportamiento de todo el sólido cristalino, esto gracias a la periodicidad del sistema [43, 44].

## 2.5 Muestreo de los puntos $k$

El teorema de Bloch reduce el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónicas con vector de onda  $k$  a resolver un número finito de funciones de onda electrónicas en un número infinito de puntos  $k$ .

Únicamente los estados electrónicos ocupados en cada punto  $k$  dentro de la primera zona de Brillouin contribuyen al potencial electrónico en el sólido cristalino, sin embargo existe un número infinito de puntos  $k$  con estados electrónicos permitidos, por consiguiente, se necesitaría un número infinito de cálculos para obtener el potencial electrónico. Pero, las funciones de onda electrónicas de puntos  $k$  cercanos son muy similares. Es por esta razón, que es posible representar un conjunto de funciones de onda electrónicas que estén dentro de un espacio  $k$ , donde los vectores de onda varían muy poco, y considerar solamente las funciones de onda en un único punto  $k$ . Con esta aproximación en conjunto con el teorema de Bloch, se reduce la solución de un número infinito de funciones de onda con un número infinito de puntos espaciales  $k$  a resolver un número finito de funciones de onda con un número finito de puntos  $k$  para lograr determinar el potencial electrónico y, por consiguiente, también se logrará determinar la densidad electrónica y la energía total del sólido cristalino.

El método de muestreo de puntos  $k$  empleado en la presente tesis es el propuesto por Monkhorst y Pack [57], el cual se basa en el esquema propuesto por Chadi y Cohen [58]. El muestro de puntos  $k$  de Monkhorst y Pack, consiste en generar un mallado homogéneo de puntos  $k$  dentro del espacio recíproco, la primera zona de Brillouin, donde dichos puntos  $k$  son paralelos a los vectores de la red recíproca.

## 2.6 Conjunto base (orbitales atómicos)

Un conjunto base es una combinación lineal de funciones  $(\psi_j)$  multiplicadas por un coeficiente de peso  $(c_j)$ , con esta combinación lineal de funciones es posible describir con exactitud la función de onda electrónica  $(\phi_i)$ . Un conjunto base está descrito por la ecuación:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Idealmente un conjunto base está formado por un número infinito de funciones, entre mayor sea el número de funciones usadas mayor será la exactitud para recrear la función de onda deseada, en la práctica, el considerar un número infinito de funciones conllevaría tiempos de computo excesivos, lo cual no sería nada práctico. Por esta razón existen tres formas para definir un conjunto base que logre describir de manera precisa a la función de onda: expansión de ondas planas, bases de funciones numéricas y orbitales atómicos, este último es

el método empleado por el código computacional SIESTA y el que se explicará brevemente.

Las funciones de base localizadas se dividen en dos tipos: los orbitales tipo Slater (STO) y los orbitales tipo Gaussiano (GTO). La principal característica que deben cumplir el conjunto de orbitales atómicos es que la función de onda electrónica debe comportarse como exponencialmente evanescente para distancias interplanares muy grandes, o en moléculas y átomos aislados, por consiguiente, las funciones base deben presentar el mismo comportamiento de una exponencial evanescente. La ventaja de usar conjunto de orbitales atómicos es debido a que es posible generar conjuntos bases tan pequeños como el número de orbitales que estén presentes en el átomo, es decir, es posible describir cada orbital atómico ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc) con solamente una función base, de esta forma, se obtendría el conjunto base más pequeño que puede describir los electrones en el átomo. Con este conjunto base mínimo obtendríamos resultados aceptables a un coste computacional muy bajo, por otro lado, si se quiere aumentar la precisión de los resultados, es posible aumentar el número de funciones base que describan a cada orbital del átomo. Los orbitales atómicos de Slater (STO) están definidos, en coordenadas esféricas, como:

$$\phi_{STO}^{nlm\zeta}(r, \theta, \phi) = \alpha Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.26)$$

Los orbitales atómicos Gaussianos (GTO), en coordenadas esféricas, se definen como:

$$\phi_{GTO}^{nlm\zeta}(r, \theta, \phi) = \alpha Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (2.27)$$

con  $\alpha$  como una constante de normalización,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos,  $n$  es el número cuántico principal,  $l$  es el número secundario (o azimutal),  $m$  es el número cuántico magnético y  $\zeta$  delimita el radio de corte del orbital. Y los números cuánticos  $l$  y  $m$  indican el orbital, por ejemplo, con  $l=0$  se refiere al orbital  $s$ , con  $l=1$  al orbital  $p$ , etc. La diferencia principal entre ambos tipos de orbitales es que, debido al exponente  $-r^2$  en la exponencial, los orbitales GTO decaen más rápidamente como función de las distancias que los orbitales STO. También debido a esta diferencia en los exponentes, en los orbitales tipo Gaussianos la función de onda presenta un mal comportamiento y una tangente plana cerca del núcleo, a este problema se le conoce como problema de cúspide, problema que se reduce utilizando un mayor número de Gaussianas [43, 44].

## 2.7 Pseudopotenciales

Gracias al teorema de Bloch y al muestro de puntos espaciales  $k$ , es posible simplificar la resolución de la ecuación de Schrödinger, pero sigue sin ser un problema sencillo de afrontar. La razón de esto es que los electrones del sistema se dividen en dos grupos, los electrones correspondientes a los estados de valencia y los electrones internos que están fuertemente ligados al núcleo. En procesos químicos o propiedades físicas, los electrones internos no juegan un papel importante, debido a la gran fuerza de atracción que los tienen ligados al núcleo se comportan como si fueran inertes; por otro lado, los electrones de valencia se encuentran en las capas más externas y son los principales responsables de los enlaces químicos. La limitante del teorema de Bloch es que, a pesar de que enuncia que es posible describir y expandir todas las funciones de onda electrónicas usando un conjunto finito de ondas planas, lamentablemente, se necesitaría un número demasiado grande de ondas planas para poder expandir con exactitud a los orbitales fuertemente enlazados al núcleo, y también para poder describir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda correspondientes a los electrones de valencia en la proximidad del núcleo. Teniendo estas consideraciones en mente, se necesitaría un conjunto base de ondas planas increíblemente grande para poder obtener un potencial que considere todos los electrones, y, por consiguiente, un tiempo de computo descomunal para calcular las funciones de onda electrónicas.

Por lo enunciado anteriormente, se propone la aplicación de una aproximación adicional, la cual se le conoce como aproximación del pseudopotencial. La aproximación del pseudopotencial toma en cuenta que los electrones internos no contribuyen a las propiedades físicas ni químicas, pero los electrones internos y los núcleos si generan un potencial iónico en el que están interactuando los electrones de valencia, entonces este potencial iónico es reemplazado por un pseudopotencial más suave, el cual actúa sobre pseudo funciones de onda que corresponden los electrones de valencia. Con esta aproximación es posible reducir el número de ondas planas necesarias para describir a los electrones, ya que únicamente se consideran los electrones de valencia y la interacción de estos con el potencial iónico generado por los electrones internos y los núcleos.

En la Figura 2.1 se ilustra esquemáticamente la comparación del potencial iónico y la función de onda de valencia con sus respectivos pseudopotenciales y pseudo funciones de onda. De la Figura 2.1 se puede observar que la función de onda de valencia y la pseudo función deben ser idénticas después de un radio de corte, lo mismo pasa con el potencial

construido con todos los electrones y el pseudopotencial, después del radio de corte ambas funciones se comportan igual. También es posible apreciar que la función de onda de valencia presenta oscilaciones y nodos antes del radio de corte, estas oscilaciones son causadas por el fuerte potencial iónico generado por los núcleos y electrones internos, mientras que las pseudo funciones de onda no deben presentar nodos radiales antes del radio de corte.

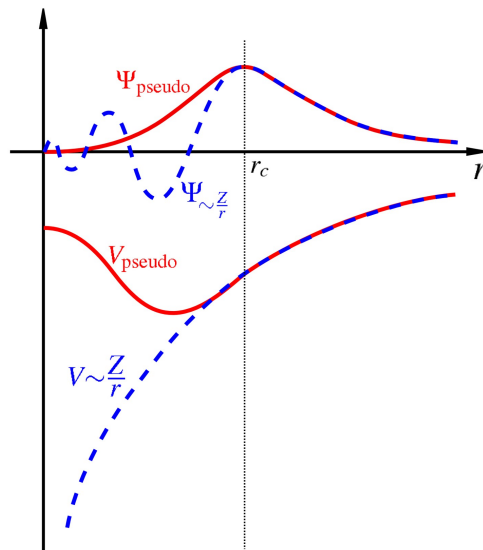


Figura 2.1: Ilustración esquemática de la función de onda y potenciales reales (línea azul punteada) y sus contrapartes, la pseudo función de onda y el pseudopotencial (línea roja continua). El radio  $r_c$  es el valor a partir del cual la pseudo función y pseudopotencial deben ser iguales que la función de onda y potencial reales [59].

### 2.7.1 Pseudopotenciales que conservan la norma

Hasta este momento se han descrito todas las aproximaciones necesarias para facilitar la solución a la ecuación de Kohn-Sham, pero es necesario que la densidad electrónica logre describir de manera precisa al sistema de interés, ya que la teoría de DFT está basada en que cualquier propiedad física de un sólido cristalino es una función de la densidad electrónica de dicho sólido. Los pseudopotenciales que conservan la norma deben cumplir las siguientes características importantes para ser considerados como "bien portados":

Las funciones de onda reales y pseudo funciones deben ser idénticas después del radio de corte, si ambas funciones de onda son idénticas entonces generan densidades de carga idénticas.

Los valores propios de la función de onda real y el pseudo orbital son los mismos:

$$\epsilon_l^{ae} = \epsilon_l^{ps} \quad (2.28)$$

Los orbitales atómicos reales y pseudo orbitales son continuos en el radio de corte y al mismo tiempo las derivadas radiales de ambos son continuas también.

Y lo más importante, los orbitales atómicos reales y pseudo orbitales están normalizados, es decir:

$$\int_0^\infty |\phi_l^{ae}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^\infty |\phi_l^{ps}(\vec{r})|^2 dr = 1 \quad (2.29)$$

como restricción de que ambos orbitales estén normalizados, es necesario que se cumpla que las integrales, hasta el radio de corte, del orbital atómico y el pseudo orbital presenten la misma carga, es decir:

$$\int_0^{r_c} |\phi_l^{ae}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l^{ps}(\vec{r})|^2 dr = Q_l \quad (2.30)$$

la conservación de la carga  $Q_l$  dentro del radio de corte para ambos orbitales, implica que la carga generada por el pseudopotencial es idéntica a la generada en un cálculo “all electron” dentro del radio de corte, lo anterior es correcto y está basado en la ley de Gauss, la cual enuncia que, el potencial fuera de una distribución de carga es independiente de la forma de la distribución y únicamente depende de la carga dentro de dicha distribución [43, 44].

El pseudopotencial en su forma más general está descrito por:

$$V_{ps} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_l P_{lm} \quad (2.31)$$

donde  $V_l$  es el pseudopotencial que depende del número cuántico azimutal y  $P_{lm}$  es el proyector sobre el momento angular ficticio.

### 2.7.2 Funciones de Green

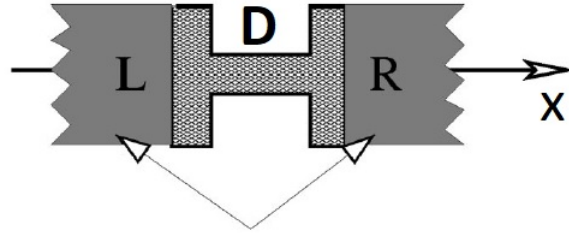
Para calcular las propiedades de transporte electrónico como lo son las curvas características de corriente como función de un voltaje aplicado, la transmitancia o la densidad de estados es necesario usar el método de las funciones de Green fuera del equilibrio. El modelo de las funciones de Green normalmente es usado en un régimen balístico, dicho régimen ocurre cuando los electrones no son dispersados en el medio, esto se consigue cuando

el camino libre medio es mucho mayor que la longitud que delimita el medio, la dirección de propagación de los electrones. La ecuación discreta de Schrödinger está descrita por:

$$H|n\rangle = E|n\rangle \quad (2.32)$$

En general, podemos separar el sistema bajo estudio en tres secciones, dos electrodos (semi-infinitos) izquierdo (L) y derecho (R), y la parte central que corresponde al dispositivo (D) (Figura 2.2). Con estas consideraciones, es posible dividir el Hamiltoniano y las funciones de onda de las tres secciones como:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^t & H_d & \tau_R^t \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \quad (2.33)$$



Electrodos L y R semi-infinitos

Figura 2.2: Modelo esquemático que ilustra las tres secciones en las que se puede dividir el sistema bajo estudio, el dispositivo en el centro (D) y los electrodos semi-infinitos L y R. También se muestra la dirección de transporte [59].

Donde  $H_{L,R,D}$  son los hamiltonianos correspondientes al electrodo izquierdo, derecho y al dispositivo, y  $\tau_{L,R}$  describen la interacción entre el dispositivo y los electrodos. Asumiremos que los contactos no presentan interacción entre sí, es decir, los consideraremos independientes. Y la función de Green está definida por:

$$(E - H)G(E) = I. \quad (2.34)$$

Las Funciones de Green son de vital importancia en este punto porque nos ayudan a resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema que se encuentra bajo una perturbación constante,

como es el caso de un voltaje externo aplicado ( $|v\rangle$ ). La ecuación de Schrödinger de un sistema perturbado se expresa como:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle \quad (2.35)$$

$$(E - H)|\psi\rangle = -|v\rangle. \quad (2.36)$$

aplicando la definición de función de Green (ecuación 2.34), la solución de la función de onda a una perturbación quedaría como:

$$|\psi\rangle = -G(E)|v\rangle. \quad (2.37)$$

Como se mencionó anteriormente, los dos electrodos son sistemas semi-infinitos, esto es muy importante tenerlo en mente, debido a que, como consecuencia de esto, se obtienen dos soluciones de la función de Green, la solución retardada ( $G$ ), la cual es la solución de una onda saliente, y la solución avanzada ( $G^A$ ), solución de una onda entrante en los contactos. La razón principal de usar la función de Green es que facilita la resolución de la ecuación de Schrödinger, debido a que es posible resolver la función de Green correspondiente al dispositivo ( $G_D$ ) de manera independiente, sin necesidad de resolver la función de Green completa ( $G$ ). Escribiendo la ecuación de Green en forma matricial, tendríamos:

$$\begin{pmatrix} E - H_L & -\tau_L & 0 \\ -\tau_L^t & E - H_D & -\tau_R^t \\ 0 & -\tau_R & E - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LD} & G_{LR} \\ G_{DL} & G_D & G_{DR} \\ G_{RL} & G_{RD} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

donde

$$G_{LD} = g_L \tau_L G_D G_{RD} = g_R \tau_R G_D \quad (2.39)$$

con  $g_L$  y  $g_R$  como las funciones de Green de los contactos aislados. Resolviendo para la función de Green del dispositivo obtenemos:

$$G_D = (E - H_D - \sigma_L - \sigma_R)^{-1} \quad (2.40)$$

donde  $\sigma_L = \tau_L^A g_L \tau_L$  y  $\sigma_R = \tau_R^A g_R \tau_R$  son las auto-energías y  $H_D$  es el Hamiltoniano del dispositivo. La función de Green también permite conocer todas las soluciones de la ecuación de Schrödinger, y nos da la densidad de estados del sistema perturbado, a partir de la función espectral, que está definida por:

$$A = i(G_D - G_D^A) \quad (2.41)$$

para obtener todas las soluciones de la función espectral es necesario realizar una sumatoria que comprenda todos los eigenvectores  $k$  y sus correspondientes valores propios, quedando la función espectral como:

$$A = 2\Pi\Sigma_k\delta(E - \epsilon_k)|k\rangle\langle k| \quad (2.42)$$

donde  $\delta(E - \epsilon_k)$  es la función delta. Dos de las cantidades de mayor importancia dentro del caso fuera del equilibrio son: la corriente y la matriz de densidad de carga. La matriz de densidad de carga está definida por:

$$\rho = \Sigma_k f(k, \mu) |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \quad (2.43)$$

donde la suma abarca todos los estados con número de ocupación  $f(k, \mu)$ , y la función  $f(k, \mu)$  es la función de distribución de Fermi, definida por:

$$f(E_k, \mu_L) = \frac{1}{1 + e^{(E_k, \mu_L)/k_B T}} \quad (2.44)$$

con  $\mu_L$  como el potencial químico del electrodo izquierdo. Para obtener la densidad de carga total es necesario considerar todos los electrodos involucrados en el sistema para nuestro caso únicamente son dos electrodos, pero pueden considerarse muchos electrodos, la ecuación general para la densidad de carga total se define como:

$$\rho = \frac{2(\text{espín})}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \Sigma_i f(E, \mu_i) G_d \Gamma_i G_d^A \quad (2.45)$$

donde el 2(espín) se mantiene cuando se considera el espín y la sumatoria sobre  $i$  corresponde a todos los electrodos involucrados en el cálculo, en nuestro caso es sobre el electrodo izquierdo (L) y derecho (R). Finalmente, para el cálculo de la corriente eléctrica, se deben considerar únicamente las funciones de onda de los electrodos y el dispositivo, las interacciones entre el dispositivo y los electrodos, recordando que no se consideran interacciones entre electrodos. La corriente generada por el dispositivo de una onda con energía (E) incidiendo en el electrodo izquierdo y atravesando el dispositivo hasta llegar al electrodo derecho, está definida por:

$$I = \frac{2e^2}{h} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R)) Tr(G_d^A \Gamma_R G_d \Gamma_L) \quad (2.46)$$

donde  $\Gamma_L = i(\sigma_L - \sigma_L^A)$  y  $\Gamma_R = i(\sigma_R - \sigma_R^A)$ , son la diferencia de la energía propia de la función retardada y avanzada [40, 59, 60].

## Capítulo 3

# Fosforeno azul puro, con aluminio y con una vacancia simple

En este capítulo se presenta el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP, sin ningún tipo de interacción con moléculas contaminantes. Se pretende mostrar las diferencias que existen entre estos tres sistemas y cuál es la razón de estos cambios. Es de gran importancia conocer las propiedades estructurales de los tres sistemas bajo estudio, principalmente, para obtener las distancias de enlace entre átomos de fósforo más cercanos, los parámetros de red del sistema hexagonal y así obtener los sistemas optimizados y poder compararlos con lo ya reportado en la literatura, para continuar con el estudio de las propiedades electrónicas, las cuales serán de primordial importancia para el análisis de los tres sistemas cuando estén interactuando con moléculas contaminantes. En esta etapa del estudio, se destaca la aparición de propiedades magnéticas inducidas por la vacancia simple en el BlueP.

### 3.1 Fosforeno azul

Desde el año 1981 y 1983, gracias a los trabajos de Maruyama y Suzuki [61] y de S. Narita y sus colaboradores [62], respectivamente, se dieron a conocer los primeros resultados de cristales de fósforo negro. Pero no fue hasta después del 2010 que renació el interés en estudiar el fosforeno negro, pero ahora en monocapa, debido a que sus propiedades electrónicas eran superiores a otros sistemas 2D como el siliceno, germaneno o mono y dicalcogenuros de metales de transición. La cantidad de portadores de carga del fosforeno

negro era comparable con la que posee el grafeno, además de presentar una brecha energética intrínseca de mayor valor que todos los sistemas antes mencionados, y la movilidad de portadores de carga estaba justo entre la que se obtuvo para el siliceno o germaneno, sistemas con muy poca movilidad de portadores, y la del grafeno, el cual es el sistema con mayor cantidad de portadores de carga reportado al momento.

El fosforeno negro es un semiconductor con una brecha energética directa de hasta 2 eV, tiene una movilidad de portadores de carga de  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y presenta una celda unitaria rectangular. En 2013 se logró obtener de manera experimental el fosforeno negro mediante una técnica relativamente sencilla y barata, como lo es la exfoliación mecánica [63]. El interés en el aprovechamiento de este material, en la era post-silicio, en el ámbito de la electrónica creció exponencialmente. Hasta que, en el año 2014, gracias al trabajo realizado por Zhen Zhu y David Tománek, un segundo alótropo del fósforo en capas daba sus primeros rayos de luz, por lo menos de manera teórica el BlueP fue descubierto [21]. En dicho estudio encontraron que el BlueP era casi igual de estable, energéticamente hablando, que el fosforeno negro, pero con algunas diferencias en sus propiedades electrónicas, ambos son semiconductores pero el valor de la brecha energética indirecta para el BlueP varía desde 2 eV hasta 3 eV, por otro lado, la celda unitaria que este presenta es hexagonal, tipo panal de abeja como la del grafeno, y ambos alótropos comparten la movilidad de portadores de carga que es de  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

A pesar de que Zhen Zhu y David Tománek, sugirieron que el BlueP podría ser obtenido depositando una capa de fosforeno negro sobre un substrato escalonado, como se muestra en la Figura 3.1, o incluso que podría ser obtenido mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD), no fue hasta el año de 2016 que se logró sintetizar de manera experimental el BlueP, pero usando la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) [25].

Es necesario señalar que la importancia de estudiar el sistema BlueP es debido a las diferencias en las propiedades electrónicas, ópticas, de transporte y termoeléctricas, en comparación con el fosforeno negro, lo cual lo convierte en el candidato más versátil e idóneo para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, nanoelectrónicos y termoeléctricos.

