



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Interacción de átomos o moléculas con sistemas bidimensionales hexagonales. Un estudio DFT.

Angela Marcela Rojas Cuervo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia
2019

Interacción de átomos o moléculas con sistemas bidimensionales hexagonales. Un estudio DFT.

Angela Marcela Rojas Cuervo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctora en Ciencias - Física

Director:
Rafael Ramón Rey González Dr.Sc.

Línea de Investigación:
Propiedades estructurales y electrónicas de sistemas nanoestructurados.
Grupo de Investigación:
Grupo de Óptica e Información Cuántica-GOIC.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2019

A Leonardo y mi familia.

Gracias por todo el amor, paciencia y apoyo.

Agradecimientos

A Rafael Rey Dr.Sc., director del presente trabajo por guiarme en el campo de la nanociencia, la nanotecnología y la Teoría del Funcional de la Densidad. Al grupo de Óptica e Información Cuántica (GOIC), en especial a su directora Karen Fonseca Dr.Sc. y al profesor Dr. Herbert Vinck por hacer parte de mi formación profesional. A los doctores Yanick Dappe, Camilo Espejo y Álvaro Valdes por sus aportes y sugerencias. A Colciencias por el préstamo-beca para el financiamiento de doctorados nacionales. Al Programa Latino - Americano de Física (PLAF) y a la Universidade Federal do ABC, Sao Paulo, Brasil por el desarrollo de la pasantía. A mi amigos Claudia Blanco, Diana Cubillos, Juan Gabriel Martínez, Óscar Restrepo, Julián Molina, Manuel Quimbayo y Javier Hortúa por su valiosa amistad y compañía durante este proceso de formación.

Resumen

El avance en los últimos años de la nanociencia y la nanotecnología ha sido posible en gran parte por las investigaciones entorno a las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales y su interacción con agentes externos como átomos, moléculas y otras nanoestructuras. Uno de los materiales pioneros en el desarrollo de esta ciencia multidisciplinar es el grafeno el cual es un componente laminar de la estructura del grafito. Debido a sus propiedades y escala nanométrica podría ser utilizado en el diseño y construcción de dispositivos electrónicos entre otras aplicaciones tecnológicas. En el presente trabajo se estudia el grafeno y sistemas con geometría similar; monocapas hexagonales monoatómicas como el siliceno y germaneno y monocapas diatómicas compuestos de arseniuro de galio y nitruro de galio; con el interés de comprender desde la física las propiedades electrónicas de estos sistemas cuando interactúan con átomos como aluminio (Al), plomo (Pb), arsénico (As), mercurio (Hg) y moléculas de agua (H₂O), dióxido de carbono (CO₂) o cianuro hidrogenado (HCN). En el estudio teórico de estos sistemas átomo-monocapa y molécula-monocapa se ha utilizado la Teoría del Funcional de la Densidad en las Aproximaciones de Densidad Local (LDA), Gradiente Generalizado (GGA) e incluyendo interacciones de van der Waals (vdW), a fin de evaluar pseudopotenciales, energías de cohesión, relaciones de dispersión electrónica, densidad de estados, energías de adsorción y transferencia de carga. El proceso de optimización del pseudopotencial es de vital importancia para poder describir el comportamiento atómico en diferentes entornos químicos. Al evaluar diferentes configuraciones electrónicas y radios de corte para construir una serie de pseudopotenciales, se encuentra que algunos de estos calculan muy bien el parámetro de red, pero generan grandes errores en la energía de cohesión. Con los pseudopotenciales optimizados se procede a encontrar las relaciones de dispersión electrónicas para las monocapas hexagonales monoatómicas en donde se evidencian los conos de Dirac, mientras en los sistemas bidimensionales diatómicas se encuentran brechas de energía indirectas. En el caso de las interacciones con los átomos y las moléculas se observan pozos de potencial con profundidades dependientes del sitio de interacción sobre la monocapa y la orientación relativa de las moléculas respecto a la monocapa. En este proceso es posible establecer la transferencia de carga electrónica de los átomos y las moléculas hacia el sistema bidimensional y viceversa, mediante el análisis de las poblaciones de Mulliken.

Palabras clave: grafeno, siliceno, germaneno, van der Waals, pseudopotenciales, GGA, energía de cohesión, densidad de estados, relación de dispersión, energía de adsorción, conos de Dirac.

Abstract

During the last years the nanoscience and nanotechnology advances have been possible due to the research of the physics and chemical properties of nanomaterials, and its interaction with external agents such as atoms, molecules and other nanostructures. The precursor nanomaterial in the development of this multidisciplinary science is called graphene, which is a hexagonal monolayer of graphite structure. This two-dimensional material is important because of its properties and nanometric scale, which opens a new spectrum of possibilities in technological applications such as the design and development of electronic devices. In this thesis, we study the graphene itself and systems with similar geometry structure to it. For instance, monoatomic hexagonal monolayers of silicene or germanene and also diatomic hexagonal monolayers of gallium arsenide and gallium nitride, have been analyzed with the aim of understanding the electronic properties of bidimensional systems when they interact with an atom of aluminum Al, lead Pb, arsenic As, mercury Hg and molecules as water (H_2O), carbon dioxide (CO_2) or hydrogen cyanide (HCN).

For the theoretical study of these systems atom-monolayer and molecule monolayer, we used Functional Density Theory (DFT) with local density approximation, generalized gradient approximation and van der Waals with aim to find pseudopotentials, cohesive energies, electronic dispersion relations, density of states, adsorption energies and electronic charge transfer.

We found the optimization process of pseudopotentials is very important to describe atomic behavior in the different chemical environments. To evaluate various electronic configurations and radii, and to generate different pseudopotentials we observed a good approximation to the lattice parameter, but some errors arise in the cohesive energy.

With optimized pseudopotentials, we can calculate electronic dispersion relations which show that the Dirac cone locations are in the monoatomic hexagonal monolayers and for diatomic two-dimensional systems exist a indirect gap. In the cases of atoms and molecules interacting with two-dimensional systems, we find potential wells with different depths that depend of the interaction site and the relative orientation of the molecule on monolayer. In these processes, it is possible to find the charge transfer the atoms and molecules toward the two bidimensional systems or vice-versa by using the analysis Mulliken population's.

Keywords: graphene, silicene, germanene, van der Waals, pseudopotentials, GGA, cohesive energy, state of density, dispersion relations, adsorption energy, Dirac cones.

Índice

| | |
|--|-------------|
| Agradecimientos | IV |
| Resumen | v |
| Lista de Figuras | xi |
| Lista de Tablas | xiii |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Fundamentos teóricos | 3 |
| 2.1. Teoría del funcional de la Densidad | 4 |
| 2.1.1. La densidad como una variable | 4 |
| 2.1.2. Funcional de intercambio-Correlación | 6 |
| 2.1.3. Corrección BSSE | 6 |
| 2.2. Fisorción y quimisorción | 7 |
| 2.3. Metodología computacional | 8 |
| 2.4. Sistemas físicos | 12 |
| 3. Resultados | 15 |
| 3.1. Monocapas hexagonales | 15 |
| 3.1.1. Energías de cohesión | 16 |
| 3.1.2. Relaciones de dispersión | 20 |
| 3.2. Interacciones de átomos con monocapas hexagonales | 26 |
| 3.3. Interacciones de moléculas con monocapas hexagonales | 36 |
| 3.3.1. Interacción con la molécula de agua | 37 |
| 3.3.2. Interacciones con la molécula de cianuro de hidrógeno | 43 |
| 3.3.3. Interacciones con la molécula de dióxido de carbono | 46 |
| 4. Conclusiones | 51 |
| 5. Perspectivas | 54 |
| 6. Anexos | 56 |

| | |
|---|-----------|
| A. Anexo: Publicación de resultados. | 57 |
| A. Anexo: Interacción de agua con multicapas de grafeno. | 72 |
| A. Anexo: Artículos en redacción. | 75 |
| A. Anexo: Congresos. | 79 |
| Bibliografía | 80 |

Lista de Figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| 2-1. | Curvas de energía de interacción en función de la distancia entre el adsorbato y el adsorbente. (a) Proceso de fisorción y (b) Proceso de quimisorción con distancias $r_q < r_f$ | 8 |
| 2-2. | Representación esquemática de la función de onda Ψ_{AE} y la pseudofunción Ψ_{PS} | 9 |
| 2-3. | Gráficas para los estados (a) s , (b) p y (c) d para el pseudopotencial del Mercurio (Hg). En cada una se muestran las funciones de onda <i>All Electron</i> (AE) y las pseudofunciones (PS). | 11 |
| 2-4. | Diagrama para el proceso de optimización de las monocapas hexagonales | 12 |
| 2-5. | Monocapa hexagonal de 32 átomos en el espacio real. Monoatómica (átomo de un mismo elemento) o diatómica (dos átomos de elementos diferentes). | 13 |
| 2-6. | Representación en 2D de la (a) red en el espacio real y los óvalos señalan los motivos y (b) red de Bravais con sus correspondientes vectores primitivos \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 | 13 |
| 2-7. | En el espacio recíproco se muestra la celda de Wigner-Seitz (hexagono rojo), la cual corresponde a la primera zona de Brillouin y los puntos Γ , M y K sobre esta delimitan la zona irreducible. | 14 |
| 3-1. | Curva de energía total en función del parámetro de red para el grafeno usando pseudopotenciales sin y con efectos de espín MC_{ss} y MC_{cs} , respectivamente. En el recuadro se muestra la energía de cohesión. | 17 |
| 3-2. | Curvas de energía total para las monocapas hexagonales de (a) Siliceno y (b) Germaneno, ambas con pseudopotenciales que incluyen o desprecian los efectos de espín. En el recuadro se muestra la energía de cohesión. | 17 |
| 3-3. | Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados total (DOS) del grafeno, siliceno y germaneno | 20 |
| 3-4. | Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y <i>buckled</i> del siliceno (MSi). | 21 |
| 3-5. | Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y <i>buckled</i> del germaneno (MGe). | 21 |
| 3-6. | Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados total (PDOS) del grafeno, siliceno y germaneno | 22 |
| 3-7. | Relaciones de dispersión electrónica para el grafeno. (a) Supercelda de 32 átomos y (b) celda de 2 átomos de carbono, respectivamente | 23 |
| 3-8. | Densidades de estados proyectada del grafeno. (a) Supercelda de 32 átomos y (b) celda de 2 átomos de carbono, respectivamente. | 23 |

| | | |
|--------------|--|----|
| 3-9. | Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados (DOS) de las monocapas hexagonales diatómicas arseniuro de galio (MGaAs) y nitruro de galio (MGaN). | 24 |
| 3-10. | Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y <i>buckled</i> de MGaAs. | 24 |
| 3-11. | Curva de energía total en función de la altura para la monocapa hexagonal de GaN. | 25 |
| 3-12. | Densidades de estados proyectada para las monocapas hexagonales diatómicas. (a) MGaAs y (b) MGaN | 26 |
| 3-13. | Configuraciones usadas para analizar la interacción de los átomos con las monocapas. (a) H átomo interactuando en el centro del hexágono, (b) B átomo sobre un enlace átomo-átomo y (c) T encima de un átomo de los vértices del hexágono central. | 27 |
| 3-14. | Átomo a una distancia inicial z de la monocapa hexagonal monoatómica. | 27 |
| 3-15. | Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Al/MC, Al/MSi y Al/MGe. En los sitios (a) H -centro, (b) B -enlace y (c) T -vértice. | 28 |
| 3-16. | Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Hg/MC, Hg/MSi y Hg/MGe. En los sitios (a) H -centro, (b) B -enlace y (c) T -vértice. | 28 |
| 3-17. | Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Pb/MC, Pb/MSi y Pb/MGe. En los sitios (a) H -centro, (b) B -enlace y (c) T -vértice. | 29 |
| 3-18. | Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas As/MC, As/MSi y As/MGe. En los sitios (a) H -centro, (b) B -enlace y (c) T -vértice. | 29 |
| 3-19. | Curvas de energía en función de la distancia de interacción del átomo de As interactuando con el Siliceno. Con corrección BSSE (CB-cuadros) y sin BSSE (SB-círculos). | 32 |
| 3-20. | Relación de dispersión electrónica para el sistema átomo de aluminio - grafeno (líneas rojas) y del grafeno (líneas negras). Por propósitos de comparación el nivel de Fermi de la interacción Al-MC se desplaza +0.99 eV. | 34 |
| 3-21. | Densidad de estados proyectada para la interacción del átomo de aluminio - grafeno. | 34 |
| 3-22. | Relación de dispersión y densidad de estados proyectada para el sistema átomo de mercurio - siliceno (líneas rojas) y del siliceno (líneas negras). Por propósitos de comparación el nivel de Fermi de la interacción Hg-MSi se desplaza +0.20 eV. | 35 |
| 3-23. | Relación de dispersión y densidad de estados proyectada para el sistema átomo de mercurio - siliceno. | 35 |
| 3-24. | Isolíneas proyectadas en un plano perpendicular a la monocapa hexagonal de silicio, indicando la transferencia de carga para la interacción de Hg-MSi en el sitio H -centro. (a) Isolíneas antes de la interacción Hg-MSi, (b) durante la interacción Hg-MSi y (c) después de la la interacción Hg-MSi. | 36 |
| 3-25. | Configuraciones geométricas de interacción para la molécula de agua sobre las monocapas hexagonales. | 37 |
| 3-26. | Curvas de energía total en función de la distancia de la molécula de agua a la monocapa hexagonal para el sitio más estable A_4 -H bajo las aproximaciones LDA, GGA y vdW. | 39 |

| | |
|---|----|
| 3-27. PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza +3.34 eV (H ₂ O-MC), +3.85 eV (H ₂ O-MSi) y +3.63 eV (H ₂ O-MGe). | 42 |
| 3-28. Orientaciones A ₅ y A ₆ de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre la monocapa hexagonal. z, distancia molécula-monocapa en Å | 43 |
| 3-29. Orientaciones y sitios evaluados para la interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno con las monocapas hexagonales MC, MSi y MGe. | 43 |
| 3-30. Curvas de energía total en función de la distancia de interacción de la molécula de HCN sobre el grafeno. | 44 |
| 3-31. PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza +3.93 eV (HCN-MC), +3.86 eV (HCN-MSi) y +3.56 eV (HCN-MGe). | 46 |
| 3-32. Curvas de energía total en función de la distancia de interacción de la molécula CO ₂ sobre el grafeno. | 48 |
| 3-33. PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza +3.78 eV (CO ₂ -MC), +4.07 eV (CO ₂ -MSi) y +3.71 eV (CO ₂ -MGe). | 49 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| 2-1. Configuraciones electrónicas de mínima energía usadas para la generación de los pseudo-potenciales. Cálculos AE de la energía total en el estado fundamental usando el programa ATOM | 10 |
| 3-1. Resultados del parámetro de red (a) y la energía de cohesión con <i>semicore</i> (E_{Csem}), sin (E_{Ccs}) y con (E_{Css}) efectos de espín, en eV/atom para las monocapas hexagonales monoatómicas y en eV/molécula para las diatómicas. | 18 |
| 3-2. Valores teóricos reportados de la energía de cohesión (E_C) en eV/atom para las monocapas hexagonales monoatómicas incluyendo efectos de espín resaltados. | 19 |
| 3-3. Valores teóricos de la energía de cohesión (E_C) por motivo molecular en eV. | 19 |
| 3-4. Valores teóricos de las brechas de energía prohibidas en (eV) para las monocapas hexagonales diatómicas de Arseniuro de Galio (MGaAs) y Nitruro de Galio (MGaN), indicando si corresponden a un <i>gap</i> directo (GD) o indirecto (GI). | 25 |
| 3-5. Energías de interacción de los átomos E_{min} (eV) y distancia z (Å) del átomo a la monocapa hexagonal monoatómica. | 30 |
| 3-6. Valores teóricos de las energías de adsorción (eV) y distancias (Å) para los átomos de aluminio, arsénico, mercurio y plomo interactuando con la monocapa de grafeno (MC), para los sitios H , B y T | 31 |
| 3-7. Energías de interacción de los átomos E_{min} (eV) y distancia z (Å) usando corrección BSSE para los menores valores de energía encontrados previamente. | 33 |
| 3-8. Poblaciones de Mulliken para las interacciones átomo-monocapas. | 33 |
| 3-9. Energías (E_{min}) y distancias (z) de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de grafeno evaluadas en las aproximaciones LDA, GGA y vdW | 38 |
| 3-10. Poblaciones de Mulliken para la molécula de agua aislada y para la interacción H ₂ O-MC en la orientación y sitio A_4 -H en las aproximaciones LDA, GGA y vdW | 40 |
| 3-11. Energías de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de silicio, evaluadas en las aproximaciones GGA y vdW | 40 |
| 3-12. Energías de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de germanio, evaluadas en las aproximaciones GGA y vdW | 41 |
| 3-13. Poblaciones de Mulliken en la aproximación vdW para las orientaciones y sitios A_4 -B y A_4 -H de la molécula de agua sobre las monocapas MSi y MGe, respectivamente | 42 |

| | |
|---|----|
| 3-14. Energías de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre la monocapa de grafeno, evaluadas en las aproximaciones LDA, GGA y vdW | 44 |
| 3-15. Energías de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre las monocapas de silicio y germanio, evaluadas en la aproximación GGA | 45 |
| 3-16. Poblaciones de Mulliken en la aproximación GGA para las orientaciones y sitios A_4 -B y A_4 -H de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre las monocapas MC, MSi y MGe, respectivamente | 45 |
| 3-17. Energía total y distancias de interacción de la molécula de dióxido de carbono sobre grafeno, evaluadas en la aproximación GGA y vdW | 47 |
| 3-18. Energías y distancias de interacción de la molécula CO_2 sobre las monocapas de silicio y germanio, evaluadas en la aproximación GGA | 48 |
| 3-19. Poblaciones de Mulliken en la aproximación GGA para la interacción de la molécula de dióxido de carbono sobre las monocapas MC para el sitio A_5 - T_1 , MSi y MGe en A_5 - H_1 | 49 |

1. Introducción

En la actualidad, existe una creciente preocupación a nivel mundial por los altos índices de contaminación de las fuentes hídricas superficiales y subterráneas por metales pesados y diversos compuestos químicos como producto de la explotación minera, de la producción y derrames de petróleo, entre otras causas. La naturaleza logra regular algunos contaminantes pero otros no se pueden degradar naturalmente por lo cual se van acumulando con el paso de los años ocasionando daños en los ecosistemas y a la salud humana [1]. El país no es ajeno a esta situación y en muchas oportunidades la contaminación ha conllevado grandes emergencias ambientales, incluso con efectos sociales. En la actualidad existen diferentes métodos de limpieza de las cuencas hidrográficas o de las aguas marinas. Estos pueden ser mecánicos, químicos, físicos o biológicos. Sin embargo, estos métodos no son totalmente efectivos, como los mecánicos; o pueden presentar daños colaterales en el medio ambiente comparables al daño por el vertimiento, como los métodos químicos. La nanociencia y la nanotecnología han revolucionado varios campos de investigación científica e industrial y en la seguridad ambiental pueden ser una alternativa muy valiosa. El estudio de las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales puede permitir la purificación del agua mediante la adsorción de metales pesados y otros contaminantes, la eliminación y la inactivación de patógenos o la transformación de materiales tóxicos en compuestos menos tóxicos para el agua y los seres vivos.

Uno de los materiales pioneros en muchos avances de la nanociencia y la nanotecnología ha sido el grafeno (MC) [2, 3]. Por sus propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas se ha investigado ampliamente en posibles aplicaciones con fines de diseño y optimización de dispositivos o reforzamiento de otros materiales. El principal interés de la presente propuesta es estudiar la interacción de átomos como el plomo (Pb), el mercurio (Hg), aluminio (Al), arsénico (As) y moléculas como la del agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2) y cianuro de hidrógeno (HCN) con el grafeno y sistemas bidimensionales similares a este: monoatómicos como el siliceno (MSi) o el germaneno (MGe); diatómicos como las monocapas hexagonales de arseniuro de galio (MGaAs) o nitruro de galio (MGaN). La interacción de estos átomos y/o moléculas con los sistemas bidimensionales propuestos podría generar cambios en sus propiedades electrónicas dando una primera idea de si el nanomaterial puede ser usado como sensor o filtro. Por lo tanto, se comparan las propiedades electrónicas preliminarmente sin ningún tipo de perturbación externa [4] con las obtenidas después de la interacción. Es necesario comprender los procesos de adsorción y absorción tanto de átomos como de moléculas después de interactuar en los nanomateriales propuestos.

De otra parte, el actual desarrollo de la capacidad de cómputo permite realizar el presente estudio teórico de primeros principios usando el código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simula-*

tions with Thousands of Atoms)[5], una implementación de la Teoría del Funcional de la Densidad como un método de primeros principios. SIESTA permite estudiar sistemas no periódicos al usar orbitales localizados como base. Adicionalmente este paquete escala linealmente con el número de átomos lo que permite el análisis de sistemas con mil átomos. Finalmente, se anexan las versiones preliminares de algunos de los resultados encontrados.

2. Fundamentos teóricos

Los métodos de primeros principios (o *ab initio*) y semiempíricos [6–9] se han convertido en herramientas esenciales en el estudio de sistemas complejos como átomos, moléculas y nanoestructuras [4, 10–12]. Las ventajas y desventajas de estos métodos dependen en gran parte de los intereses particulares de la investigación a realizar. Sin embargo, existen algunos aspectos a considerar en la aplicación de estos en el estudio de las propiedades estructurales, físicas y químicas de los sistemas. En general, los métodos semiempíricos requieren de un tiempo menor para realizar los cálculos facilitando analizar sistemas con más átomos y/o moléculas. No obstante, es posible encontrar en el cálculo de la energía total valores menores a la del estado fundamental contradiciendo el principio variacional [13]. Otro aspecto a considerar en estos métodos es el uso de valores parametrizados con métodos *ab initio* o experimentales. Si los datos son ajustados sin una razón consistente se corre el riesgo de obtener resultados erróneos.

Con respecto a los métodos de primeros principios, estos se fundamentan en solucionar de manera aproximada la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos sin recurrir a información empírica, tan solo usando constantes fundamentales. Es sorprendente que a partir de unos pocos parámetros se pueda dar una solución aproximada a sistemas de cientos o miles de átomos, tan complejos que son prácticamente imposibles de solucionar de manera analítica. Por ser un problema de muchos cuerpos existe una gran complejidad computacional que aumenta exponencialmente con el número de electrones. En una implementación eficiente para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, magnéticas, entre otras, por ejemplo, se encuentra la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT¹), siendo un proceso alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, en donde se considera la energía del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica [6, 14].

A diferencia de uno de los métodos *ab initio* más empleados como es el de Hartree-Fock, el cual supone que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater compuesto de los orbitales de una partícula, DFT considera directamente la densidad de un sistema electrónico interactuante igual a uno ficticio no interactuante dando una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger para una partícula. La importancia de este método radica en que no existe una dependencia directa con la función de onda de $3N$ variables (x,y,z) con N igual al número de átomos, sino con la densidad electrónica que depende de las 3 variables espaciales facilitando los cálculos para sistemas complejos [15]. Conviene destacar que DFT es un método fundamentado en la mecánica cuántica de gran importancia en el estudio de la estructura electrónica de la materia aplicado en diversas áreas del saber [8, 16, 17].

¹Siglas en inglés: DFT-Density Functional Theory

2.1. Teoría del funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad surge a partir de la teoría cuántica no relativista y la aproximación de Born-Oppenheimer para dar solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para el caso electrónico y bajo estas consideraciones, se tiene

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{con} \quad \Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2-1)$$

donde E es la energía electrónica, Ψ la función de onda para N-electrones y \hat{H} el operador Hamiltoniano electrónico

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

compuesto por el operador de energía cinética \hat{T} de los electrones, la energía potencial \hat{V}_{ee} entre electrones, la energía de interacción \hat{V}_{ext} núcleo-electrones, la cual es un potencial externo para los electrones. Recurrir a encontrar la energía independiente del tiempo, bajo una aproximación que permite desacoplar del Hamiltoniano de muchos cuerpos la parte electrónica de la nuclear, no es suficiente. La función de onda que describe el sistema depende de $3N$ variables, esto implica que la solución de la ecuación de Schrödinger no es posible mediante métodos analíticos. Otro obstáculo es que los sistemas están descritos por una función de onda compuesta de muchos núcleos y electrones $3(N+e)$ sin contar con el espín, esto implica un exceso de información lo cual es un desafío su almacenamiento. Kohn determina a este problema como el muro exponencial [18–20]. Con el fin de superar esta barrera se ha propuesto un método conocido como el funcional de la densidad.

