

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

USO DE FUNCIONALES META GGA PARA MEJORAR DE ESTIMACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y BRECHA DE BANDAS ELECTRÓNICAS EN FÓSFORO NEGRO Y FOSFORENOS DE POCAS CAPAS

Roberto Rouse^{*1,2}, Daniel Mártire¹, Reinaldo Pis-Diez²

¹ INIFTA Conicet/UNLP

² CEQUINOR Conicet/UNLP

* roberto.rousse@gmail.com

El fósforo negro (BP por black phosphorus) es un alótropo ortorrómbico del fósforo, formado por el apilamiento a lo largo de un eje cristalográfico de átomos en un arreglo hexagonal similar a un "panal de abejas corrugado". Las capas están unidas por fuerzas de Van der Waals, esto hace posible la exfoliación de los cristales de BP obteniendo materiales de una o pocas capas atómicas de espesor. Debido a la similitud con el grafito y el grafeno, estas estructuras en capas se denominan fosforenos.

Tanto el BP como los fosforenos son materiales semiconductores con una brecha de bandas electrónicas directa. En el BP la energía de la brecha está alrededor de 0.35 eV mientras que en el fosforeno monocapa es aproximadamente 1.50 eV. Los fosforenos de dos o más capas presentan brechas entre los extremos de 1.50 y 0.35 eV. La disminución de la energía de la brecha de bandas electrónicas en función de la cantidad de capas apiladas, se atribuye a efectos de confinamiento cuántico [Qiao 2014]. Esto permite modular la brecha de bandas de estos materiales a través de aplicación de fuerzas, funcionalización química o dopaje. Esta característica es interesante pues la brecha de bandas electrónicas de los fosforenos abarcan una región más amplia del espectro electromagnético que cualquiera de los otros semiconductores 2D conocidos hasta ahora [Castellanos-Gómez 2015].

Es una ventaja disponer de tan amplio rango de brechas de bandas. Sin embargo, no es viable evaluar experimentalmente cualquier modificación del material prístino, para conocer su efecto sobre la brecha. Es por esto que los estudios in silico constituyen una alternativa a los experimentos ya que requieren de menor dedicación de tiempo y recursos.

Los cálculos basados en la teoría del funcional densidad (DFT) son los más comunes en el estudio de materiales. Dentro del formalismo DFT, es necesario modelar dos efectos electrónicos: la repulsión coulombica (correlación) y la exclusión de los estados en virtud de la naturaleza fermiónica de los electrones (intercambio). Estos dos efectos están representados en el funcional de intercambio y correlación (XC). Existen distintas aproximaciones al funcional XC, estas varían en su nivel de complejidad y costo computacional asociado.

Los funcionales más simples y a su vez más eficientes se basan en: la aproximación de densidad local (LDA) o en la aproximación de gradiente generalizado (GGA); se ha observado que estos funcionales subestiman los valores experimentales de las brechas, debido a una inadecuada aproximación a las interacciones de intercambio [Cai 2015]. En el otro extremo se puede considerar un funcional híbrido como es el caso del HSE06, en los funcionales híbridos la interacción de intercambio electrónico se calcula de forma exacta con métodos Hartree-Fock; las brechas obtenidas con estos funcionales se ajustan a las medidas experimentales, el inconveniente está en la gran cantidad de recursos computacionales necesarios para implementar este funcional. Un punto medio de interés está en los funcionales meta-GGA, como en el caso de los GGA incluyen el gradiente de la densidad electrónica pero también su laplaciano.

En este trabajo se explora el desempeño de los siguientes funcionales meta-GGA, para calcular la brecha de bandas electrónicas de fosforenos desde 1 hasta 5 capas y fósforo negro masivo: optB88-vdW, SCAN, TPSS, mBJ.

Se hará énfasis en el funcional mBJ [Tran2009], que incluye un parámetro ajustable para obtener un mejor ajuste con las brechas de bandas electrónicas medidas experimentalmente.