## 3.2 Metodología computacional

Se realizaron cálculos de energía total basados en la DFT haciendo uso del código computacional SIESTA [39]. La energía de intercambio y correlación considerando inter-

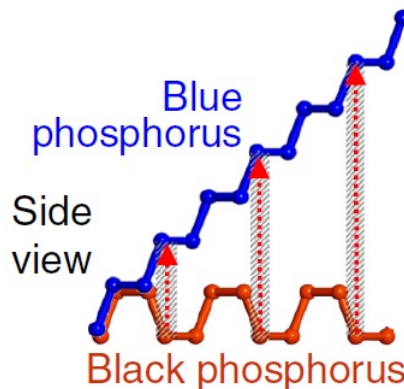


Figura 3.1: Vista lateral del fosforeno negro y azul, donde Zhen Zhu y David Tománek proponen que es posible obtener el fosforeno azul partiendo del fosforeno negro, utilizando un sustrato escalonado. Imagen tomada de [21].

acciones de van der Waals es descrita por la versión de Klimes- Bowler y Michaelides [54], la cual es una reparametrización de la versión original elaborada por Dion y sus colaboradores [56]. Se utilizó una base doble  $\zeta$  polarizada (DZP) para optimizar los sistemas. Pseudopotenciales que conservan la norma fueron utilizados para representar la interacción ión-electrón. Para muestrear la densidad electrónica en el espacio real se aplicó una energía de corte de 350 Ry. Se consideró que la optimización estructural fue alcanzada cuando las fuerzas residuales de cada átomo eran menores que  $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ . Para la convergencia electrónica se tomó un valor umbral de  $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$ . Fueron utilizados dos mallados diferentes del esquema de puntos espaciales de Monkhorst-Pack para el muestreo del espacio recíproco; para la optimización estructural fue suficiente con una malla de  $5 \times 5 \times 1$ , mientras que para la densidad de estados (DOS) fue necesario usar un mallado más fino de  $19 \times 19 \times 1$ . Para obtener resultados precisos se construyeron superceldas periódicas de  $6 \times 6$  para contrarrestar las interacciones laterales del fosforeno azul puro (BlueP), fosforeno azul con una impureza sustitucional de aluminio (Al-BlueP) y de fosforeno azul con una vacancia simple (SV-BlueP), donde se agregó un espacio vacío de  $25 \text{ Å}$  en la dirección normal de las capas (eje  $\vec{z}$ ) para evitar interacciones entre capas.

### 3.3 Propiedades estructurales de BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP

Debido a que el BlueP presenta una celda unitaria hexagonal, los parámetros de red  $a$  y  $b$  son iguales. La estructura relajada y los parámetros que se obtuvieron del BlueP como resultado de la optimización estructural se muestran en la Figura 3.2 y son los siguientes: el parámetro de red  $a = 3.31 \text{ \AA}$ , la distancia de enlace entre átomos de fósforo adyacentes es de  $2.31 \text{ \AA}$  y la altura es de  $1.28 \text{ \AA}$ , resultados que concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se obtuvieron como parámetro de red  $a = 3.33 \text{ \AA}$ , la distancia de enlace entre átomos de fósforo cercanos es de  $2.27 \text{ \AA}$  y la altura que presenta es de  $1.23 \text{ \AA}$  [18-21, 41, 64].

Es preciso aclarar que el parámetro de red  $a$ , la distancia de enlace entre átomos adyacentes y la altura, corresponden a parámetros estructurales locales, es decir, parámetros que corresponden a una celda unitaria y no a los parámetros de la supercelda de  $6 \times 6$ . Es importante aclarar esto porque, los parámetros estructurales antes mencionados para el BlueP corresponden a cualquier celda unitaria que conforma a la supercelda, no importa el punto de medición, estos parámetros se mantienen constantes. Pero para los sistemas que veremos más adelante, en especial para el Al-BlueP, existen diferencias en los parámetros de red locales, es decir, dependen de la posición en que se midan. Por este motivo, siempre que se mencionen las palabras “parámetros estructurales” o “parámetros de red” a lo largo de esta tesis, se hace referencia a parámetros de red locales a menos que se indique lo contrario.

Para el caso del Al-BlueP, la impureza sustitucional puede ocupar dos sitios de alta simetría en la red del BlueP (en la red del BlueP se tienen cuatro sitios de alta simetría que llevan por nombre T(top), V (valley), B(bridge) y H (hollow), estos sitios de alta simetría son puntos en la red que se repiten en toda la supercelda [26]), dichos sitios son el T y V, porque se busca tener impurezas sustitucionales, ya que en los sitios B y H se convertirían en impurezas intersticiales.

En la Figura 3.3 se muestran los sitios de alta simetría en el BlueP mientras que en la Figura 3.4 se presenta la estructura relajada y los parámetros estructurales que se obtuvieron; cabe resaltar que en la figura únicamente se muestran los resultados de las configuraciones más estables energéticamente hablando.

Los resultados son: como parámetro de red lejos de la impureza de aluminio  $a = 3.28\text{-}3.3 \text{ \AA}$  y parámetro de red  $b = 3.32\text{-}3.34 \text{ \AA}$ ; cerca de la impureza sustitucional se obtuvieron  $a = 3.31 \text{ \AA}$  y  $b = 3.48 \text{ \AA}$ ; la distancia de enlace entre átomos de fósforo cercanos

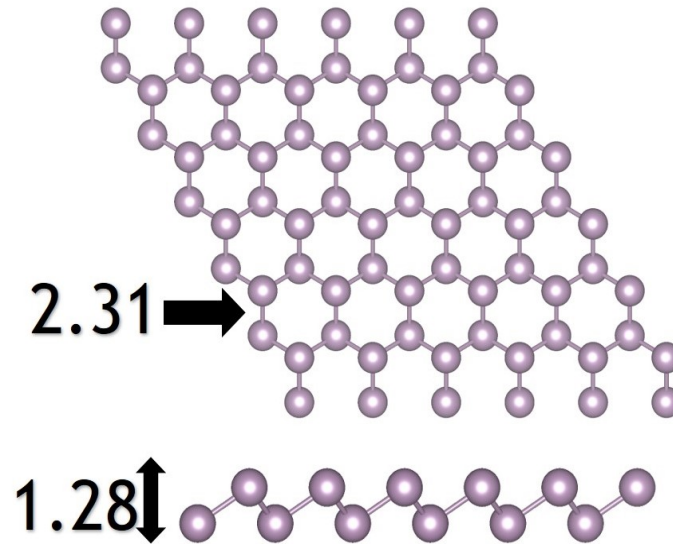


Figura 3.2: Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en  $\text{\AA}$  de superceldas de  $6 \times 6$  del BlueP.

es de  $2.3 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia de enlace entre el átomo de aluminio y los tres átomos de fósforo cercanos es de  $2.31 \text{ \AA}$ . Para el caso de la altura fuera del vecindario cercano al átomo de aluminio es de  $1.28 \text{ \AA}$  y la altura en la vecindad de la impureza es de  $0.24 \text{ \AA}$ . Los resultados anteriores son similares a los obtenidos por Minglei Sun y colaboradores [65] y por el grupo de Fatemeh Safari [66]. Adicionalmente, los resultados obtenidos para la posición del átomo de aluminio mostraron que la impureza sustitucional prefiere ocupar un sitio T, que concuerda con lo reportado por Minglei Sun [65].

De estos resultados y de la Figura 3.4, se puede apreciar que la inclusión de la impureza de aluminio modifica los parámetros de red, incluso los parámetros de red  $a$  y  $b$  ya no son iguales como ocurre en el caso del sistema puro, esto es debido a la diferencia de radios covalentes. Por un lado se tiene que el radio covalente del fósforo es de  $106 \text{ pm}$  y por otro lado, el aluminio presenta un radio covalente de  $118 \text{ pm}$ , esta diferencia en radios provoca una tensión en la red atómica, la cual, para mantener la estabilidad estructural del BlueP, modifica las distancias de enlace. Entre más cercanos se encuentren los átomos de fósforo a la impureza mayor es la variación del enlace, conforme se van alejando de la impureza la tensión que provoca el átomo de aluminio va disminuyendo en los vecinos lejanos, es por eso que no se ven afectados significativamente los parámetros de red en las

lejanías de la impureza, por consiguiente, se sigue manteniendo la estructura tipo panal de abeja, aunque ya no es igual de simétrica que el BlueP.

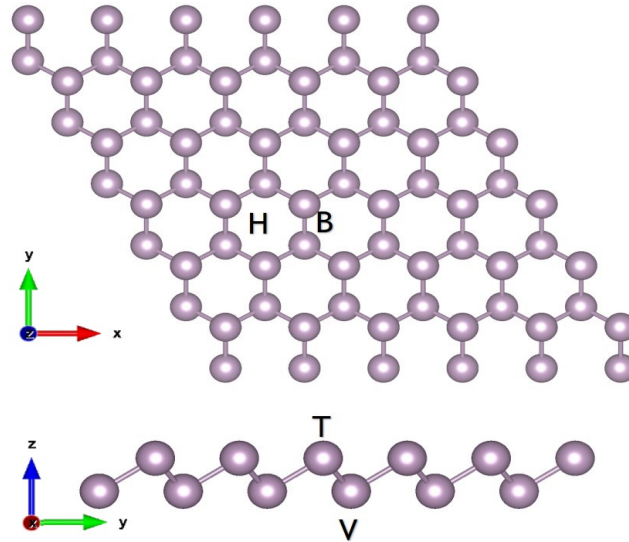


Figura 3.3: Los cuatro sitios de alta simetría del BlueP. Etiquetados como: T de top, lugar que ocupa un átomo de fósforo en la capa superior de la monocapa; V de valley o valle, lugar que ocupa un átomo de fósforo pero de la capa inferior de la monocapa; B de bridge o puente, sitio que se encuentra justo a la mitad del enlace entre átomos de fósforo; H de hollow o hueco, sitio que se encuentra justo en el centro del hexágono formado por los átomos de fósforo.

Por último, para el sistema de SV-BlueP, se tiene un caso similar que el del Al-BlueP, la vacancia simple puede ocupar los sitios de alta simetría T y V, por razones obvias los sitios H y B no pueden ser considerados. En la figura 3.5 se muestra la estructura relajada y la más estable, energéticamente hablando, que se obtuvo para la impureza tipo vacancia simple. En este sistema, los parámetros de red no se vieron modificados,  $a$  y  $b$  siguen siendo iguales como en el BlueP y se obtuvo  $a = 3.31 \text{ \AA}$ ; la distancia de enlace entre átomos de fósforo cercanos se mantuvo en  $2.31 \text{ \AA}$  y la altura del sistema 2D es de  $1.28 \text{ \AA}$ . Estos resultados se mantuvieron iguales tanto en las vecindades cercanas como lejanas de la vacancia, y son los mismos parámetros obtenidos para el BlueP. En este sistema, la existencia de la vacancia no generó ningún tipo de tensión o compresión en su vecindad, por consiguiente, no afectó en lo absoluto a la estructura tipo panal de abeja [29].

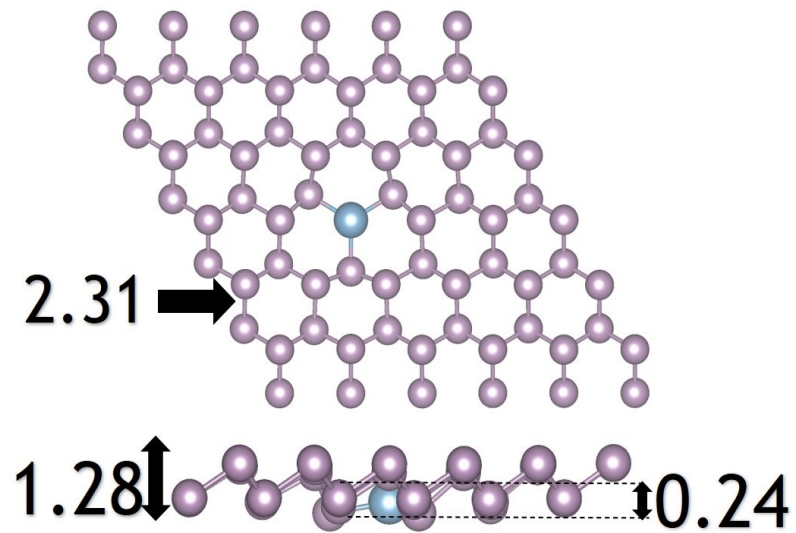


Figura 3.4: Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en Å de superceldas de 6x6 del Al-BlueP.

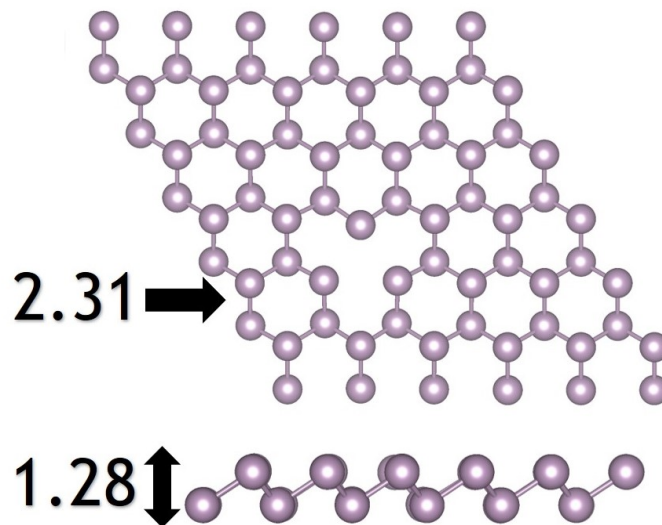


Figura 3.5: Estructuras en equilibrio y parámetros estructurales en Å de superceldas de 6x6 del SV-BlueP.

### 3.4 Propiedades electrónicas de BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP

Las propiedades electrónicas fueron investigadas en términos de las densidades de estado (DOS) para los tres sistemas, y para el Al-BlueP se ha reportado también la

densidad de estado parcial (pDOS), dado que en este sistema se tiene un elemento adicional que puede aportar a la densidad de estados.

En la Figura 3.6 se muestran las DOS para el BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP, cabe señalar que, en esta gráfica y todas las reportadas para la DOS, el nivel de Fermi es la energía de referencia y las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo).

De la Figura 3.6a se puede observar que el BlueP es un semiconductor con una brecha energética de aproximadamente 1.9 eV, resultado que concuerda con lo ya reportado en la literatura [18-22]. También es posible notar que el pico máximo se encuentra en valores negativos de la energía, estos valores negativos representan las bandas de valencia, mientras que los positivos corresponden a las bandas de conducción. El máximo en la banda de valencia indica que existe un mayor número de estados ocupados en la banda de valencia que estados disponibles en la banda de conducción.

Para el caso de la Figura 3.6b, se tiene la DOS del Al-BlueP, donde se puede observar que el comportamiento de semiconductor se mantiene, pero se ve una ligera disminución en la brecha energética, cuyo valor fue aproximadamente de 1.75 eV [65]. En este caso el máximo se encuentra en la banda de conducción, esto quiere decir que ahora se tienen más estados disponibles en la banda de conducción que estados ocupados en la de valencia, esto está relacionado con que el fósforo tiene 5 electrones en la banda de valencia y el aluminio tiene únicamente 3. Además, dicho máximo se debe en su mayoría a la impureza de aluminio, como se muestra en la densidad de estados parcial de la Figura 3.7, donde se puede observar por separado la contribución de cada átomo de fósforo y del átomo de aluminio, claramente se ve que en la banda de valencia el fósforo contribuye con un mayor número de estados que el aluminio, por otro lado, en la banda de conducción, se observa que en 1 eV la contribución mayoritaria de estados se deben al aluminio. Es importante indicar que se realizaron cálculos considerando el espín, dado que algunos autores reportan que el aluminio induce propiedades magnéticas en ciertos materiales, pero en los resultados obtenidos el momento de espín resultó ser igual a cero, por consiguiente se decidió continuar con cálculos sin considerar el espín, tanto para el Al-BlueP como para el Al-BlueP interactuando con moléculas contaminantes. Otro motivo que contribuyó a tomar esta decisión es que el tiempo de cómputo se incrementa considerablemente al tomar en cuenta el espín.

Por último, en la Figura 3.6c se muestra la densidad de estados del SV-BlueP. Cabe señalar que en este caso sí fue necesario realizar los cálculos considerando el espín tanto para el SV-BlueP puro como para el SV-BlueP interactuando con moléculas. Como

se puede observar de la DOS, en los rangos de energía de -3 a -1 eV y de 0.7 a 3 eV las curvas para espín up (negro) y espín down (rojo) son simétricas; en los picos cercanos a -1 eV existe una muy pequeña diferencia de amplitudes, misma que podría no ser significativa a la hora de obtener el momento magnético del sistema. Pero cerca del nivel de Fermi se puede observar que las curvas dejan de ser simétricas, por un lado para el espín up se aprecian dos picos, mientras que para el espín down únicamente se observa un pico con comportamiento diferente al que se obtiene para el espín up. Estas pequeñas diferencias en la DOS del sistema dan como resultado un momento magnético de  $1\mu_b$ /supercelda, el cual es similar al reportado en la literatura [29]. Dicho momento magnético es intrínseco del SV-BlueP, la razón del origen del momento magnético es debido a que, como se observa en la Figura 3.2, en la vecindad de la vacancia se generan 3 enlaces sueltos, uno en cada átomo de fósforo adyacente a la vacancia, de estos enlaces sueltos, dos se saturan entre sí, pero sigue existiendo un enlace suelto, y este enlace suelto no está apareado, es decir, puede tener valor de espín up o espín down, generando el momento magnético del sistema.

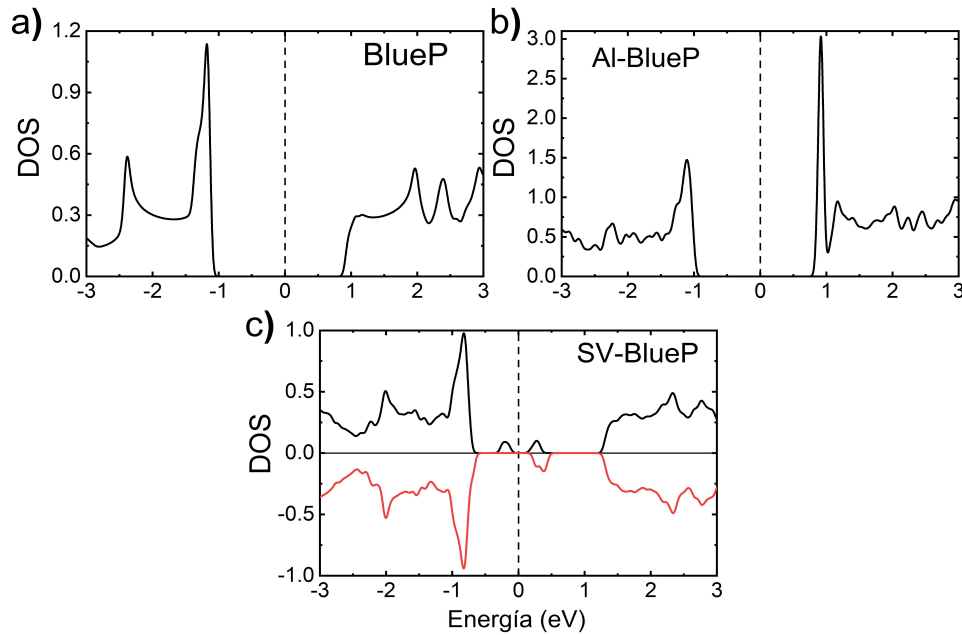


Figura 3.6: Densidades de estados (DOS) de a) BlueP, b) Al-BlueP y c) SV-BlueP. Para el sistema SV-BlueP la curva negra representa el espín up y la roja el espín down

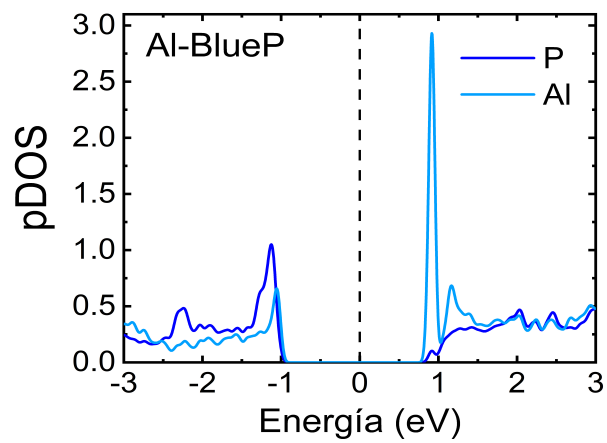


Figura 3.7: Densidad de estados parcial (pDOS) del sistema Al-BlueP. Donde se ve claramente que el máximo en la banda de conducción se debe a la impureza de aluminio.

## Capítulo 4

# Interacción de los sistemas BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP con moléculas contaminantes

En este capítulo se presenta el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y un breve análisis de transferencia de carga y diferencia de densidad de carga de los sistemas BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP interactuando con cinco moléculas contaminantes. Con la finalidad de explorar su posible aplicación en sistemas de detección de moléculas relacionados con la contaminación ambiental, específicamente, con moléculas potencialmente dañinas o peligrosas para la salud de los seres vivos.

Se propone el uso del BlueP como sensor de moléculas y como una alternativa más eficiente en comparación de otros sistemas 2D ampliamente estudiados. Además se presentan pruebas de cómo mejorar las propiedades de sensado del BlueP con la inclusión de defectos sustitucionales, como impurezas de átomos de aluminio o vacancias simples. Adicionalmente, se muestra que es posible modular las propiedades magnéticas en un sistema intrínsecamente no magnético. Para este propósito, se escogieron cinco moléculas contaminantes, las cuales son  $C_2H_2$ ,  $H_2Se$ ,  $O_3$ ,  $SO_3$  y  $SCL_2$  (Figura 4.1).