2.1.1. La densidad como una variable

Un enfoque alternativo, en la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de N-electrones interactuantes, es considerar la energía del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, Ec. (2-2). La función de onda no desaparece de la solución, esta se encuentra implícita en la nueva variable de interés,

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi[n(\mathbf{r})] \rangle, \quad (2-2)$$

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

Después de identificar el funcional, es importante establecer el marco lógico que sustenta la teoría. DFT se fundamenta en el teorema formulado por Hohenberg y Kohn en 1964, en donde se determina que:

- *El potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ es un funcional único, excepto por una constante, de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y a su vez esta densidad en el estado fundamental del sistema de muchas partículas define este potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ [21]. La energía total del sistema está definida únicamente en términos de la densidad.*
- *En un sistema de N partículas interactuantes la energía mínima $E[\Psi(\mathbf{r})]$ del sistema nunca será mayor a la energía aproximada para un potencial externo $v(\mathbf{r})$ [21]. Por lo tanto, la densidad intrínseca del sistema en el estado fundamental es la que minimiza la energía total.*

En la expresión de energía como funcional de la densidad Ec. (2-2), la energía cinética \hat{T} y la energía de interacción \hat{V}_{ee} definen el funcional universal, Ec. (2-3). Es el mismo para cualquier sistema electrónico con el inconveniente que no se conoce su forma exacta,

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]. \quad (2-3)$$

En 1965, Walter Kohn y Lu Sham [22] proponen una forma aproximada del funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$. Consideran un sistema de electrones no interactuantes cuya densidad es igual a la del sistema de electrones interactuantes. Este modelo ficticio permite plantear el funcional universal, Ec. (2-4), en términos de la energía cinética T_s para electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$, la energía electrostática clásica $J[n(\mathbf{r})]$ y la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, en donde se incluyen las diferencias entre las energías cinéticas y potenciales del sistema ficticio y del sistema real.

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2-4)$$

Con el fin de encontrar la energía del estado fundamental para el sistema de electrones no interactuantes se dispone de un conjunto de orbitales φ_j de Kohn-Sham para solucionar la ecuación de Schrödinger de un electrón,

$$-\frac{2}{2m}\nabla^2\varphi_j(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}). \quad (2-5)$$

En esta expresión conocida como la ecuación de Kohn-Sham, Ec. (2-5), el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ no se conoce. Este término compuesto por un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, la interacción de Coulomb y un potencial de intercambio - correlación $V_{xc}(\mathbf{r})$ Ec. 2-6. El potencial efectivo es indispensable para garantizar que la densidad del sistema de electrones no interactuantes sea igual a la densidad electrónica del sistema interactuante. Calcular el potencial efectivo implica usar un método iterativo y auto-consistente.

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2-6)$$

En principio, se considera una densidad electrónica de entrada $n(\mathbf{r})$ para calcular el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$. Paso a seguir se soluciona la ecuación de Kohn-Sham de donde se obtienen los

orbitales $\varphi_j(\mathbf{r})$ con los cuales se calcula la nueva densidad electrónica $n'(\mathbf{r})$. Este proceso es iterativo hasta alcanzar la convergencia, es decir, cuando la densidad electrónica de entrada sea igual a la densidad de salida. Numéricamente se considera la convergencia cuando al evaluar diferencia de cada uno de los elementos de la matriz densidad de entrada con la de salida en un ciclo auto-consistente es menor al valor de tolerancia definido para la matriz densidad.

2.1.2. Funcional de intercambio-Correlación

El funcional de intercambio-correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ surge de la formulación de Kohn-Sham en donde la energía de intercambio está asociada a una repulsión no clásica entre los electrones interactuantes debida al principio de exclusión de Pauli, mientras que la energía de correlación es la diferencia entre la energía del sistema real y el ficticio [23]. El funcional de intercambio y correlación se define a partir de diferentes aproximaciones. Las más utilizadas corresponden a la Aproximación de Densidad Local (LDA ²), la cual evalúa el sistema electrónico inhomogéneo como localmente homogéneo, y la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA ³) válida para densidades que varían lentamente en el espacio [8]. GGA fue desarrollado para superar la deficiencia de LDA relacionada con una variación infinitamente lenta en la densidad electrónica, presenta mejores resultados sobre los de LDA para el cálculo de longitudes y energías de enlace en metales de transición con orbitales 4d-5d y en el estudio de las propiedades geométricas, energéticas y dinámicas de la molécula de agua, entre otras [6, 24, 25]. Sin embargo, ambos métodos presentan ventajas y desventajas en diferentes materiales y propiedades físicas, por lo que su rango de aplicación depende del sistema a examinar. En el caso de las interacciones de átomos y moléculas la redistribución de las densidades electrónicas se encuentra fuertemente ligada a la energía de intercambio y correlación. Esto implica considerar funcionales en donde se incluyan fuerzas de van der Waals [26] que permitan analizar interacciones dipolo-dipolo permanente (fuerza Keesom) presente entre moléculas polares, dipolo permanente -dipolo inducido (fuerza de Debye) dado entre una molécula polar y una apolar y dos dipolos inducidos instantáneamente, moléculas apolares (fuerzas de dispersión de London) [27, 28]. En general Keesom y Debye son bien descritos mediante GGA y los funcionales de vdW se usan para London.

2.1.3. Corrección BSSE

En el estudio de las interacciones frecuentemente se evidencian variaciones en la energía y distancia de interacción debido al error de superposición de bases (BSSE⁴) [29]. Cuando dos sistemas A y B se aproximan forman un sistema AB en donde la energía total se obtiene usando las funciones base asociadas con cada uno de los subsistemas A y B, es decir, A usa las funciones base extra de B para describir su distribución electrónica y viceversa. Esto implica un incremento de la base en el

²Siglas en inglés: Local Density Approximation

³Siglas en inglés: Generalized Gradient Approximation

⁴Siglas en inglés: Basis Set Superposition Error

sistema AB comparado a cada uno de los subsistemas A y B. El error surge al considerar la energía total de los subsistemas A y B a distancias grandes, debido a que la energía total se determina a partir exclusivamente de las funciones base de cada uno de los subsistemas por separado. Esto implica una restricción en el cálculo variacional, porque si la energía total es minimizada entonces la obtenida de corto alcance del sistema AB debe ser comparable con las energías de largo alcance de los subsistemas sin interactuar, esto conlleva a una sobreestimación de la energía de interacción [8, 30]. Cabe especificar que este efecto es de origen puramente computacional, no tiene significado físico y puede tratarse describiendo los subsistemas en el conjunto de bases de todo el sistema o usando conjuntos de bases de orbitales atómicos infinitos.

Un método alternativo en la corrección de este error e implementado en los resultados del presente trabajo corresponde al propuesto por Boys y Bernardi en 1970 conocido como método de contrapeso (CP⁵) [31]. En esta corrección se hace uso de los orbitales fantasma (funciones base no acompañadas de átomos) [7]. Cada subsistema fantasma tiene un conjunto de bases centradas en las posiciones de sus átomos, con la característica particular que no tienen electrones, ni protones. Esto da la posibilidad que cada subsistema se complemente con el conjunto base generado por cada uno. Por consiguiente, la energía de interacción ΔE_{int} se define bajo la corrección BSSE como

$$\Delta E_{int} = E_{AB}^{AB} - (E_{AB_f}^A + E_{A_fB}^B). \quad (2-7)$$

En la ecuación (2-7) se determina la energía de interacción para dos subsistemas A y B. El término E_{AB}^{AB} corresponde a la energía total del sistema AB evaluado en la base AB, mientras que los términos $E_{AB_f}^A$ es la energía de A en la base formada por los orbitales de A y los orbitales fantasma de B y $E_{A_fB}^B$ es la energía de B en la base conjunta de B y los orbitales fantasma de A.

2.2. Fisorción y quimisorción

En la interacción de los átomos y/o moléculas con los sistemas bidimensionales es importante establecer si se presentan procesos de fisorción (adsorción física) o quimisorción (adsorción que involucra reacciones químicas). La interacción van der Waals determina las energías de fisorción cuyo valor es comparable a $k_B T$ ($\approx 0,0258$ eV) a temperatura ambiente, mientras que la quimisorción implica fuertes interacciones (covalentes e iónicas) con energías superiores a 1 eV dando lugar a una especie química diferente [32–34]. En estos procesos de interacción la vecindad atómica más cercana es la responsable de la mayor parte de la perturbación. Por tal razón, las diferencias en las interacciones se producen en función de la posición y orientación relativa del átomo y/o la molécula. En el caso de las monocapas hexagonales, la vecindad a considerar sobre un hexágono serán i) en su centro, ii) en un enlace y iii) en un átomo. Con el fin de estudiar los efectos de estas interacciones en las propiedades electrónicas de las monocapas se puede calcular las energías totales en función de la distancia entre el adsorbente (superficie) y el adsorbato (átomos y/o moléculas), estimando la profundidad de los pozos de potencial, ver figura 2-1. También es posible evaluar la

⁵Siglas en inglés: Counterpoise method

densidad de estados proyectada (PDOS) a fin de estudiar la contribución de los orbitales atómicos en los posibles cambios en la estructura electrónica de la monocapa. Así, por ejemplo, si las distancias de interacción entre el adsorbente y adsorbato permiten la superposición de orbitales atómicos pueden formar enlaces covalentes o si en la curva de potencial, ver figura 2-1 (b), el pozo se encuentra a una distancia r_q menor a 3\AA esto corresponde a un proceso de quimisorción [32].

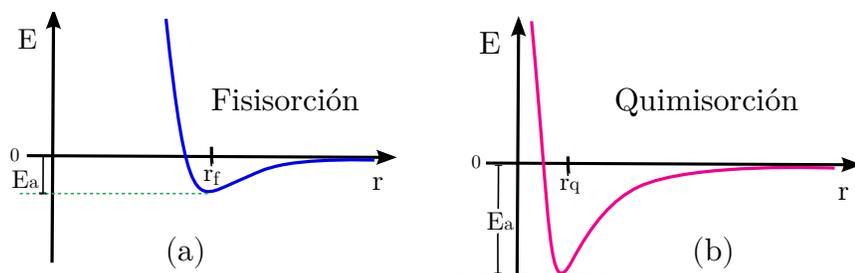


Figura 2-1.: Curvas de energía de interacción en función de la distancia entre el adsorbato y el adsorbente. (a) Proceso de fisorción y (b) Proceso de quimisorción con distancias $r_q < r_f$.

En el proceso de fisorción el adsorbato y el adsorbente se polarizan debido a la redistribución de la densidad electrónica de las valencias de los átomos alcanzando el equilibrio a una distancia r_f con una profundidad en el pozo de potencial de E_a , la interacción conduce a la repulsión del adsorbato. A modo de ilustrar el proceso de fisorción se presenta de manera cualitativa en la figura 2-1 (a). En el proceso de quimisorción a una distancia de equilibrio r_q el pozo de potencial es más profundo comparado con el del proceso de fisorción, ver figura 2-1 (b). La atracción es más fuerte del adsorbato hacia el adsorbente generando enlaces que pueden ser covalentes, iónicos o metálicos [35, 36].

2.3. Metodología computacional

En el presente trabajo se utiliza el código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [5]. Un programa cuya base es la Teoría del Funcional de la Densidad con la versatilidad de realizar tanto cálculos de estructura electrónica como también simulaciones de dinámica molecular *ab initio* para sólidos y moléculas usando como base una combinación lineal de orbitales atómicos localizados (LCAO) y pseudopotenciales. SIESTA es un programa libre para la comunidad científica, escala linealmente con el tamaño del sistema optimizando el tiempo de cómputo, útil en el estudio de sistemas periódicos y no periódicos, presenta diversos esquemas para evaluar el funcional de intercambio y correlación en las diferentes aproximaciones LDA, GGA y vdW (intercambio GGA + correlación LDA + correlación n-local vdW).

Con el fin de realizar una adecuada aproximación a los valores de energía para los sistemas de interés en este trabajo, se han considerado dos etapas fundamentales: i) optimización de los pseudopotenciales y ii) optimización de los sistemas bidimensionales.

Optimización de los pseudopotenciales. Una visión general del átomo es considerar dos regiones como son: 1) el *core* en donde se encuentran el núcleo y los electrones fuertemente ligados a él o internos y 2) los electrones de valencia, los cuales son responsables de los enlaces e interacciones, mientras que los electrones del *core* se consideran químicamente inertes para estos procesos. Sin embargo, los estados del *core* se encuentran localizados en la vecindad del núcleo y los estados de valencia oscilan rápidamente en esta región del *core* a fin de mantener la ortogonalidad con los electrones de esta zona. El pseudopotencial es una aproximación cuyo fin es sustituir el núcleo y los electrones del *core* por un potencial efectivo y sustituir las rápidas oscilaciones en la región del *core* una pseudofunción que varía suavemente. Evaluar estas oscilaciones exclusivamente con funciones de onda implica altos recursos computacionales, para ello se recurre a una pseudofunción que elimine los nodos a fin de facilitar la estabilidad numérica. En el código SIESTA, esta zona del *core* se usan orbitales localizados y a partir de un radio de corte r_m los electrones de valencia se representa mediante una base de funciones de onda. En la figura 2-2 se presenta la función de onda Ψ_{AE} y el potencial V_{AE} los cuales provienen de cálculos *All-Electron* y representan el comportamiento "verdadero" del átomo aislado usando una misma base para los electrones de valencia y del *core*. Es posible observar los nodos generados por las rápidas oscilaciones representados por la función Ψ_{AE} , y la eliminación de estos nodos mediante la pseudofunción Ψ_{PS} . A partir de un radio de corte r_m tanto la función de onda *All-Electron* y la pseudofunción son iguales.

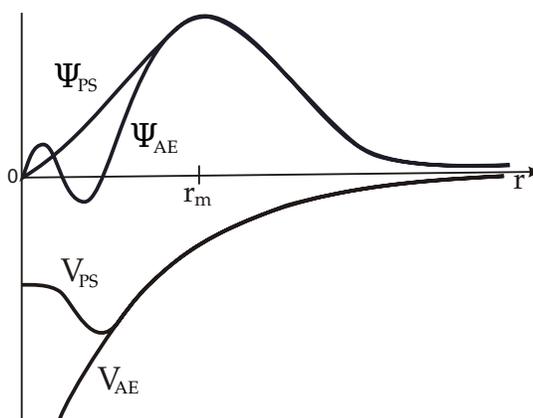


Figura 2-2.: Representación esquemática de la función de onda Ψ_{AE} y la pseudofunción Ψ_{PS} .

Dentro de los pseudopotenciales se encuentran los que conservan la norma, básicamente establecen que fuera de la región del *core* ($r > r_m$) la función Ψ_{AE} tiene la misma amplitud y energía que la pseudofunción Ψ_{PS} garantizando una densidad electrónica igual. En la región del *core* ($r < r_m$) se debe cumplir,

$$\int_r^{r_m} \|\Psi_i^{AE}(\mathbf{r})\|^2 d\mathbf{r} = \int_r^{r_m} \|\Psi_i^{PS}(\mathbf{r})\|^2 d\mathbf{r} \quad (2-8)$$

es decir, la norma se conserva (ecuación 2-8) en esta región garantizando que la densidad electrónica sea igual [37].

En general, un pseudopotencial es eficiente si mantiene la transferibilidad, es decir, que sea capaz de describir el comportamiento atómico en diferentes ambientes químicos.

En este trabajo el primer paso en la optimización de los pseudopotenciales consiste en encontrar las configuraciones electrónicas para cada uno de los elementos químicos con menor energía considerando el principio de exclusión de Pauli y el principio de Aufbau, ver tabla 2-1.

| Configuraciones - Electrónicas | | | | | |
|--------------------------------|-------------|------------------------|----------|---------------------|----------------------|
| Elemento | Valencia | Energía (eV) | Elemento | Valencia | Energía (eV) |
| H [1] | $1s^2$ | $-9,18 \times 10^{-1}$ | Ge [32] | $4s^2 3d^{10} 4p^2$ | $-41,53 \times 10^2$ |
| C [6] | $2s^2 2p^2$ | $-7,56 \times 10^1$ | As [33] | $4s^2 3d^{10} 4p^1$ | $-44,71 \times 10^2$ |
| N [7] | $2s^2 2p^3$ | $-10,89 \times 10^1$ | Ga [31] | $4s^2 3d^{10} 4p^1$ | $-38,49 \times 10^2$ |
| O [8] | $2s^2 2p^4$ | $-14,99 \times 10^1$ | Hg [80] | $6s^2 5d^{10} 6p^0$ | $-36,83 \times 10^3$ |
| Al [13] | $3s^2 3p^1$ | $-48,45 \times 10^1$ | Pb [82] | $6s^2 5d^{10} 6p^2$ | $-39,05 \times 10^3$ |
| Si [14] | $3s^2 3p^2$ | $-57,84 \times 10^1$ | | | |

Tabla 2-1.: Configuraciones electrónicas de mínima energía usadas para la generación de los pseudopotenciales. Cálculos AE de la energía total en el estado fundamental usando el programa ATOM

Los cálculos son realizados usando el programa ATOM [38] con el esquema de Troullier-Martins (TM) [39, 40], la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y el funcional de intercambio-correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [41]. De las configuraciones electrónicas evaluadas en cálculos *All-Electron* (AE) se escoge la de menor energía con el propósito de realizar el test de transferibilidad, el cual compara las energías de la configuración seleccionada en función de los radios de corte para cada orbital con otras configuraciones electrónicas para el mismo elemento químico, Si la diferencia es menor a 1 mRy es apta para generar el pseudopotencial. En algunos elementos químicos es posible que la contribución de los estados *d* en los enlaces no sea despreciable y requiera inclusión explícita en la región de valencia, estos se conocen como estados de *semicore* [42].

De otra parte, en la fig. 2-3 se presentan las funciones de onda *All Electron* (AE) y las pseudofunciones (PS) para los estados *s*, *p* y *d* del pseudopotencial de Mercurio (Hg). En cada uno es posible observar que a partir de un radio de corte las funciones AE y PS coinciden, garantizando como se menciona en la literatura que la densidad electrónica sea la misma. También se observan los nodos en la región del *core* en las funciones AE, mientras que en las pseudofunciones PS no se evidencian estos nodos facilitando el cálculo numérico. Es importante además que la derivada logarítmica coincida a partir del radio de corte r_m para la pseudofunción y la función *All Electron*.

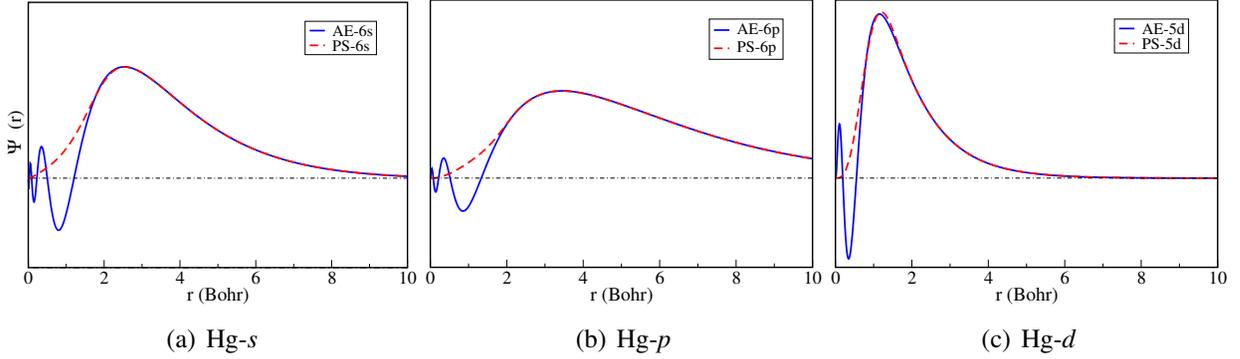


Figura 2-3.: Gráficas para los estados (a) s , (b) p y (c) d para el pseudopotencial del Mercurio (Hg). En cada una se muestran las funciones de onda *All Electron*(AE) y las pseudofunciones (PS).

En los pseudopotenciales de las especies químicas mencionadas se evalúan para cada uno de sus estados electrónicos los radios de corte r_m , usando para ello un código ⁶, el cual permite dar un valor aproximado del radio de corte que mejor se ajusta a la configuración electrónica y esquema de funcional de intercambio-correlación usado.

Para las interacciones van der Waals, el programa SIESTA cuenta con varios esquemas para evaluar el funcional de intercambio - correlación. El esquema seleccionado para el desarrollo del presente trabajo considerando las exigencias en los recursos computacionales es el propuesto por Berland-Hyldgaard [43], conocido como vdW-DF-cx.

En general, en la gama de funcionales van der Waals (vdW-DF) la energía de intercambio-correlación se representa con la ecuación (2-9) [44],

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_c^{nl}[n(\mathbf{r})] \quad (2-9)$$

en donde $E_x^{GGA}[n(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio evaluado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), $E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ corresponde a la energía de correlación en la aproximación de densidad local (LDA), y el último término E_c^{nl} está relacionado con la energía de correlación no local. El funcional vdW-DF-cx, se fundamenta en la teoría de plasmones [45, 46]. Es un funcional que permite evaluar propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales en sólidos, materiales compuestos por capas, moléculas aromáticas, absorción y adsorción de moléculas en superficies, entre otros, [26, 47]. En los átomos seleccionados para este trabajo, ver tabla 2-1, adicionalmente se calculan los pseudopotenciales usando el funcional Berland-Hyldgaard (BH) con el fin de estudiar las interacciones tipo van der Waals.

Optimización de los sistemas bidimensionales. La segunda etapa de los procesos de optimización se enfoca en las monocapas hexagonales monoatómicas y diatómicas. En la figura 2-4 se muestra un esquema del proceso a seguir en la optimización de estos sistemas. Se inicia estableciendo la información básica del sistema físico a estudiar, se adjunta el pseudopotencial previamente optimizado y se construye tanto una celda unitaria de dos átomos para estudiar las propiedades estructurales

⁶Código usado para calcular los radios de corte aproximados @Copyright Rafael Ramón Rey González, Camilo Andrés Espejo Pabón.

y electrónicas de las monocapas hexagonales. Después se optimizan las superceldas unitarias de 32 átomos, este número se escoge en función de *i*) una celda lo suficientemente grande que permita desprestigiar las interacciones entre átomos o moléculas, y *ii*) la capacidad de cómputo accesible para el presente trabajo. El siguiente paso es evaluar cada uno de los parámetros computacionales de convergencia (MeshCutoff, kgrid Monkhorst Pack, etc.) usando como referente la energía mínima obtenida al ser calculado para cada uno de estos sistemas. Al encontrar los mínimos de energía para cada uno de los parámetros de convergencia, el sistema se somete a una relajación estructural. Finalmente, con los pseudopotenciales y las monocapas hexagonales optimizadas por los procesos anteriormente mencionados se calculan las energías de cohesión y las relaciones de dispersión para las estructuras bidimensionales y para la interacción de átomos y/o moléculas con las monocapas hexagonales despreciando movimientos paralelos a la superficie.

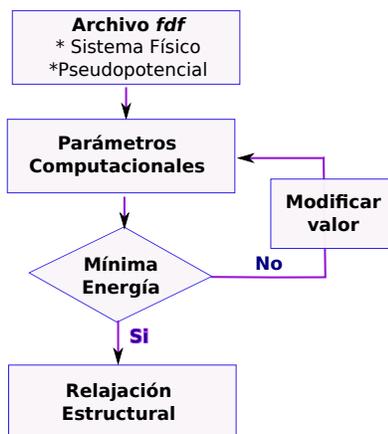


Figura 2-4.: Diagrama para el proceso de optimización de las monocapas hexagonales

2.4. Sistemas físicos

Los sistemas bidimensionales a estudiar en el presente trabajo son las monocapas hexagonales monoatómicas compuestas de los elementos químicos de carbono (MC), silicio (MSi), germanio (MGe) y diatómicas con átomos de arsénico-galio (MGaAs) y nitrógeno-galio (MGaN). La estructura geométrica de estos nanomateriales corresponde a un arreglo hexagonal similar a un panel de abejas, ver figura 2-5. Los átomos se ubican en los vértices de los hexágonos formando enlaces covalentes híbridos tipo sp^2 . En el caso de MC (grafeno) su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$ el orbital $1s$ hace parte del *core* y $2s^2 2p^2$ corresponden a los orbitales de los electrones de valencia. La hibridación sp^2 se genera por medio de los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$ dando lugar a tres hibridaciones sp^2 (trigonal-ángulo de enlace 120°) que construyen los enlaces σ con los átomos de carbono vecinos. Cuatro electrones de valencia en el estado hibridado, tres en la hibridación sp^2 permitiendo la formación de enlaces covalentes y un electrón en el orbital $2p_z$ responsable de los enlaces y antienlaces π .