Ajustes generales:

- Energías de corte
- Densidad de puntos k

Optimización de la estructura (vc-relax)

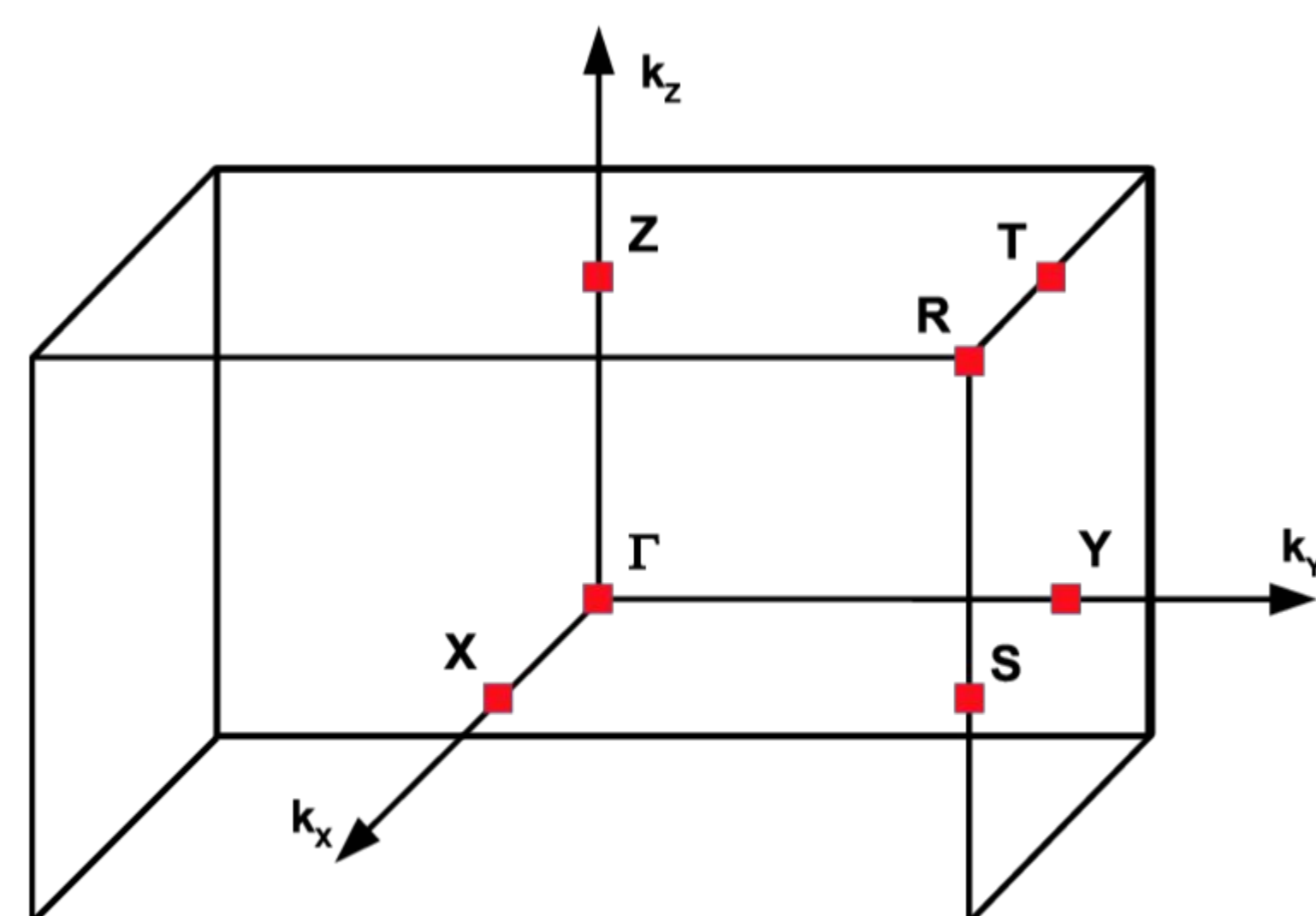
- Dimensiones de celda
- Posiciones atómicas

Cálculo autoconsistente (scf)

Cálculo no autoconsistente (pw.x, nscf)

Cálculo bandas electrónicas (pw.x, bands)