El BlueP es muy interesante de estudiar como sensor de moléculas porque presenta energías de enlace mayores en comparación de otros sistemas 2D. El sistema Al-BlueP es interesante porque debido a la impureza de aluminio, el sistema se vuelve más reactivo. Para el caso del SV-BlueP, la mayoría de los estudios se enfoca en la estabilidad que pueden

presentar estos defectos, si es factible o no generarlos experimentalmente y como modular las propiedades magnéticas dependiendo del número y posiciones de los defectos, pero no investigan cómo estos defectos afectan las propiedades de sensado, propiedad que se ve ampliamente beneficiada por la existencia de una vacancia simple.

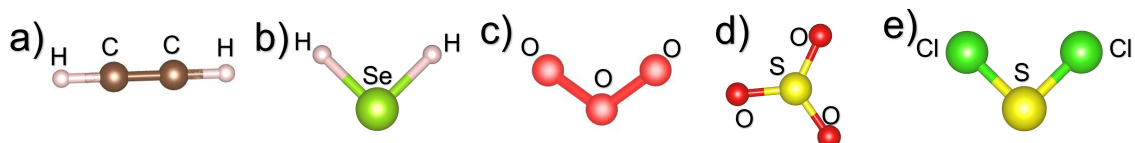


Figura 4.1: Vista lateral de las cinco moléculas contaminantes. a) Acetileno ( $C_2H_2$ ), b) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ), c) ozono ( $O_3$ ), d) trióxido de azufre ( $SO_3$ ) y e) dicloruro de azufre ( $SCL_2$ ).

## 4.1 Metodología

La metodología computacional es exactamente la misma que se explicó en la sección 3.1. Con el agregado de que para estos cálculos se entiende la decisión de considerar una supercelda de  $6 \times 6$ . Con ese tamaño de supercelda podemos asegurar que los cálculos no presentan efectos estéricos, es decir, es el tamaño mínimo para que la energía de enlace no presente interferencia debido a la concentración de moléculas contaminantes, en otras palabras, podemos estar seguros de que las energías de enlace reportadas corresponden únicamente a una molécula por supercelda. La distancia inicial entre los tres sistemas y las moléculas es de  $1.7 \text{ \AA}$ .

Para calcular la energía de enlace de los sistemas bajo estudio con las moléculas contaminantes se utilizó la siguiente ecuación [26, 38, 65, 67-69]:

$$E = E_{BP+m} - E_{BP} - E_m \quad (4.1)$$

donde  $E$  es la energía de enlace del sistema compuesto,  $E_{BP+m}$  es la energía total del subsistema optimizado BP+molécula,  $E_{BP}$  es la energía del subsistema BP aislado y  $E_m$  es la energía del subsistema correspondiente a la molécula aislada, y BP representa a cualquiera de los tres sistemas: BlueP, Al-BlueP o SV-BlueP. Pero diferentes estudios han demostrado que la ecuación 4.1 sobreestima la energía de enlace cuando se usan conjuntos

de bases finitas de orbitales atómicos [38, 68, 70-74], como es el caso de las bases usadas por el código SIESTA, por consiguiente, es necesaria una corrección a la ecuación. Para este propósito, se ha utilizado la corrección que lleva por nombre "Error de superposición de conjuntos bases" o BSSE, el cual está basado en el trabajo realizado por Boys y Bernardi [70]. La ecuación correcta para calcular las energías de enlace, de los tres sistemas con las moléculas, considerando el BSSE es la siguiente:

$$E = E_{BP+m} - E_{BP} - E_m + \delta_{BSSE} \quad (4.2)$$

donde los tres primeros términos de la ecuación 4.2 son exactamente los mismos que la ecuación 4.1, y el error está definido por:

$$\delta_{BSSE} = [E_{BP+m}^{BP}(BP) - E_{BP+m}^{BP+m(ghost)}(BP)] + [E_{BP+m}^m(m) - E_{BP+m}^{m+BP(ghost)}(m)] \quad (4.3)$$

donde  $E_{BP+m}^{BP}(BP)$  (BP) es la energía del subsistema BP (termino en paréntesis) con las posiciones atómicas relajadas del sistema BP+mol (subíndice) con únicamente el conjunto base del subsistema BP (superíndice), el termino  $E_{BP+m}^{BP+m(ghost)}(BP)$  (BP) es la energía del mismo subsistema BP (termino en paréntesis) con la misma geometría relajada (subíndice), pero tomando en cuenta las funciones fantasmas del conjunto base (superíndice),  $E_{BP+m}^m(m)$  (m) es la energía del subsistema correspondiente a la molécula (termino en paréntesis) con las posiciones atómicas relajadas del sistema BP+m(subíndice) considerando únicamente el conjunto base de la molécula (superíndice), por último,  $E_{BP+m}^{m+BP(ghost)}(m)$  (m) es la energía del mismo subsistema (termino en paréntesis) con la misma geometría anterior (subíndice), pero, tomando en cuenta las funciones fantasma del conjunto base del subsistema BP (superíndice). Las funciones fantasmas hacen referencia a que en el cálculo únicamente se tomaran en cuenta los conjuntos de funciones base sin considerar a los electrones o núcleos. Con esto se pretende reducir la sobreestimación a la energía debido al traslape de los conjuntos de funciones base conforme los átomos de sistemas interactuantes se aproximan entre sí, debido a que este traslape genera un incremento en el tamaño de las bases introduciendo errores para estimar las energías de interacción.

Se debe puntualizar los valores que deben presentar los términos de la ecuación 4.2, para así poder tener una idea de que valores esperar como resultado de las interacciones de las moléculas con los tres sistemas. Lo primero que se debe tomar en cuenta es que, tanto  $E_{BP+m}$ ,  $E_{BP}$  y  $E_m$  deben ser energías negativas, debido a que las estructuras optimizadas deben ser las más favorables energéticamente hablando, es decir, si hacemos una analogía

termodinámica, el obtener una energía negativa significaría que, para el caso de  $E_{BP}$  y  $E_m$ , ambos subsistemas son estables cuando están aislados, para el caso del término  $E_{BP+m}$  el sistema es estable, es un proceso espontáneo y no es necesario ejercer una fuerza externa para que se lleve a cabo la reacción, o en este caso la interacción; por otro lado, si obtuviéramos energías positivas, el sistema y subsistemas no son estables y el proceso no es espontáneo, por consiguiente, sería necesario ejercer una fuerza externa para que se genere la interacción.

Teniendo en cuenta esto, y suponiendo que nuestras energías son todas negativas, podemos continuar analizando los posibles resultados de la ecuación 4.2. Enfocándonos en los tres primeros términos de la ecuación 4.2, si el término de  $E_{BP+m}$  es más negativo que la suma de  $E_{BP}$  y  $E_m$ , obtendríamos un valor negativo para la energía de interacción. El segundo escenario, en el que la suma de  $E_{BP}$  y  $E_m$  es mayor o igual que el valor de  $E_{BP+m}$ , daría como resultado una energía de enlace positiva o cero, lo cual, visto desde el punto termodinámico, el proceso no es espontáneo y ambos sistemas prefieren no interactuar entre sí. Por último, el término correspondiente a la corrección,  $\delta_{BSSE}$ , debe ser un valor positivo, ya que como se explicó anteriormente, este término disminuye la sobreestimación de la energía de interacción de dos subsistemas cuando usamos conjuntos de bases finitas de orbitales atómicos, al agregar este termino seguimos obteniendo los mismos dos posibles resultados, una energía de enlace negativa o una energía de enlace igual a cero o positiva.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el BlueP presenta cuatro sitios de alta simetría, los cuales son T, V, B y H (Figura 3.3). Estos sitios de alta simetría son posiciones en la red cristalina que se repiten en toda la supercelda, son los sitios más representativos en la red del BlueP, es por esta razón que se sugiere estudiar la interacción de las moléculas con los sistemas propuestos en estos cuatro sitios de alta simetría sin restringe ningún tipo de rotación, posición o movimientos de las moléculas en ninguno de los 3 ejes cartesianos.

## 4.2 Relajación estructural y energías de enlace del BlueP interactuando con moléculas

Como referencia, iniciaremos reportando las distancias de enlace optimizadas que obtuvimos para las cinco moléculas contaminantes, esto con el objetivo de corroborar que las

estructuras optimizadas corresponden a lo ya reportado en la literatura, y al mismo tiempo para apreciar si existen variaciones en las distancias de enlace de las moléculas después de la interacción con los tres sistemas. Esto toma relevancia debido a que por muy débil que pueda parecer la interacción se deben notar ciertos cambios estructurales, en el supuesto que las moléculas quedaran invariantes en sus enlaces, podría ser indicio de que no existe interacción alguna entre las moléculas y los sistemas.

Las distancias de enlace que obtuvimos para las moléculas son los siguientes: el enlace entre C-C y C-H en la molécula de  $C_2H_2$  son de 1.22 Å y 1.10 Å, respectivamente; en la molécula de  $SCl_2$  el enlace entre S-Cl es de 2.11 Å; 1.31 Å es el enlace entre O-O para la molécula de  $O_3$ ; la distancia promedio para los enlaces entre S-O en la molécula de  $SO_3$  es de 1.50 Å; finalmente para la molécula de  $H_2Se$  el enlace entre H-Se es de 1.52 Å, valores que concuerdan con lo reportado en la literatura [76].

Empezaremos la discusión de los resultados con las estructuras optimizadas del BlueP+moléculas. Estudiamos diferentes orientaciones de las cinco moléculas en los cuatro sitios de alta simetría B, H, T y V. En la Figura 4.2, mostramos las vistas superiores y laterales únicamente de las estructuras en las que las interacciones entre las moléculas y el BlueP se llevaron a cabo sin disociación química de las moléculas en el BlueP, es decir, cada átomo de la molécula no se absorbe en diferentes sitios de la red, la estructura del BlueP no se deforma irreversiblemente (ejemplos de estas configuraciones consideradas como no estables se muestran en la Figura 4.3), y donde las energías de enlace son la más fuertes de todas las configuraciones testeadas. Es importante señalar que, todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso de una supercelda de 6x6, sin embargo, para fines ilustrativos, las figuras que se presentan muestran una supercelda de 4x4, para que los cambios estructurales y la posición final de las moléculas se pueda apreciar con mayor detalle.

La molécula de  $C_2H_2$  se enlaza con dos átomos de fósforo en sitios T adyacentes. La distancia de enlace entre C-P es de 1.85 y 1.82 Å, la cual muestra un carácter covalente, dado que es del orden de la suma de los radios covalentes de cada elemento (1.83 Å), también la diferencia de electronegatividades (en escala de Pauling) de C-P es de 0.36, y la diferencia máxima para considerarse comportamiento covalente es de 1.7 [76]. La distancia de enlace entre C-C es de 1.37 Å, la cual es más larga que la obtenida en la molécula aislada (1.22 Å), lo cual indica un enlace débil entre los átomos de carbono.

Para el caso de la molécula de  $SO_3$  el átomo de azufre se enlaza con un átomo de fósforo en un sitio T, la distancia de enlaces entre S-O varía ligeramente a 1.31 Å, la

distancia de enlace entre S-P es de  $2.39 \text{ \AA}$ , distancia que es mayor que la suma de radios covalentes, la cual es de  $2.08 \text{ \AA}$  y la diferencia de electronegatividades es de  $0.39$  [76], con estos resultados no se puede afirmar que el enlace sea tipo covalente.

Para la molécula de  $\text{O}_3$  se enlazan un átomo de oxígeno con un átomo de fósforo en un sitio T, los enlaces de O-O se ven ligeramente incrementados a  $1.49 \text{ \AA}$ , la distancia de enlace entre O-P es de  $2.78 \text{ \AA}$ , distancia mayor que la suma de los radios covalentes, que es  $1.73 \text{ \AA}$ , y aunque la diferencia de electronegatividades es de  $1.25$  [76], menor que la máxima diferencia de electronegatividad para enlaces covalentes, debido a la distancia del enlace no se puede asegurar que el enlace sea covalente, pero tampoco podemos decir que el enlace sea por fuerzas de van der Waals, como veremos más adelante, la fuerza de enlace de la molécula de  $\text{O}_3$  con el BlueP cae dentro del régimen de quimisorción.

Con la molécula de  $\text{SCl}_2$ , el átomo de cloro se enlaza simétricamente con dos átomos de fósforo en sitios T. La interacción es simétrica dado que los dos enlaces de S-P tienen el mismo valor de  $2.46 \text{ \AA}$ , distancia que es mayor que la suma de radios covalentes que es de  $2.08 \text{ \AA}$ , la diferencia de electronegatividades es de  $0.39$  [76], por consiguiente, tampoco se puede afirmar un comportamiento covalente.

La última molécula,  $\text{H}_2\text{Se}$ , muestra una configuración simétrica, consiguiendo enlaces de  $2.62 \text{ \AA}$ , distancia que es mucho mayor a  $1.43 \text{ \AA}$ , que es la suma de los radios covalentes, y aunque la diferencia de electronegatividades es la menor, en comparación de los demás casos, apenas de  $0.01$  [76], podemos decir que el enlace es debido a fuerzas de van der Waals, ya que, como veremos más adelante, la energía de enlace de la molécula  $\text{H}_2\text{Se}$  cae en el orden de fisorción, y presenta la energía de interacción más débil de todas las moléculas estudiadas.

Para complementar este análisis, se calcularon las energías de enlace que se presentan en la Figura 4.3, con la finalidad de medir la fuerza de interacción entre las moléculas y el BlueP. Únicamente se presentan resultados de los valores absolutos de la energía para los sistemas de la Figura 4.2, que son los sistemas más estables y con mayor energía de enlace, con respecto a todas las posibles configuraciones que se estudiaron para cada molécula con el BlueP. La Figura 4.3 muestra una línea punteada, dicha línea sirve como referencia para diferenciar entre el régimen de quimisorción o enlace fuerte, donde las energías de enlace son mayores a  $0.5 \text{ eV}$ , y el régimen de la fisorción o enlaces débiles, energías menores o iguales a  $0.5 \text{ eV}$ , pero mayores a  $0 \text{ eV}$ . Como se nota de la Figura 4.3, las moléculas que contienen átomos de oxígeno, como la  $\text{SO}_3$  y  $\text{O}_3$ , tienden a estar fuertemente enlazadas con

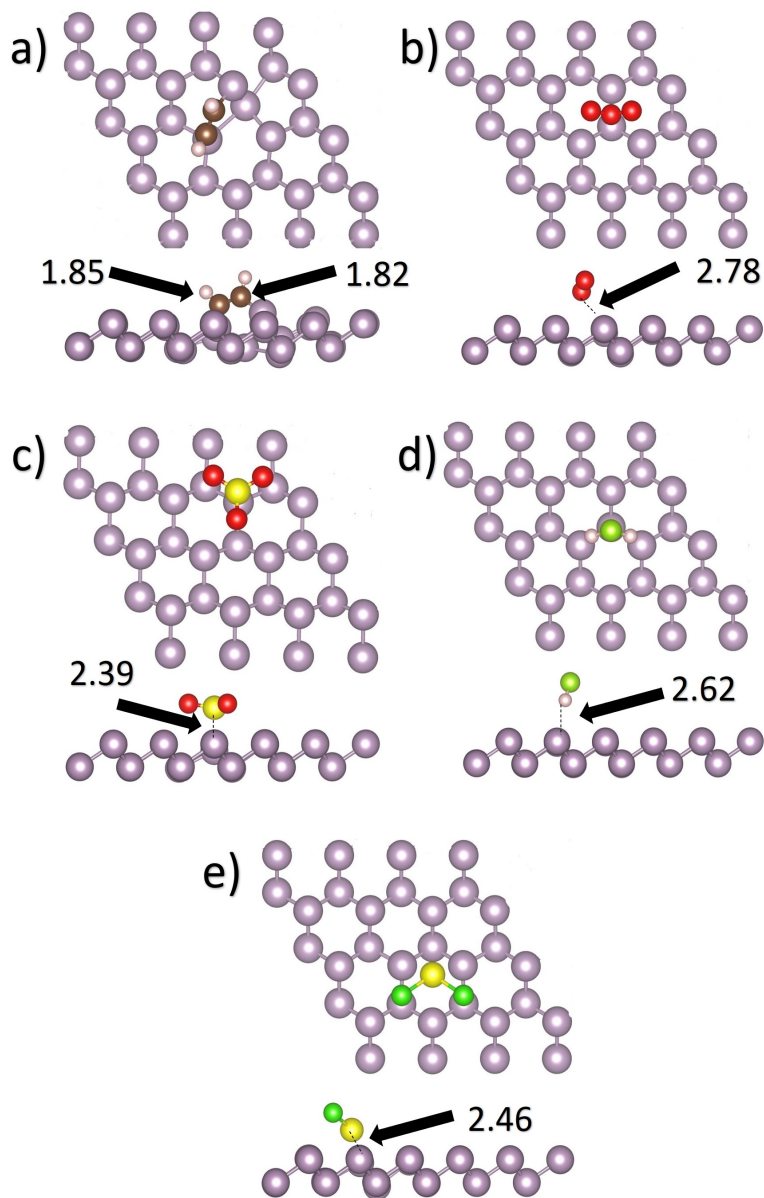


Figura 4.2: Vista superior y lateral de una supercelda de 4x4 de BlueP interactuando con: a) acetileno ( $C_2H_2$ ), b) ozono ( $O_3$ ), c) trióxido de azufre ( $SO_3$ ), d) seleniuro de hidrogeno ( $H_2Se$ ) y e) sulfuro de cloro ( $SCL_2$ ). Las distancias de interacción están en Å.

los átomos de fósforo y están dentro del régimen de la quimisorción con 0.57 eV/molécula y 0.63 eV/molécula respectivamente. Por otro lado, para las moléculas de  $C_2H_2$ ,  $SCL_2$  y  $H_2Se$ , la energía de enlace cae en el régimen de fisorción. Con la molécula de  $C_2H_2$  consiguiendo

la energía de enlace más fuerte de éstas tres, con 0.4 eV/molécula, la molécula de  $\text{SCl}_2$  con 0.34 eV/molécula y la molécula de  $\text{H}_2\text{Se}$  obteniendo la energía de enlace más débil de todas las moléculas estudiadas, aproximadamente de 0.2 eV/molécula, corroborando que el enlace generado entre los átomos de hidrógeno y los átomos de fósforo es debido a fuerzas de van der Waals, la distancia de interacción es lo suficientemente pequeña para sentir fuerza de atracción pero está casi en límite para que ambos sistemas puedan coexistir en el mismo espacio sin sentir fuerza de atracción por el otro.

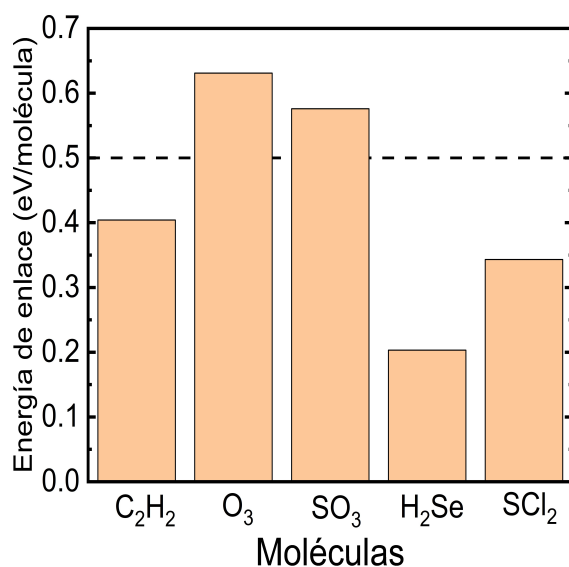


Figura 4.3: Valores absolutos de la energía de enlace para el BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5\text{eV}$ ) y la quimisorción ( $> 0.5\text{ eV}$ ).

### 4.3 Relajación estructural y energías de enlace del Al-BlueP interactuando con moléculas

Igual que para el caso anterior, se estudió la interacción de las mismas cinco moléculas contaminantes en los cuatro sitios de alta simetría de la red del Al-BlueP y se consideraron diferentes orientaciones de las moléculas. En la Figura 4.4 se muestran las vistas superiores y laterales de las estructuras optimizadas del sistema Al-BlueP+molécula, únicamente se muestran los sistemas más estables, donde no se disocian las moléculas o

se deforma la red del Al-BlueP de manera irreversible, debido a que los materiales 2D que disocian las moléculas se les conoce por el nombre de catalizadores, y es un comportamiento diferente al deseado para el sensado de moléculas. De igual manera que el caso anterior, los cálculos se realizaron con superceldas de  $6 \times 6$ , pero para fines de visualización, las figuras presentadas corresponden a una supercelda de  $4 \times 4$ . Recordando que, como se mencionó en la sección 3.3, la impureza de aluminio prefiere ocupar un sitio T, por consiguiente, los resultados que se muestran a continuación corresponden al sistema donde el aluminio está ocupando siempre un sitio T.