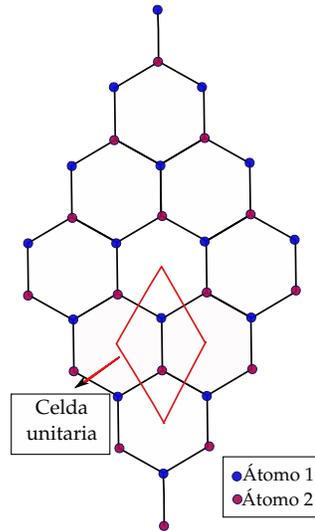


Figura 2-5.: Monocapa hexagonal de 32 átomos en el espacio real. Monoatómica (átomo de un mismo elemento) o diatómica (dos átomos de elementos diferentes).

En la figura 2-6 (a) se muestra la red en el espacio real en donde los óvalos encierran dos átomos e indican los motivos o base sobre los cuales se construye la red de Bravais figura 2-6 (b). Esta red se compone de hexágonos cuyos vectores primitivos están dados por: $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$, $\mathbf{a}_2 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ con $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$. El parámetro de red es $a = \sqrt{3}a_0$ en donde a_0 es la longitud de enlace.

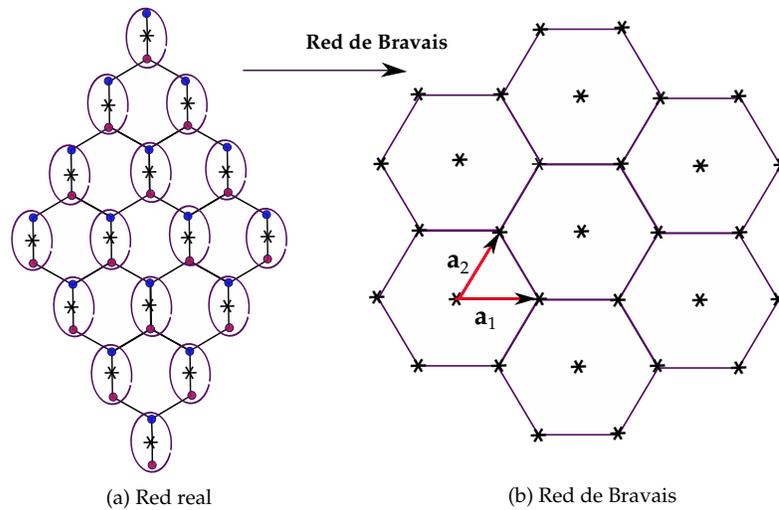


Figura 2-6.: Representación en 2D de la (a) red en el espacio real y los óvalos señalan los motivos y (b) red de Bravais con sus correspondientes vectores primitivos \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 .

A partir de estos vectores unitarios se definen los vectores primitivos \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 en el espacio recíproco, ver figura 2-7, con $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}})$ y $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{2}{\sqrt{3}})$ cuya magnitud es de $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$.

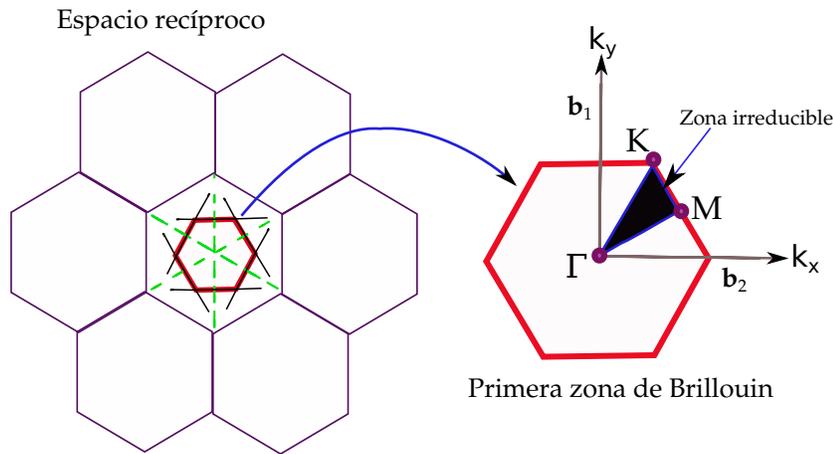


Figura 2-7.: En el espacio recíproco se muestra la celda de Wigner-Seitz (hexágono rojo), la cual corresponde a la primera zona de Brillouin y los puntos Γ , M y K sobre esta delimitan la zona irreducible.

Los vectores primitivos \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 determinan la primera zona de Brillouin, en donde los puntos Γ , M , K con coordenadas:

$$\Gamma = (0, 0), \quad M = \frac{\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad K = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{\sqrt{3}} \right),$$

determinan la zona irreducible. Considerada la región más pequeña que contiene los vectores de momento k y todas las simetrías para reproducir el resto de la zona de Brillouin. Así, basta con generar la relación de dispersión en esta zona irreducible para determinar el comportamiento del material como un conductor, semiconductor o aislante electrónico.

Después de definir la primera zona de Brillouin se procede a calcular la estructura de bandas electrónicas para las monocapas hexagonales monoatómicas de grafeno (MC), siliceno (MSi), germaneno (MGe) y diatómicas como arseniuro de galio (MGaAs) y nitruro de galio (MGaN).

3. Resultados

Después de realizar el proceso de optimización para los pseudopotenciales y para las monocapas hexagonales monoatómicas MC, MSi, MGe y diatómicas MGaAs y MGaN, se procede a calcular las energías de cohesión, relaciones de dispersión y densidades de estados electrónicos usando la Aproximación de Gradiente Generalizado.

En el caso de las interacciones de los átomos de Al, As, Hg y Pb con los sistemas bidimensionales, cada uno de estos se localiza inicialmente a una distancia de 7.0 Å sobre la supercelda de 32 átomos, específicamente en el hexágono central de este sistema en diferentes zonas tales como: i) centro, ii) lado y iii) vértice. De forma similar se ubican las moléculas de H₂O, HCN y CO₂ con la diferencia de considerar su posición geométrica de interacción sobre los sitios ya mencionados. Las energías obtenidas de interacción para los átomos han sido evaluadas con GGA y en el caso de las moléculas se incluye la interacción van der Waals. Sin embargo, se evalúa la interacción entre los átomos de As, Hg y Pb con el funcional BH para interacciones van der Waals, en especial, por la gran polarizabilidad de los elementos Hg y Pb.

Debido a que la simulación con el funcional van der Waals requiere para cada proceso 24 Gb de memoria RAM y excediendo el tiempo computacional previsto, se analizan solamente los puntos en donde se evidencia una mayor energía de interacción de las moléculas con las monocapas. De cada interacción se selecciona la de menor valor de energía y se realiza la corrección del error por superposición de la base (BSSE¹), las densidades de carga y densidades de estados proyectada.

3.1. Monocapas hexagonales

El grafeno ha sido quizás una de las estructuras bidimensionales más investigadas en el campo de la nanotecnología en los últimos años, existe de manera natural al interior del grafito. El grafeno se compone de átomos de carbono ordenados espacialmente en una red tipo panal de abejas, enlazados mediante hibridaciones sp^2 conocidos como enlaces σ y el orbital p_z esta asociado al enlace tipo π encargado del transporte electrónico. Las investigaciones teóricas y experimentales muestran en este nanomaterial la no existencia de brecha de energía, por lo cual, la banda de valencia está completamente llena mientras la de conducción está vacía. Como no existe superposición de bandas el material es considerado un semimetal. Sin embargo, es posible convertirlo en un metal debido a que la cantidad de energía para generar transporte es mínima. Al no poseer brecha de energía prohibida facilita el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

¹Basis Set Superposition Error

En su relación de dispersión es posible evidenciar sobre el punto K de la primera zona de Brillouin que las bandas de valencia y de conducción se cruzan sobre el nivel de Fermi, generando los conos de Dirac. Es un descubrimiento interesante debido a que las bandas no presentan un comportamiento de parábola común en los materiales en 3D. La presencia de los conos implica una energía $E(\mathbf{k}) = \pm v_f |\mathbf{k}|$ y portadores de carga sin masa efectiva, con una ecuación tipo Dirac. En efecto, la relación de dispersión del grafeno muestra portadores de carga relativistas sin masa efectiva y con velocidades del orden $\approx 10^6$ m/s, dos órdenes de magnitud menores a la de la luz. A partir de este comportamiento, se ha investigado diversos materiales con geometría similar a la del grafeno como es el siliceno y germaneno, encontrando los conos de Dirac asimétricos similares a los obtenidos en el grafeno [4, 48, 49]. En las monocapas hexagonales diatómicas el comportamiento es diferente, existe en estos materiales una brecha de energía prohibida. Sin embargo, aún existen discrepancias entorno al carácter semiconductor de estos materiales [50–56]. A continuación se presentan las energías de cohesión para las monocapas hexagonales monoatómica MC, MSi, MGe, y diatómicas MGaAs y MGaN.

3.1.1. Energías de cohesión

Inicialmente, se evalúa la energía de cohesión para cada una de las monocapas hexagonales monoatómicas y diatómicas bajo diferentes pseudopotenciales en el esquema PBE de la aproximación de Gradiente Generalizado. Con el fin de comparar los efectos del pseudopotencial con (cs) y sin espín (ss) en estos cálculos de energía, se han utilizado los optimizados en este trabajo y los disponibles en la base del programa SIESTA. La importancia de la energía de cohesión en estos sistemas es determinar si las monocapas son estables energéticamente, es decir, conocer el mínimo de energía para el cual los átomos del sistema se mantienen unidos para generar la estructura bidimensional. Evaluar la energía de cohesión en estas monocapas hexagonales se realiza a partir de las curvas de energía total en función de la longitud de enlace identificando los pozos de potencial y los mínimos de energía respectivos. Hasta nuestro conocimiento no existen reportes de energías de cohesión experimental para las monocapas hexagonales monoatómicas y diatómicas. Sin embargo, se comparan los resultados experimentales encontrados para las estructuras 3D y los teóricos reportados para los sistemas bidimensionales.

En general, la energía de cohesión para las monocapas hexagonales monoatómicas presenta una fuerte dependencia con la configuración electrónica y los radios corte usados en la generación del pseudopotencial, responsables directos de las variaciones existentes en las curvas de energía total. De otra parte, si bien la energía de cohesión experimental en las estructuras 3D es un punto de referencia, es necesario considerar que el valor debe cambiar debido al arreglo atómico hexagonal y bidimensional.

La curva de energía total usando pseudopotenciales con y sin espín para el grafeno se presenta en la figura 3-1. El valor de energía mínimo para las dos curvas se encuentra para un parámetro de red 2.46 Å, valor que coincide perfectamente con el parámetro de red para el grafeno. También es posible observar que para $a > 7.0$ Å la energía se mantiene constante. En efecto el pseudopotencial

influye en el valor de la energía de cohesión, esto se evidencia en los valores encontrados con una diferencia de 16.21 %, ver tabla 3-1.

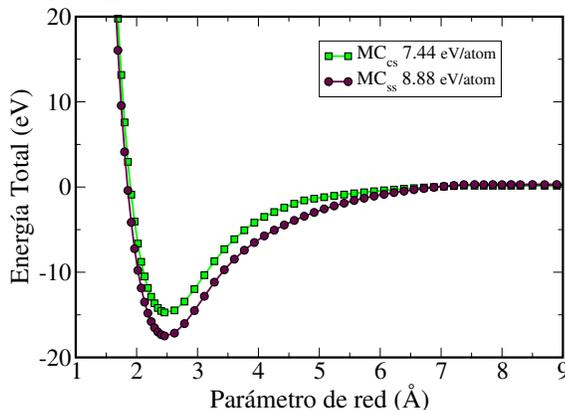


Figura 3-1.: Curva de energía total en función del parámetro de red para el grafeno usando pseudopotenciales sin y con efectos de espín MC_{ss} y MC_{cs} , respectivamente. En el recuadro se muestra la energía de cohesión.

Las curvas de energía total para el siliceno y germaneno se presentan en la figura 3-2 (a) y 3-2 (b), respectivamente. En ambos sistemas se evidencian valores de energía menores comparados con el reportado para el grafeno. En la monocapa MSi se evalúan las curvas de energía total con pseudopotenciales sin (Si_{ss}) y con (Si_{cs}) efectos de espín en donde se observa que la energía es mínima para distancias de 3.86 Å y 3.88 Å, constante para valores mayores de 9.0 Å. En el caso del MGe se obtienen cuatro curvas de energía total usando pseudopotenciales sin (Ge_{ss}) y con (Ge_{cs}) efectos de espín. También se evalúan las energías totales en función de dos pseudopotenciales calculados a partir de dos configuraciones electrónicas diferentes de la valencia $4s^{\uparrow\downarrow}4p^{\uparrow\uparrow}$ y $4s^{\uparrow\downarrow}4p^{\uparrow\downarrow}$ para el Ge con *semicore*.

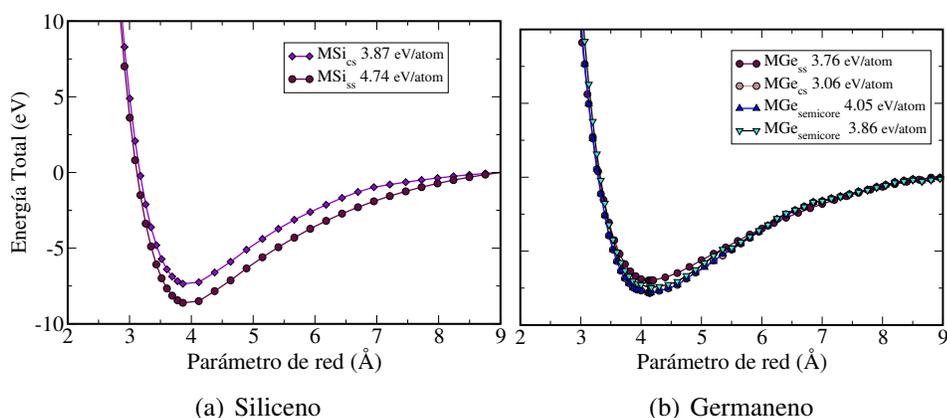


Figura 3-2.: Curvas de energía total para las monocapas hexagonales de (a) Siliceno y (b) Germaneno, ambas con pseudopotenciales que incluyen o desprecian los efectos de espín. En el recuadro se muestra la energía de cohesión.

En las estructuras de 3D a base de carbono se reportan energías de cohesión experimental para el diamante de (7.37 eV/atom) y del grafito (7.34 eV/atom) [57]. El resultado encontrado con el pseudopotencial de SIESTA difiere del diamante en un 20.49 % y grafito 20.98 %, mientras que para el pseudopotencial en el presente trabajo es de un 0.95 % y 1.36 %, respectivamente.

| Monocapas monoatómicas y diatómicas | | | | |
|-------------------------------------|---------------|------------------------|--------------|---------------|
| Monocapa | Parámetro (Å) | Energías cohesión (eV) | | |
| | a | $E_{C_{ss}}$ | $E_{C_{cs}}$ | $E_{C_{sem}}$ |
| Grafeno (MC) | 2.46 | 8.88 | 7.44 | — |
| Siliceno (MSi) | 3.86 | 4.74 | — | — |
| | 3.88 | — | 3.87 | — |
| Germaneno (MGe) | 4.12 | 3.77 | — | — |
| | 4.14 | — | 3.06 | — |
| | 4.13 | — | — | 4.05 |
| | 4.16 | — | — | 3.86 |
| MGaAs | 4.33 | 4.50 | — | — |
| | 4.24 | — | 4.52 | — |
| | 4.17 | — | — | 7.05 |
| MGaN | 3.63 | 6.79 | — | — |
| | 3.70 | — | 3.57 | — |
| | 3.33 | — | — | 8.36 |

Tabla 3-1.: Resultados del parámetro de red (a) y la energía de cohesión con *semicore* ($E_{C_{sem}}$), sin ($E_{C_{cs}}$) y con ($E_{C_{ss}}$) efectos de espín, en eV/atom para las monocapas hexagonales monoatómicas y en eV/molécula para las diatómicas.

La energía de cohesión encontrada para la monocapa hexagonal con pseudopotencial Si_{ss} es de 4.74 eV en 3.86 Å, mientras para la monocapa con pseudopotencial Si_{cs} es de 3.87 eV en 3.88 Å. En la literatura se reporta un parámetro de red de 3.82 Å [58], al compararlo con los valores encontrados en este trabajo difiere en un 1.58 % para Si_{ss} y un 2.10 % para Si_{cs} . En el caso de sus correspondientes valores de mínima energía estos difieren en un 22.48 %, ver tabla 3-1. El dato experimental reportado para la estructura en 3D del silicio es de 4.63 eV/atom [59], el cual difiere del valor encontrado para la monocapa con el pseudopotencial Si_{cs} es de un 16.41 %, mientras con Si_{ss} es de 2.38 %.

En el caso del germaneno (MGe), las energías de cohesión varían para los sistemas construidos bajo un pseudopotencial con espín (Ge_{cs}) y sin espín (Ge_{ss}) en un 22.89 %, mientras entre los pseudos con *semicore* es de 4.92 %, ver tabla 3-1. Al comparar la energía de cohesión para el sistema de 3D [59], se encuentra que coincide con el valor encontrado para la monocapa MGe con pseudopotencial incluyendo el *semicore* cuya energía es de 3.86 eV/atom, variando en un 0.26 % con el dato experimental del sistema 3D.

En la literatura los resultados teóricos reportados usando DFT e incluyendo los obtenidos en el

presente trabajo con efectos de espín, se pueden ver tablas 3-2. Estos resultados indican que el valor de la energía de cohesión cambia no solo por la configuración electrónica sino también por el funcional de energía de intercambio-correlación y el método usado para el cálculo del pseudopotencial. Los datos que mejor se ajustan a los resultados encontrados en el presente trabajo son los calculados con la aproximación GGA.

| Monocapas monoatómicas | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------|-------------|---------------|--------------|
| Monocapa | Ref. [50] | Ref. [60] | Ref. [61] | Ref. [62] | Ref. [63] | Ref. [64] | Ref. [65] | Ref. [66] | Ref. [67] | Este trabajo |
| MC | 10.04 | — | — | 7.847 | 7.936 | 7.90 | — | — | — | 7.44-8.88 |
| MSi | 5.16 | 3.850 | 3.936 | 4.058 - 4.091 | — | 3.89 | 4.85 | 4.57 - 4.69 | — | 3.87-4.74 |
| MGe | 4.15 | — | — | — | — | 3.19 | — | — | 3.641 - 3.648 | 3.06-3.77 |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.744 - 3.815 | 3.86-4.05 |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.847 - 3.868 | |

Tabla 3-2.: Valores teóricos reportados de la energía de cohesión (E_C) en eV/atom para las monocapas hexagonales monoatómicas incluyendo efectos de espín resaltados.

En las monocapas hexagonales diatómicas la energía de cohesión se evalúa a partir de tres pseudopotenciales exhibiendo discrepancias entre los resultados obtenidos, esto se debe a la fuerte influencia del orbital 3d, ver tabla 3-1. Los elementos como Ga y As incluyen en la valencia los orbitales $4s^2$, $4p^1$ y $4s^2$, $4p^3$, respectivamente, mientras el orbital $3d^{10}$ hace parte del llamado *semicore*. Los pseudopotenciales incluyen en la valencia el estado 3d apantallando los electrones del *core*.

Sin embargo, los valores experimentales de la energía de cohesión reportados para el GaAs y GaN en 3D corresponden a 6.52 eV/molécula y 8.96 eV/molécula, respectivamente [68]. Así la diferencia con los resultados encontrados a partir de los pseudopotenciales con *semicore* para la monocapa hexagonal MGaAs con el valor más próximo es del 8.12 % disminuyendo el parámetro de red en 0.07 Å, mientras que para la monocapa MGaN la diferencia de la energía de cohesión con la experimental de la estructura 3D es de 6.70 %, con una disminución en el parámetro de 0.13 Å.

| Monocapas diatómicas | | | | | | |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Monocapa | Ref. [50] | Ref. [51] | Ref. [52] | Ref. [54] | Ref. [53] | Este trabajo |
| MGaAs | 8.48 | — | — | 13.78 | — | 4.50-4.52-7.05 |
| MGaN | 12.74 | 8.06 | 8.14-8.38 | — | 7.24 | 3.57-6.79-8.36 |

Tabla 3-3.: Valores teóricos de la energía de cohesión (E_C) por motivo molecular en eV.

La energía de cohesión en los sistemas diatómicos muestra variaciones en los resultados reportados en la literatura y los encontrados en este trabajo, en donde se incluyen los efectos de espín resaltados en la tabla 3-3

En general, a partir del trabajo [50] en donde se calculan las energías de cohesión tanto para los sistemas bidimensionales monoatómicos y diatómicos se puede evidenciar marcadas diferencias, esto se debe posiblemente a la aproximación de densidad local (LDA) con la que realizan los cálculos, las configuraciones electrónicas y las bases implementadas.

3.1.2. Relaciones de dispersión

En general, las propiedades electrónicas de las monocapas hexagonales están asociadas directamente con la relación de dispersión electrónica, en especial por el comportamiento de la energía $E(\mathbf{k})$ cerca del nivel de Fermi. Las monocapas hexagonales monoatómicas exhiben una intersección de las bandas de valencia y conducción con una dispersión lineal sobre el nivel de Fermi en el punto k de la primera zona de Brillouin, generando así los conocidos conos de Dirac, ver figura 3-3

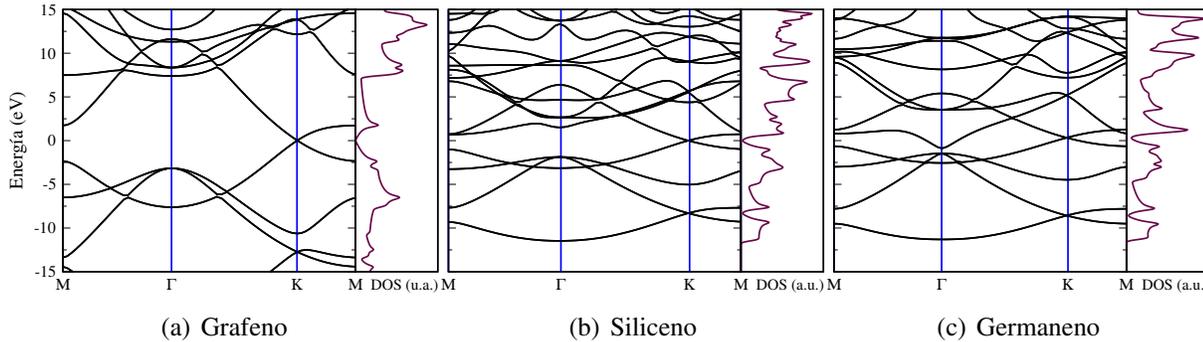


Figura 3-3.: Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados total (DOS) del grafeno, siliceno y germaneno

Esto indica una velocidad de grupo nula, un comportamiento no evidenciado en los materiales 3D cuya dispersión parabólica se describe por $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, mientras en los conos de Dirac esta dada por $E = \pm \hbar v_f |\mathbf{k}|$, en donde v_f concierne a la velocidad de Fermi. Por lo tanto, electrones y huecos conocidos como fermiones de Dirac van a una velocidad 300 veces más lenta que la de la luz c , y con una masa efectiva igual cero. Esto implica partículas no relativistas pero descritas por la ecuación de Dirac [2, 3, 69].

Las relaciones de dispersión se han obtenido a partir de una celda unitaria de dos átomos y geometría planar. En la relación de dispersión del grafeno figura 3-3 (a) se evidencian los conos asimétricos de Dirac sobre el nivel de Fermi en el punto K de la primera zona de Brillouin. En el caso de las monocapas hexagonales de las figuras 3-3 (b) MSi y 3-3 (c) MGe, se observa para el para el germaneno (MGe) una menor energía entre el enlace y antienlace en el punto Γ , en donde la banda de conducción se encuentra por debajo del nivel de Fermi, lo cual implica que se encuentra parcialmente llena, mientras que el punto de Dirac se localiza por encima del nivel de Fermi sobre el punto K . Este comportamiento se modifica si se evalúa la relación de dispersión con una geometría tipo *buckled*² [48, 50, 58, 64, 70–73] para la estructura, al realizar estos cálculos efectivamente el comportamiento anteriormente mencionado se modifica.