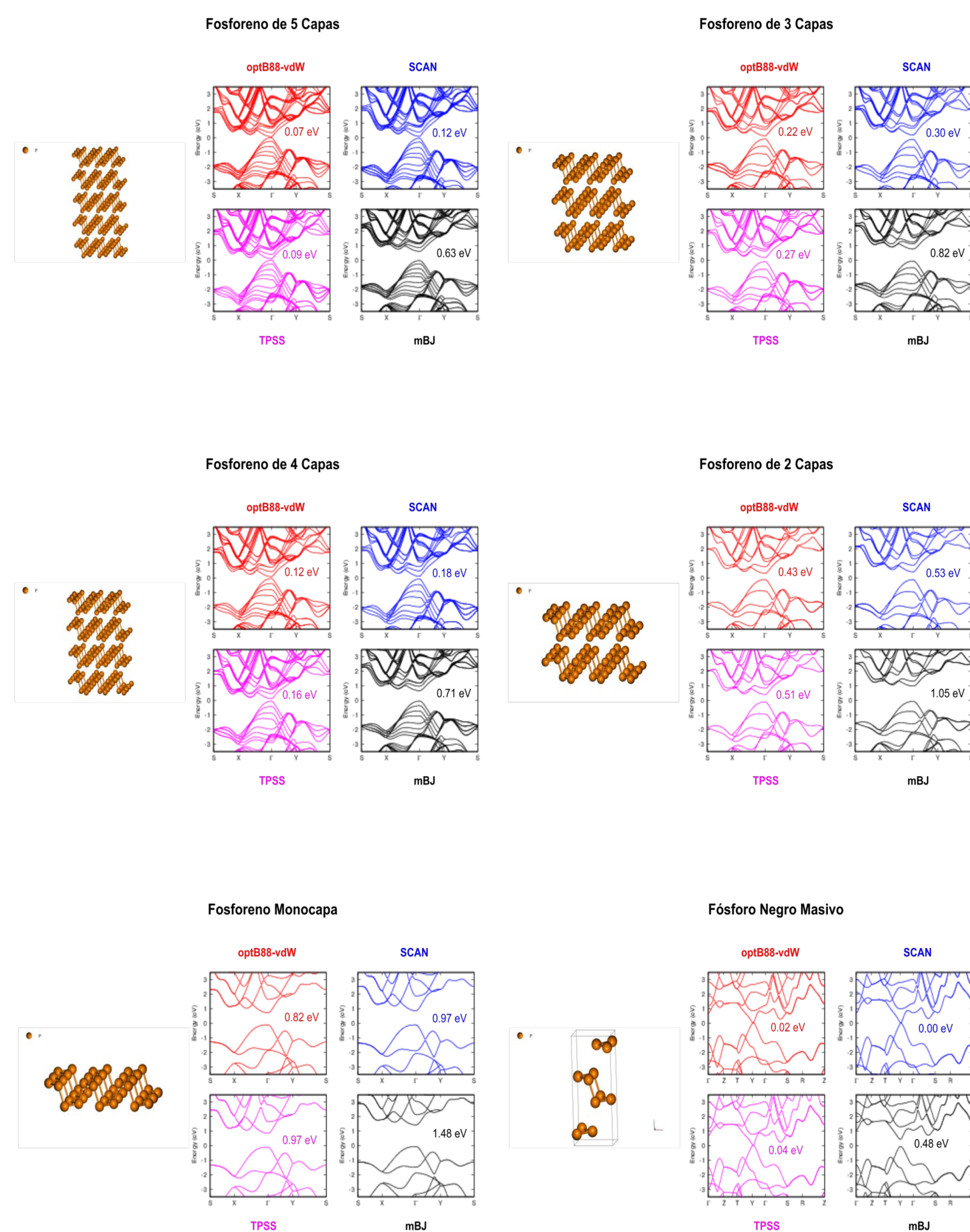
Postprocesamiento (bands.x, plotbands.x)



Elección del parámetro c del funcional mBJ en la forma masiva y la monocapa

| c | 1.05 | 1.00 | 0.95 | 0.90 | 0.85 | 0.80 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| BP (eV) | 1.50 | 1.22 | 0.96 | 0.68 | 0.48 | 0.23 |
| 1 capa (eV) | 2.36 | 2.12 | 1.90 | 1.69 | 1.48 | 1.30 |

Estructura y Brecha de las bandas electrónicas para fosforenos de 1 hasta 5 capas, y fósforo negro masivo



Conclusiones

Ajustando el parámetro c del funcional mBJ se reproducen las brechas de bandas electrónicas del fósforo negro masivo y fosforenos desde 1 hasta 5 capas. El costo computacional es una fracción del requerido con funcionales híbridos. Los otros funcionales meta-GGA considerados no son capaces de reproducir las brechas produciendo valores cercanos a los que se obtienen con los funcionales GGA.

Referencias

[Qiao 2014] Qiao, J.; Kong, X.; Hu, Z.-X.; Yang, F.; Ji, W. *Nat. Commun.* 2014, 5, 4475.

[Castellanos-Gómez 2015] Castellanos-Gomez, A.J. *Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 4280–4291.

[Cai 2015] Cai, Y.; Zhang, G.; Zhang, Y.-W. *Scientific Reports* 2015, 4, 6677.

[Tran 2009] Tran, F.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 226401