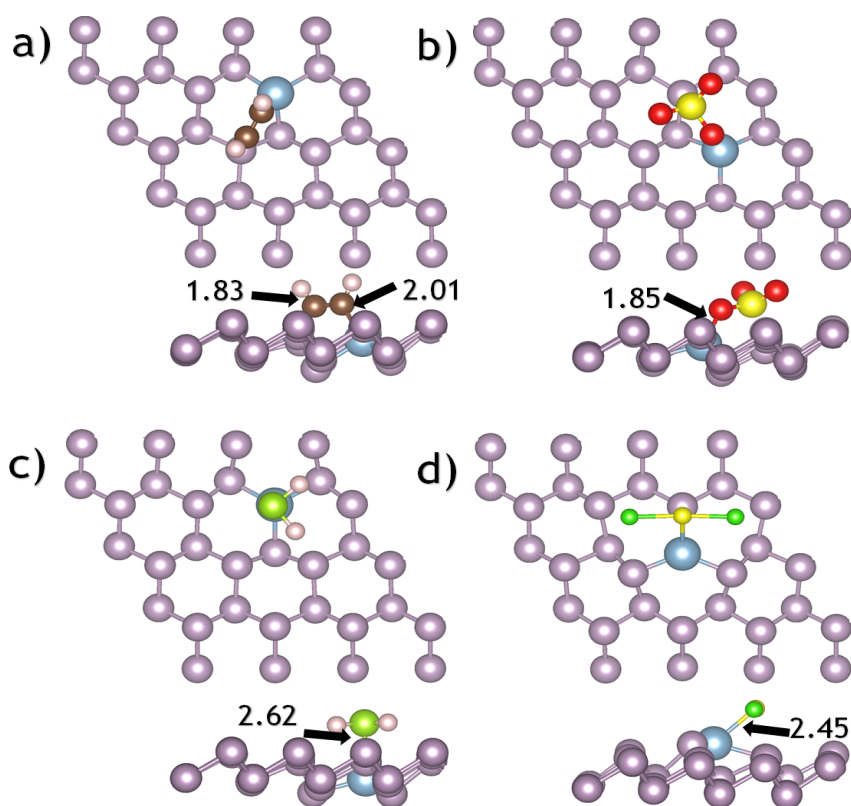


Figura 4.4: Vista superior y lateral de una supercelda de  $4 \times 4$  del Al-BlueP interactuando con: a) acetileno ( $C_2H_2$ ), b) trióxido de azufre ( $SO_3$ ), c) seleniuro de hidrógeno ( $H_2Se$ ) y d) cloruro de azufre ( $SCl_2$ ). Las distancias de interacción están en Å.

El sitio inicial de la molécula de  $C_2H_2$  es un sitio V, en donde se encuentra un átomo de fósforo, cuando la molécula es absorbida por el Al-BlueP, esta se aleja un poco del sitio V y los dos átomos de carbono se absorben en dos sitios T diferentes, en uno se encuentra un átomo de fósforo y en el otro esta la impureza de aluminio, la distancia de

enlace entre C-P es de 1.83 Å, menor que la distancia entre C-Al de 2.01 Å. La altura entre el átomo de aluminio y los tres átomos de fósforo adyacente cambia de 0.24 Å a 1.36 Å, 1.03 Å y 0.72 Å. Este cambio en la altura es un indicador de que existe interacción entre la molécula y el Al-BlueP.

Con respecto a la molécula de SO<sub>3</sub>, el sitio inicial de la molécula es un sitio H, con el átomo de azufre en el centro del sitio H, después de la relajación estructural, la molécula rota y se mueve hacia el átomo de fósforo más próximo ubicado en un sitio T, como resultado, el átomo de azufre ahora se encuentra casi encima del átomo de fósforo, y un átomo de oxígeno es atraído hacia el átomo de aluminio. La distancia de enlace más cercana es de 1.85 Å entre O-Al y la distancia de enlace entre S-P es de 2.29 Å. La altura entre el átomo de aluminio y los átomos de fósforo adyacentes también se ve modificada a 1.34 Å, 1.07 Å y 0.66 Å.

Para el caso de la molécula de H<sub>2</sub>Se, la posición inicial es el sitio B, cuando interactúa con el Al-BlueP, la molécula cambia al sitio T para alcanzar la configuración del mínimo de energía. El enlace que se da entre H-P es de 2.48 Å y entre Se-Al es de 2.62 Å, dando a entender que la molécula está más enlazada por los átomos de fósforo que por la impureza de aluminio. Para este sistema, la altura entre el átomo de aluminio y los átomos de fósforo adyacente también se ve afectada y cambia a 0.7 Å.

Para la interacción con la molécula SCl<sub>2</sub> sucede algo interesante, es el único caso en el que el sistema más estable y de mínima energía se dio cuando la impureza de aluminio se encontraba en un sitio V, la molécula inicio en un sitio B, pero después de la optimización estructural la molécula se mueve a al sitio T más cercano y el átomo de aluminio deforma la estructura del BlueP de tal modo que, en los ejes x y y queda en la misma posición pero en el eje z queda a la altura de un sitio T, modificando las alturas con los tres átomos de fósforo adyacentes a 0.08 Å y 0.7 Å. El cambio en la posición del átomo de aluminio de un sitio V a un sitio T es un indicador de una fuerte atracción entre la molécula y el sistema Al-BlueP. La distancia de enlace entre S-P es de 2.37 Å, menor distancia que entre S-Al es de 2.45 Å, pero considerando que el aluminio inicio en el sitio V, muestra una gran atracción entre la impureza y la molécula.

Por último, para la molécula de O<sub>3</sub> no se obtuvo ninguna estructura estable, en todos los sitios de alta simetría y orientaciones de la molécula, la molécula termino disociándose, es por esta razón que no se reportan resultados para esta interacción, dado que como se mencionó anteriormente, la disociación de moléculas en sistemas 2D corresponde

a materiales que funcionan como catalizadores, resultados que están fuera del alcance en el presente trabajo de investigación. En la Figura 4.5 se muestran algunos ejemplos de la disociación del  $O_3$  con el Al-BlueP.

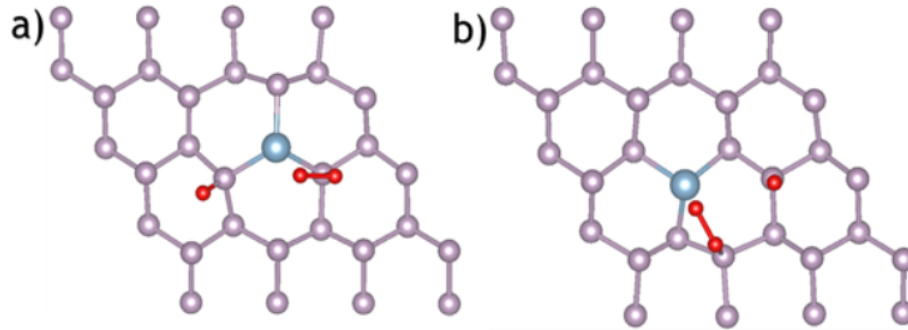


Figura 4.5: Vista superior de dos ejemplos de una supercelda de 4x4 del Al-BlueP cuando provoca la disociación de la molécula de ozono ( $O_3$ ).

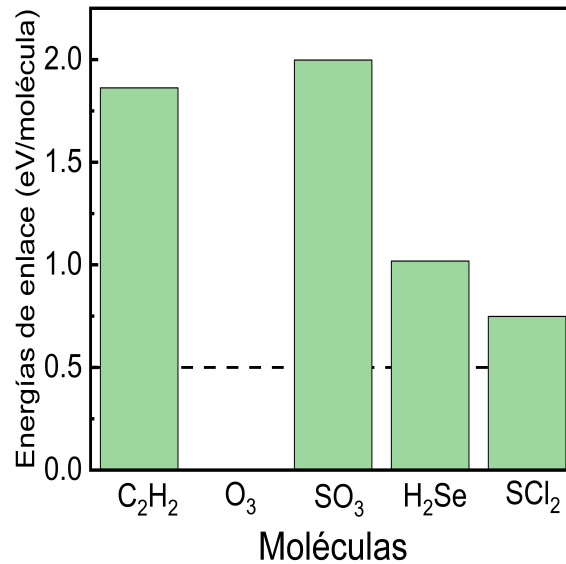


Figura 4.6: Valores absolutos de la energía de enlace para el Al-BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5eV$ ) y la quimisorción ( $> 0.5 eV$ ).

En la Figura 4.6 se muestran los valores absolutos de las energías de enlace de las moléculas con el Al-BlueP, de igual manera que el caso anterior, únicamente se reportan los enlaces más fuertes entre molécula y Al-BlueP, la línea punteada sirve como división

para régimen de quimisorción ( $> 0.5$  eV) y fisorción ( $\leq 0.5$  eV). Es posible observar de la Figura 4.6 que, casi todos los casos caen en el régimen de quimisorción, siendo la molécula de  $\text{SO}_3$  la que presenta la energía de enlace mayor con 1.99 eV/molécula, seguida de  $\text{C}_2\text{H}_2$  con 1.86 eV/molécula,  $\text{H}_2\text{Se}$  con 1.01 eV/molécula y  $\text{SCl}_2$  con 0.74 eV/molécula. Es preciso aclarar que en los casos en que las moléculas se disociaron en el Al-BlueP, no corresponden a los casos de mínima energía, debido a que si la disociación de las moléculas fueran los procesos de mayor estabilidad energética se debería reconsiderar la aplicación del Al-BlueP como sensor de moléculas.

#### 4.4 Relajación estructural y energías de enlace del SV-BlueP interactuando con moléculas

La Figura 4.7 muestra las configuraciones más estables del SV-BlueP interactuando con las moléculas contaminantes; nuevamente, únicamente se muestran superceldas de  $4 \times 4$ , para que el cambio en la posición y la interacción entre el SV-BlueP y las moléculas se pueda apreciar con mayor detalle. Recordando que para este caso la vacancia puede estar en un sitio T o V, ambos son igual de estables.

Cuando la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$  interactúa con el SV-BlueP, la energía de enlace mayor se obtuvo cuando la molécula empieza en un sitio B y la vacancia en un sitio V (Figura 4.7a). Sin embargo, después de la relajación, es posible notar que la estructura del BlueP se modifica levemente, dos átomos de fósforo adyacentes a la vacancia modifican su altura, uno cambia de  $1.25 \text{ \AA}$  a  $1.5 \text{ \AA}$  y el segundo átomo a  $0.58 \text{ \AA}$ , también los dos átomos de carbono se mueven a diferentes sitios T cercanos, consiguiendo enlaces de  $1.84 \text{ \AA}$  y  $1.83 \text{ \AA}$ , distancias de enlace similares a las que se obtuvieron para el sistema BlueP con la misma molécula. También el momento magnético del SV-BlueP se mantiene con una pequeña diferencia, ahora es de  $0.985 \mu_b$ /supercelda.

En la interacción con la molécula de  $\text{O}_3$ , la configuración más estable corresponde a la posición de la molécula en el sitio B y la vacancia en el sitio T. Los átomos de fósforo cercanos a la vacancia cambian de altura a  $1.32 \text{ \AA}$ . La distancia de enlace que se consigue entre O-P es de  $2.30 \text{ \AA}$ . El momento de espín se ve ligeramente afectado, dando como resultado  $0.980 \mu_b$ /supercelda.

Para el caso de la molécula de  $\text{SO}_3$ , la estructura optimizada se encontró cuando

la molécula inicia en un sitio B y la vacancia en un sitio T. Las distancias en los enlaces entre P-P cercanos a la vacancia se modificaron de 2.31 Å a 2.27 Å y 2.35 Å, la altura de estos átomos adyacentes cambia a 0.9 Å y 1.4 Å. La distancia de enlace entre P-O es de 1.76 Å. Por su parte, el momento de espín sigue presente y es de  $0.999 \mu_b$ /supercelda.

Con la molécula de H<sub>2</sub>Se no se observan cambios estructurales en el SV-BlueP, la distancia de enlace se obtuvo de 2.74 Å. La configuración más estable se obtuvo cuando la molécula inicia en un sitio V y la vacancia en un sitio T. El momento de espín se conserva y es de  $0.996 \mu_b$ /supercelda. Los resultados parecen indicar que no existe o que la interacción entre la molécula y el SV-BlueP es casi nula, pero como veremos más adelante si existe una interacción, incluso ligeramente mayor que la obtenida para el sistema puro.

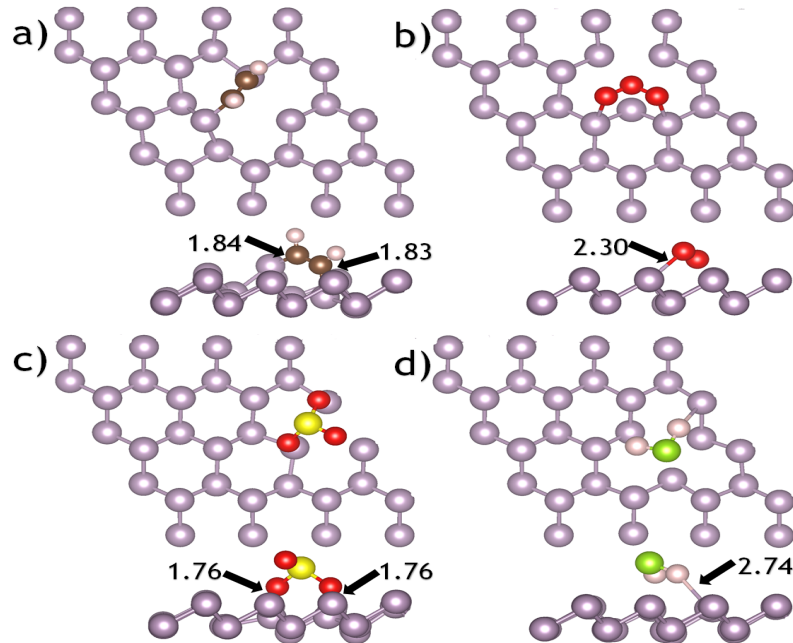


Figura 4.7: Vista superior y lateral de una supercelda de 4x4 de BlueP interactuando con: a) acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), b) ozono (O<sub>3</sub>), c) trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) y b) seleniuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>Se). Las distancias de interacción están en Å.

Para la última molécula, SCl<sub>2</sub>, no se obtuvo ninguna geometría estable, en todos los sitios iniciales y orientaciones de la molécula, esta terminaba disociándose, por consiguiente, no se reportan resultados de esta interacción, debido a que son resultados no deseables en materiales para sensado de moléculas, pero en la Figura 4.8 se muestran ejemplos de la disociación de la molécula al interactuar con el SV-BlueP.

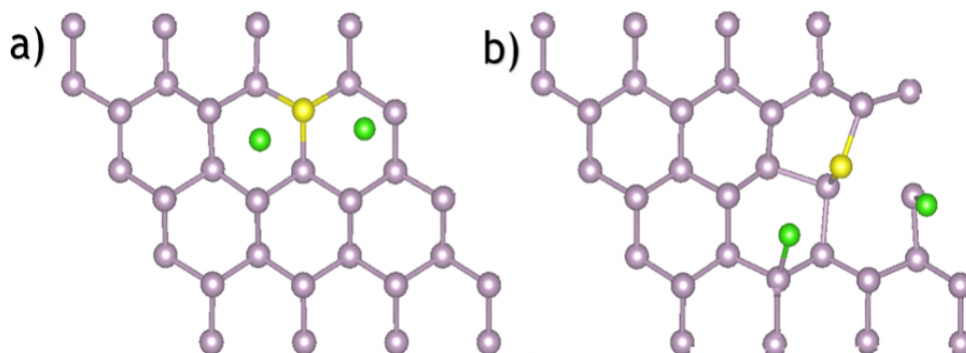


Figura 4.8: Vista superior de dos ejemplos de una supercelda de 4x4 del SV-BlueP cuando provoca la disociación de la molécula de cloruro de azufre ( $\text{SCl}_2$ ).

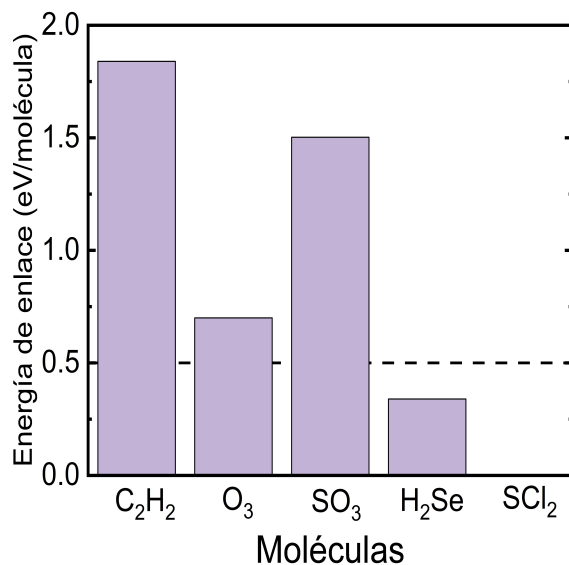


Figura 4.9: Valores absolutos de la energía de enlace para el SV-BlueP interactuando con las moléculas contaminantes. La línea punteada denota el límite entre fisisorción ( $\leq 0.5\text{eV}$ ) y la quimisorción ( $> 0.5\text{eV}$ ).

En la Figura 4.9 se presentan los valores absolutos de las energías de enlace entre las moléculas contaminantes y el SV-BlueP. Se puede observar, que igual que para el caso de Al-BlueP, la vacancia simple promueve las propiedades de sensado del BlueP. Excepto por la molécula de  $\text{SCl}_2$ , que no tuvo una geometría estable, y la molécula de  $\text{H}_2\text{Se}$ , para la cual se obtuvo una fisisorción de  $0.34\text{eV/molécula}$ , para las otras tres moléculas se obtuvieron energías que caen en el régimen de quimisorción, la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$  obtuvo la energía de

enlace mayor con 1.84 eV/molécula, seguida de la molécula de  $\text{SO}_3$  con 1.50 eV/molécula y finalmente la molécula de  $\text{O}_3$  con 0.7 eV/molécula. En todos los casos se obtuvo una mejora en la energía de sensado en comparación del sistema puro de BlueP, incluso para la molécula de  $\text{H}_2\text{Se}$  se obtuvo un incremento de aproximadamente 0.14 eV/molécula. Igual que para el caso del Al-BlueP, es necesario aclarar que la disociación de moléculas en el sistema SV-BlueP no son los de mayor estabilidad energética.

## 4.5 Propiedades electrónicas del BlueP interactuando con moléculas

Las propiedades electrónicas se estudiaron en términos de las densidades de estado (DOS). La Figura 4.10 muestra la DOS total para el BlueP y el BlueP interactuando con las diferentes moléculas contaminantes. En estas gráficas el nivel de Fermi es la energía de referencia y las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo).

La Figura 4.10a es exactamente la misma que se muestra en la Figura 3.6a, pero con fines comparativos se vuelve a presentar. Recordando que el valor de la brecha energética para el BlueP es de aproximadamente 1.9 eV.

Para el caso de la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , se puede observar que el valor de la brecha energética ahora es de aproximadamente 1.3 eV, cuando comparamos la DOS de las Figuras 4.10a y 4.10b podemos observar la aparición de estados ocupados en la banda de valencia, entre -0.9 a -0.6 eV, podemos decir que dichos estados adicionales son debido a la molécula interactuando con el BlueP, ya que en el sistema puro no se tenían esos estados: para la banda de conducción se observa un leve corrimiento hacia bajas energías, factor que también influye para la reducción de la brecha energética.

Con la molécula de  $\text{O}_3$ , ocurre algo similar, la aparición de estados ocupados en la banda de valencia, cerca de -0.5 eV, pico que se debe a la interacción de la molécula con el BlueP, pero también se genera un pico en la banda de conducción, muy cercano al nivel de Fermi, como resultado de la aparición de este pico en la densidad de estados, la brecha energética disminuye hasta aproximadamente 0.2eV, una reducción de casi el 95% en comparación de la brecha energética del sistema puro.

Para la molécula de  $\text{SO}_3$ , se puede observar un ligero incremento en la brecha energética de 0.1 eV, es decir, llega a aproximadamente 2 eV, también se puede notar el

corrimiento hacia energías positivas del pico correspondiente al máximo de la banda de valencia y del pico correspondiente al mínimo de la banda de conducción.

La molécula de  $\text{H}_2\text{Se}$ , promueve la reducción de la brecha energética a 1.65 eV aproximadamente, esta reducción se debe principalmente al aporte de electrones en la banda de valencia del selenio, dado que el pico máximo que aparece en -0.9 eV es debido a los orbitales 4p que pertenecen al selenio, también es posible observar que cuando se compara con las DOS del sistema BlueP, todos los picos correspondientes al BlueP se mantienen en las mismas posiciones energéticas, la variación en la DOS causada por la interacción de la molécula de  $\text{H}_2\text{Se}$  es mínima, resultado que concuerda con la baja energía de interacción que obtuvimos para este sistema, interacción debida a fuerzas de van der Waals, a diferencia de las otras moléculas, para las cuales obtuvimos energías de interacción considerablemente mayores y que como resultado nos ofrecen modificaciones importantes a la DOS del BlueP.

Con la molécula de  $\text{SCL}_2$  también se obtuvo una reducción en el valor de la brecha energética a 1.5 eV aproximadamente, para este caso se generan estados ocupados en la banda de valencia en -0.7 eV y también se obtiene un incremento en los estados disponibles en la banda de conducción cerca de 1 eV.

## 4.6 Propiedades electrónicas del Al-BlueP interactuando con moléculas

Para el caso del Al-BlueP interactuando con moléculas contaminantes, las DOS se muestran en la Figura 4.11, el nivel de Fermi es la energía de referencia y las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo).

La Figura 4.11a y 4.11b, muestran la DOS para el sistema BlueP y Al-BlueP, para poder notar de manera más eficiente las diferencias que se generan entre estos dos sistemas. Recordando que el BlueP y Al-BlueP presentan una brecha energética de 1.9 eV y 1.7 eV, respectivamente.

Con respecto a la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , se manifiesta un pico en -0.75 eV en la banda de valencia ocasionado por la interacción con la molécula, por su parte, en la banda de conducción, es posible observar el corrimiento a energías positivas del pico correspondiente al mínimo de la banda de conducción, con lo cual provoca una disminución en la brecha energética aproximadamente a 1.5 eV.