La estabilidad estructural de este tipo de monocapas es posible con una hibridación sp^3 , esto implica la existencia de un *buckled*. Con el fin de observar los cambios en la relación de dispersión electrónica debido a esta estructura *buckled*, se varía la altura de uno de los átomos de la celda

²Deformación

unitaria dejando el otro fijo. Se calcula la curva de energía total en función de la variación de la altura Δ_z , se encuentra el mínimo de energía asociado a su correspondiente altura con la cual se genera la estructura de bandas de energía. En el siliceno (MSi), se encuentra el mínimo de energía a una altura de 0.55 \AA , ver figura 3-4 (a). Al comparar la relación de dispersión de la estructura planar y la *buckled* se observa un desplazamiento de las bandas de conducción y de valencia, sin modificación en el cono de Dirac. 3-4 (b)

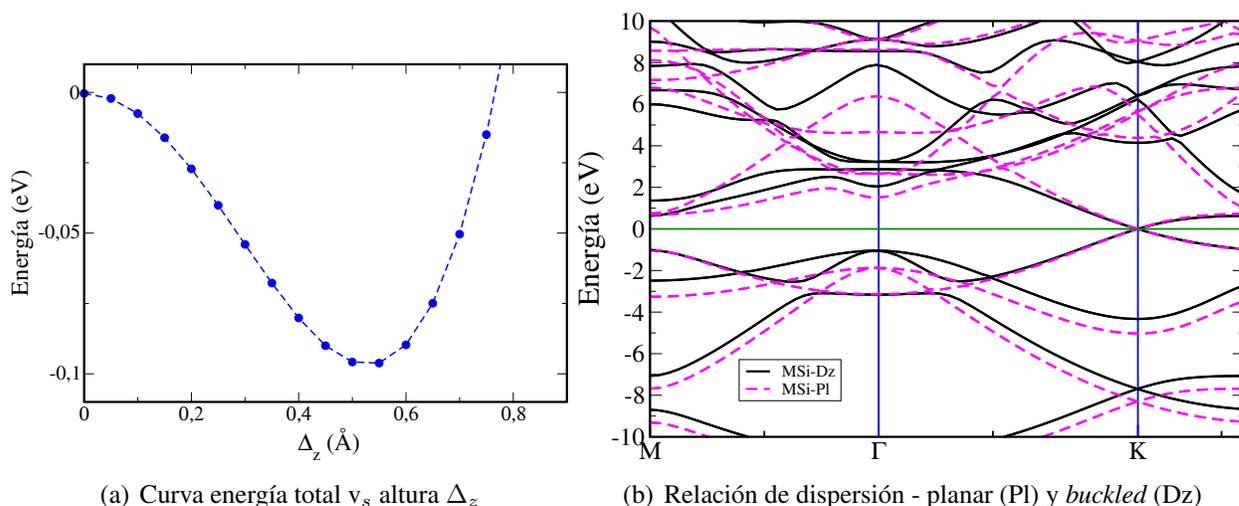


Figura 3-4.: Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y *buckled* del siliceno (MSi).

Un proceso similar al del siliceno se realiza para el germaneno (MGe) en donde se encuentra para la estructura *buckled* el mínimo de energía a una altura de 0.70 \AA , ver figura 3-5 (a).

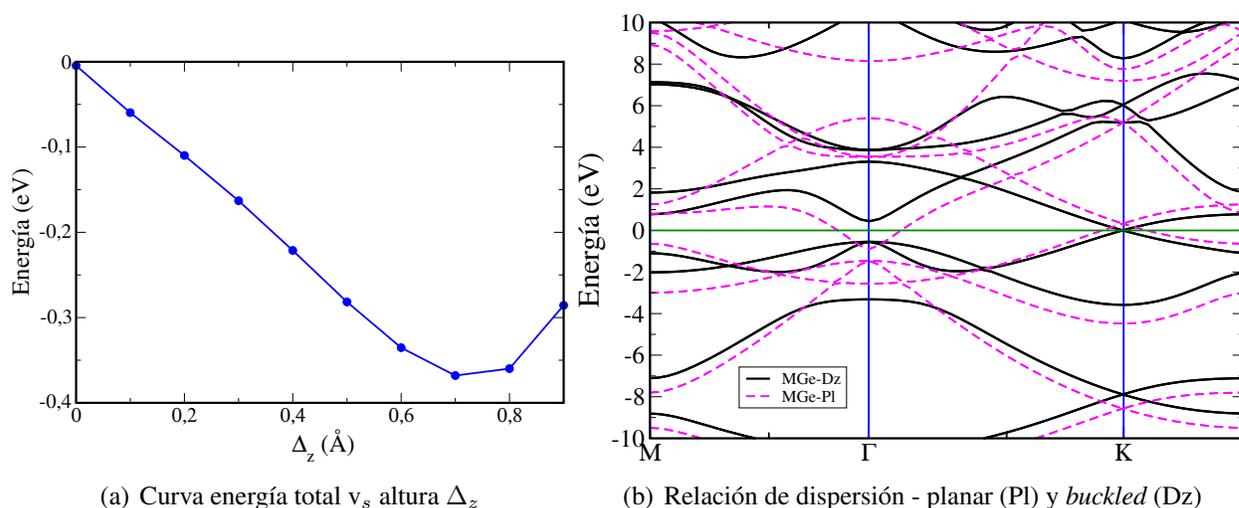


Figura 3-5.: Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y *buckled* del germaneno (MGe).

En la relación de dispersión se compara la obtenida para la estructura planar y la *buckled*. Existen modificaciones en la ubicación de las bandas de energía y el cono de Dirac. Sobre el punto Γ se observa que las bandas de conducción se desplazan hacia energías más altas, mientras las bandas de valencia se aproximan hacia el nivel de Fermi. El cono de Dirac sobre el punto K se ubica sobre el nivel de Fermi, ver figura 3-5 (b).

La PDOS³ para las monocapas hexagonales monoatómicas con las correspondientes contribuciones del orbital s (azul), p_{xy} (rojo), p_z (verde) y la densidad total (marrón) se observan en la figura 3-6. En el grafeno los orbitales p_x y p_y se hibridizan generando los enlaces y antienlaces σ , mientras el orbital p_z da cuenta del enlace y antienlace π . Cerca al nivel de Fermi la mayor contribución corresponde al orbital p_z , mientras que a partir de ± 5 eV la mayor contribución está dada por los orbitales p_{xy} y s , ver figura 3-6 (a).

En el siliceno (MSi) y germaneno (MGe) se observa cerca del nivel de Fermi que el orbital p_z es asimétrico ver figuras 3-6 (b) y 3-6 (c), respectivamente. En el mínimo de la banda de conducción de MSi está compuesto por los orbitales s , p_{xy} y p_z , mientras que el máximo de la banda de valencia se compone de los orbitales p_{xy} y p_z . Comportamiento similar para la monocapa hexagonal MGe en donde el orbital $3d$ no presenta contribución relevante a la densidad de estados total.

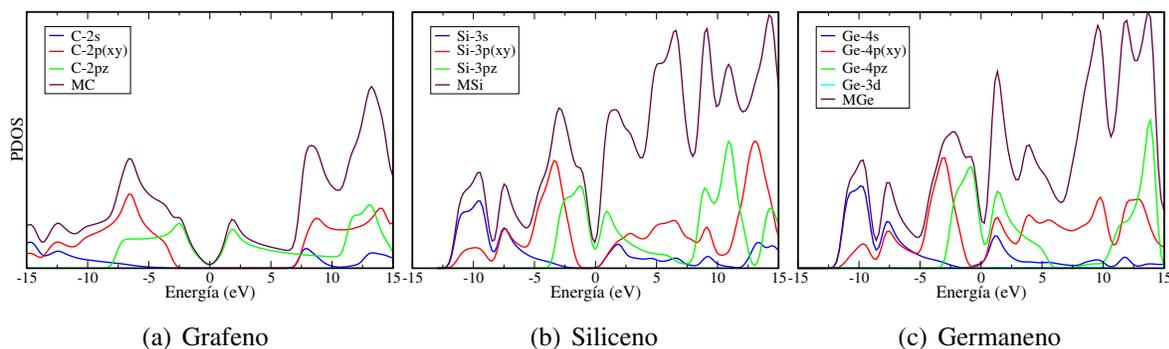


Figura 3-6.: Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados total (PDOS) del grafeno, siliceno y germaneno

Con el fin de comparar y resaltar los posibles cambios en la relación de dispersión electrónica del grafeno cuando interactúe con átomos o moléculas, se presentan las estructuras de bandas electrónicas para una supercelda de 32 átomos de carbono figura 3-7 (a) y para un motivo de dos átomos de carbono figura 3-7 (b), en el rango de $[-5, 5]$ eV. En el caso de la supercelda se observan los efectos de *folding*⁴, ver figura 3-7 (a), lo cual implica una dificultad para determinar los efectos generados por las interacciones. Sin embargo, observamos que las densidades de estados para ambas relaciones de dispersión permanecen sin modificar a pesar de los efectos del *folding*. Las densidades de estados en las bandas π desaparecen en el punto de Dirac donde la energía es cero y se observan las singularidades de Van Hove en -2.42 eV y 1.82 eV.

³Siglas en inglés: Projected Density of States

⁴En las superceldas se genera un efecto conocido como plegado de bandas.

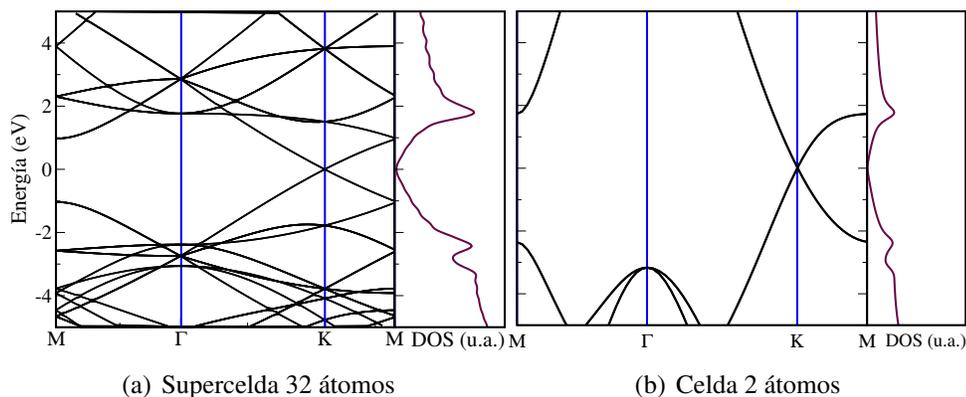


Figura 3-7.: Relaciones de dispersión electrónica para el grafeno. (a) Supercelda de 32 átomos y (b) celda de 2 átomos de carbono, respectivamente

La densidad de estados proyectada para la supercelda 4x4 y la celda 1x1 se muestran en la figura 3-8. Al comparar estas densidades se observan de nuevo las singularidades de Van Hove con los mismos valores de energía y en general, no se encuentran cambios en las contribuciones de los orbitales s , p_x , p_y y p_z de los átomos de carbono.

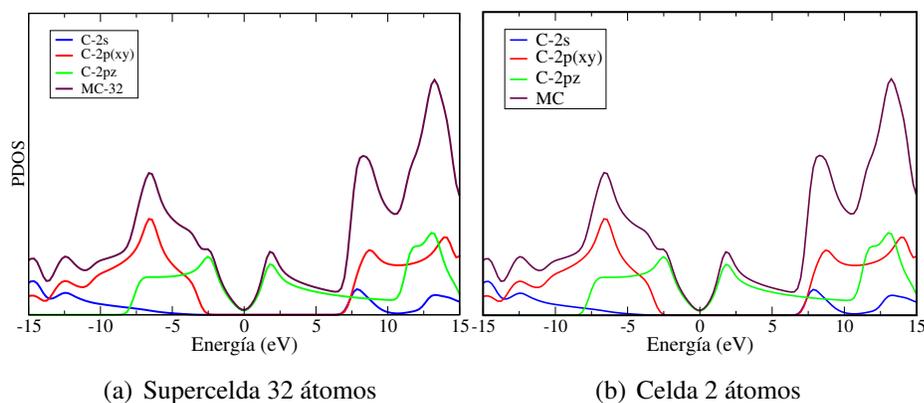


Figura 3-8.: Densidades de estados proyectada del grafeno. (a) Supercelda de 32 átomos y (b) celda de 2 átomos de carbono, respectivamente.

Con esta información se usa la densidad de estados proyectada en vez de las relaciones de dispersión electrónica para las superceldas de 32 átomos para el estudio de las interacciones de átomos y/o moléculas con las monocapas hexagonales monoatómicas.

De otra parte, en las monocapas hexagonales diatómicas de Arseniuro de Galio (MGaAs) y Nitruro de Galio (MGaN), ver figura 3-9, se presentan las relaciones de dispersión electrónica para el motivo molecular. Las bandas electrónicas del MGaAs muestran el mínimo de la banda de conducción en el punto Γ y el máximo de la banda de valencia en el punto K , generando una brecha de energía prohibida (*gap*) indirecta de un 1 meV, ver figura 3-9 (a). En la relación de dispersión de

la monocapa de GaN se encuentra una brecha de energía prohibida indirecta de 1.94 eV, ver figura 3-9 (b).

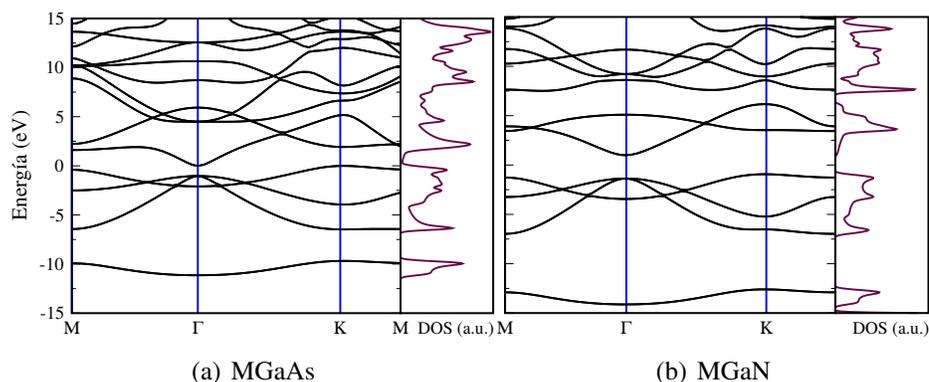


Figura 3-9.: Relaciones de dispersión electrónica y densidad de estados (DOS) de las monocapas hexagonales diatómicas arseniuro de galio (MGaAs) y nitruro de galio (MGaN).

Estas relaciones de dispersión se obtienen para estructuras planares, sin embargo, se calcula la curva de energía total en función de la altura de uno de los átomos de cada celda unitaria. En el caso de la monocapa MGaAs se encuentra un mínimo de energía a una altura de 0.62 \AA , ver figura 3-10 (a).

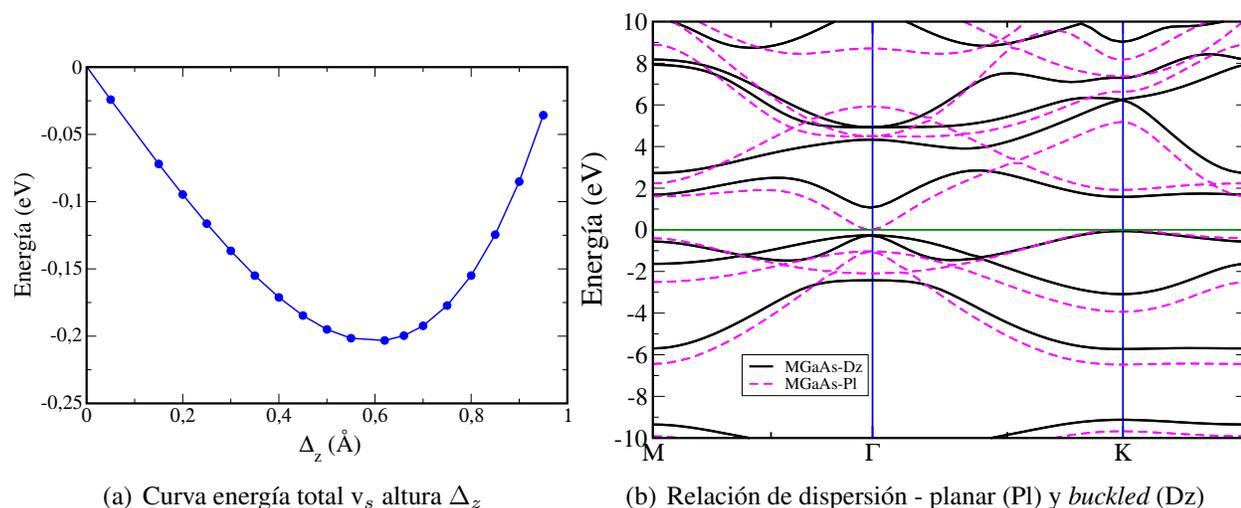


Figura 3-10.: Curva de energía total en función de la altura y relaciones de dispersión electrónicas para las estructuras planar y *buckled* de MGaAs.

La relación de dispersión se modifica bastante, las bandas de conducción se desplazan hacia energías más altas, mientras que las de valencia hacia energías menores, ocasionando que el valor del *gap* aumente a 1.12 eV manteniéndose indirecto, ver figura 3-10 (b).

En el caso de la monocapa de GaN (MGaN), al realizar la curva de potencial se encuentra que su mínimo de energía esta en cero lo cual conlleva a considerar la estructura en esta monocapa hexagonal tipo planar y no *buckled*, ver figura 3-11

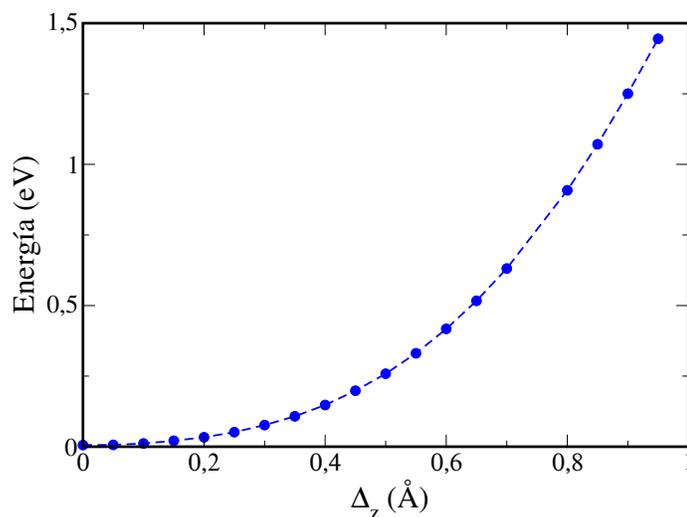


Figura 3-11.: Curva de energía total en función de la altura para la monocapa hexagonal de GaN.

En la literatura existen diferencias en los valores de las brechas de energías prohibidas, además de si el *gap* es directo o indirecto para estos materiales bidimensionales, ver tabla 3-4. En la estructura del Nitruro de Galio (GaN) en 3D su brecha de energía prohibida es directa [74], lo cual difiere del resultado encontrado, debido al cambio de dimensionalidad, el máximo de la banda de valencia se encuentra en K , mientras que el mínimo de la banda de conducción se mantiene invariante.

| Monocapas hexagonales diatómicas | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| Monocapa | Ref. [50] | Ref. [51] | Ref. [52] | Ref. [54] | Ref. [53] | Ref. [55] | Ref. [75] | Ref. [76] | Ref. [72] | Ref. [77] | Este trabajo |
| MGaAs | 1.29 GI | — | — | 1.31 GD | — | 1.09 GI | 0.21 GI | 1.74 GD | 2.47 GI | 1.76 GD | 1×10^{-3} GI |
| | 2.96 GI | — | — | — | — | — | 2.86 GI | — | — | 2.56 GD | 1.12 GI |
| MGaN | 2.27 GI | 1.95 GI | 2.17 GI | — | 1.70 GI | — | — | — | — | — | 1.94 GI |
| | 5.00 GI | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabla 3-4.: Valores teóricos de las brechas de energía prohibidas en (eV) para las monocapas hexagonales diatómicas de Arseniuro de Galio (MGaAs) y Nitruro de Galio (MGaN), indicando si corresponden a un *gap* directo (GD) o indirecto (GI).

En relación con la densidad de estados proyectada PDOS, ver figura 3-12 para el arseniuro de galio (MGaAs) y nitruro de galio (MGaN) se presentan las correspondientes contribuciones por orbital. Los orbitales correspondientes a los p_x y p_y se hibridizan, el orbital p_z es asimétrico cerca al nivel de Fermi. El orbital p_z tiene sus máximos para el As en -1.15 eV y el Ga en 1.64 eV, ver figura 3-12 (a).

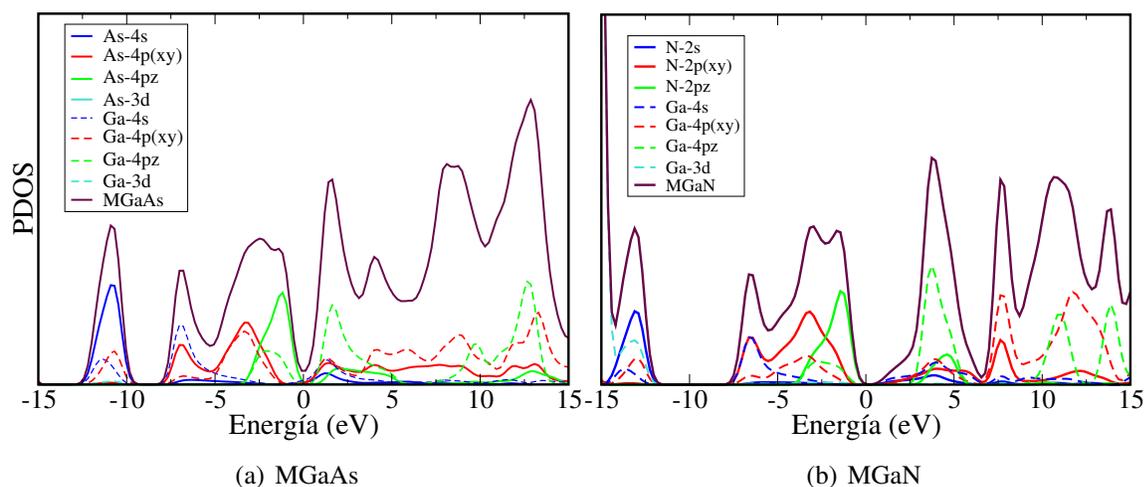


Figura 3-12.: Densidades de estados proyectada para las monocapas hexagonales diatómicas. (a) MGaAs y (b) MGaN

En la densidad de estados para la monocapa hexagonal de MGaAs los orbitales p_{xy} tanto del arsénico y del galio generan estados en las bandas de valencia y de conducción, mientras que las contribuciones de los orbitales s y d son mínimas como se observa en la figura 3-12 (a). El orbital p_z del As contribuye con un estado en -1.23 eV mientras que el del Ga en 1.6 eV, próximos al nivel de Fermi. De otra parte, en la monocapa de MGaN se encuentra una contribución de los orbitales s , p_{xy} y d para energías menores a -13.02 eV. En la banda de valencia es posible observar un estado generado en gran parte por los orbitales p_{xy} del N y Ga. En la banda de conducción se encuentran estos orbitales en 7.70 eV y 11.75 eV. El orbital p_z para el N se ubica en -1.41 eV y el del Ga en 3.69 eV, ver figura 3-12 (b). En este material se evidencia una brecha de energía.

3.2. Interacciones de átomos con monocapas hexagonales

El primer paso en el estudio de las interacciones de átomos con los sistemas bidimensionales hexagonales es definir la supercelda unitaria para reproducir el cristal infinito, a fin de garantizar la no interacción entre átomos de la misma especie y los efectos de borde. En principio, se evalúan diferentes tamaños de superceldas seleccionando una de 32 átomos en la cual es posible analizar las interacciones con átomos y/o moléculas con los recursos computacionales disponibles. Después se procede a identificar el hexágono del centro, lugar de referencia para realizar las correspondientes interacciones de los átomos.