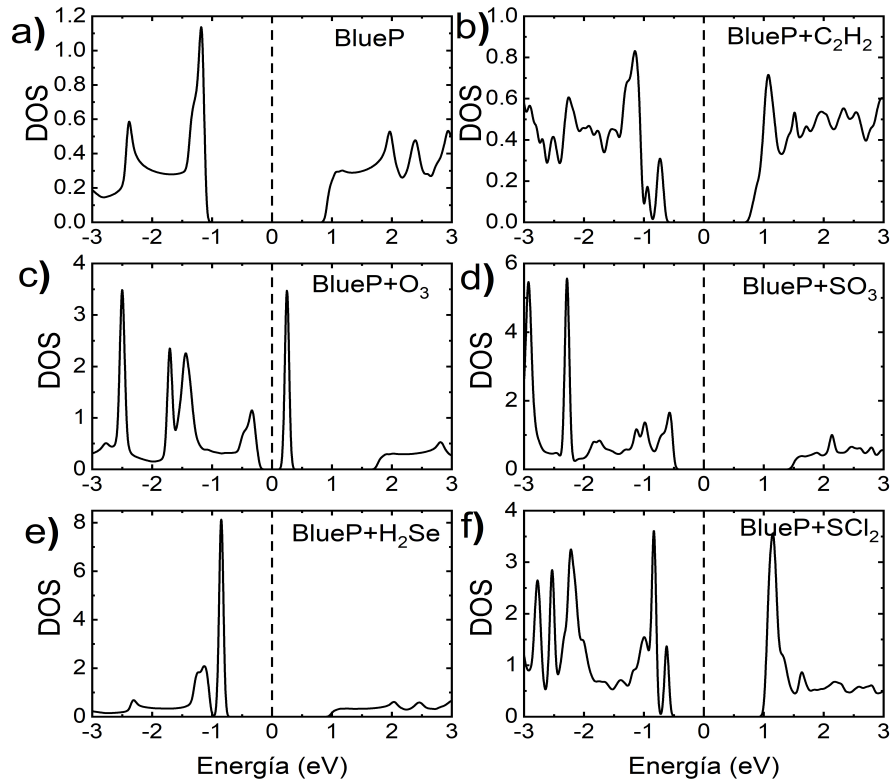


Figura 4.10: Densidad de estados (DOS) de a) BlueP y BlueP interactuando con: b)  $C_2H_2$ , c)  $O_3$ , d)  $SO_3$ , e)  $H_2Se$  y f)  $SCl_2$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/ $eV \cdot \text{átomo}$ ).

Para la interacción con la molécula de  $SO_3$ , cerca de  $-0.25$  eV en la banda de valencia, se observa un pequeño pico, provocando el corrimiento hacia energías positivas de los estados ocupados, y en conjunto con el corrimiento del pico correspondiente al mínimo de la banda de conducción, se obtiene una reducción de la brecha energética a  $1.2$  eV.

Por su parte, para la molécula de  $H_2Se$ , la DOS exhibe un comportamiento muy similar en la banda de valencia en comparación al obtenido para el Al-BlueP, pero en la banda de conducción se puede observar las diferencias que ambos sistemas presentan, incluyendo un leve corrimiento a energías negativas del mínimo de la banda de conducción, generando un incremento de apenas  $0.1$  eV en la brecha energética en comparación del Al-BlueP.

La molécula de  $SCl_2$ , es notoria la diferencia en la DOS, primero, se generan

estados ocupados en la banda de valencia desde -0.5 eV, estados que antes no existían, en la banda de conducción el pico correspondiente al aluminio se mantiene presente con un corrimiento hacia energías negativas, dejando el valor de la brecha energética en 1.3 eV aproximadamente.

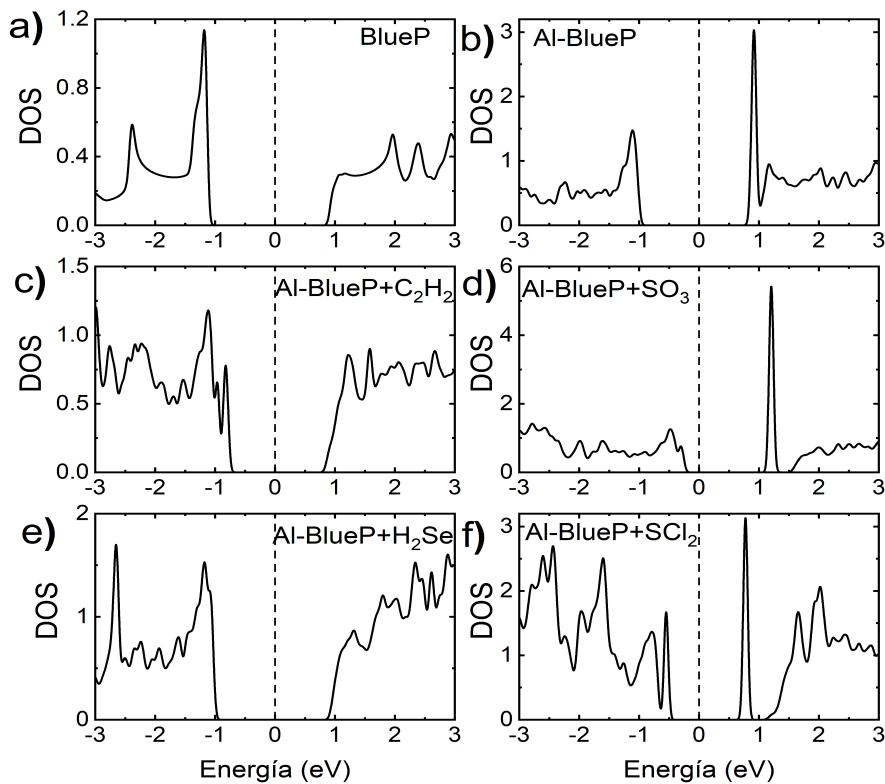


Figura 4.11: Densidad de estados (DOS) de a) BlueP, b) Al-BlueP y AlBlueP interactuando con: c)  $C_2H_2$ , d)  $SO_3$ , e)  $H_2Se$  y f)  $SCl_2$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo).

## 4.7 Propiedades electrónicas del SV-BlueP interactuando con moléculas

La Figura 4.12 muestra la DOS para los sistemas de SV-BlueP interactuando con las diferentes moléculas contaminantes. El nivel de Fermi es la energía de referencia y las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo). Recordando que los cálculos

realizados para esta sección se llevaron a cabo considerando polarización de espín. Como resultado, la parte positiva del eje vertical muestra la DOS para el espín-up (negro) y la parte negativa del eje vertical muestra la DOS para el espín-down (roja). En la Figura 4.12a se presenta nuevamente la DOS para el SV-BlueP sin interacciones con las moléculas, para poder observar con mayor detalle las diferencias que presentan los sistemas.

Se puede observar que la DOS para la molécula de  $C_2H_2$  es muy similar a la observada para el SV-BlueP, pero las diferencias se pueden notar cerca de 1.25 eV, en la banda de conducción, donde se manifiestan dos picos simétricos, correspondientes a la interacción con la molécula, además, se puede observar que el pico en 0.5 eV para el espín-up desaparece y para el espín-down se encoge cuando esta interactuando con la molécula, estas diferencias en la DOS entre ambos sistemas pueden ser la razón de la pequeña disminución en el momento magnético que va de  $1 \mu_b$ /supercelda a  $0.985 \mu_b$ /supercelda.

Para la molécula de  $O_3$ , en la región que va de 0 a 1 eV, emergen picos correspondientes a la interacción del SV-BlueP con la molécula, en la región de 1 a 3 eV, el comportamiento de las curvas es muy similar al presentado para el SV-BlueP, pero de -1 a 1 eV es posible observar la asimetría de los picos en las curvas para espín-up y espín-down, dichas asimetrías son las que mantienen el momento magnético presentando una pequeña disminución a  $0.980 \mu_b$ /supercelda.

Por su parte, la molécula de  $SO_3$ , es simétrica en los rangos que van de -3 a -0.9 eV y de 0.5 a 3 eV, pero las asimetrías en las vecindades del nivel de Fermi mantienen el momento magnético en  $0.999 \mu_b$ /supercelda, muy cercano al momento magnético del SV-BlueP.

Por último, la molécula de  $H_2Se$ , presenta un comportamiento muy similar a la DOS del SV-BlueP, pero las diferencias se alcanzan a notar en los picos cercanos al nivel de Fermi, en particular, los picos presentes para espín-up cerca de -0.4 eV y 0.6 eV, por otro lado, el pico para el espín-down en 0.4 eV, son los que mantienen las características magnéticas del sistema con un momento de espín de  $0.996 \mu_b$ /supercelda.

En los cuatro casos presentados, la DOS se ve modificada en comparación del SV-BlueP. La asimetría que presentan las curvas cerca del nivel de Fermi son las que explican el origen magnético de los sistemas, pero algo importante que recalcar, es que, si observamos los tres picos del SV-BlueP cerca del nivel de Fermi y los comparamos con los picos en las DOS cuando interactúan las moléculas podemos notar que son exactamente los mismos picos, solo cambia su posición energética y, en algunos casos la amplitud, pero son un

elemento constante en las cinco DOS que presentamos, por esta razón, se establece que las propiedades magnéticas, en particular el momento de espín diferente de cero, es una propiedad intrínseca del SV-BlueP como resultado de los enlaces sueltos adyacentes a la vacancia.

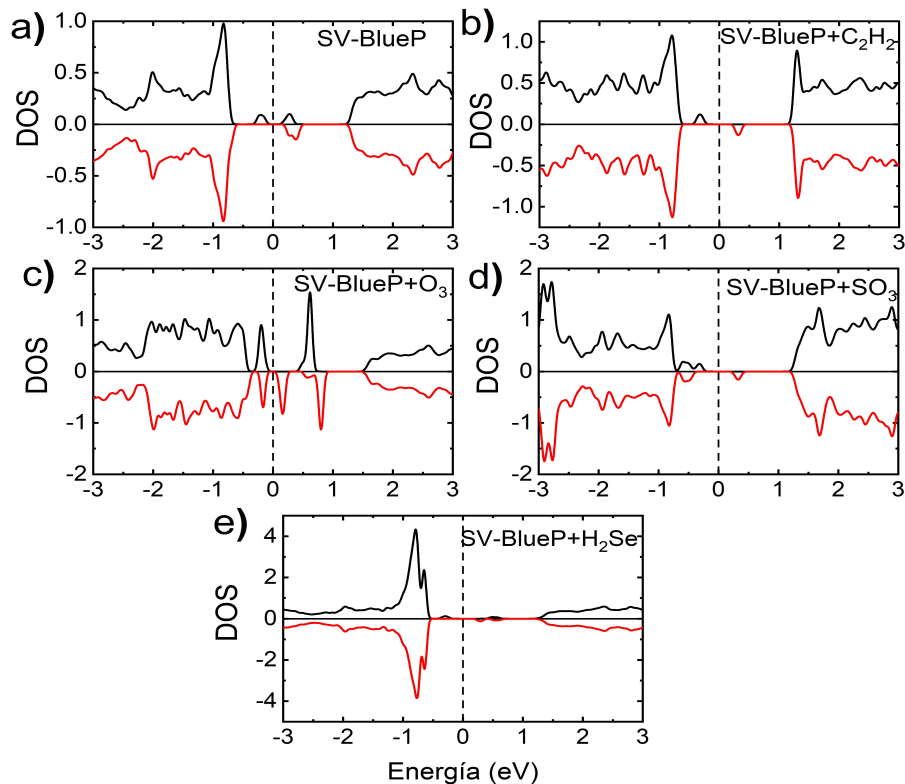


Figura 4.12: Densidad de estados (DOS) de a) SV-BlueP y SV-BlueP interactuando con: b)  $C_2H_2$ , c)  $O_3$ , d)  $SO_3$  y e)  $H_2Se$ . El nivel de Fermi es la energía de referencia. Las curvas están normalizadas en términos de (estados/eV\*átomo).

## 4.8 Transferencia de carga y diferencia en la densidad de carga

Es importante analizar la diferencia en la densidad de carga en los procesos de absorción o adsorción de moléculas con superficies, como el caso de los sistemas de BlueP. Por esta razón, se presenta un breve análisis de población de Mulliken, y población atómica

de Voronoi y de Hirshfeld de cada sistema.

El análisis de población de Mulliken es un método ampliamente utilizado para estudiar la distribución de la densidad electrónica en cada átomo que constituye un sistema 3D, 2D, 1D o moléculas. Mulliken propuso que la contribución electrónica de cada átomo  $l$  a la carga total del sistema fuera proporcional entre todos los átomos. La ecuación en la que está basado el análisis de población de Mulliken es la siguiente:

$$q_l = \sum_{\mu \in l} \sum_{\nu} \sum_i f_i c_{\mu}^i c_{\nu}^i S_{\mu\nu} \quad (4.4)$$

donde  $q_l$  es la contribución electrónica del átomo  $l$ ,  $f_i$  es la función de distribución de Fermi,  $c_{\mu}^i$  y  $c_{\nu}^i$  son coeficientes que provienen de la expansión en orbitales atómicos y  $S_{\mu\nu}$  son elementos de la matriz de traslape. El análisis de población de Mulliken es muy criticado, porque al contribuir de manera proporcional cada átomo a la densidad electrónica, en muchos casos se obtienen cargas fraccionarias, dando a lugar a resultados poco realistas. Por esta razón los resultados de la población de Mulliken deben ir acompañados de otros resultados representativos, como las densidades de estado o reforzados con diferentes métodos de análisis de población.

La población de Mulliken nos indica si hay transferencia de carga entre los sistemas 2D de fosforeno y las moléculas contaminantes o viceversa. Entonces, todos los átomos de fósforo presentan la misma carga cuando no están interactuando con las moléculas, después de la interacción, el cambio en la carga de los átomos de fósforo cercanos a la molécula mostraría la existencia de transferencia de carga entre el sistema y la molécula.

Un análisis complementario es el de diagramas de Voronoi, el cual consiste en que cada átomo  $l$  representa un punto en el espacio, y a cada átomo se le asocia un poliedro a su alrededor, convirtiendo el sistema bajo estudio en un mapa dividido en poliedros, con la propiedad de que cada electrón pertenece al poliedro correspondiente al átomo  $l_i$  si y solo si la distancia entre el electrón y el átomo  $l_i$  es menor que con cualquier otro átomo  $l_j$ .

Tanto la población atómica de Voronoi como la de Hirshfeld, dan como resultado la carga total neta de los átomos de fósforo, por consiguiente, una variación mayor a  $\pm 0.006 e$  con respecto a la carga neutral, indicarían para valores positivos el déficit de electrones en el átomo y para valores negativos el exceso de electrones en el átomo, y un intercambio de electrones entre diferentes especies indica un enlace entre estas, con esto confirmaríamos que existe interacción, por mínima que esta sea, entre los sistemas de BlueP y las moléculas.

A continuación, se presentan los resultados para la población de Mulliken, de Voronoi y de Hirshfeld.

En el sistema de BlueP, se obtuvo un promedio en la carga de cada átomo de fósforo de  $4.997e$  a  $5.005e$ . Después de la interacción con las moléculas contaminantes, se espera que estos valores se vean modificados, debido al intercambio de cargas entre los átomos del BlueP y los átomos de la molécula. Para el caso de la molécula de  $C_2H_2$ , se obtuvo un cambio en la carga de los tres átomos de fósforo cercanos a la molécula de  $4.920e$ ,  $5.078e$  y  $5.060e$ . Con la molécula de  $O_3$ , la carga de los átomos cercanos a la molécula resultó de  $4.93e$ ,  $5.014e$  y  $5.015e$ . Por su parte, la molécula de  $SCl_2$ , modificó las cargas de los átomos de fósforo en  $4.927e$ ,  $4.928e$  y  $5.029e$ . La carga de los átomos de fósforo cuando interaccionan con la molécula de  $SO_3$  se modifica a  $4.693e$ ,  $5.031e$  y  $5.032e$ . Por último, con la molécula de  $H_2Se$ , la carga en los átomos de fósforo se modifica a  $4.801e$ ,  $4.970e$  y  $5.036e$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos para el análisis de población atómica de Voronoi y de Hirshfeld, ambos análisis indicaron el déficit de electrones en los átomos de fósforo cercanos a la molécula y un exceso de electrones en los átomos de la molécula más cercanos a la superficie.

Con estos resultados, podemos afirmar que existe un enlace entre el BlueP y las cinco moléculas contaminantes, especialmente, podemos confirmar, el enlace entre el BlueP y la molécula de  $H_2Se$ , recordando que para esta molécula se obtuvo la menor energía de enlace de apenas  $0.2$  eV/molécula, cayendo en el régimen de la fisorción, debido a que existe transferencia de carga entre la molécula y el BlueP, si esta transferencia de carga no existiera, significaría que tanto la molécula como el BlueP son sistemas independientes, no importando que se encuentren en el mismo espacio, ambos sistemas serían no interactuantes.

Para el Al-BlueP, la carga en cada átomo de fósforo está en el rango entre  $4.98e$  a  $5.01e$ . Cuando el Al-BlueP interactúa con las moléculas, nos fijamos si estos valores cambian para los átomos cercanos. En la interacción con la molécula de  $C_2H_2$ , los tres átomos de fósforo cercanos a la impureza presentan un cambio en su carga, dos átomos a  $4.86e$  y otro a  $4.73e$ . Para la molécula de  $SO_3$ , los átomos adyacentes a la impureza se ven modificados en su carga, dos de estos a  $4.67e$  y el otro a  $4.84e$ . El caso de la molécula de  $H_2Se$ , los átomos de fósforo presentan un cambio en su carga a  $4.86e$ ,  $4.89e$  y  $4.82e$ . Para la molécula de  $SCl_2$ , la carga en los átomos de fósforo se ve modificada a  $4.86e$  en dos átomos y en el tercero a  $4.65e$ . Resultados que concuerdan con lo obtenido del análisis de Voronoi y de Hirshfeld, los cuales indican falta de electrones para los átomos de fósforo cercanos a

la molécula y también para el átomo de aluminio al obtener valores positivos de la carga neta, por su parte, para las moléculas se obtuvieron valores negativos para la carga neta de los átomos de la molécula cercanos a la superficie, indicando un exceso de electrones en la molécula.

En la superficie del SV-BlueP, la carga en los átomos de fósforo cercanos a la vacancia se obtuvo de  $2.49e$  a  $2.51e$ . Igual que en los sistemas pasados, prestamos atención al cambio en la carga de los átomos cercanos a la vacancia, ya que como se describió en secciones anteriores, las moléculas quedan enlazadas cerca de la vacancia. Para la molécula de  $C_2H_2$ , los átomos cercanos a la vacancia finalizaron con una carga de  $2.16e$ ,  $2.47e$  y  $2.46e$ . Por su parte, con la molécula de  $O_3$ , las cargas finales de los átomos adyacentes a la vacancia fueron de  $2.45e$ . En el caso de la molécula de  $SO_3$ , los átomos de fósforo vieron afectadas sus cargas finales a  $2.41e$ ,  $2.46e$  y  $2.16e$ . Con la molécula de  $H_2Se$ , la carga final de los átomos cercanos a la vacancia fue de  $4.85e$  y  $4.91e$ . Molécula para la cual se obtuvo una energía de enlace de  $0.34$  eV/molécula, régimen de la fisorción, los resultados de población muestran que, en efecto, existe una interacción entre la molécula y el SV-BlueP al generarse intercambio de cargas entre ambos sistemas. Por último, para la molécula de  $SCl_2$ , la carga de los átomos de fósforo cercanos a la vacancia, después de la interacción fue de  $4.98e$  y  $5.02e$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos para los análisis de Voronoi y Hirshfeld, los cuales indican la falta de electrones en los átomos de fósforo cercanos a la vacancia y exceso de electrones en las moléculas, como resultados de esto, podemos decir que los sistemas 2D transfieren carga a las moléculas contaminantes.

Con estos resultados confirmamos que las distancias de interacción, energías de enlace y cambios en las propiedades electrónicas son congruentes entre sí y son prueba suficiente para reportar las propiedades de sensado de los sistemas de BlueP.

## 4.9 ¿Qué sistema es más eficiente como sensor de moléculas?

Para concluir con este análisis y para probar la eficiencia como sensor de moléculas de los tres sistemas de BlueP, se comparan los resultados de la energía de enlace obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura para diferentes materiales 2D.

Con este fin, en la Figura 4.13 se muestra una gráfica comparativa del BlueP, Al-BlueP, SV-BlueP y distintos sistemas 2D interactuando con las mismas moléculas contaminantes.

De la Figura 4.13 se puede observar que, cuando comparamos los resultados del BlueP con otros sistemas 2D, se obtuvieron energías de enlace mayores para las moléculas de  $C_2H_2$  y  $O_3$ , obteniendo para esta última una quimisorción; por su parte para las moléculas de  $H_2Se$  y  $SO_3$  se obtuvieron enlaces más débiles que los sistemas reportados, pero para el caso de la molécula de  $SO_3$  se obtiene una quimisorción equivalente a la obtenida en el sistema  $MoS_2$ . Para la molécula de  $SCl_2$  no se encontraron reportes con otros sistemas 2D, pero se considera que una energía cercana a 0.41 eV/molécula es bastante aceptable.

Cuando comparamos las energías de enlace del BlueP y de los otros sistemas 2D con las obtenidas para el Al-BlueP y SV-BlueP, podemos afirmar que la aparición de estas impurezas sustitucionales, aumentaron la sensibilidad del BlueP con las moléculas contaminantes y superando, en todos los casos, a las energías reportadas para los otros sistemas 2D, incluso, a excepción de la molécula de  $H_2Se$  con el SV-BlueP, para todas las demás las energías de enlace están dentro del régimen de la quimisorción, en la mayoría de los casos, doblando la fuerza de interacción entre el BlueP y las moléculas.

Probando que, el BlueP por si solo presenta excelentes propiedades de sensado de moléculas, también las impurezas, aunque no sean deseadas, no siempre disminuyen o afectan la eficiencia de los materiales. Como en este caso, las impurezas mejoraron la reactividad del sistema obteniendo que el Al-BlueP es el sistema más eficiente como detector de moléculas, pero también, mostrando que es posible obtener propiedades magnéticas con energías de enlace mayores que el sistema puro y comparables con el sistema Al-BlueP, como es el caso del SV-BlueP.