En el hexágono seleccionado el átomo interactúa en tres sitios diferentes, i) **H**-en el centro del hexágono, ii) **B**-en un enlace átomo-átomo y iii) **T**-en uno de los vértices del hexágono como se puede observar en la figura 3-13. Para analizar estos sistemas se ha utilizado la aproximación de gradiente generalizado (GGA), usando la parametrización del funcional de energía de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

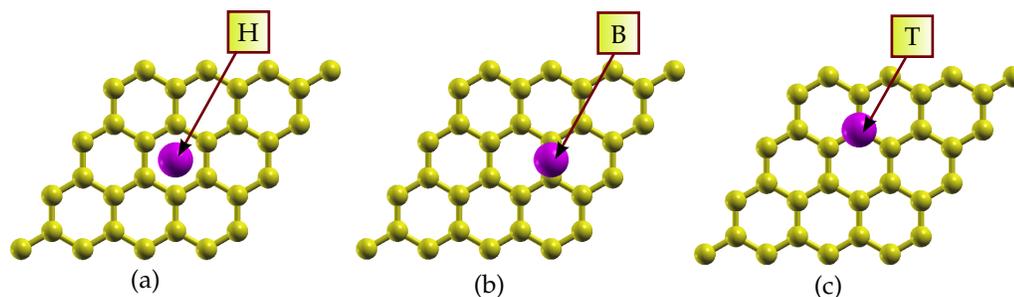


Figura 3-13.: Configuraciones usadas para analizar la interacción de los átomos con las monocapas. (a) **H** átomo interactuando en el centro del hexágono, (b) **B** átomo sobre un enlace átomo-átomo y (c) **T** encima de un átomo de los vértices del hexágono central.

Usando los pseudopotenciales y superceldas optimizadas se procede a realizar la interacción en las tres zonas ya mencionadas con cada uno de los átomos de aluminio (Al), arsénico (As), mercurio (Hg) y plomo (Pb) para las monocapas hexagonales monoatómicas (MC, MSi, MGe). La distancia inicial z con la que interactúan estos átomos es de 7Å , ver figura 3-14.

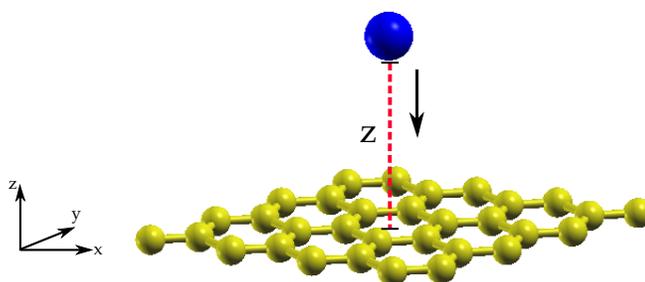


Figura 3-14.: Átomo a una distancia inicial z de la monocapa hexagonal monoatómica.

A medida que el átomo se aproxima a la superficie de la monocapa hexagonal se van registrando los valores de energía total en función de la distancia de interacción z .

Con el interés de comparar estas interacciones se presentan las gráficas de las curvas de energía total por sitio (**H**, **B**, **T**) para cada átomo interactuando con las monocapas hexagonales, aluminio ver figura 3-15, arsénico figura 3-18, mercurio figura 3-16 y plomo figura 3-17. En cada una de estas gráficas se ha ampliado la zona relativa al mínimo de la curva para observar con más detalle la posible existencia de un pozo de potencial tal como se observa en cada uno de los recuadros. Los sitios más estables se determinan a partir de los mínimos de energía, debido al equilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas. Las interacciones relacionadas con el grafeno se presenta en color negro, las del germaneno en rojo y las del siliceno en azul, para las curvas generales de interacción y los recuadros en donde se enfoca el mínimo valor de energía y la distancia de equilibrio.

La energía de interacción del sistema monocapa-átomo se define en la Ec. 3-1,

$$E_{int} = |E_{a/M} - (E_M + E_a)| \quad (3-1)$$

en donde $E_{a/M}$ se refiere a la energía de interacción del átomo con la monocapa en el punto de mínima energía, E_M (E_a) es la energía de la monocapa (átomo) como sistema aislado.

De otra parte, el desplazamiento del átomo respecto a la monocapa es unidimensional, en las curvas de energía total en función de la distancia de interacción para las tres configuraciones se observa la formación de un pozo de potencial indicando la existencia de un estado ligado [78].

En la interacción del átomo de aluminio con las monocapas, el pozo de potencial más profundo, ver figuras 3-15, se encuentra para el sitio **H**, con valor mínimo de energía de -1.67 eV con MC, -3.11 eV con MSi y -3.20 eV con MGe con distancias de 2.13 Å, 1.95 Å, 2.13 Å, respectivamente.

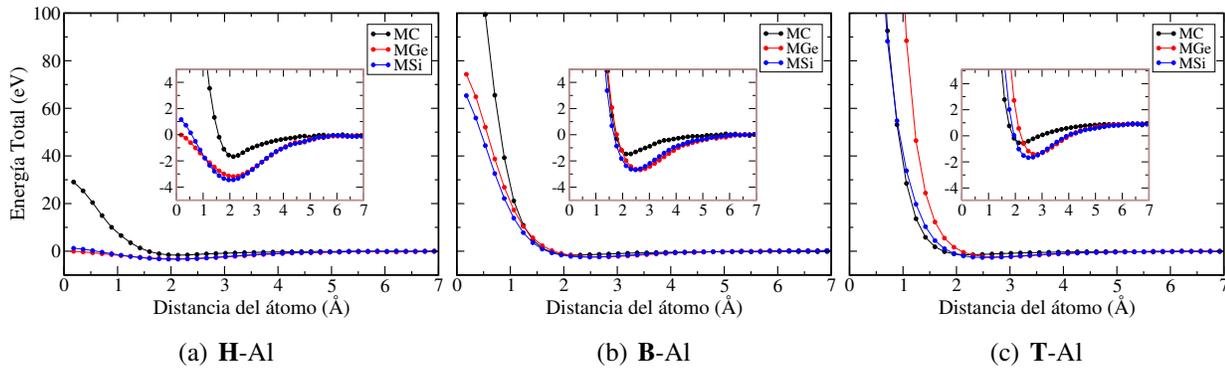


Figura 3-15.: Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Al/MC, Al/MSi y Al/MGe. En los sitios (a) **H**-centro, (b) **B**-enlace y (c) **T**-vértice.

El pozo de potencial más profundo en la curva de energía total para la interacción del átomo de mercurio con las tres monocapas hexagonales monoatómicas corresponde a **H**, ver figura 3-16 con valores de mínima energía de -0.40 eV con MC, -1.57 eV con MSi y -1.46 eV con MGe para las posiciones de equilibrio de 3.02 Å, 2.13 Å y 1.95 Å, respectivamente.

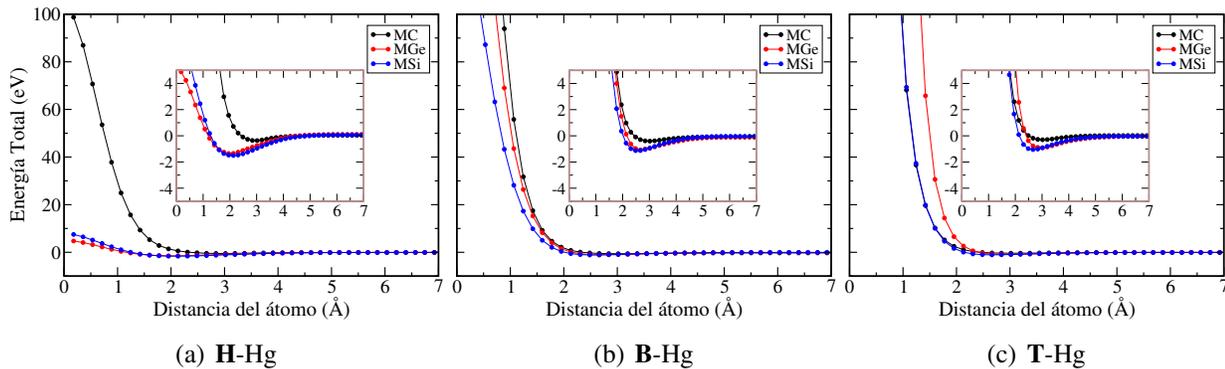


Figura 3-16.: Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Hg/MC, Hg/MSi y Hg/MGe. En los sitios (a) **H**-centro, (b) **B**-enlace y (c) **T**-vértice.

En la interacción del átomo de plomo con las monocapas se encuentra en las curvas de energía total que el pozo de potencial más profundo para Pb/MC esta en **T** con un mínimo de energía de -2.09 eV y la distancia de equilibrio en 2.84 Å, mientras en las interacciones Pb/MSi y Pb/MGe el pozo de potencial más profundo se encuentra en **H** con energías mínimas de -3.17 eV, -3.75 eV y posiciones de equilibrio en 2.13 Å, ver figura 3-17

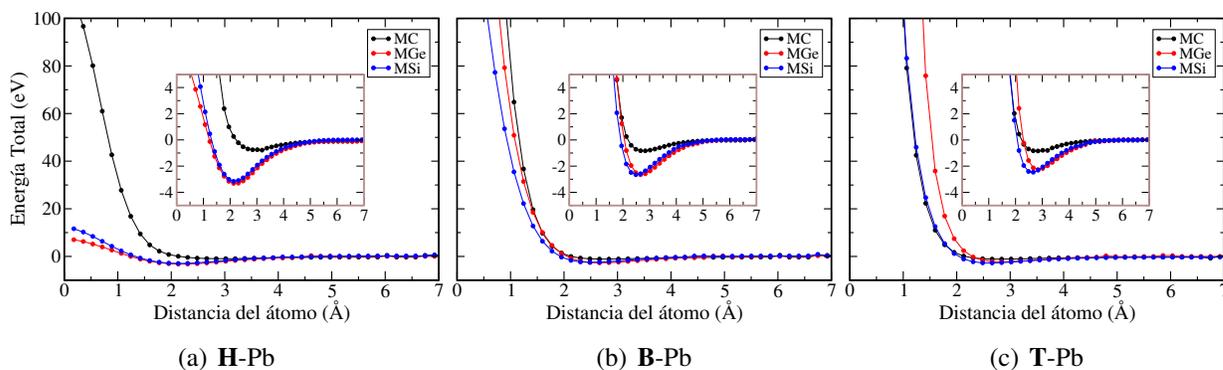


Figura 3-17.: Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas Pb/MC, Pb/MSi y Pb/MGe. En los sitios (a) **H**-centro, (b) **B**-enlace y (c) **T**-vértice.

El pozo más profundo en la interacción del átomo de arsénico con las monocapas varía en los tres sistemas, es decir, para la interacción As/MC está en **T** con una energía mínima de -0.44 eV a una distancia de 3.02 Å. Para la interacción As/MSi la energía mínima es de -2.87 eV a 2.13 Å en el sitio **B** y para As/MGe su valor de energía mínima es de -2.40 eV a una distancia de 1.60 Å en el sitio **H**, ver figura 3-18.

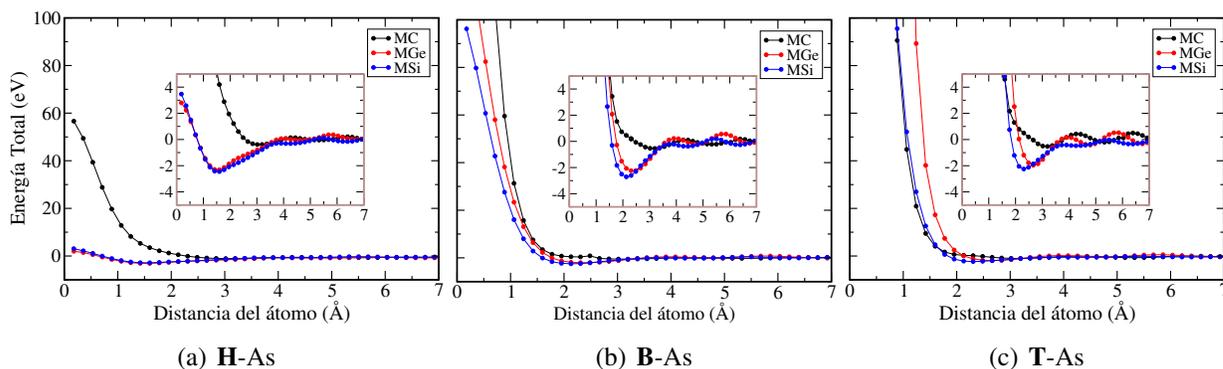


Figura 3-18.: Curvas de energía de interacción en función de la distancia z para los sistemas As/MC, As/MSi y As/MGe. En los sitios (a) **H**-centro, (b) **B**-enlace y (c) **T**-vértice.

Es posible observar una mayor repulsión de los átomos con las monocapas hexagonales cuando se localizan en **T** especialmente para la monocapa MGe, mientras en los sitios **H** y **B** se exhibe una menor repulsión entre el átomo y las monocapas de MSi, MGe. Si se comparan estos últimos

sitios se encuentra una mayor repulsión en el sitio **B** que en el **H** para todas las interacciones, siendo mayor la repulsión para la interacción del átomo de Pb, figura 3-17 (a) y menor para el átomo de Al, figura 3-15 (a). Para la configuración **H**-átomo en el centro del hexágono nuestros resultados sugieren que el átomo puede aparentemente atravesar la monocapa.

De otra parte, todas las interacciones muestran un pozo de potencial con mínimo de energía definido. Este es mayor en la interacción del átomo de Pb, figura 3-17, y menor para el átomo de Hg, figura 3-16. Sin embargo, es posible observar para la interacción del As, figura 3-18 una serie de pozos de potencial, indicando quizás estados metaestables. En los tres sitios se presentan, pero son más evidentes para las ubicaciones **B** y **T**. Sin embargo, estos estados desaparecen cuando se realiza la corrección BSSE.

En general, los átomos de aluminio y plomo presentan una mayor energía cuando interactúan con la monocapa de MGe, mientras que los átomos de mercurio y arsénico tienen una mayor energía de interacción sobre la monocapa de MSi. De todos los procesos evaluados es posible evidenciar una mayor energía de adsorción para el Pb/MGe en el sitio **H** y menor para Hg/MC en el sitio **H**. En la tabla 3-5, se registran los valores de mínima energía calculados para cada uno de los sitios establecidos con sus correspondientes sistemas bidimensionales hexagonales de interacción.

| Energías de interacción átomo-monocapa | | | | | | | | | |
|--|----------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| Monocapa | Sitio | Aluminio | | Arsénico | | Mercurio | | Plomo | |
| | | E_{min} | z | E_{min} | z | E_{min} | z | E_{min} | z |
| MC | H | -1.67 | 2.13 | -0.37 | 3.02 | -0.40 | 3.02 | -1.49 | 3.20 |
| | B | -1.52 | 2.13 | -0.39 | 3.20 | -0.33 | 3.02 | -1.52 | 2.84 |
| | T | -1.53 | 2.31 | -0.44 | 3.02 | -0.32 | 3.02 | -2.09 | 2.84 |
| MSi | H | -3.11 | 1.95 | -2.55 | 1.60 | -1.57 | 2.13 | -3.17 | 2.13 |
| | B | -2.69 | 2.49 | -2.87 | 2.13 | -1.09 | 2.49 | -2.70 | 2.49 |
| | T | -2.60 | 2.49 | -2.21 | 2.31 | -1.02 | 2.66 | -2.47 | 2.66 |
| MGe | H | -3.20 | 2.13 | -2.40 | 1.60 | -1.46 | 1.95 | -3.75 | 2.13 |
| | B | -2.63 | 2.66 | -2.31 | 2.31 | -0.97 | 2.66 | -2.70 | 2.66 |
| | T | -2.56 | 2.84 | -1.92 | 2.66 | -0.85 | 3.02 | -2.28 | 2.84 |

Tabla 3-5.: Energías de interacción de los átomos E_{min} (eV) y distancia z (Å) del átomo a la monocapa hexagonal monoatómica.

En azul se han resaltado los valores de mínima energía de interacción para los sitios más estables de adsorción de los átomos. Al evaluar la diferencia entre los valores máximos y mínimos de interacción se encuentra que para el aluminio interactuando con la monocapa de MC es de 8.98 %, con la MSi es de 16.40 % y la MGe es de 20.00 %, en esta última la energía de interacción difiere fuertemente del sitio con el cual interactúa el átomo. Algo similar ocurre con las demás interacciones átomo-monocapa. En el caso del átomo de arsénico presenta una fuerte variación en energías con la monocapa de MSi de 23.00 % y menor para la MC en un 15.91 %. Con el mercurio la mayor interacción se da con la monocapa de MGe en un 41.78 %, mientras que para el MC está en un

20.00 %. Y finalmente, con el plomo se observa un diferencia de energías de interacción mayor en la MGe en un 39.20 % y menor para la MSi de 22.08 %. Existe una mayor energía de interacción con la monocapa de MGe, salvo para el arsénico cuya preferencia esta dada para la MSi.

En general, se puede evidenciar que los valores de energía de interacción reportados son los más altos para el plomo con las tres monocapas hexagonales monoatómicas en comparación con los demás átomos. Los menores valores de energía de interacción se encuentran para el Hg, esto posiblemente se debe a su configuración electrónica, el orbital $5d_{10}$ está completamente lleno esto implica un apantallamiento de los orbitales de menor energía $6s_2$ y $4f_{14}$, es decir, esta configuración de capa cerrada hace que el elemento químico no ceda fácilmente electrones para generar enlaces diferentes al metálico. A diferencia de los demás átomos interactuantes el último orbital está parcialmente lleno en el Al $3p_3$, As $4p_3$ y Pb $6p_2$ con energías de ionización menores al Hg.

De otra parte, se encuentra para los átomos de Al y Hg que al interactuar con las tres monocapas hexagonales el sitio más estable corresponde al centro de hexágono (**H**) siendo mayor la energía de interacción sobre MGe. Los átomos de As y Pb el comportamiento cambia según el sitio y la monocapa con la cual van a interactuar. En el grafeno estos átomos prefieren la interacción sobre uno átomo de carbono de los vértices del hexágono central (**T**) y en el MGe la mayor interacción se da cuando el átomo está en el centro del hexágono (**H**). En el MSi cambia, el As tiene una mayor estabilidad sobre un enlace C-C (**B**), mientras que el Pb presenta un mínimo de energía cuando se ubica en el centro del hexágono (**H**). En la literatura se encuentra un 90 % de coincidencia en relación con los sitios de interacción de los átomos con el grafeno (MC), ver tabla 3-6. Hasta nuestro conocimiento no se encuentran reportes con las monocapas hexagonales de siliceno (MSi), ni de germaneno (MGe).

Al comparar los resultados de la energía de interacción obtenidos en el presente trabajo y los valores reportados se encuentran diferencias. En el aluminio están entre un 2.99 % y 7.44 % en el el sitio **H**. Para el arsénico el sitio de interacción difiere y en cuanto al valor de energía la diferencia esta en un 73.33 %, el mercurio están en la misma localización con una diferencia de 50 % y para el plomo el lugar de interacción es diferente y al comparar las energías se encuentra que son distintas en un 37.80 %.

| Energías y distancias de adsorción para átomos-grafeno | | | | | | |
|--|---|---------------------------|--|---|---|----------------------------|
| Átomo | Ref. [79] | Ref. [80] | Ref. [81] | Ref. [82] | Ref. [83] | Este trabajo |
| Al | H 1.042 eV (2.13Å) B 0.927 eV (2.22Å) T 0.911 eV (2.22Å) | H 1.62 eV (2.04Å) | H -0.36 eV (2.57 Å) B -0.36 eV (2.39 Å) T -0.28 eV (2.29 Å) | H 0.93 eV (2.11 Å) B 0.80 eV (2.18 Å) T 0.83 eV (2.19 Å) | — | H -1.67 eV (2.13 Å) |
| As | — | B 1.65 eV (2.22 Å) | — | — | — | T -0.44 eV (3.02 Å) |
| Hg | — | H 0.20 eV (3.13 Å) | — | — | H -0.220 eV (3.471Å) B -0.217 eV (3.461Å) T -0.217 eV (3.511Å) | H -0.40 eV (3.02Å) |
| Pb | — | B 1.30 eV (2.53 Å) | — | — | — | T -2.09 eV (2.84Å) |

Tabla 3-6.: Valores teóricos de las energías de adsorción (eV) y distancias (Å) para los átomos de aluminio, arsénico, mercurio y plomo interactuando con la monocapa de grafeno (MC), para los sitios **H**, **B** y **T**.

Hasta el momento los resultados presentados en la tabla 3-6 corresponden a energías de adsorción

obtenidas con ondas planas, salvo [83]. Esta corrección solo se usa para bases con orbitales atómicos localizados como es el caso de SIESTA o Gaussian. Los valores reportados en la tabla 3-6 del presente trabajo no han sido sometidos a la corrección BSSE. Por consiguiente, al realizarla sobre las curvas de energía total en función de la distancia de interacción se observa que los estados aparentemente metaestables desaparecen. A modo de ejemplo, se presenta la interacción del átomo de arsénico con el siliceno, ver figura 3-19. En general, no se observan cambios entre las curvas, sin embargo en el recuadro se enfoca en una zona entorno al mínimo de energía y distancia de equilibrio mostrando cambios relevantes, principalmente desaparecen los posibles estados metaestables obtenidos sin la corrección BSSE (círculos). También, se evidencian cambios en la profundidad del pozo de potencial, el cual disminuye con la corrección BSSE y la distancia de interacción se mantiene inmodificable.

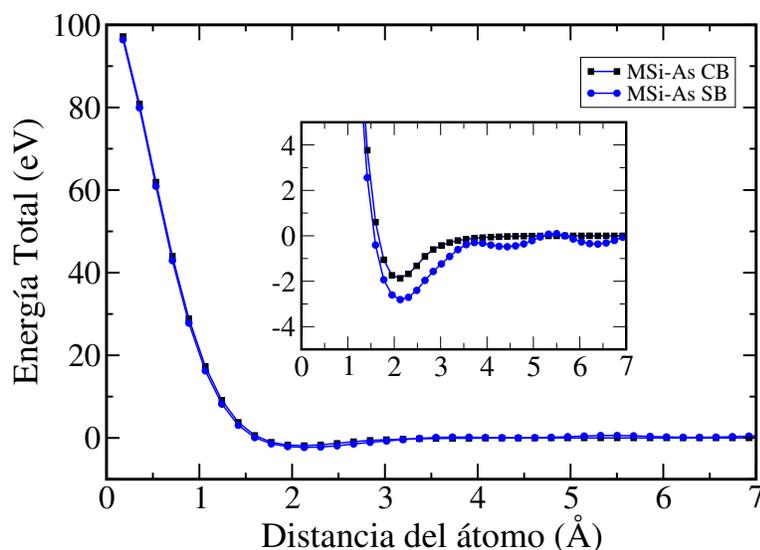


Figura 3-19.: Curvas de energía en función de la distancia de interacción del átomo de As interactuando con el Siliceno. Con corrección BSSE (CB-cuadros) y sin BSSE (SB-círculos).

Aplicando BSSE a los resultados de menor energía de interacción para cada átomo-monocapa hexagonal de la tabla 3-5 se aprecia una sobreestimación en el valor de la energía, ver tabla 3-7.

En general, al comparar los resultados obtenidos de la energía y distancia de interacción, sin BSSE (SB) y con BSSE (CB) se encuentra que para todos los átomos en estudio la mayor diferencia en energías se presenta cuando interactúan con el grafeno Al (43.65 %), As (98.64 %), Hg (98.75 %), Pb (90.48 %) y menor cuando interactúan con el siliceno Al (16.33 %), As (34.88 %), Hg (83.95 %), Pb (30.13 %).

| Energía de interacción bajo BSSE | | | | |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Monocapa | Aluminio | Arsénico | Mercurio | Plomo |
| | $E_{min}(\mathbf{z})$ | $E_{min}(\mathbf{z})$ | $E_{min}(\mathbf{z})$ | $E_{min}(\mathbf{z})$ |
| MC | H -0.941 (2.13) | T -0.006 (4.26) | H -0.005 (4.60) | T -0.199 (3.20) |
| MSi | H -2.602 (2.13) | B -1.869 (2.13) | H -0.252 (2.66) | H -2.215 (2.13) |
| MGe | H -2.405 (2.13) | H -1.299 (1.60) | H -0.078 (3.20) | H -2.217 (2.31) |

Tabla 3-7.: Energías de interacción de los átomos E_{min} (eV) y distancia \mathbf{z} (Å) usando corrección BSSE para los menores valores de energía encontrados previamente.

En relación con la distancia de interacción no se observan modificaciones para el átomo de aluminio cuando interactúa con el grafeno y el germaneno, mientras en el siliceno la diferencia está en un 9.23 %. Para el arsénico no varía cuando interactúa con el siliceno y germaneno, pero si para el grafeno en un 41.06 %. En el mercurio se modifica apreciablemente cuando interactúa con las tres monocapas hexagonales siendo mayor para el germaneno y menor para el siliceno. Finalmente, el átomo de plomo no cambia su valor de distancia de interacción para el siliceno, mientras que para el grafeno es de 12.68 % y germaneno 8.45 %.

Las poblaciones de Mulliken para la menor y mayor energía de interacción para cada uno de los átomos se presenta en la tabla 3-8

| Poblaciones de Mulliken | | | | | | | |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Al | | Pb | | Hg | | As | |
| H-MC | H-MGe | T-MC | H-MGe | H-MC | H-MSi | T-MC | B-MSi |
| 2.976 | 3.162 | 12.348 | 13.872 | 12.012 | 11.680 | 12.136 | 14.290 |

Tabla 3-8.: Poblaciones de Mulliken para las interacciones átomo-monocapas.

Evaluando las poblaciones de Mulliken para las interacciones átomo-monocapa se encuentra que el aluminio transfiere carga del átomo al grafeno en un 0.8 % y en el germaneno la transferencia se da desde la monocapa al átomo en un 5.4 %. En el átomo de plomo para el grafeno y el germaneno la transferencia de carga se establece desde el átomo hacia la monocapa en un 11.8 % y 0.9 %, respectivamente. Para el mercurio en el grafeno la transferencia es desde el grafeno hacia el átomo en un 0.1 %, mientras que en el siliceno es desde el átomo hacia la monocapa en un 2.7 %. Finalmente, para el átomo de arsénico las transferencias de carga se presentan desde el átomo hacia las monocapas de grafeno y siliceno en un 19.0 % y 4.7 %.

En la relación de dispersión electrónica para la interacción de átomo de aluminio con grafeno, ver figura 3-20, es posible observar claramente que el cono de Dirac se conserva bajo la interacción con el átomo. También se identifican desdoblamientos de algunas bandas de energía tanto en la banda de conducción como en la de valencia. En el punto K se encuentra un estado localizado (líneas verdes) posiblemente útil en transiciones ópticas. En el punto Γ se desdoblan los niveles de energía y hay un gap óptico de 2.39 eV. También se encuentra una diferencia entre el nivel de

Fermi de la supercelda 4x4 y el sistema interactuante átomo - monocapa de 0.96 eV, lo cual puede dar cuenta de una transferencia de carga del átomo de Al al grafeno.

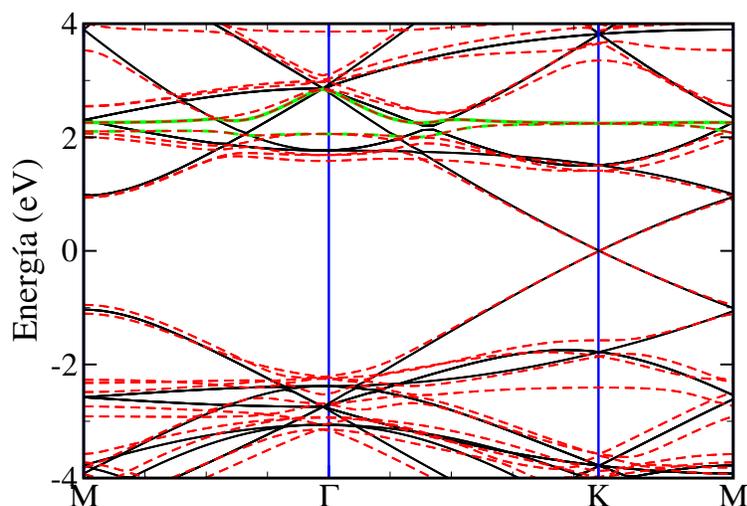


Figura 3-20.: Relación de dispersión electrónica para el sistema átomo de aluminio - grafeno (líneas rojas) y del grafeno (líneas negras). Por propósitos de comparación el nivel de Fermi de la interacción Al-MC se desplaza +0.99 eV.

En la densidad de estados proyectada, ver figura 3-21, por encima del nivel de Fermi se encuentra el pico del Al 3p a 2.19 eV y 10.43 eV dando cuenta de los estados localizados evidenciados en la relación de dispersión 3-20. En el caso de los picos Al 3s se ubican por debajo del nivel de Fermi a -7.99 eV, -2.44 eV y 10.43 eV hibridizándose con los estados del grafeno.

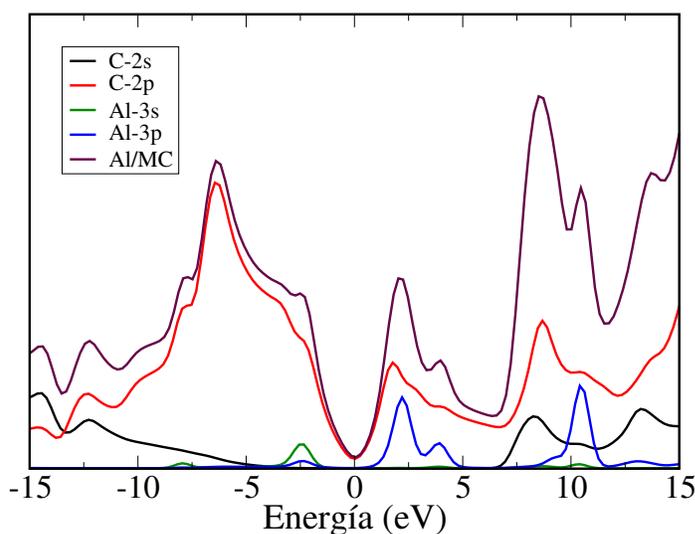


Figura 3-21.: Densidad de estados proyectada para la interacción del átomo de aluminio - grafeno.

Como se había mencionado anteriormente, los átomos de Hg y Pb presentan polarizabilidad por

lo cual se evalúa la interacción Hg-MSi con la aproximación vdW usando el funcional BH. En la relación de dispersión se observa una banda con energía de 0.2 eV (línea verde), la cual cruza por el cono de Dirac sobre el nivel de Fermi, formando un *gap* en el punto *K* de 0.016 eV, ver figura 3-22. Sin embargo, en la densidad de estados proyectada no se observa *gap* sobre el nivel de Fermi, ver figura 3-23.

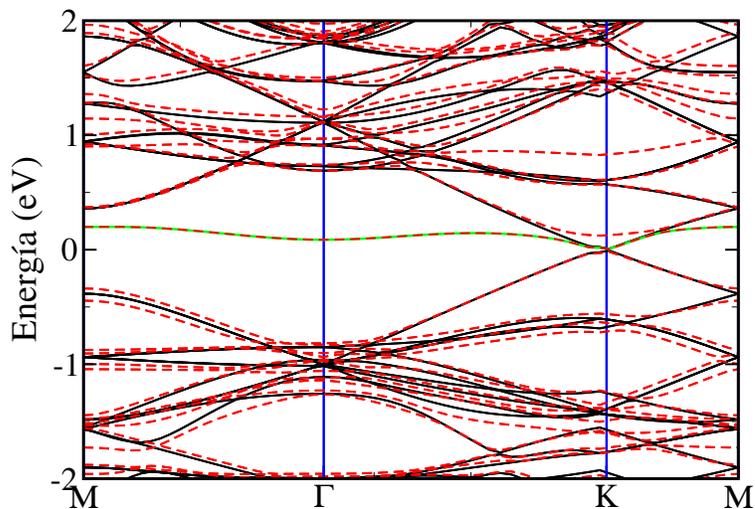


Figura 3-22.: Relación de dispersión y densidad de estados proyectada para el sistema átomo de mercurio - siliceno (líneas rojas) y del siliceno (líneas negras). Por propósitos de comparación el nivel de Fermi de la interacción Hg-MSi se desplaza +0.20 eV.

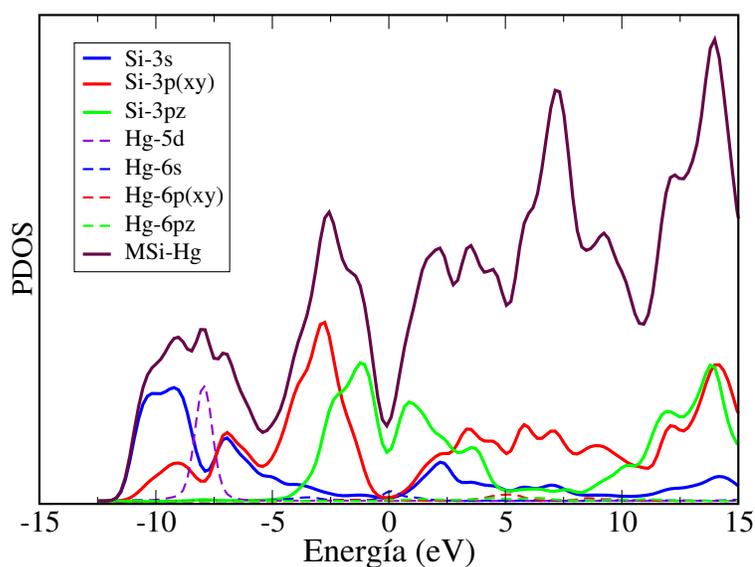


Figura 3-23.: Relación de dispersión y densidad de estados proyectada para el sistema átomo de mercurio - siliceno.

Antes de la interacción la densidad de carga mantiene una simetría en las isolíneas dadas por la estructura MSi, ver figura 3-24 (a). Durante la interacción Hg-MSi la transferencia de carga se da desde el átomo hacia la monocapa de silicio (MSi) en el sitio **H**-centro, ver figura 3-24 (b). Y después de la interacción se retorna a una simetría en la densidad de carga dada por la monocapa hexagonal de silicio (MSi), ver figura 3-24 (c).

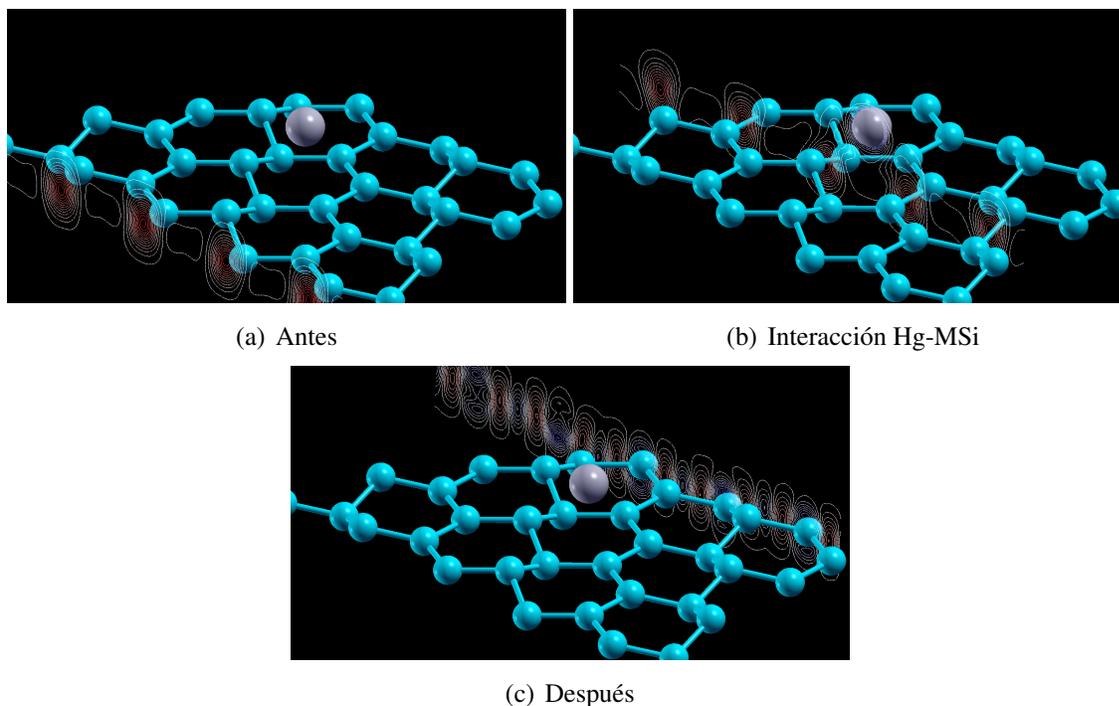


Figura 3-24.: Isolíneas proyectadas en un plano perpendicular a la monocapa hexagonal de silicio, indicando la transferencia de carga para la interacción de Hg-MSi en el sitio **H**-centro. (a) Isolíneas antes de la interacción Hg-MSi, (b) durante la interacción Hg-MSi y (c) después de la interacción Hg-MSi.

3.3. Interacciones de moléculas con monocapas hexagonales

En el estudio de las interacciones de las moléculas de agua (H_2O), cianuro (HCN) y dióxido de carbono (CO_2), se han seleccionado las monocapas hexagonales representadas por superceldas 4x4, previamente optimizadas. Cada una de estas moléculas interactúa con los sistemas bidimensionales de MC, MSi y MGe en las mismas zonas de interés usadas en la interacción de átomos-monocapa, ver figura 3-13. Según la geometría de la molécula será ubicada de forma paralela o perpendicular al plano normal de la monocapa hexagonal. Para la molécula de agua se han evaluado 12 configuraciones espaciales, 9 para el cianuro y 5 para el dióxido de carbono. Los resultados encon-

trados están relacionados con las curvas de energía total en función de la distancia de interacción molécula-monocapa, densidades de estados y densidades de carga.

3.3.1. Interacción con la molécula de agua

En el caso de esta interacción se ha utilizado una molécula de agua con enlace OH de 0.9584 Å, ángulo HOH de 104.45° y momento dipolar de 1.84 D. A partir del eje de simetría C_2 para la molécula de H_2O se determinan las cuatro configuraciones geométricas usadas para interactuar con la supercelda de 32 átomos, ver figura 3-25.

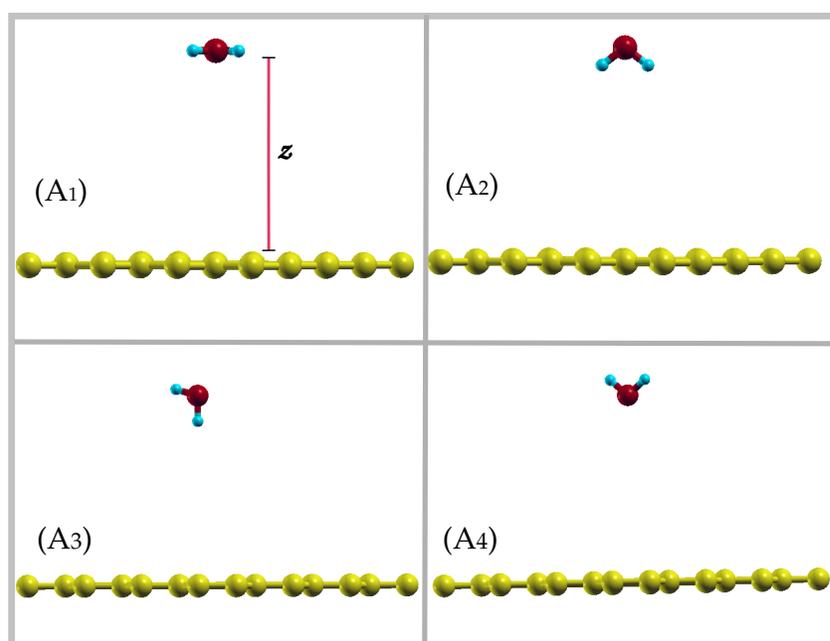


Figura 3-25.: Configuraciones geométricas de interacción para la molécula de agua sobre las monocapas hexagonales.

Se puede observar en A_1 que el eje de simetría C_2 es paralelo a la superficie de la monocapa, en A_2 el eje de simetría C_2 es perpendicular a la supercelda en donde los átomos de hidrógeno están próximos a la superficie, en A_3 uno de los enlaces OH de la molécula de agua es perpendicular a la monocapa hexagonal y en A_4 el eje de simetría C_2 es perpendicular a la supercelda, el átomo de oxígeno está próximo a la superficie. Cada una de estas configuraciones geométricas de la molécula de agua se han ubicado sobre la monocapa en las tres posiciones presentadas en la figura 3-13, **H** interacción en el centro del hexágono, **B** sobre un enlace átomo-átomo y **T** encima de un átomo de los vértices del hexágono central. Con estas consideraciones se evalúan 12 arreglos del sistema molécula - monocapa bajo las aproximaciones LDA, GGA y vdW con parametrizaciones

CA (Ceperley-Alder), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) y BH (Berland and Hyldgaard), respectivamente.

Inicialmente se registran los valores de energía y distancia de interacción para los 12 arreglos, ver tabla 3-9, en donde es posible evidenciar el sitio y configuración geométrica más estable es en A_4 -H.

| Interacción H ₂ O-MC | | | | | | |
|---------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|
| Orientación - Sitio | LDA | | GGA | | vdW | |
| | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) |
| A_1 -H | -0.48 | 2.66 | -0.30 | 2.84 | -0.45 | 2.84 |
| A_1 -T | -0.43 | 2.66 | -0.26 | 3.02 | -0.42 | 2.84 |
| A_1 -B | -0.44 | 2.66 | -0.27 | 2.84 | -0.42 | 2.84 |
| A_2 -H | -0.49 | 2.28 | -0.30 | 2.44 | -0.45 | 2.44 |
| A_2 -T | -0.45 | 2.28 | -0.28 | 2.61 | -0.42 | 2.44 |
| A_2 -B | -0.44 | 2.28 | -0.28 | 2.61 | -0.42 | 2.44 |
| A_3 -H | -0.41 | 2.00 | -0.24 | 2.30 | -0.37 | 2.15 |
| A_3 -T | -0.40 | 2.00 | -0.24 | 2.30 | -0.37 | 2.15 |
| A_3 -B | -0.40 | 2.00 | -0.24 | 2.30 | -0.37 | 2.15 |
| A_4 -H | -0.50 | 2.49 | -0.32 | 2.68 | -0.47 | 2.68 |
| A_4 -T | -0.42 | 2.49 | -0.26 | 2.68 | -0.42 | 2.68 |
| A_4 -B | -0.42 | 2.49 | -0.27 | 2.87 | -0.42 | 2.68 |

Tabla 3-9.: Energías (E_{min}) y distancias (z) de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de grafeno evaluadas en las aproximaciones LDA, GGA y vdW

En la figura 3-26, se presentan las curvas de energía total en función de la distancia de la molécula a la superficie para el sitio A_4 -H. En estos resultados se puede apreciar una diferencia en energía de interacción entre el valor de LDA y vdW del 6.0 %, mientras que entre GGA y vdW es de 31.9 %, sin embargo los valores en la distancia cambian para LDA en comparación a las otras aproximaciones.

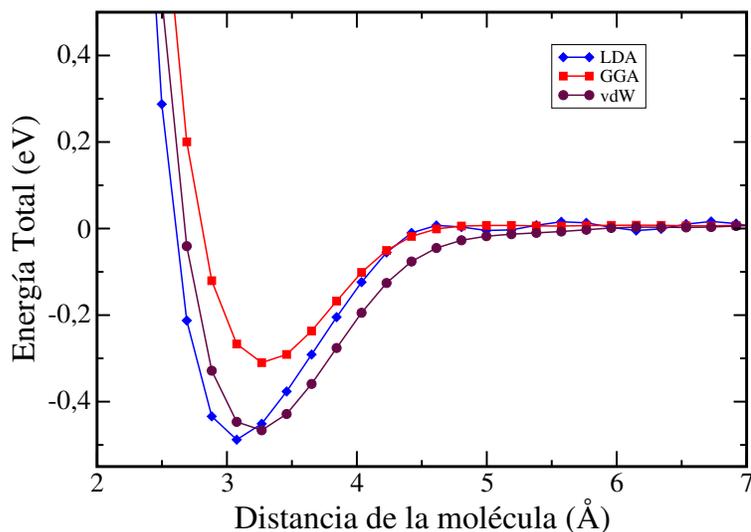


Figura 3-26.: Curvas de energía total en función de la distancia de la molécula de agua a la monocapa hexagonal para el sitio más estable A_4 -H bajo las aproximaciones LDA, GGA y vdW.

De otra parte, usando la corrección BSSE para la energía de interacción de A_4 -H en la aproximación vdW el valor encontrado corresponde a -0.032 eV, disminuyendo en un 93%. Hasta el momento no es posible realizar experimentalmente mediciones de adsorción de una molécula de agua interactuando con el grafeno, por ello, no se puede establecer con precisión la energía de interacción hace que los estudios teóricos sean un desafío. En la literatura si bien existen varios estudios acerca de esta interacción agua - grafeno bajo diferentes métodos computacionales aún difieren bastante en la energía de interacción y sitio de estabilidad [84–93]. Por lo tanto, si el sitio **H** es estable [84–88, 90, 91] la energía de adsorción se reporta entre 29 meV y 142 meV mientras que para el sitio **T** [89, 92] la energía de adsorción es de 135 meV, y en el sitio **B** [93] se reporta un valor de energía de 21.4 meV. El resultado del presente trabajo coincide con la ubicación **H** y difiere de los valores reportados en la literatura para este sitio en un 9.4% y 77.5%. De otra parte, la transferencia de carga evaluada a partir de las poblaciones de Mulliken evidencia una transferencia de electrones del oxígeno hacia el grafeno para la configuración A_4 -H, ver tabla 3-10. El valor de carga total (Q_{total}) difiere de la aproximación LDA en comparación a GGA y vdW, indicando una sobreestimación de dicho valor lo cual genera dudas acerca de los resultados en dicha aproximación para este tipo de sistemas.

| Poblaciones de Mulliken | | | | |
|-------------------------|---------|-------|-------|-------|
| Átomos | Aislada | LDA | GGA | vdW |
| | Qatom | Qatom | Qatom | Qatom |
| O | 5.732 | 5.698 | 5.694 | 5.706 |
| H | 1.134 | 1.133 | 1.136 | 1.130 |
| H | 1.134 | 1.133 | 1.136 | 1.130 |
| Qtotal | 8.000 | 7.964 | 7.966 | 7.966 |

Tabla 3-10.: Poblaciones de Mulliken para la molécula de agua aislada y para la interacción H₂O-MC en la orientación y sitio A₄-H en las aproximaciones LDA, GGA y vdW

Como se evalúan diversas orientaciones de la molécula sobre el sitio **H**, se observan según los resultados de las poblaciones de Mulliken en las configuraciones A₁, A₂ y A₃ la transferencia de carga se presenta desde el grafeno hacia la molécula de agua, siendo mínima para la A₁ y máxima para A₂.