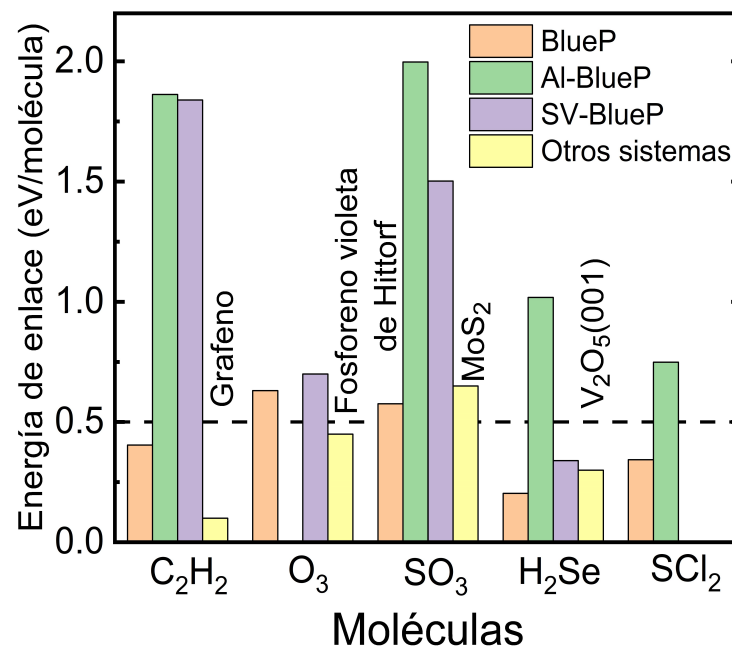


Figura 4.13: Comparación de los valores absolutos de las energías de interacción para el BlueP (barras naranjas), Al-BlueP (barras verdes), SV-BlueP (barras violetas) y otras estimaciones de sistemas 2D reportados en la literatura (barras amarillas). La línea punteada denota el límite entre los regímenes de fisisorción ( $\leq 0.5\text{eV}$ ) y la quimisorción ( $> 0.5\text{eV}$ ).

## Capítulo 5

# Propiedades de transporte electrónico de nanocintas de BlueP

En este capítulo se estudian las propiedades electrónicas y de transporte de moléculas contaminantes interactuando con nanocintas de fosforeno azul (BPNR) con los bordes saturados con átomos de hidrógeno. Empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y de la función de Green fuera del equilibrio (NEGF) como vienen implementadas en los códigos computacionales SIESTA y TRANSIESTA, respectivamente.

Las moléculas que se consideraron para este estudio son las de acetileno ( $C_2H_2$ ), ozono ( $O_3$ ) y trióxido de azufre ( $SO_3$ ). La razón de la elección de estas tres moléculas fue debido a que presentan las energías de interacción más fuertes con el BlueP, como se mostro para la molécula de  $C_2H_2$  se obtuvo una energía de 0.4 eV/molécula (fisisorción), para la molécula de  $O_3$  de 0.63 eV/molécula y para la molécula de  $SO_3$  de 0.57 eV/molécula, estas últimas dos logrando entrar en el régimen de quimisorción, adicional a la energía de interacción, estas tres moléculas son las que modificaron en mayor medida las propiedades electrónicas del BlueP.

Con estas razones en mente, se propuso analizar si la fuerza en la energía de interacción jugaba un papel importante en la modificación de las propiedades electrónicas y de transporte de BPNR. Los resultados de las propiedades electrónicas, en específico la densidad de estados local proyectada (PLDOS), muestran el surgimiento de estados de impureza dentro de la brecha energética del BPNR debido a la interacción con las moléculas de  $C_2H_2$  y  $O_3$ . Por otro lado, para el caso de la molécula de  $SO_3$  el comportamiento

electrónico y de transporte resultó muy similar la del BPNR puro.

## 5.1 Metodología

Cálculos de primeros principios de la energía total fueron realizados haciendo uso del código computacional SIESTA [39] para obtener las estructuras optimizadas del BPNR puro e interactuando con las moléculas. Para la energía de intercambio y correlación, considerando fuerzas de van der Waals, se utilizó la versión de Klimes, Bowler y Michaelides [54], dicha versión es una reparametrización de la versión original publicada por Dion y sus colaboradores [56]. Para la optimización de los sistemas se hizo uso de una base doble zeta polarizada (DZP). Para describir la interacción ión-electrón se utilizaron pseudopotenciales que conservan la norma. Una energía de corte de 350 Ry fue suficiente para muestrear la densidad electrónica en el espacio real. La optimización estructural se consideró alcanzada cuando las fuerzas residuales de cada átomo fueron menores que  $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$  y la diferencia en energía total sea de  $10^{-4} \text{ eV}$ . Un mallado de  $5 \times 5 \times 1$  del esquema de puntos espaciales de Monkhorst-Pack fue suficiente para lograr la optimización geométrica de los sistemas. Para evitar interferencias de las moléculas en las celdas adyacentes, se usó una supercelda periódica de  $8 \times 13$  de fosforeno azul y un espacio vacío de  $25 \text{ Å}$  fue agregado en la dirección normal de las capas (eje  $z$ ) para evitar interacción entre capas (Figura 5.1).

Por otro lado, para estudiar las propiedades de transporte, se utilizó la función de Green fuera del equilibrio (NEGF) como viene implementada en el código computacional TRANSIESTA [40, 66, 74, 77-79]. El código TRANSIESTA permite el modelado de dispositivos electrónicos como diodos o transistores, pero a escala atómica. Para los cálculos de transporte se utilizó una supercelda de  $8 \times 7$  para mimetizar la región de dispersión o el equivalente al dispositivo electrónico formado por nanocintas de fosforeno azul (Figura 5.1).

## 5.2 Relajación estructural

Teniendo en cuenta los resultados mencionados en el capítulo 4, donde se mostró la interacción de moléculas contaminantes con BlueP en diferentes sitios de alta simetría y diferentes orientaciones de las moléculas, en esta sección únicamente nos enfocamos en tres moléculas  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{SO}_3$ .

Las estructuras optimizadas del BPNR puro y con las moléculas se presentan en

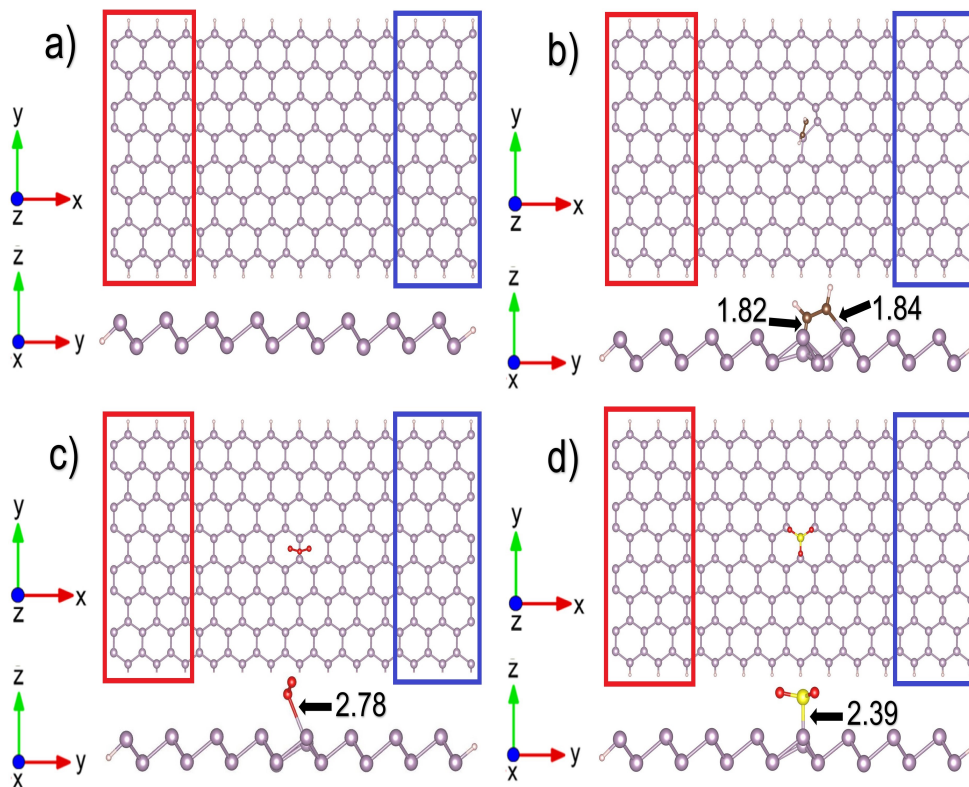


Figura 5.1: Vista superior y lateral de la estructura (8x13) optimizada de a) BPNR b)BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>. Los átomos dentro del rectángulo rojo representan el electrodo izquierdo, los átomos en el rectángulo azul representan el electrodo derecho y los átomos en el centro mimetizan la región correspondiente al dispositivo electrónico.

la Figura 5.1. La Figura 5.1a muestra la vista superior y lateral de la estructura relajada de BPNR. Los parámetros estructurales como la distancia de enlace entre átomos de fósforo cercanos son de 2.31 Å, la altura de la nanocinta es de 1.25 Å, y el parámetro de red  $a = 3.31$  Å, estos resultados son idénticos a los mencionados en la sección 3.3, debido a que el sistema de estudio sigue siendo el mismo BlueP.

Con respecto al BPNR interactuando con las moléculas, se espera que los resultados tanto de los parámetros estructurales como de las distancias de enlace entre la nanocinta y las moléculas contaminantes sean muy similares a las reportadas en la sección 4.2, la única diferencia que presentan los sistemas de la sección 4.2 y los de esta sección es el tamaño de la supercelda utilizada, de 6x6 y de 8x7 (tamaño de la región que mimetiza el dispositi-

tivo únicamente), respectivamente. Pero como se mencionó en la sección 4.2, el tamaño de supercelda de 6x6 es lo suficientemente grande como para considerar una molécula aislada interactuando con el BlueP sin la interferencia de las moléculas adyacentes, entonces el aumento en la supercelda estudiada no debería suponer algún cambio tanto en las distancias de enlace como en las energías de interacción. La decisión de usar una supercelda de 8x7 para las propiedades de transporte es debido a que con ese tamaño de supercelda podemos asegurar que las propiedades electrónicas, como la estructura de bandas, siguen presentando el mismo comportamiento que el sistema de monocapa, debido a que se ha reportado que el ancho del sistema juega un papel importante en el valor de la brecha energética y la estructura de bandas de sistemas finitos de BlueP [80-82]. Por ejemplo, sistemas 1D que presentan propiedades diferentes a los 2D y 3D, y que, conforme aumenta el ancho del sistema, se llega a un límite en el cual empieza a presentar propiedades características de un sistema 2D.

Las Figuras 5.1b-d muestran la vista superior y lateral de BPNR con los bordes saturados con átomos de hidrógeno interactuando con las moléculas. Los átomos de carbono de la molécula de  $C_2H_2$  se enlazan con dos átomos de fósforo adyacentes. La distancia de enlace entre los átomos de C-P es de  $1.82 \text{ \AA}$  y  $1.84 \text{ \AA}$ , mostrando un enlace covalente. Para la molécula de  $O_3$ , un átomo de oxígeno se enlaza con el átomo de fósforo más cercano, la distancia de enlace entre O-P es de  $2.78 \text{ \AA}$ , debido a la distancia de enlace no se puede asegurar un enlace tipo covalente, a pesar de que la diferencia de electronegatividades está dentro del rango aceptado. Finalmente, para la molécula de  $SO_3$ , el átomo de azufre se enlaza con un átomo de fósforo adyacente, consiguiendo una distancia de enlace de  $2.39 \text{ \AA}$ , obteniendo un enlace tipo covalente. Los resultados de las distancias de enlace y el comportamiento tipo covalente entre las moléculas contaminantes y el BPNR están en muy buen acuerdo con lo reportado en la sección 4.2, únicamente varía por  $0.01 \text{ \AA}$  la distancia reportada en la sección 4.2 entre un átomo de C-P. Estos resultados confirman que no hay diferencias entre las distancias de enlace al usar una superred más grande, y que podemos continuar con el estudio de las propiedades de transporte.

### 5.3 Propiedades de transporte electrónico

Una vez que se obtuvieron las estructuras relajadas del BPNR+moléculas, el siguiente paso es definir las regiones que componen los electrodos izquierdo y derecho y la región

correspondiente al dispositivo. La misma Figura 5.1 muestra en los recuadros rojos y azules las zonas correspondientes a los electrodos izquierdo y derecho, respectivamente, y la zona central es la región de dispersión o el dispositivo electrónico.

La Figura 5.2 muestra las curvas de la corriente como función del voltaje aplicado de los sistemas de BPNR sin y con moléculas contaminantes. Como podemos observar de la Figura 5.2, la curva I-V para el BPNR+SO<sub>3</sub> se comporta muy similar al BPNR puro, tanto en el régimen de voltaje positivo como negativo. Para el caso del sistema BPNR+O<sub>3</sub>, se puede observar un ligero incremento en la respuesta de la corriente a un voltaje aplicado entre los rangos de -3.6 V a -2.8 V y de 3 V a 3.6 V. Por otro lado, el sistema de BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, muestra la modificación más notoria a simple vista del comportamiento de la curva de la corriente como función del voltaje a partir de -2 V y 2 V. Para el rango negativo, la corriente del sistema BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> varía de 0 A a -6  $\mu$ A, mientras que para las otras dos moléculas el cambio varía únicamente de 0 A a -1.3  $\mu$ A, lo cual refleja un incremento en la corriente de aproximadamente 4.6 veces mayor con la molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en comparación de las otras moléculas. Por otro lado, para el régimen de voltajes positivos, la diferencia en el incremento de la corriente es de 2  $\mu$ A aproximadamente, indicando un incremento en la corriente de casi 3 veces para el sistema de BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

El comportamiento de las curvas características I-V, recuerda al comportamiento de un transistor bipolar, dicho transistor tiene un voltaje umbral para el régimen positivo y negativo, pasando dicho voltaje umbral el dispositivo empieza a conducir corriente en ambos sentidos (dependiendo si el voltaje aplicado es positivo o negativo) hasta su punto de saturación o punto de trabajo máximo, después de este punto de saturación la corriente permanece casi constante con el aumento del voltaje y se pueden tener pérdidas debido al incremento de la temperatura en el dispositivo. Nuestros resultados para las curvas I-V características del BPNR puro están en muy buen acuerdo con lo reportado por F. Safari y sus colaboradores [66], con esto corroboramos que nuestros resultados son correctos.

El grupo de F. Safari reportó las propiedades de transporte de BlueP con la presencia de defectos tipo vacancias simples (SV), vacancias dobles (DV) y defectos tipo Stone-Wales (SW), reportaron que la SV es el defecto que influye más en la curva característica de I-V, mejorando su respuesta en casi 6 en comparación con el sistema sin defectos, lo que significaría una mejora de aproximadamente 7 veces mayor para el SV-BlueP con respecto al BlueP puro a un voltaje aplicado de 3 V. En nuestro caso, para el régimen positivo, el sistema conformado por BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, es el que presenta una proporción de aumento de

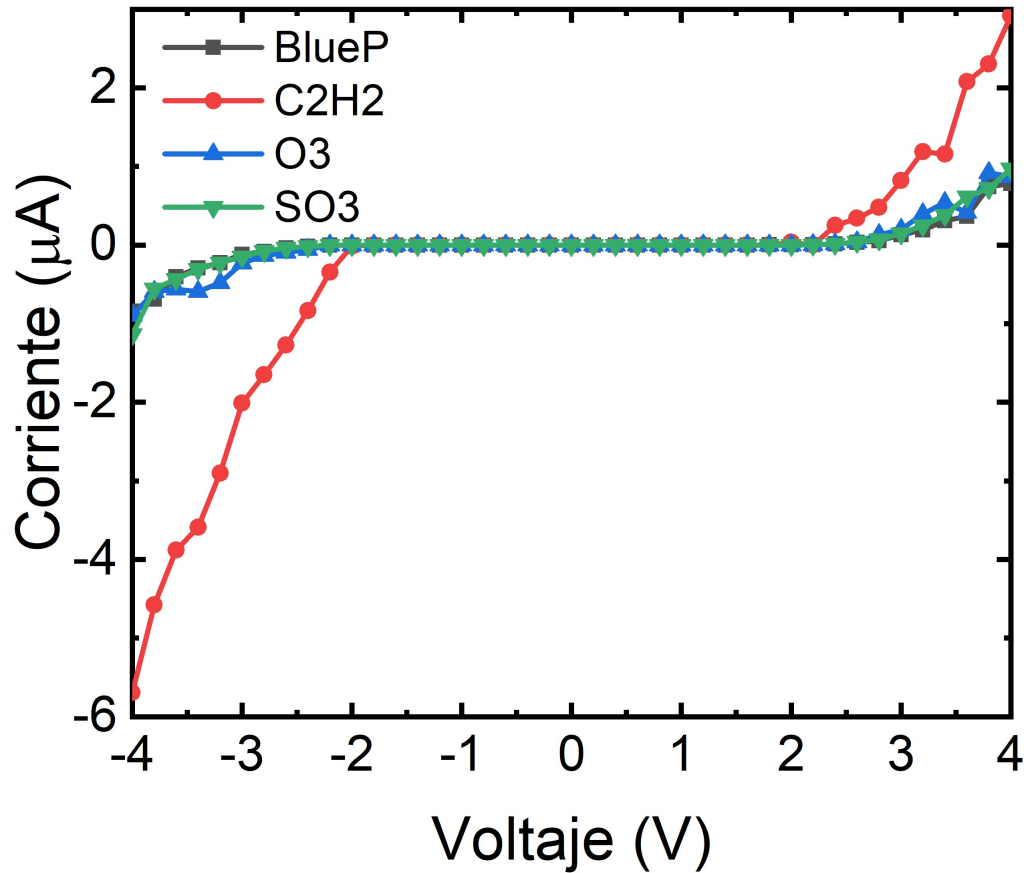


Figura 5.2: Curvas I-V características del BPNR antes y después de la interacción con las moléculas contaminantes. La línea negra representa el BPNR puro, la línea roja el BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, la línea azul el BPNR+O<sub>3</sub> y la línea verde el BPNR+SO<sub>3</sub>.

corriente de casi seis veces mayor en comparación del BPNR puro a 3V (Tabla 5.1), por otro lado, para el régimen negativo se encontró una proporción 17 veces mayor del sistema BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> con respecto al BPNR puro a -3 V (Tabla 5.1); ambas proporciones son comparables e incluso superiores a lo reportado por F. Safari y sus colaboradores [66], y sin tener que incluir defectos tipo vacancias en la red del BlueP.

Con los resultados obtenidos en esta investigación y por lo reportado por el grupo de F. Safari [66, 77, 79], creemos que es posible aumentar la respuesta de la corriente como función del voltaje aplicado y la proporción de la corriente si se estudiarán las propiedades de transporte en BPNR con defectos tipo vacancia simple interactuando con moléculas, ya que, como se mostró en el capítulo anterior, la incorporación de defectos, ya sea sustitucionales

o vacancia simple, aumentaron la sensibilidad del BlueP al interactuar con moléculas.

Para ayudar a visualizar los cambios en la respuesta de la corriente como función del voltaje cuando el BPNR está interactuando con las moléculas contaminantes, se calcularon la proporción en el aumento/disminución de la corriente después de la interacción con las moléculas (Tabla 5.1), lo que se conoce en inglés como “current ratio”, también se calculó que tan sensible es la respuesta de la corriente del BPNR en presencia de las moléculas (Tabla 5.2). La sensibilidad se calculó con la siguiente ecuación [80]:

$$S(\%) = \frac{|G - G_0|}{G_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

donde

$$G = \frac{I}{V} \quad (5.2)$$

De las Tablas 5.1 y 5.2, es posible notar que el BPNR exhibe un excelente rendimiento de sensado, especialmente para la molécula de  $C_2H_2$ , molécula con la que se alcanza la mayor proporción de corriente y sensibilidad del BPNR cuando un voltaje es aplicado. La máxima proporción de corriente obtenida para la molécula de  $C_2H_2$  es de 51 veces mayor y la mínima es de 3 veces mayor en comparación del BPNR puro, mientras que para las otras moléculas el rango de proporción de corriente está entre 1.7 y 1.9. Esto no significa que para las moléculas de  $O_3$  y  $SO_3$  se obtengan proporciones de corriente pequeñas, de hecho, se obtuvieron proporciones de corriente mayores a las reportadas por Fatemeh Safari y colaboradores [79], ellos reportaron la proporción de corriente y sensibilidad del BlueP con diferentes moléculas contaminantes ( $SO_2$ ,  $NO$  y  $NO_2$ ), alcanzando proporciones máximas de 1.57 veces mayor en comparación del sistema puro y una sensibilidad máxima de casi 57%. Incluso reportaron la proporción de corriente y sensibilidad de sistemas de BlueP dopados con diferentes átomos como boro, aluminio, galio, antimonio y bismuto, interactuando con las mismas moléculas contaminantes, obteniendo proporciones de corriente no mayores a 1.89 y sensibilidades máximas de casi 89%, mostrando una respuesta sumamente superior en comparación del sistema puro que ellos estudiaron. Mientras que nosotros obtuvimos proporciones de corriente y sensibilidades mayores para los tres sistemas en comparación de lo reportado por F. Safari, incluso comparables con los resultados obtenidos del BlueP dopado con diferentes átomos [79]. Con esto mostramos que las moléculas de  $O_3$  y  $SO_3$  no es que presenten una baja sensibilidad o proporción de corriente, es la molécula de  $C_2H_2$  la que alcanza valores muy altos de sensibilidad y proporción de corriente. Con lo mencionado

Voltage (V)	BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BPRN+O <sub>3</sub>	BPNR+SO <sub>3</sub>
-4	6.77	1.06	1.35
-3	17.14	1.96	1.28
-2	51.27	0.77	1.56
-1	49.61	0.45	1.75
0	0	0	0
1	3.29	0.04	0.18
2	15.43	0.07	0.15
3	6.33	1.52	1.14
4	3.71	1.11	1.23

Tabla 5.1: Proporción de corriente

Voltage (V)	BPNR+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BPRN+O <sub>3</sub>	BPNR+SO <sub>3</sub>
-4	577	6	34
-3	1177	96	28
-2	5027	22	56
-1	4424	58	60
0	0	0	0
1	229	95	81
2	1443	92	84
3	533	52	14
4	271	11	23

Tabla 5.2: Sensibilidad %

anteriormente, queda demostrada la alta eficiencia en las propiedades de transporte que presentan los BPNR al interactuar con las moléculas contaminantes de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>3</sub>.