La interacción de la molécula de agua con la monocapa hexagonal de silicio (MSi) presenta como orientación y sitio más estable A₄-B, ver tabla 3-11.

| Interacción H ₂ O-MSi | | | | |
|----------------------------------|-----------------------|------|-----------------------|-------|
| Orientación - Sitio | GGA | | vdW | |
| | E _{min} (eV) | z(Å) | E _{min} (eV) | z (Å) |
| A ₁ -H | -0.39 | 2.66 | -0.27 | 2.66 |
| A ₁ -T | -0.34 | 3.02 | -0.26 | 3.02 |
| A ₁ -B | -0.38 | 2.84 | -0.28 | 2.84 |
| A ₂ -H | -0.35 | 2.49 | -0.22 | 2.49 |
| A ₂ -T | -0.32 | 2.66 | -0.24 | 2.66 |
| A ₂ -B | -0.29 | 2.66 | -0.21 | 2.66 |
| A ₃ -H | -0.27 | 2.12 | -0.16 | 2.12 |
| A ₃ -T | -0.29 | 2.33 | -0.21 | 2.33 |
| A ₃ -B | -0.26 | 2.33 | -0.18 | 2.33 |
| A ₄ -H | -0.41 | 2.49 | -0.30 | 2.49 |
| A ₄ -T | -0.37 | 2.87 | -0.29 | 2.87 |
| A ₄ -B | -0.43 | 2.68 | -0.31 | 2.68 |

Tabla 3-11.: Energías de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de silicio, evaluadas en las aproximaciones GGA y vdW

A diferencia de la interacción agua-grafeno, se observan valores de mayor energía de interacción para las orientaciones A₁ y A₂ en sitios que no coinciden entre las aproximaciones GGA y vdW. En la configuración A₁ el sitio más estable es en **H**, mientras para vdW es en **B**. En la configuración A₂ el sitio más estable es en **H** y en vdW esta en **T**. Caso contrario se presenta en las orientaciones A₃ y A₄.

| Interacción H ₂ O-MGe | | | | |
|----------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|
| Orientación - Sitio | GGA | | vdW | |
| | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) |
| A ₁ -H | -0.45 | 2.49 | -0.55 | 2.49 |
| A ₁ -T | -0.40 | 2.84 | -0.49 | 2.84 |
| A ₁ -B | -0.38 | 2.84 | -0.46 | 2.84 |
| A ₂ -H | -0.43 | 2.31 | -0.52 | 2.31 |
| A ₂ -T | -0.31 | 2.66 | -0.39 | 2.66 |
| A ₂ -B | -0.30 | 2.66 | -0.38 | 2.66 |
| A ₃ -H | -0.32 | 1.91 | -0.41 | 1.91 |
| A ₃ -T | -0.26 | 2.54 | -0.33 | 2.54 |
| A ₃ -B | -0.28 | 2.54 | -0.34 | 2.54 |
| A ₄ -H | -0.49 | 2.29 | -0.60 | 2.29 |
| A ₄ -T | -0.39 | 2.87 | -0.47 | 2.87 |
| A ₄ -B | -0.40 | 2.87 | -0.49 | 2.87 |

Tabla 3-12.: Energías de interacción de la molécula de agua sobre la monocapa de germanio, evaluadas en las aproximaciones GGA y vdW

En la interacción de la molécula de agua con la monocapa hexagonal de germanio (MGe), se puede observar de la tabla **3-12** que el sitio más estable es para A₄-H. Al realizar la corrección BSSE para el valor encontrado de mínima energía de interacción en la aproximación vdW se encuentra para el sistema H₂O-MSi es de 0.24 eV y para H₂O-MGe es de 0.09 eV. La corrección BSSE para los resultados encontrados en la aproximación GGA da los siguientes valores: 0.11 eV (H₂O-MC), 0.10 eV (H₂O-MSi) y 0.53 eV (H₂O-MGe). De manera que la corrección BSSE cambia fuertemente los resultados para H₂O-MSi y H₂O-MGe, ya que la energía encontrada indica un proceso de repulsión electrostática mientras en la monocapa H₂O-MC la energía es de atracción. Sin embargo, el proceso dado en estos sistemas interactuantes es de fisisorción. En relación con el estudio de las poblaciones de Mulliken, al igual que en el grafeno se presenta una pequeña transferencia de carga desde la molécula a las monocapas de MSi en un 1.7 % y para MGe en un 1.3 %, ver tabla **3-13**. En general, para el sitio **H** las diferentes orientaciones de la molécula de agua muestran que para el grafeno la transferencia de carga desde la molécula hacia el material solo se presenta para A₄-H, mientras que este comportamiento en las monocapas de MSi y MGe se observa para los sitios A₄-H y A₁-H. La transferencia de carga desde el material hacia la molécula se presenta en el grafeno para A₁-H, A₂-H, A₃-H, mientras que en MSi y MGe solo se presenta en A₂-H y A₃-H.

| Poblaciones de Mulliken | | |
|-------------------------|-------|-------|
| Átomos | MSi | MGe |
| | Qatom | Qatom |
| O | 5.630 | 5.678 |
| H | 1.116 | 1.110 |
| H | 1.116 | 1.110 |
| Qtotal | 7.862 | 7.898 |

Tabla 3-13.: Poblaciones de Mulliken en la aproximación vdW para las orientaciones y sitios A_4 -B y A_4 -H de la molécula de agua sobre las monocapas MSi y MGe, respectivamente

En la figura 3-27, se presenta las PDOS de la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas de MSi, MC y MGe para los sitios más estables. Al comparar las PDOS con y sin interacción con agua se observa en el caso del grafeno figura 3-27 (a) para la configuración A_4 -H, se encuentran unos estados en -9.4 eV, -3.5 eV, 4.9 eV, 11.5 eV y 13.5 eV generados por los orbitales moleculares de la molécula de agua. De manera similar en el siliceno figura 3-27 (b) configuración A_4 -B, se observan estados modificados en -6.0 eV, 2.1 eV, 3.33 eV, 4.5 eV, 9.1 eV, 9.9 eV y 12.0 eV y en el germaneno figura 3-27 (c) configuración A_4 -H en -7.1 eV, -5.6 eV, -2.9 eV, 3.0 eV, 4.1 eV, 4.9 eV y 7.3 eV. En general, los orbitales de los átomos de hidrógeno y oxígeno de la molécula de agua han generado modificaciones en los estados electrónicos de las monocapas hexagonales, lejos del punto de Dirac. No existen modificaciones en el cono de Dirac bajo esta interacción. Si bien no inducen modificaciones apreciables en las PDOS de las monocapas si se encuentran cambios en el momento dipolar eléctrico de la molécula de agua. Al interactuar con las monocapas disminuye para MC (1.59 D) y MGe (1.68 D), mientras aumenta para MSi (2.03 D).

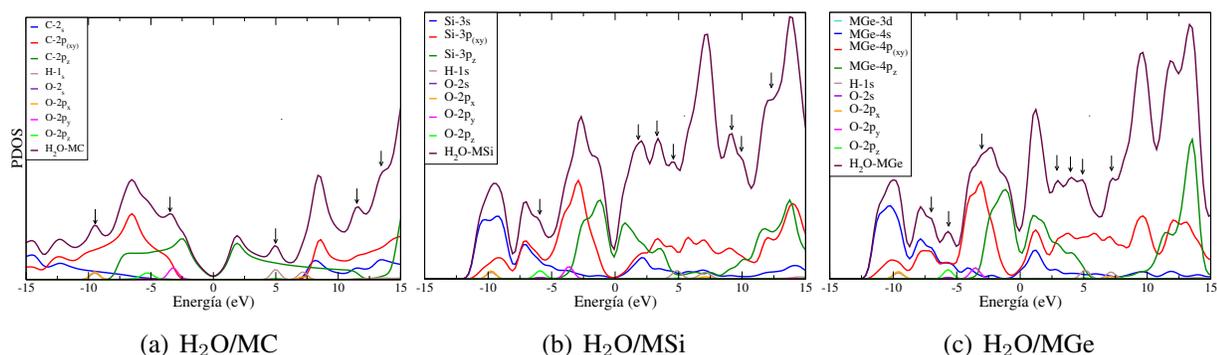


Figura 3-27.: PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza +3.34 eV (H_2O -MC), +3.85 eV (H_2O -MSi) y +3.63 eV (H_2O -MGe).

En general, para estas interacciones se presentan más estados en la banda de conducción generados por los orbitales de los átomos de hidrógeno y oxígeno de la molécula de agua. No existen modifi-

caciones en los conos de Dirac, ni se presentan brechas de energía, estas interacciones corresponde a un proceso de fisiorción.

3.3.2. Interacciones con la molécula de cianuro de hidrógeno

La molécula de cianuro de hidrógeno es lineal con longitudes de enlace de H-C de 1.068 Å y C-N de 1.156 Å con momento dipolar eléctrico de 2,98D. Las orientaciones usadas en las interacciones con las superceldas de MC, MSi y MGe son A_5 (molécula paralela a la superficie) y A_6 (molécula perpendicular a la superficie), ver figura 3-28.

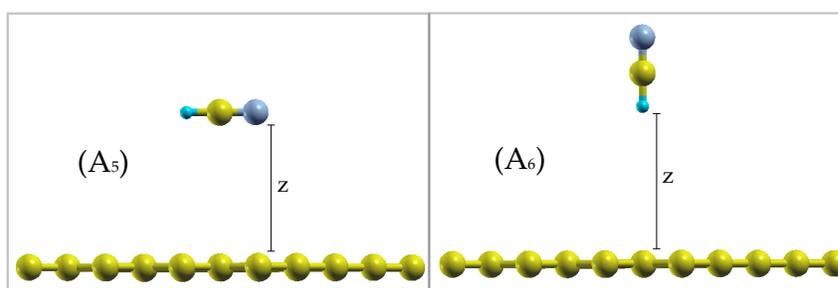


Figura 3-28.: Orientaciones A_5 y A_6 de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre la monocapa hexagonal. z , distancia molécula-monocapa en Å

En la figura 3-29 se presentan las diferentes orientaciones y sitios de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno con las monocapas hexagonales. En el caso de la interacción con el grafeno (MC) se evalúa en las aproximaciones de LDA, GGA y vdW con los funcionales de intercambio-correlación CA, PBE y HB, respectivamente. Para la interacción con el siliceno (MSi) y germaneno (MGe) se utilizan GGA y vdW con sus respectivos funcionales ya mencionados.

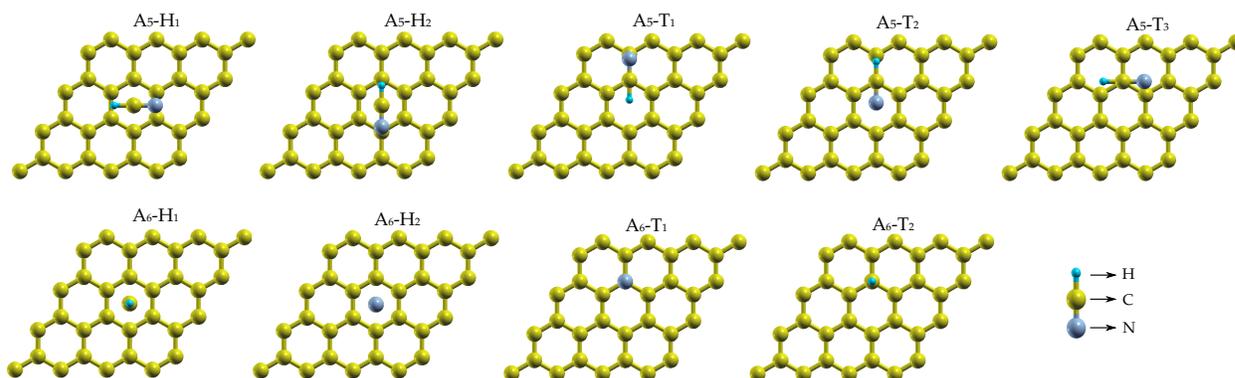


Figura 3-29.: Orientaciones y sitios evaluados para la interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno con las monocapas hexagonales MC, MSi y MGe.

En la tabla 3-14, se registran los valores de energía y distancia de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre el grafeno para cada una de las posiciones dadas en la figura 3-29. Los resultados encontrados para la energía en la aproximación GGA difieren en un 41.2 % del obtenido en LDA y vdW. Sin embargo, para las aproximaciones usadas coinciden que el sitio más estable para esta interacción es en A₅-H₁.

| Interacción HCN-MC | | | | | | |
|--------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|
| Orientación - Sitio | LDA | | GGA | | vdW | |
| | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) |
| A ₅ -H ₁ | -0.51 | 2.75 | -0.30 | 3.00 | -0.51 | 2.88 |
| A ₅ -H ₂ | -0.50 | 2.75 | -0.30 | 3.00 | -0.50 | 2.88 |
| A ₅ -T ₁ | -0.49 | 2.75 | -0.29 | 3.00 | -0.50 | 2.88 |
| A ₅ -T ₂ | -0.49 | 2.75 | -0.29 | 3.00 | -0.49 | 2.88 |
| A ₅ -T ₃ | -0.49 | 2.75 | -0.29 | 3.00 | -0.49 | 2.88 |
| A ₆ -H ₁ | -0.49 | 2.50 | -0.30 | 2.63 | -0.47 | 2.63 |
| A ₆ -H ₂ | -0.21 | 3.36 | -0.21 | 3.36 | -0.33 | 3.18 |
| A ₆ -T ₁ | -0.31 | 3.18 | -0.20 | 2.47 | -0.31 | 3.36 |
| A ₆ -T ₂ | -0.36 | 2.63 | -0.23 | 2.88 | -0.38 | 2.75 |

Tabla 3-14.: Energías de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre la monocapa de grafeno, evaluadas en las aproximaciones LDA, GGA y vdW

En la figura 3-30 se observan las curvas de energía total en función de la distancia de interacción de la molécula de HCN con la monocapa de grafeno. El pozo de potencial es mayor para las aproximaciones LDA y GGA. Realizando la corrección BSSE para el valor de mínima energía en la aproximación GGA se obtiene 0.069 eV.

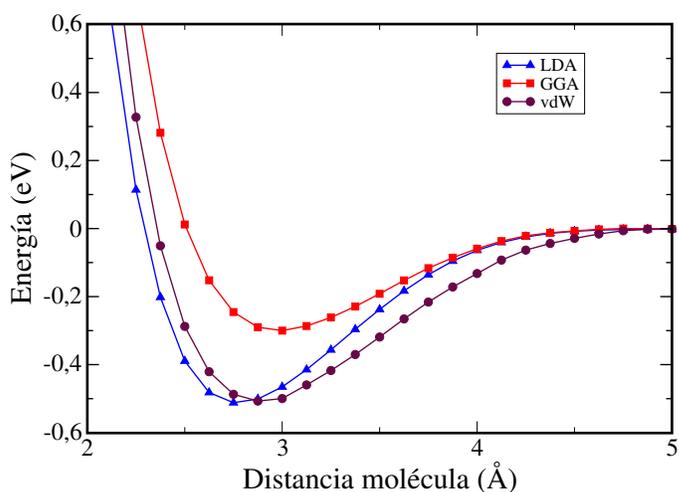


Figura 3-30.: Curvas de energía total en función de la distancia de interacción de la molécula de HCN sobre el grafeno.

En relación con la interacción de la molécula de HCN con los sistemas bidimensionales MSi y MGe en la aproximación GGA los datos encontrados se reportan en la tabla **3-15**. La orientación y sitio A_6-H_1 es el más estable en ambas monocapas, al realizar la corrección BSSE para el valor de energía se encuentra para el sistema HCN-MSi es de 0.14 eV y para HCN-MGe es de 0.22 eV. En cuanto a las poblaciones de Mulliken estas indican que la transferencia de carga de la molécula hacia la monocapa de grafeno cuando el átomo de N del cianuro interactúa directamente con la superficie, específicamente para los sitios y orientaciones A_6-H_1 y A_6-T_2 en un 0.28 % y 0.18 %, respectivamente. En los demás casos se observa la transferencia de carga desde la monocapa hacia la molécula de HCN entre un 0.16 % y 0.75 %.

| Interacción HCN-MSi y HCN-MGe | | | | |
|-------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|
| Orientación - Sitio | MSi | | MGe | |
| | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) |
| A_5-H_1 | -0.37 | 3.02 | -0.43 | 2.84 |
| A_5-H_2 | -0.36 | 3.02 | -0.42 | 2.84 |
| A_5-T_1 | -0.28 | 3.19 | -0.27 | 3.37 |
| A_5-T_2 | -0.28 | 3.19 | -0.23 | 3.37 |
| A_5-T_3 | -0.29 | 3.19 | -0.24 | 3.37 |
| A_6-H_1 | -0.50 | 2.48 | -0.55 | 2.31 |
| A_6-H_2 | -0.20 | 2.49 | -0.24 | 2.26 |
| A_6-T_1 | -0.17 | 2.72 | -0.16 | 2.95 |
| A_6-T_2 | -0.35 | 2.84 | -0.33 | 3.02 |

Tabla 3-15.: Energías de interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre las monocapas de silicio y germanio, evaluadas en la aproximación GGA

Para los valores de mínima energía de interacción se muestra en la tabla **3-16** los valores correspondientes a sus poblaciones de Mulliken.

| Poblaciones de Mulliken | | | |
|-------------------------|--------|-------|-------|
| Átomos | MC | MSi | MGe |
| | Qatom | Qatom | Qatom |
| C | 1.240 | 1.236 | 1.236 |
| H | 4.000 | 4.046 | 4.040 |
| N | 4.774 | 4.582 | 4.592 |
| Qtotal | 10.014 | 9.864 | 9.868 |

Tabla 3-16.: Poblaciones de Mulliken en la aproximación GGA para las orientaciones y sitios A_4-B y A_4-H de la molécula de cianuro de hidrógeno sobre las monocapas MC, MSi y MGe, respectivamente

En general, se observa para esta interacción HCN-grafeno una transferencia de carga desde la

molécula hacia el material cuando el átomo de N interactúa con la superficie, es decir, en las posiciones A_6-H_1 y A_6-T_2 . En las otras configuraciones para esta interacción la transferencia se presenta del material hacia la molécula. En el caso de las interacciones de HCN con las monocapas de MSi y MGe se observa que la transferencia de carga se presenta desde el material hacia la molécula para los sitios y orientaciones A_6-T_1 y A_6-H_2 en donde interactúa el átomo de H con la superficie. En las demás configuraciones la transferencia en la interacción se presenta desde la molécula hacia el material.

De otra parte, en la figura 3-31 se presentan las PDOS de la interacción de la molécula de cianuro de hidrógeno con las monocapas de MC, MSi y MGe. En la figura 3-31 (a), las flechas indican los estados que surgen en la banda de valencia y de conducción generados por la interacción con HCN. También es posible encontrar que los conos de Dirac del grafeno desaparecen dando lugar a una brecha de energía con un valor aproximado de 2.61 eV.

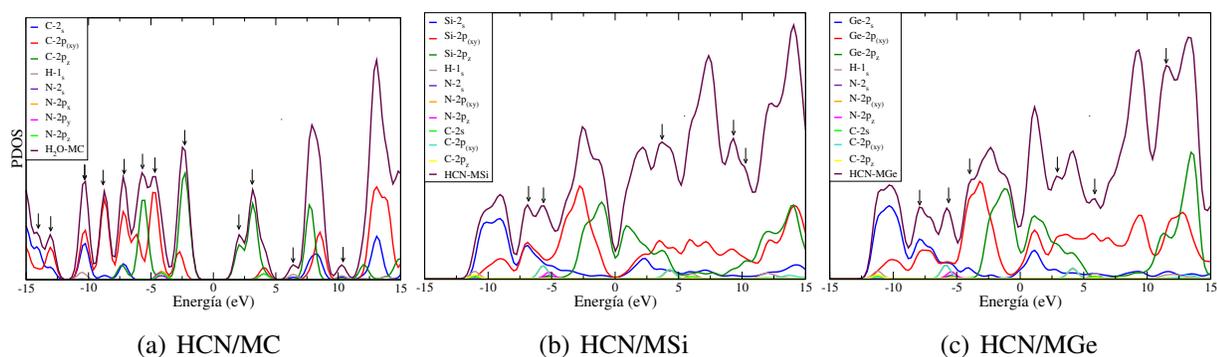


Figura 3-31.: PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza +3.93 eV (HCN-MC), +3.86 eV (HCN-MSi) y +3.56 eV (HCN-MGe).

En la figura 3-31 (b) se muestra la PDOS como resultado de la interacción del HCN con la monocapa MSi. A diferencia del grafeno se presentan estados en la banda de valencia y de conducción pero en una menor cantidad. No existe brecha de energía prohibida. Y finalmente, la figura 3-31 (c) corresponde a la interacción de HCN con MGe en donde existen estados adicionales en la banda de valencia y de conducción no se evidencia una brecha de energía.

3.3.3. Interacciones con la molécula de dióxido de carbono

En esta interacción se ha considerado una molécula de dióxido de carbono (CO_2) cuyas características básicas corresponden a una molécula lineal, simétrica, con una longitud de enlace $O=C$ de 1.160Å y un dipolo eléctrico igual a cero. Dicha molécula interactúa con los sistemas bidimensionales MC, MSi y MGe para dos orientaciones A_5 y A_6 , ver figura 3-28. En los sitios H_1 , T_1 y T_3 , ver figura 3-29.

Inicialmente se evalúa la energía y distancia de interacción con la monocapa de grafeno para los sitios y orientaciones ya mencionados en las aproximaciones GGA y vdW, ver tabla 3-17. De los resultados encontrados se puede determinar que la orientación y sitio más estable dentro de las configuraciones evaluadas es A_5-T_1 . Los valores de energía mínima y distancia de interacción difieren en ambas aproximaciones en un 47 % para la energía y 6 % para la distancia. Al comparar los resultados con la literatura se encuentra coincidencia con relación a la orientación A_5 , pero difieren en el sitio. Sobre un átomo de carbono de la monocapa interactúa uno de los oxígenos de la molécula para esta configuración reportan una energía de -0.354eV [94], sobre un enlace C-C se reporta una energía de -188 meV [95] y -0.251eV con una orientación y sitio A_5-T_1 interactuando el carbono de la molécula sobre un carbono de la monocapa [96]. Al comparar este último con el resultado del presente trabajo se encuentra coincidencia tanto en sitio como la orientación con una diferencia en energía del 21.56 %.

| Interacción CO_2 -MC | | | | |
|-------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|
| Orientación - Sitio | GGA | | vdW | |
| | E_{min} (eV) | z (Å) | E_{min} (eV) | z (Å) |
| A_5-H_1 | -0.29 | 3.02 | -0.55 | 2.84 |
| A_5-T_1 | -0.32 | 3.02 | -0.60 | 2.84 |
| A_5-T_3 | -0.32 | 3.02 | -0.59 | 2.84 |
| A_6-H_1 | -0.29 | 2.67 | -0.45 | 2.44 |
| A_6-T_1 | -0.23 | 2.67 | -0.39 | 2.67 |

Tabla 3-17.: Energía total y distancias de interacción de la molécula de dióxido de carbono sobre grafeno, evaluadas en la aproximación GGA y vdW

En la figura 3-32 se presentan las curvas de energía y distancia de interacción de la molécula de CO_2 sobre la monocapa de grafeno. El pozo de potencial como se observa es más profundo para la aproximación vdW y para ambas el comportamiento para valores menores a 2Å es repulsivo. Cuando se evalúa la corrección BSSE para los resultados de la energía de interacción los valores de energía cambian, en la aproximación GGA es de 0.06 eV , mientras para la aproximación vdW la energía es de 0.43 eV .

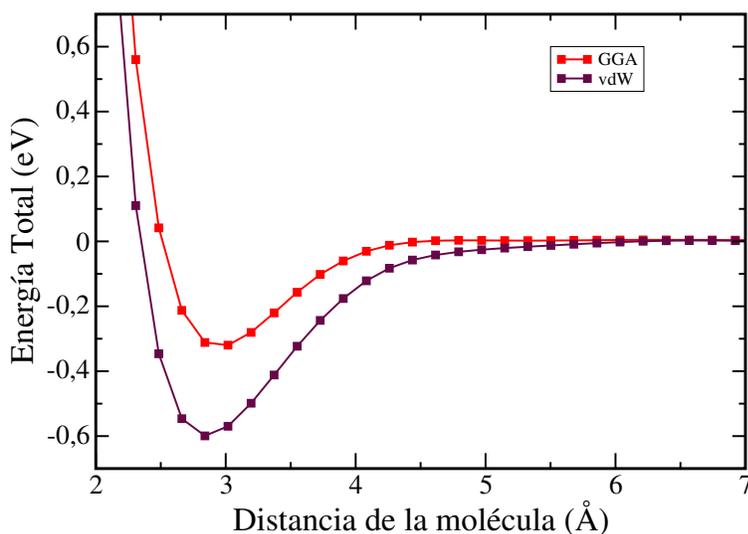


Figura 3-32.: Curvas de energía total en función de la distancia de interacción de la molécula CO_2 sobre el grafeno.

En relación con las poblaciones de Mulliken se encuentra que la transferencia de carga se presenta desde el grafeno hacia la molécula para los sitios $\text{A}_5\text{-T}_1$ y $\text{A}_5\text{-T}_3$, en las demás configuraciones evaluadas la transferencia de carga se da desde la molécula hacia el material.

En la interacción de la molécula de dióxido de carbono sobre las monocapas de siliceno (MSi) y germaneno (MGe), se estudian los mismos sitios y orientaciones realizadas con la interacción $\text{CO}_2\text{-MC}$. Los cálculos se ha hecho con la aproximación GGA la cual en el caso de la interacción con el grafeno a dado resultados de menor diferencia al valor reportado experimental [96]. En la tabla 3-18 se reportan los valores encontrados para la energía y distancia de interacción en cada uno de estos sistemas de interacción $\text{CO}_2\text{-MSi}$ y $\text{CO}_2\text{-MGe}$. El sitio y orientación más estable en ambos sistemas bidimensionales se presenta en $\text{A}_5\text{-H}_1$.

| Interacción $\text{CO}_2\text{-MSi}$ y $\text{CO}_2\text{-MGe}$ | | | | |
|---|----------------|-------|----------------|------|
| Orientación - Sitio | MSi | | MGe | |
| | E_{min} (eV) | D (Å) | E_{min} (eV) | D(Å) |
| $\text{A}_5\text{-H}_1$ | -0.37 | 3.02 | -0.41 | 3.02 |
| $\text{A}_5\text{-T}_1$ | -0.31 | 3.02 | -0.27 | 3.37 |
| $\text{A}_5\text{-T}_3$ | -0.30 | 3.19 | -0.27 | 3.37 |
| $\text{A}_6\text{-H}_1$ | -0.37 | 2.67 | -0.40 | 2.44 |
| $\text{A}_6\text{-T}_1$ | -0.26 | 3.97 | -0.25 | 1.97 |

Tabla 3-18.: Energías y distancias de interacción de la molécula CO_2 sobre las monocapas de silicio y germanio, evaluadas en la aproximación GGA

Al realizar la corrección BSSE sobre esta configuración más estable se encuentra que el valor de energía para la interacción $\text{CO}_2\text{-MSi}$ es de 0.14 eV mientras que para $\text{CO}_2\text{-MGe}$ es de 0.16 eV.