Las Figuras 5.3 a 5.5 muestran los espectros de transmisión, de -4 V a 4 V en pasos de 1 V, para el BPNR puro y el BPNR interactuando con las moléculas. Cabe resaltar que el cálculo de los espectros de transmisión se hizo con un barrido más fino, pero únicamente se presentan los resultados más destacados.

Se considera que la Figura 5.3 es el punto inicial, porque no se tiene voltaje aplicado, de esta figura se puede observar que la transmisión del sistema de BPNR+SO<sub>3</sub> se comporta muy similar al BPNR puro. En el sistema de BPNR+O<sub>3</sub>, para energías negativas el comportamiento del espectro de transmisión es muy similar al del sistema puro, pero para energías positivas ya se puede notar un cambio en el comportamiento. Por otro lado, para el sistema de BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, se observa un ligero incremento en la brecha energética

debido al corrimiento en valores negativos de la curva de transmisión. De esta figura, podemos observar que la molécula de  $\text{SO}_3$  no presenta grandes cambios en las propiedades del BPNR, como se ha indicado en la curva I-V característica.

Cuando aplicamos voltajes diferentes de cero (Figuras 5.4 y 5.5), se puede observar que el comportamiento de los espectros de transmisión es simétrico, por ejemplo, para -1 V y 1 V de voltaje aplicado las amplitudes y posiciones de los picos son muy similares en ambos casos, incluso el valor de la brecha energética se ve aumentado para ambos voltajes, aproximadamente en 3eV en ambos casos. Es posible observar un comportamiento similar para los pares de voltajes aplicados, en todos los casos, las amplitudes y posiciones de los picos son las mismas, el aumento en la brecha energética también es del mismo orden. Con este tipo de comportamiento de los espectros de transmisión podemos confirmar que el BPNR antes y después de interactuar con las moléculas contaminantes, se comporta como un transistor bipolar, debido a que se obtienen prácticamente los mismos espectros de transmisión para voltajes positivos y negativos.

La única diferencia que se observa en los pares de voltaje aplicado es para -3 V y 3 V, y para -4 V y 4 V (Figura 5.4 y 5.5), donde podemos observar que se generan picos de transmisión dentro de la brecha energética, estos picos de transmisión corresponden a estados de impureza inducidos por las moléculas contaminantes, como se mostrará en las figuras correspondientes a la densidad de estados local proyectada (PLDOS), la diferencia que se presenta en los pares de voltaje aplicado tiene que ver únicamente con la amplitud, para voltajes negativos, los picos de transmisión en la brecha energética presentan una mayor amplitud que los picos para voltajes positivos, esto se ve reflejado en una mayor facilidad para conducir electrones entre las bandas de valencia, los estados de impureza y las bandas de conducción.

Para tener una mejor perspectiva de los estados de impureza, en las Figuras 5.6 a 5.10 se presentan las PLDOS como función de la posición en la dirección  $\vec{x}$  de las nanocintas.

Para obtener la PLDOS es necesario separar las contribuciones electrónicas de la densidad de estados total (DOS) de cada átomo que forma al sistema, también es posible separar las contribuciones de los orbitales atómicos de cada uno de los átomos. La ecuación general para el cálculo de las DOS es la siguiente:

$$g(\epsilon) = \sum_i \sum_{\mu\epsilon l} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu} \delta(\epsilon - \epsilon_i) \quad (5.3)$$

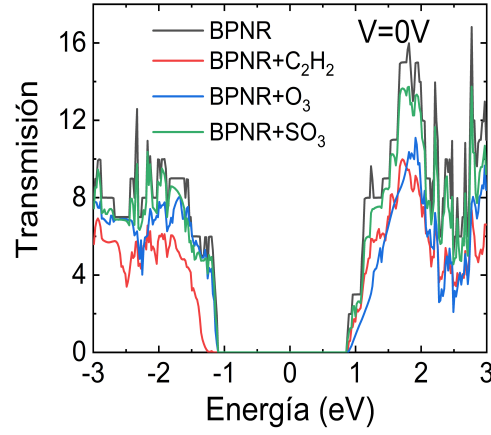


Figura 5.3: Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes a 0 V.

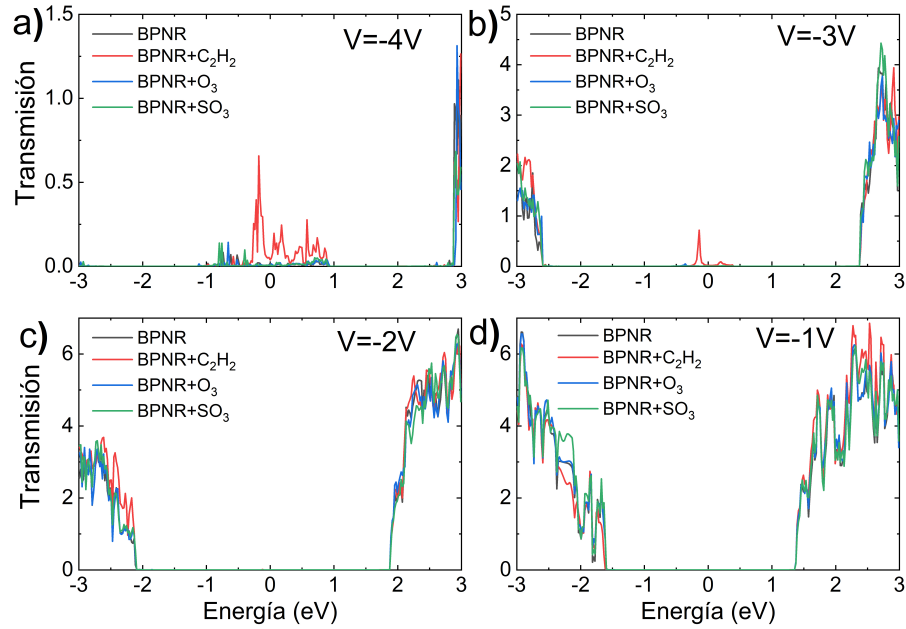


Figura 5.4: Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes para el rango de voltajes negativos: a) -4 V, b) -3 V, c) -2 V, d) -1 V.

donde  $g(\epsilon)$  es la densidad de estados total,  $l$  es el subíndice del átomo  $l$ -ésimo,  $c_{i\mu}$  y  $c_{i\nu}$  son coeficientes que provienen de la expansión en orbitales atómicos,  $S_{\mu\nu}$  son elementos de

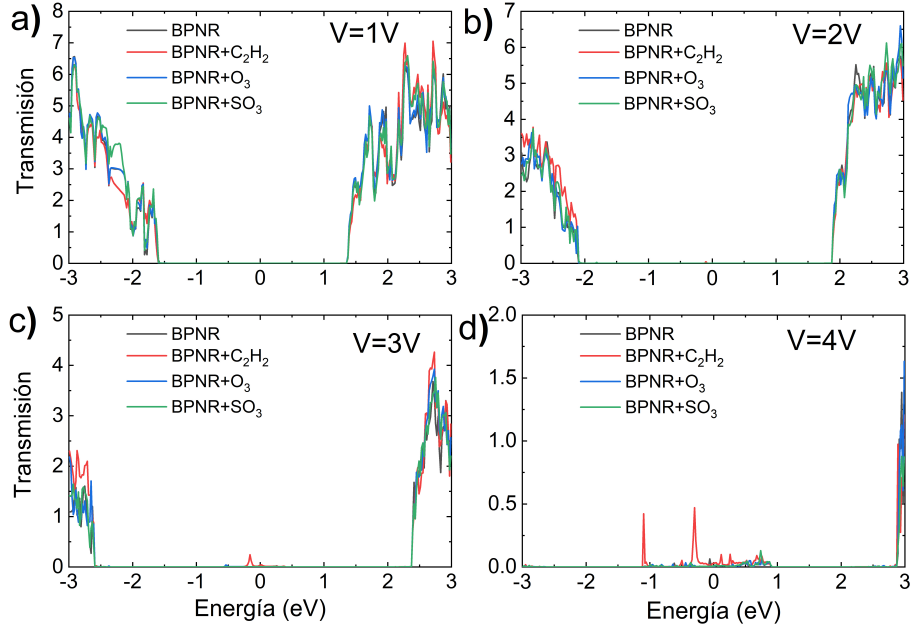


Figura 5.5: Espectros de transmisión del BPNR puro e interactuando con las moléculas contaminantes para el rango de voltajes negativos: a) 4 V, b) 3 V, c) 2 V, d) 1 V.

la matriz de traslape y  $\delta$  representa a la función delta de Dirac. Partiendo de la ecuación anterior, podemos llegar a la ecuación para obtener la contribución a la densidad electrónica de cada átomo, quedando como:

$$g_l(\epsilon) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu} \delta(\epsilon - \epsilon_i) \quad (5.4)$$

donde la suma sobre  $\mu$  se se fija para un solo valor de  $l$  y así únicamente obtener la contribución del átomo  $l$ -ésimo. De igual manera se puede llegar la ecuación para la contribución electrónica de cada orbital  $\mu$  de todos los átomos, quedando como:

$$g_\mu(\epsilon) = \sum_i \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu} \delta(\epsilon - \epsilon_i). \quad (5.5)$$

Para obtener las PLDOS que se presentan en este trabajo, se separó la densidad electrónica total en las contribuciones individuales de todos los átomos que forman al sistema, posteriormente se sumaron las contribuciones electrónicas de los átomos que estuvieran en la misma posición en el eje  $\vec{x}$ , es decir, en la figura 5.1a,b y d podemos observar

que existen 14 filas de átomos de fósforo y átomos de las moléculas contaminantes correspondientes a 14 coordenadas en  $\vec{x}$ , para la figura 5.1c se observan 16 filas de átomos, 14 corresponden a los átomos de fósforo y un átomo de oxígeno y las 2 restantes corresponden a dos átomos de oxígeno, finalmente se graficaron las densidades de estado correspondientes a cada coordenada en  $\vec{x}$  como función de la posición en el BPNR.

La Figura 5.6 muestra la PLDOS para 0 V de los cuatro sistemas, como se puede observar el comportamiento en los cuatro sistemas es muy similar, la única diferencia es que, de acuerdo con la barra de colores, los sistemas con las moléculas de  $C_2H_2$  y  $SO_3$  presentan un mayor número de estados ocupados y estados disponibles, en la banda de valencia y de conducción, respectivamente.

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran la PLDOS para 2 V y -2 V, respectivamente, puede apreciarse el doblamiento de las bandas de valencia y de conducción como resultado de aplicar un voltaje externo, también la PLDOS de -2 V es la misma PLDOS que para 2 V, pero con una vista espejo. Para las moléculas de  $C_2H_2$  y  $SO_3$ , se sigue observan un mayor número de estados ocupados y disponibles en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, pero también se observa el surgimiento de estados de impureza dentro de la brecha energética en los sistemas con las moléculas de  $C_2H_2$  y  $O_3$ . Estos estados de impureza se encuentran, para la molécula de  $C_2H_2$ , para un voltaje de 2 V en 0.5 eV, 0 eV y -0.5 eV, para un voltaje de -2 V en 0 eV, 0.33 eV y un pico en la posición de 25 Å; por otro lado, para la molécula de  $O_3$ , para un voltaje de 2 V los estados de impureza se encuentran en 0 eV y 0.5 eV, y para un voltaje de -2 V se encuentran aproximadamente en 0.3 eV y -0.4 eV. Estos estados de impureza son los que facilitan el brinco de los electrones de la banda de valencia a los estados de impureza y de los estados de impureza a la banda de conducción.

Las Figuras 5.9 y 5.10 muestran la PLDOS para 4 V y -4 V, respectivamente. En estas figuras se puede apreciar con mayor detalle la aparición de los niveles de impureza para los sistemas con las moléculas de  $C_2H_2$  y  $O_3$ . Para BPNR+  $C_2H_2$  con un voltaje aplicado de 4 V, los estados de impureza se encuentran en 0 eV y -1 eV, mientras que para -4 V, cerca de 25 Å se puede observar que la brecha energética prácticamente desaparece, este resultado está en muy buen acuerdo con el espectro de transmisión (Figura 5.4a), donde se puede observar que en el nivel de Fermi la amplitud de los picos de transmisión es mayor en comparación de la amplitud obtenida para 4 V, también esta PLDOS en conjunto con el espectro de transmisión para -4 V y -2 V explicarían porque la respuesta

de la curva I-V aumenta tan significativamente en comparación de los voltajes positivos, debido a la aparición de estados de impureza en la brecha energética y un aumento en los estados ocupados y disponibles en las bandas de valencia y conducción. Para el sistema de BPNR+O<sub>3</sub> a un voltaje de 4 V, se observa la aparición de los estados de impureza en 1 eV, además, alrededor de 25 Å se genera un pico de estados de impureza cerca de la banda de conducción, este pico de estados de impureza representaría un nivel de impureza donador; para un voltaje de -4 V los estados de impureza surgen en 0 eV y cerca de -0.3 eV, este último, cercano a la banda de valencia, comportándose como nivel de impureza aceptora. Finalmente, para BPNR+SO<sub>3</sub>, se generan unos pequeños picos que pueden corresponder a estados de impureza cercanos a la banda de valencia, para 4 V aparecen en 0eV, mientras que para -4 V se localizan en -1 eV, también, para este sistema se puede observar una pequeña disminución en el ancho de la brecha energética en comparación del sistema puro. Estos resultados complementan perfectamente los espectros de transmisión y las curvas características I-V para poder comprender el origen de los estados de impureza dentro de la brecha energética y el porqué de la sensibilidad de la corriente del BPNR como función del voltaje aplicado con la presencia de moléculas contaminantes.

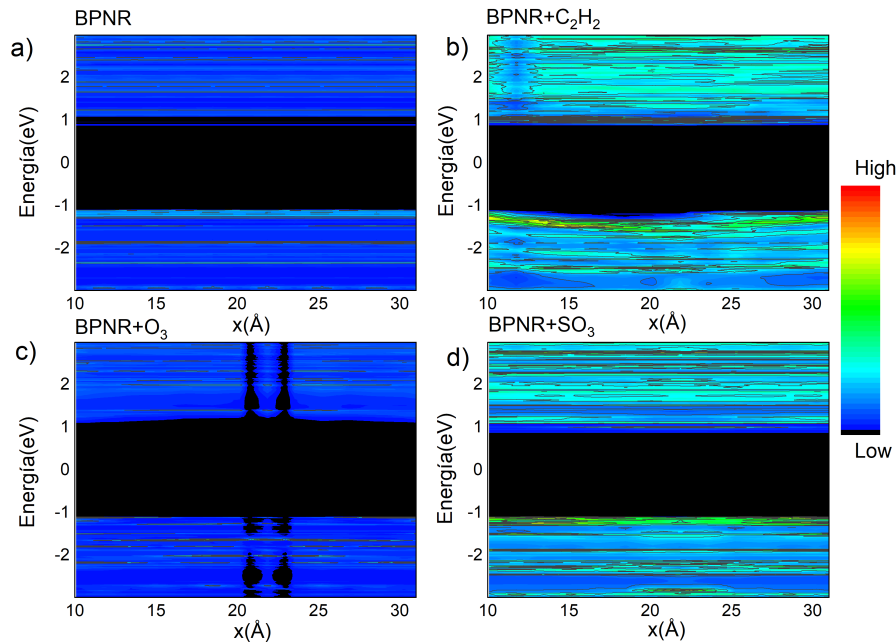


Figura 5.6: Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 0V de: BPNR puro, b) BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>.

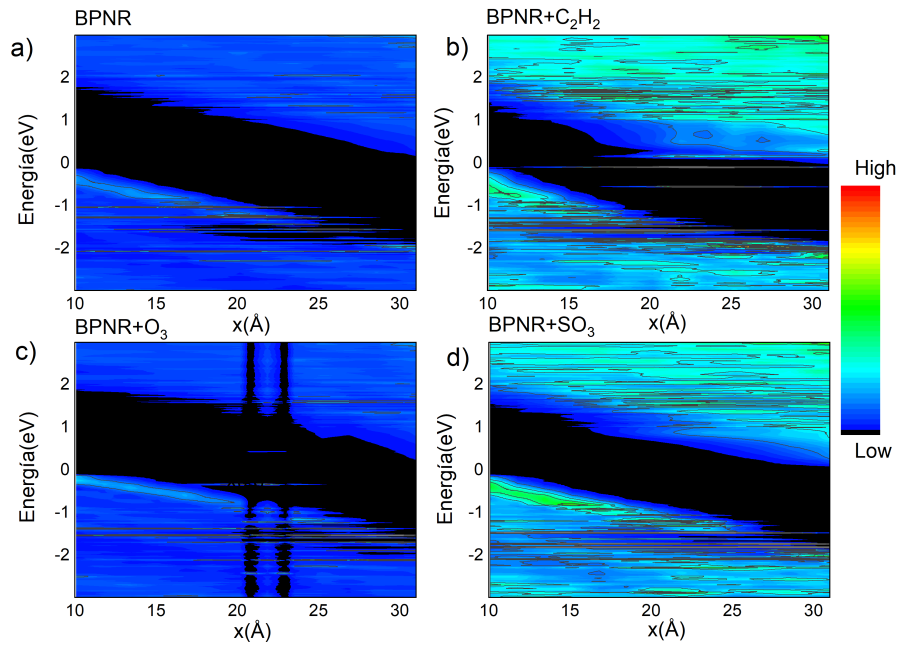


Figura 5.7: Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 2V de: BPNR puro, b) BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>.

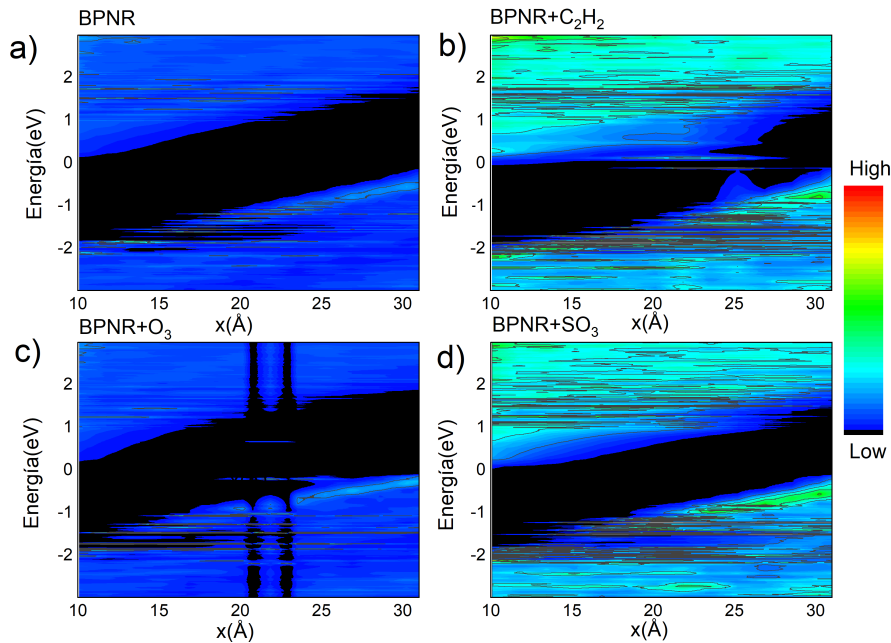


Figura 5.8: Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de -2V de: BPNR puro, b) BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>.

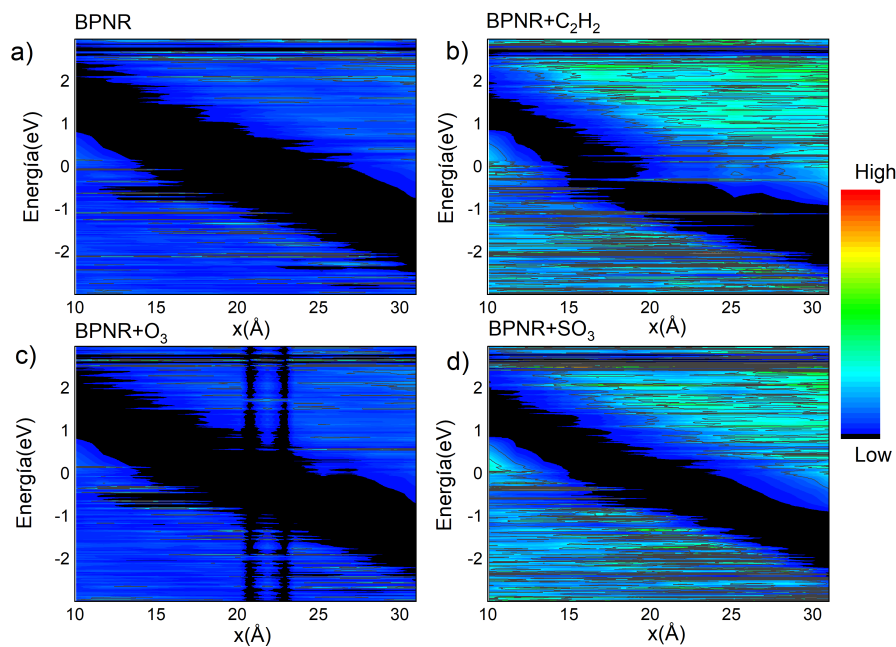


Figura 5.9: Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de 4V de: BPNR puro, b) BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>.

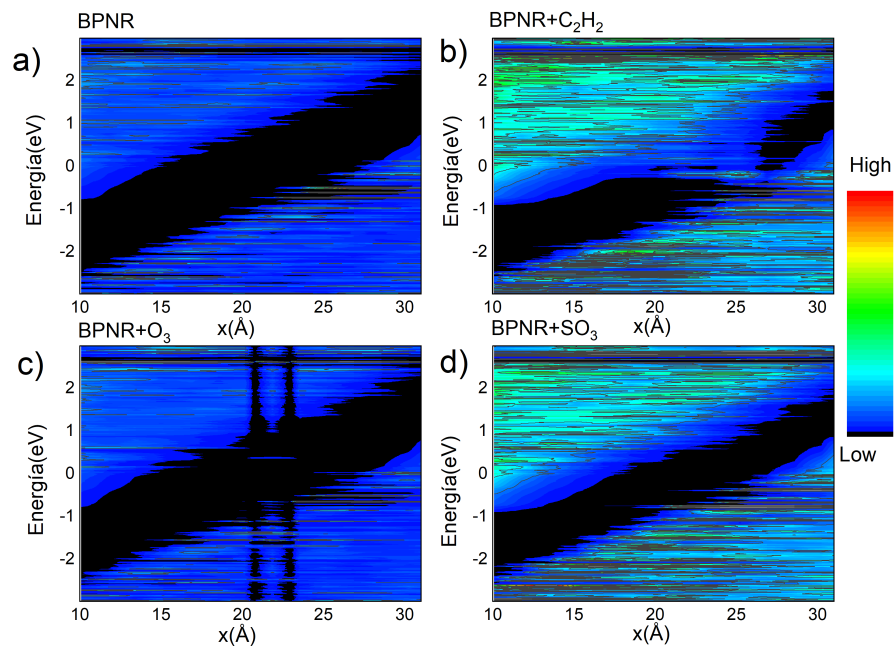


Figura 5.10: Densidad de estados local proyectada a un voltaje aplicado de -4V de: BPNR puro, b) BPNR+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c) BPNR+O<sub>3</sub> y d) BPNR+SO<sub>3</sub>.

## Capítulo 6

# Conclusiones

Los sistemas que se estudiaron fueron el fosforeno azul puro (BlueP), el fosforeno azul dopado con un átomo de aluminio (Al-BlueP) y el fosforeno azul con una vacancia simple (SV-BlueP), los tres sistemas se estudiaron antes y después de la interacción con moléculas contaminantes como el ozono, trióxido de azufre, seleniuro de hidrógeno, dicloruro de azufre y acetileno.

Para la primera parte de esta tesis, se estudiaron las propiedades estructurales de los tres sistemas bidimensionales de interés BlueP, Al-BlueP y SV-BlueP. Para el BlueP, las estructuras relajadas que se obtuvieron presentaron parámetros de red, distancia de átomos de fósforo cercanos y altura de la monocapa, en muy buen acuerdo con lo reportado en otros estudios teóricos e incluso con resultados experimentales.

Para el Al-BlueP, los parámetros de red alejados de la impureza sustitucional de aluminio presentan los mismos parámetros de red que para el sistema puro. Mientras que los parámetros de red en la cercanía del átomo de aluminio, presentan desviaciones en la altura de la monocapa, también se generan dos parámetros de red ( $a$  y  $b$ ) en lugar de solo uno ( $a$ ), con una diferencia entre  $a$  y  $b$  de aproximadamente 11%. Estos resultados concuerdan con otros reportes teóricos, además de que obtuvimos que la impureza de aluminio es más estable, energéticamente hablando, cuando está posicionada en un sitio T.

Por su parte, para el SV-BlueP, tanto los parámetros de red como la distancia de enlace entre átomos de fósforo vecinos y la altura de la monocapa que se obtuvieron corresponden a los mismo que los del sistema puro. Lo anterior debido a que la vacancia, a diferencia del átomo de aluminio o de cualquier otro átomo que podría funcionar como impureza sustitucional, no genera tensiones ni compresiones en la red del BlueP.

Con respecto a las propiedades electrónicas, para el BlueP se obtuvo una brecha energética de aproximadamente 1.9 eV, mientras que para el Al-BlueP la brecha energética se redujo a 1.75 eV, reducción ocasionada puramente por el átomo de aluminio, y para el SV-BlueP, se logró obtener un momento magnético de  $1\mu_b$ /supercelda, lo que muestra que es posible sintonizar momentos magnéticos en un sistema bidimensional que inicialmente no presenta este comportamiento.

Para la interacción del BlueP con las moléculas de ozono y trióxido de azufre las energías de enlace caen en el régimen de quimisorción, mientras que las moléculas de acetileno, dicloruro de azufre y seleniuro de hidrógeno están en el rango de la fisorción. Estos resultados se complementan con las densidades de estados de cada sistema, donde se observa una modificación en la brecha energética del BlueP y cambios significativos en la densidad de estados del BlueP+moléculas cuando se compara con el sistema puro.

Por su parte, los resultados de la energía de enlace y las densidades de estado para el Al-BlueP muestran que la inclusión de una impureza sustitucional, como el átomo de aluminio, aumenta la sensibilidad del BlueP de manera significativa, puesto que en todas las moléculas, excepto para el ozono, se logró alcanzar energías de enlace que caen en el régimen de la quimisorción, y para todos los casos se observó una reducción en la brecha energética del Al-BlueP. Siendo este sistema el que presenta las energías de enlace de mayor magnitud de los tres sistemas bajo estudio.

En este trabajo también se reportaron las energías de enlace y densidades de estado para el SV-BlueP, sistema para el cual se obtuvo que las moléculas de acetileno, ozono y trióxido de azufre caen en el rango de la quimisorción, mientras que la molécula de seleniuro de hidrógeno se mantiene en el rango de la fisorción, sin embargo, para las cuatro moléculas se obtuvieron energías de enlace mayores que para el caso del BlueP, mostrando superioridad en las propiedades de sensado del BlueP pero manteniéndose por debajo de la excelente respuesta del Al-BlueP. Aunado a lo anterior, en todos los casos se conservó el momento magnético de aproximadamente  $1\mu_b$ /supercelda, con lo cual, es posible afirmar que el momento magnético es intrínseco del SV-BlueP y no se ve modificado o alterado por la presencia de moléculas contaminantes.

Los resultados expuestos, pueden indicar que existen tres factores de vital importancia para sugerir que un material tiene potencial como sensor de moléculas. El primero, es la existencia de una energía de enlace que caiga ya sea en el régimen de la fisorción o la quimisorción, sin disociar la molécula ni alterar irreversiblemente la estructura del sistema

2D.; el segundo es que la densidad de estados presente variaciones en comparación con el sistema puro, y el tercero es que exista transferencia de carga entre el sistema 2D y las moléculas contaminantes, factores que cumple a la perfección el BlueP.

Finalmente, para el estudio de las propiedades de transporte en nano-cintas de fosforeno azul (BPNR), hicimos uso de cálculos de primeros principios de la energía total y la función de Green fuera del equilibrio. Para este estudio, las moléculas que se consideraron fueron la de acetileno, ozono y trióxido de azufre. Las curvas características de la corriente como función del voltaje, la transmitancia y la densidad de estados local como función de la posición en la nano-cinta muestran como las moléculas contaminantes modifican las propiedades de transporte del BPNR. En todos los casos, es notorio un incremento en la respuesta de la corriente como función del voltaje aplicado con respecto al sistema puro. Para complementar y realzar las diferencias que existen entre la respuesta de la corriente del BPNR y del BPNR+molécula se calculó la proporción de la corriente y la sensibilidad del BPNR a las moléculas contaminantes. Nuestros resultados muestran que el BPNR es altamente sensible a la molécula de acetileno, debido a que la corriente obtenida es de hasta un orden de magnitud mayor en comparación del BPNR puro, por otro lado, las moléculas de ozono y trióxido de azufre también muestran proporciones de corriente y sensibilidades muy altas en comparación de otros sistemas. Cabe resaltar que la molécula de acetileno es la que presenta la energía de enlace de menor magnitud de las tres consideradas, estando dentro del régimen de la fisisorción, pero es la molécula que induce cambios mas pronunciados en el BPNR.

Con los resultados presentados en este trabajo de tesis, la versatilidad y eficiencia del fosforeno azul quedó remarcada, además de que nuestros resultados de las propiedades de transporte sugieren al BPNR como posible candidato para su aplicación en dispositivos electrónicos, debido a la respuesta en las curvas I-V, un transistor de unión bipolar sería un buen ejemplo de aplicación del BPNR.

# Bibliografía

- [1] Yang, C., Yang, H., Guo, S., Wang, Z., Xu, X., Duan, X., Kan, H. (2012). Alternative ozone metrics and daily mortality in Suzhou: the China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *The Science of the Total Environment*, 426, 83–89.
- [2] Effects of particulate air pollution and ozone on lung function in non-asthmatic children, *Environ. Res.* (2015), 137, 40–48.
- [3] Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods, *Environ. Sci. Technol.* (2010), 44(9), 3429–3434.
- [4] Ahn, J., Okerlund, R., Fry, A., Eddings, E. G. (2011). Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, S127–S135.
- [5] Budavari, S. (1996). , *The Merck Index* (13th ed.). , Merck Co, Inc.
- [6] Liang, H., Avachat, U., Liu, W., van Duren, J., Le, M. (2012). CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H<sub>2</sub>Se atmosphere. *Solid-State Electronics*, 76, 95–100.
- [7] Study of surface sulfurization of Cu<sub>2</sub>ZnSn (S, Se)<sub>4</sub> thin film solar cell by sequential H<sub>2</sub>Se-selenization/H<sub>2</sub>S-sulfurization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 163, 31–37.
- [8] Pohanish, R. P. (2017). *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. William Andrew.
- [9] Cremlyn, R. J. (2000). *An Introduction to Organosulfur Chemistry* (1st ed.). John Wiley Sons.
- [10] Weil, E. D., Sandler, S. R., Gernon, M. (2000). Sulfur Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [11] Martins, T. B., Miwa, R. H., da Silva, A. J. R., Fazzio, A. (2007). Electronic and

- transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(19), 196803.
- [12] Navarro, C. G., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced Graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 7, 11, 3499–3503.
- [13] Oughaddou, H., Enriquez, H., Tchalala, M. R., Yildirim, H., Mayne, A. J., Bendounan, A., Dujardin, G., Ait Ali, M., Kara, A. (2015). Silicene, a promising new 2D material. *Progress in Surface Science*, 90(1), 46–83.
- [14] Lu, A. J., Yang, X. B., Zhang, R. Q. (2009). Electronic and optical properties of single-layered silicon sheets. *Solid State Communications*, 149(3–4), 153–155.
- [15] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Sahin, H., Ciraci, S. (2009). Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, 102(23), 236804.
- [16] Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G. (2014). Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9), 095002.
- [17] Guan, J., Zhu, Z., Tománek, D. (2014c). Tiling phosphorene. *ACS Nano*, 8(12), 12763–12768.
- [18] Guan, J., Zhu, Z., Tománek, D. (2014a). High stability of faceted nanotubes and fullerenes of multiphase layered phosphorus: A computational study. *Physical Review Letters*, 113(22), 226801.
- [19] Wu, M., Fu, H., Zhou, L., Yao, K., Zeng, X. C. (2015). Nine new phosphorene polymorphs with non-honeycomb structures: a much extended family. *Nano Letters*, 15(5), 3557–3562.
- [20] Guan, J., Zhu, Z., Tománek, D. (2014b). Phase coexistence and metal-insulator transition in few-layer phosphorene: a computational study. *Physical Review Letters*, 113(4), 046804.
- [21] Zhu, Z., Tománek, D. (2014). Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Physical Review Letters*, 112(17), 176802.
- [22] Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., Ye, P. D. (2014). Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8(4), 4033–4041.
- [23] Xia, F., Wang, H., Jia, Y. (2014). Rediscovering black phosphorus as an

- anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, 5(1), 4458.
- [24] Gomez, A. C., Vicarelli, L., Prada, E., Island, J. O., L. Narasimha-Acharya, Blanter, S. I., Groenendijk, D. J., Buscena, M., Steele, G. A., Alvarez, J. V., Zandbergen, H. W., Palacios, J. J., Zant, H. S. J. (2014). Isolation and characterization of few-layer black phosphorus, *2D. Materials*, 1, 025001.
- [25] Zhang, J. L., Zhao, S., Han, C., Wang, Z., Zhong, S., Sun, S., Guo, R., Zhou, X., Gu, C. D., Yuan, K. D., Li, Z., Chen, W. (2016). Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: A new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano Letters*, 16(8), 4903–4908.
- [26] Ding, Y., Wang, Y. (2015). Structural, electronic, and magnetic properties of adatom adsorptions on black and blue phosphorene: A first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 119(19), 10610–10622.
- [27] Voon, L. C. L. Y., Zhu, J., Schwingenschlogl, U. (2016). Silicene: Recent theoretical advances. *Appl. Phys. Rev*, 3, 040802.
- [28] Acun, A., Zhang, L., Bampoulis, P., Farmanbar, M., van Houselt, A., Rudenko, A. N., Lingenfelder, M., Brocks, G., Poelsema, B., Katsnelson, M. I., Zandvliet, H. J. W. (2015). Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 27(44), 443002.
- [29] Sun, Minglei, Chou, J.-P., Hu, A., Schwingenschlögl, U. (2019). Point defects in blue phosphorene. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 31(19), 8129–8135.
- [30] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., Kis, A. (2011). Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology*, 6.
- [31] Ponomarenko, L. A., Yang, R., Mohiuddin, T. M., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Zhukov, A. A., Schedin, F., Hill, E. W., Geim, A. K. (n.d.). Effect of a High-k Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene.
- [32] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., Dai, H. (2008). Chemically derived, ultra-smooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science (New York, N.Y.)*, 319(5867), 1229–1232.
- [33] Li, Likai, Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H., Zhang, Y. (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5), 372–377.

- [34] Kulish, V. V., Malyi, O. I., Persson, C., Wu, P. (2015). Phosphorene as an anode material for Na-ion batteries: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 13921–13928.
- [35] Ong, Z.-Y., Cai, Y., Zhang, G., Zhang, Y.-W. (2014). Strong thermal transport anisotropy and strain modulation in single-layer phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 118(43), 25272–25277.
- [36] Jain, A., McGaughey, A. J. (2015). Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene. *Scientific Reports*, 5, 8501.
- [37] Kou, L., Frauenheim, T., Chen, C. (2014). Phosphorene as a superior gas sensor: Selective adsorption and distinct I-V response. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(15), 2675–2681.
- [38] Safari, F., Moradinasab, M., Fathipour, M., Kosina, H. (2019). Adsorption of the NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO gas molecules on blue phosphorene: a first-principle study, *appl. Surf. Sci.*
- [39] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., Sanchez-Portal, D. (2001). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. In arXiv [cond-mat.mtrl-sci]. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0111138>
- [40] Papior, N., Lorente, N., Frederiksen, T., García, A., Brandbyge, M. (2017). Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, 212, 8–24.
- [41] Sun, M., Hao, Y., Ren, Q., Zhao, Y., Du, Y., Tang, W. (2016). Tuning electronic and magnetic properties of blue phosphorene by doping Al, Si, As and Sb atom: a DFT calculation, *Solid State Commun.*
- [42] Zheng, H., Yang, H., Wang, H., Du, X., Yan, Y. (2016). Electronic and magnetic properties of nonmetal atoms doped blue phosphorene: First-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 408, 121–126.
- [43] Sholl, D. S., Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley Sons, Inc.
- [44] Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- [45] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *The Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [46] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings*

- of the Cambridge Philosophical Society, 23(5), 542–548.
- [47] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (1927).
- [48] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64.
- [49] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *The Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- [50] Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253–1266.
- [51] Langreth, David C., Vosko, S. H. (1990). Response Functions and Nonlocal Approximations. In *Advances in Quantum Chemistry* (pp. 175–199). Elsevier.
- [52] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- [53] Rydberg, H., Dion, M., Jacobson, N., Schröder, E., Hyldgaard, P., Simak, S. I., Langreth, D. C., Lundqvist, B. I. (2003). Van der Waals density functional for layered structures. *Physical Review Letters*, 91(12), 126402.
- [54] Klimeš, J., Bowler, D. R., Michaelides, A. (2010). Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 22(2), 022201.
- [55] Langreth, D. C., Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Hyldgaard, P., Lundqvist, B. I. (2005). Van der Waals density functional theory with applications: Van Der Waals DFT. *International Journal of Quantum Chemistry*, 101(5), 599–610.
- [56] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C., Lundqvist, B. I. (2004). van der Waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92(24), 246401.
- [57] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review*, 13(12), 5188–5192.
- [58] Chadi, D. J., Cohen, M. L. (1973). Special Points in the Brillouin Zone. *Physical Review*, 8(12), 5747–5753.
- [59] Brandbyge, M., Mozos, J.-L., Ordejón, P., Taylor, J., Stokbro, K. (2002). Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 65(16). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.165401>
- [60] Stokbro, K., Taylor, J., Brandbyge, M., Ordejon, P. (2006). TranSIESTA: a spice

for molecular electronics, *Annals of the New York Academy of Sciences* (Vol. 1, pp. 212–226).

[61] Maruyama, Y., Suzuki, S. (1981). Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*, 105(1-3), (pp. 99-102).

[62] Narita, S., Akahama, Y., Tsukiyama, Y., Muro, K., Mori, S., Endo, S., Taniguchi, M., Seki, M., Suga, S., Mikuni, A., Kanzaki, H. (1983). Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*, 117-118, (pp. 422-424).

[63] Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Chen, X. H., Zhang, Y. (2013). *Electronic Properties of Few-layer Black Phosphorus*. American Physical Society.

[64] Xie, J., Si, M. S., Yang, D. Z., Zhang, Z. Y., Xue, D. S. (2014). A theoretical study of blue phosphorene nanoribbons based on first-principles calculations. *J. Appl. Phys*, 116.

[65] Sun, Minglei, Hao, Y., Ren, Q., Zhao, Y., Du, Y., Tang, W. (2016). Tuning electronic and magnetic properties of blue phosphorene by doping Al, Si, As and Sb atom: A DFT calculation. *Solid State Communications*, 242, 36–40.

[66] Safari, F., Fathipour, M., Goharrizi, A. Y. (2018). Tuning electronic, magnetic, and transport properties of blue phosphorene by substitutional doping: a first principles study. *J. Comput. Electron.*

[67] Khan, I., Son, J., Hong, J. (2018). Metal adsorption on monolayer blue phosphorene: a first principles study. *Phys. Lett. A*.

[68] Abbasi, A., Sardroodi, J. J. (2019). The adsorption of sulfur trioxide and ozone molecules on stanine nanosheets investigated by DFT: applications to gas sensor devices, *Phys. Low-dim Syst. Nanostructure*.

[69] Liu, N., Zhou, S. (2017). Gas adsorption on monolayer blue phosphorus: implications for environmental stability and gas sensors. *Nanotechnology*.

[70] Boys, S. F., Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys*.

[71] Xantheas, S. S. (1996). On the importance of the fragment relaxation energy terms in the estimation of the basis set superposition error corrections to the intermolecular interaction energy. *J. Chem. Phys*.

[72] Hobbs, C., Kantorovich, L., Gale, J. (2005). Ab initio study of C60 adsorption on the Si (001) surface, *Surf. Sci*.

- [73] Ochoa, F. S., Coccoletzi, G. H., Canto, G. (2017). Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay: the ancient Maya Blue pigment. *Micropor. Mesopor. Matter*, 249.
- [74] Hydrogen physisorption on palygorskite dehydrated channels: a van der Waals density functional study. (2019). *Int. J. Hydrogen Energy*, 44.
- [75] Chang, R., Goldsby, K. (2014). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Professional.
- [76] Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (3rd ed.). Addison-Wesley Educational.
- [77] Safari, F., Moradinasab, M., Fathipour, M., Schwalke, U. (2019). The transport and optical sensing properties of blue phosphorene: A first-principles study. 2019 14th International Conference on Design Technology of Integrated Systems In Nanoscale Era (DTIS).
- [78] Safari, Fatemeh, Fathipour, M., Yazdanpanah Goharrizi, A. (2020). Electronic and transport properties of blue phosphorene in presence of point defects: A first-principles study. *Physica. E, Low-Dimensional Systems Nanostructures*, 118(113938), 113938.
- [79] Safari, Fatemeh, Moradinasab, M., Schwalke, U., Filipovic, L. (2021). Superior sensitivity and optical response of blue phosphorene and its doped systems for gas sensing applications. *ACS Omega*, 6(29), 18770–18781.
- [80] Swaroop, R., Ahluwalia, P. K., Tankeshwar, K., Kumar, A. (2017). Ultra-narrow blue phosphorene nanoribbons for tunable optoelectronics. *RSC Advances*, 7(5), 2992–3002.
- [81] Ospina, D. A., Duque, C. A., Mora-Ramos, M. E., Correa, J. D. (2017). Effects of external electric field on the optical and electronic properties of blue phosphorene nanoribbons: A DFT study. *Computational Materials Science*, 135, 43–53.
- [82] Hu, T., Hong, J. (2015). Electronic structure and magnetic properties of zigzag blue phosphorene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 118(5), 054301.