En relación con las poblaciones de Mulliken, ver tabla 3-19 se encuentra para la interacción de CO_2 con MSi y MGe que la transferencia de carga en todas las configuraciones evaluadas se da desde la molécula hacia los sistemas bidimensionales.

| Poblaciones de Mulliken | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| Átomos | MC | MSi | MGe |
| | Qatom | Qatom | Qatom |
| C | 4.430 | 4.386 | 4.396 |
| O | 5.788 | 5.756 | 5.764 |
| O | 5.786 | 5.762 | 5.762 |
| Qtotal | 16.004 | 15.904 | 15.922 |

Tabla 3-19.: Poblaciones de Mulliken en la aproximación GGA para la interacción de la molécula de dióxido de carbono sobre las monocapas MC para el sitio A_5-T_1 , MSi y MGe en A_5-H_1

De otra parte, en la figura 3-33 se presentan las densidades de estados proyectadas para la interacción de la molécula de dióxido de carbono con las monocapas de MC, MSi y MGe. En general, se encuentra un incremento en la PDOS cuando se genera la interacción e inclusión de estados, evidenciándose más en para el grafeno.

En el caso de la interacción CO_2 -MC, ver figura 3-33 (a) se observan modificaciones en las densidades de estados de la banda de valencia para el rango de -15.0 a -2.5eV y para la de conducción entre 2.0 a 4.9eV . Existe una fuerte hibridación de los orbitales del oxígeno con los orbitales del carbono. También es posible establecer una brecha de energía de 3.01 eV , lo cual es bastante importante para el diseño de sensores ya que la interacción siendo un proceso de fisorción implica cambios en la estructura electrónica del grafeno.

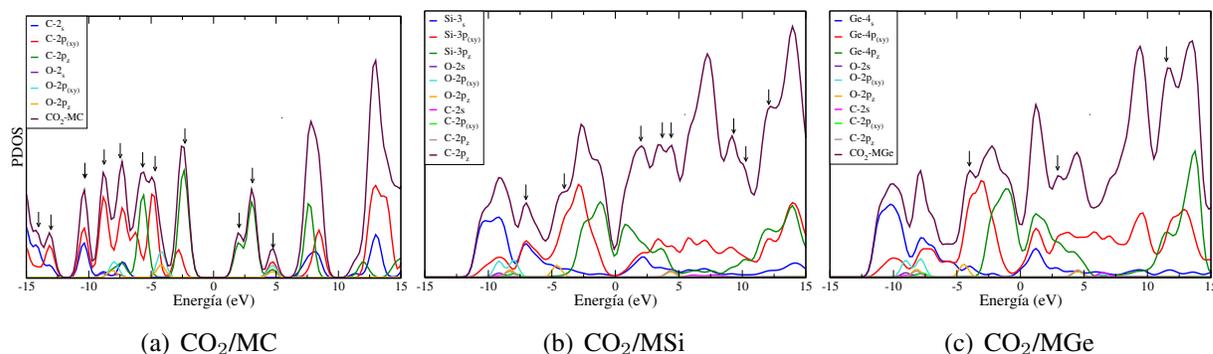


Figura 3-33.: PDOS para la interacción de la molécula de agua sobre las monocapas MC, MSi y MGe en la aproximación vdW. Por propósitos de comparación el nivel de Fermi se desplaza $+3.78\text{ eV}$ (CO_2 -MC), $+4.07\text{ eV}$ (CO_2 -MSi) y $+3.71\text{ eV}$ (CO_2 -MGe).

A diferencia del grafeno, en el caso de las interacciones CO_2 -MSi y CO_2 -MGe, ver figuras 3-

33 (b) y **3-33** (c) no se evidencian brechas de energía prohibida, pero si existen algunos estados no presentes en la PDOS de MSi y MGe. En la interacción CO₂-MSi se observan más estados generados por la hibridación con los orbitales del oxígeno en la banda de conducción que en la de valencia. En la interacción de CO₂-MGe la presencia de modificaciones en la banda de valencia y de conducción es menor en comparación a la interacción con el grafeno.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se estudian las interacciones entre átomos neutros o moléculas neutras con monocapas hexagonales monoatómicas. En la mayoría de los casos se observa un pozo de potencial al menos unidimensional consistente con la formación de estados ligados, cuando el átomo o la molécula se mueve perpendicular al plano de la monocapa. A fin de estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de las monocapas hexagonales monoatómicas con la interacción de átomos o moléculas se han considerado los siguientes aspectos:

1. Usando un código escrito en perl se optimizó cada uno de los pseudopotenciales de los átomos de H,C,N,O,Al,Si,Ge,As,Ga,Hg y Pb. En este proceso se evidenció que el pseudopotencial depende fundamentalmente de la configuración electrónica y los radios de corte.
2. El pseudopotencial es transferible si puede describir el comportamiento atómico en diferentes ambientes químicos. La optimización de cada uno de los pseudopotenciales implicó evaluar diversas configuraciones y radios de corte tal que al comparar los autovalores de un cálculo completo (*All-Electron*) y uno para los electrones de valencia (pseudopotenciales) no difieran en un 1 mRy.
3. Se optimizó cada una de las monocapas hexagonales a través del parámetro de energía de cohesión, el cual se encuentra en el rango de los valores reportados en la literatura hasta nuestro conocimiento y a la fecha. En las monocapas hexagonales monoatómicas de grafeno (MC), siliceno (MSi) y germaneno (MGe) es posible evidenciar la dependencia de los valores encontrados de la energía de cohesión con el pseudopotencial usado. En todos los casos se usó una estructura plana cuya constante de red presenta un error porcentual máximo del 16.41 %. La energía de cohesión marca la diferencia en la optimización de la monocapa hexagonal, ya que al calcular el parámetro de red su error es menor independientemente del pseudopotencial y aproximación usada, en la energía de cohesión el error puede ser mayor.
4. En las monocapas hexagonales diatómicas los valores de la energía de cohesión se encuentran en el rango de los registrados en la literatura con una diferencia porcentual con el valor más cercano para la monocapa de MGaAs del 16.86 % y para el MGaN del 0,23 %.
5. Se calculó la relación de dispersión electrónica para las monocapas hexagonales monoatómicas y diatómicas. Los conos de Dirac solo se encuentran en las monocapas monoatómicas, mientras que para las diatómicas se observa un *gap* indirecto en la monocapa de MGaN y un *gap* casi nulo en la monocapa de MGaAs.

6. La estructura electrónica del siliceno muestra un desplazamiento del punto Dirac por debajo del nivel de Fermi en $-0,05$ eV, mientras que para el germaneno el punto de Dirac se desplaza por encima del nivel de Fermi $0,26$ eV en estructuras planas.
7. Se obtiene el valor Δ_z de la estructura *buckled* para las monocapas hexagonales de Si, Ge, GaAs, este procedimiento se realiza con el fin de comparar la estabilidad entre este tipo de estructura y la plana. A partir de los resultados se observan desplazamientos en las bandas de energía y en el caso de MGaAs un *gap* directo en la estructura planar de 1meV y 1.12 eV en la *buckled*. Adicionalmente, con el método usado se determina que para el sistema MGaN su estructura es planar con un *gap* indirecto de 1.94 eV.
8. Los resultados de densidad de estados proyectada con el presente modelo reproduce las simetrías de las bandas de valencia y conducción lo que permite validar nuestro modelo hasta este nivel.
9. En la interacción de los átomos de aluminio, mercurio, plomo y arsénico se observa una mayor repulsión de los átomos cuando se localizan en **T**-sobre un átomo del vértice del hexágono para valores de distancia superiores a $1,5$ Å, siendo más fuerte para el germaneno. Los sitios **H**-centro del hexágono y **B**-enlace átomo-átomo se encuentra una menor repulsión entre los sistemas átomo-siliceno y átomo-germaneno. Al compararlos es mayor la repulsión en **B** que en **H**.
10. Los resultados de la energía de adsorción de todas las interacciones con átomos es mayor para el sistema Pb/MGe en el sitio **H** y menor para la interacción Hg/MC también para el mismo sitio. Sin embargo, al realizar la corrección BSSE se encuentra que el valor de la energía de adsorción disminuye para todas las interacciones y en ese caso la interacción Al/MSi en el sitio **H** es la que presenta mayor energía de adsorción.
11. La relación de dispersión electrónica obtenida para la interacción del átomo de aluminio con la monocapa de grafeno muestra un estado localizado en la banda de conducción. De la densidad de estados proyectada por orbitales de la monocapa y del átomo el orbital 3_p del aluminio sería el estado localizado, confirmando la transferencia de carga de este orbital predicha por el análisis poblacional de Mulliken.
12. En las interacciones de los átomos con las monocapas y moléculas con monocapas se observa transferencia de carga desde el átomo o molécula hacia la monocapa hexagonal o viceversa en mayor o menor cantidad, según los resultados de las poblaciones de Mulliken.
13. Las energías de adsorción en las interacciones de las moléculas con los sistemas bidimensionales monoatómicos dependen fuertemente de la configuración geométrica relativa entre la molécula y la monocapa.

14. Nuestros resultados sugieren que las monocapas hexagonales monoatómicas tienen el potencial de usarse para la captura al menos por procesos de fisisorción de átomos pesados (Al, Hg, Pb, As) y moléculas tales como agua, dióxido de carbono y cianuro hidrogenado.
15. En los sistemas HCN-Grafeno y CO₂-Grafeno, se encuentra para ambos sistemas un *gap* en el grafeno debido a la interacción, esto se puede observar en la densidad de estados proyectada.

5. Perspectivas

Durante el desarrollo del presente trabajo han surgido una serie de cuestionamientos sobre diferentes aspectos. Comparar los resultados con los encontrados hasta el momento a fin de estimar las posibles o no variaciones en las propiedades estructurales y electrónicas debido a la geometría. De otra parte, la idea de evaluar estos materiales para considerarlos como filtros moleculares, también nos lleva a cuestionarnos si es posible capturar el material suspendido sobre la monocapa mediante campos eléctricos o estimulación óptica. Finalmente, está el trabajo experimental para estudiar las energías de cohesión de las monocapas monoatómicas y diatómicas y las interacciones de átomos y moléculas y en el teórico evaluar procesos de relajación de los agentes externos sobre los sistemas hexagonales bidimensionales.

6. Anexos

A. Anexo: Publicación de resultados.

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
TIPO PANAL DE ABEJAS EN DOS DIMENSIONES.
UN ESTUDIO *AB INITIO***

**ELECTRONIC PROPERTIES OF DIATOMIC
TWO-DIMENSIONAL HONEYCOMB SYSTEMS.
AN *AB INITIO* STUDY**

**Ángela M. Rojas-Cuervo, Karen M. Fonseca-Romero, Rafael
R. Rey-González**

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia - Sede
Bogotá, Carrera 30 Calle 45-03, CP 111321, Bogotá, Colombia.

(Recibido: Marzo/2015. Aceptado: Junio/2015)

Resumen

Las novedosas propiedades del grafeno han motivado la búsqueda de materiales que presenten características similares. En el presente artículo se estudian la estabilidad química y la estructura de bandas de monocapas hexagonales de GaAs y GaN, usando un formalismo de primeros principios. Los resultados obtenidos mediante el código SIESTA, como implementación de la Teoría del Funcional de la Densidad, muestran que el GaAs (GaN) es un semiconductor con una brecha de energía prohibida indirecta (directa).

Palabras clave: Monocapas hexagonales, Propiedades electrónicas, DFT, DOS

Abstract

The novel properties of graphene have motivated the search for materials with similar characteristics. In this work, we study the chemical stability and the band structures of GaAs and GaN hexagonal monolayers, using a first

principles formalism. Results obtained with SIESTA code, as a DFT implementation, show GaAs (GaN) is an indirect (a direct) bandgap semiconductor.

Keywords: Hexagonal monolayers, Electronic properties, DFT, DOS.

1. Introducción

Actualmente, el auge de la nanotecnología como ciencia multidisciplinar se debe a la construcción y caracterización de una amplia variedad de materiales de baja dimensionalidad, tanto orgánicos como inorgánicos o mixtos [1]. En la investigación de estas nanoestructuras se utilizan técnicas de análisis en microscopía y métodos de simulación molecular, útiles no solo en el ámbito puramente académico [2], sino también en el campo de la investigación industrial [3].

Uno de los resultados recientes más importantes ha sido el aislamiento del grafeno mediante exfoliación mecánica [4]. Esta monocapa de átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal, da cuenta de un material de estructura bidimensional cuya existencia se creía imposible debido a la inestabilidad termodinámica demostrada teóricamente por R. Peierls [5] y L. Landau [6].

El grafeno, que se ha investigado teórica y experimentalmente [4, 7, 8], tiene una relación de dispersión sin brecha de energía prohibida.

Una de las características novedosas del grafeno es la linealidad de las bandas de conducción y de valencia alrededor del nivel de Fermi, que se encuentra en el punto K de la red recíproca. En estas zonas, conocidas como Conos de Dirac, los electrones y huecos se comportan como cuasipartículas sin masa que se mueven con una rapidez, independiente de su vector de onda, del orden de 10^6 m/s.

Teniendo en cuenta el importante descubrimiento del grafeno, nos cuestionamos si existen otros materiales bidimensionales estables que presenten una relación de dispersión electrónica lineal. La respuesta a esta pregunta ha motivado el desarrollo del presente

trabajo, que explora las propiedades estructurales y electrónicas de monocapas hexagonales (h-GaAs, h-GaN) de un par de materiales que a través de los años han tenido una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas: el GaN (Nitruro de galio) y el GaAs (Arsenuro de galio).

En la investigación de estos sistemas se utiliza el formalismo de primeros principios (*ab initio*) en su formulación DFT (*Density Funcional Theory*), implementado en el código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [9]. En la siguiente sección se presentan algunos detalles computacionales relacionados con el método; luego (sección 3) se reportan los principales resultados y finalmente, las conclusiones del trabajo (sección 4).

2. Detalles computacionales

En el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de las monocapas h-GaAs y h-GaN, se utiliza el código SIESTA. El cual es útil para realizar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular sin necesidad de ajuste a ningún dato experimental, empleando algoritmos eficientes con un costo computacional intermedio.

El tiempo de cálculo escala linealmente con el número de átomos del sistema. En el cálculo de la energía de intercambio y correlación se utiliza la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[10]. Los electrones de valencia se describen mediante orbitales atómicos numéricos localizados con una base de doble ζ más polarización (DZP); los electrones profundos se tratan implícitamente usando pseudopotenciales que conservan la norma [11, 12] y radios de corte r_c optimizados [12, 13].

El análisis de la estabilidad química de las estructuras se realiza mediante un proceso de relajación, en el que cada átomo de la celda unitaria se mueve paso a paso, minimizando la fuerza entre ellos.

3. Resultados

3.1. Parámetros de red

El proceso de relajación permite minimizar la energía y encontrar la configuración más estable.

Se considera que una estructura química es estable cuando en el proceso de relajación la fuerza de tolerancia máxima es menor a $40 \text{ meV}/\text{Å}$ por celda [9]. Posteriormente, se calculan la longitud de enlace a_0 y la constante de red a . En este caso, los valores de a cambian apreciablemente al incluir los efectos de espín, como se puede observar en la tabla 1.

En contra posición en sistemas hexagonales monoatómicos como el grafeno, el h-Si o el h-Ge esta dependencia no es observada [14]. Esto revela que los materiales heteropolares son más sensibles a los efectos debidos al espín, como el acoplamiento espín-orbita por ejemplo.

| Monocapa | a_0 (Å) | a (Å) | f_{tol} (eVÅ^{-1}) |
|-------------|-----------|---------|---------------------------------|
| h-GaAs (ss) | 2.290 | 3.966 | 0.5×10^{-4} |
| h-GaAs (cs) | 2.287 | 3.961 | 0.037 |
| h-GaN (ss) | 1.854 | 3.211 | 0.039 |
| h-GaN (cs) | 1.852 | 3.208 | 0.010 |

TABLA 1. Longitud de enlace a_0 , constante de red a y tolerancia de fuerza máxima f_{tol} de las monocapas hexagonales incluyendo efectos de espín (cs) y en ausencia de éstos (ss).

A la fecha y hasta nuestro conocimiento no existen reportes experimentales de las constantes de red del h-GaAs y h-GaN. Con el fin de validar el presente procedimiento se calcula el parámetro de red para el silicene (h-Si) y se compara con el reportado en los resultados experimentales encontrados en la literatura. Se observa que este difiere dependiendo del sustrato usado en su crecimiento, sobre $A_g(110)$ es de 3.88 Å [15], usando $A_g(111)$ el valor es de $a = 3.3 \text{ Å}$ [16] y $a = 3.65 \text{ Å}$ para $(0001) - ZrB_2$ [17]. Al comparar estos

resultados con los nuestros encontramos diferencias de 0.46 %, 14.55 % y 5.49 % respectivamente.

De otra parte, existe controversia sobre la estabilidad química del h-GaN. Suzuki *et al* [18] reportan la no existencia de este sistema, mientras Şahim *et al* [19] reportan un parámetro de red de 3.2 Å. Ambos autores usan implementaciones DFT en un esquema menos preciso como es la Aproximación de Densidad Local (siglas en inglés: LDA). Nuestros resultados muestran la estabilidad química del h-GaN con un parámetro de red alrededor de 3.21 Å. En un trabajo previo de Rojas-Cuervo *et al*, [20] se muestra que el h-GaN es estable aún usando un formalismo DFT-LDA.

3.2. Relaciones de dispersión y densidades de estados

El GaAs y el GaN tienen una estructura tridimensional tipo zinc-blenda con brechas de energía prohibida directas de 1.42 eV [21–23] y 3.5 eV [24], respectivamente, útiles para la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

En forma bidimensional, *i. e.*, como hojas hexagonales, preservan su comportamiento semiconductor, pero presentan efectos que modifican su uso en la industria electrónica. La mayor variación la presenta el h-GaAs. Su *gap* es indirecto, mientras el h-GaN presenta un comportamiento de *gap* directo. En las figuras 1 y 2 se muestran las relaciones de dispersión electrónica y la densidad de estados (DOS), incluyendo los efectos de espín.

El h-GaAs tiene el máximo de la banda de valencia en el punto K y el mínimo de la banda de conducción en el punto Γ (ver Fig. 1). Por su parte, el h-GaN exhibe un comportamiento semiconductor de *gap* directo, en el punto Γ , como se puede apreciar en la Fig. 2.

| Sistema | Este trabajo | Ref. [19] | Ref. [18] | Ref. [20] |
|---------|------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| h-GaN | 2.33(ss), 2.45(cs) directo | 2.27 | No converge | 2.41 |
| h-GaAs | 0.73(ss), 1.31(cs) indirecto | 1.29 | 2.47 indirecto | 1.47 |

TABLA 2. Valores de la brecha de energía prohibida en eV.

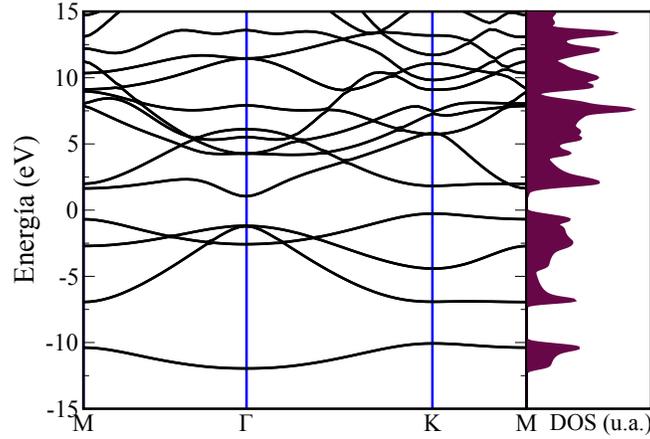


FIGURA 1. Relación de dispersión y DOS para el h-GaAs incluyendo efectos de espín.

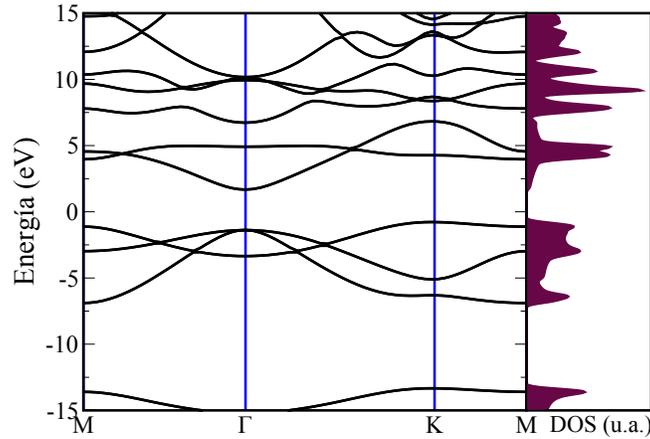


FIGURA 2. Relación de dispersión y densidad de estados DOS para una monocapa hexagonal de GaN con espín.

Los valores obtenidos para la brecha de energía incluyendo los efectos de espín (cs) o ignorándolos (ss) se pueden apreciar en la tabla 2. El valor de la brecha de energía depende de incluir el espín, o no. En esta tabla también se han incluido algunos valores reportados previamente. Nuestros valores para la brecha de energía difieren de los reportados previamente desde un mínimo 0,06 eV (ss) hasta un máximo de 0,18 eV (cs) en el caso del h-GaN. Para el h-GaAs estas diferencias van desde 0,56 eV hasta 1,16 eV. Las discrepancias encontradas para el h-GaN indican que este material monocapa debe ser analizado con un mayor cuidado, optimizando los valores críticos como el radio de corte, el número de los orbitales

atómicos y la posible inclusión de pseudopotenciales con *semicore* para orbitales tipo d , entre otros.

4. Conclusiones

El esquema de optimización de los pseudopotenciales, en particular del radio de corte y de la configuración electrónica de cada uno de los átomos, permite obtener una buena concordancia de los resultados aquí reportados con valores experimentales.

h-GaAs y el h-GaN presentan estabilidad química, y conservan el carácter semiconductor de su fase tridimensional. Los *gaps* calculados de las monocapas hexagonales son menores que los de las respectivas estructuras tridimensionales. El h-GaAs presenta un mayor cambio, pues pasa de material con brecha directa (3D) a semiconductor de *gap* indirecto. Estas características pueden posibilitar una nueva forma de hacer ingeniería de *band-gaps*.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero de la Division de Investigación Sede Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, a través del proyecto 12584. A. M. Rojas-Cuervo agradece el soporte financiero de Colciencias, Colombia.

Referencias

- [1] C. Poole and F. Owens, *Introducción a la Nanotecnología* (Reverté, 2003).
- [2] “The code siesta is used in research centers as: Nersc, cesga, nnin among others.” (2014).
- [3] “In the industry field, motorola in 1999 used code siesta in the strontium titanium growth on silicon.” (1999).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] R. Peierls, *Annales de I. H. P.* **5**, pp. 177 (1935).

-
- [6] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 19 (1937).
- [7] K. S. N. nd A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).
- [8] A. K. Geim, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [9] J. M. Soler, E. Artancho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez, J. Phys. Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phy. Rev. Lett. **77** (1996), 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [11] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991), 10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [12] C. P. P. Barrera, *Cálculo de las constantes de fuerza entre bases nitrogenadas del ADN aplicando el método SIESTA*, Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia (2010).
- [13] C. A. Pabón-Espejo, *Cálculo de la energía de enlace de las bases nitrogenadas Guanina-Citosina y Adenina-Timina*, Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia (2006).
- [14] A. M. Rojas-Cuervo, K. Fonseca-Romero, and R. Rey-González, Eur. Phys. J. B **87** (2014), 10.1140/epjb/e2014-40894-9.
- [15] P. D. Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. L. Lay, Appl. Phys. Lett. **96** (2010).
- [16] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, Appl. Phys. Lett **97** (2010), 10.1063/1.3524215.
- [17] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett **108**, 245501 (2012).
- [18] T. Suzuki and Y. Yokomizo, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct **42**, 2820 (2010).
- [19] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci, Phys. Rev. B **80**,

- 155453 (2009).
- [20] A. M. Rojas-Cuervo, C. P. Barrera-Patiño, and R. R. Rey-González, *AIP Conf. Proc.* **1399**, 169 (2011).
 - [21] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors. An introduction* (Cambridge University Press, 1998).
 - [22] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
 - [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 1996).
 - [24] E. López, J. Arriaga, and D. Olgurí, *Superficies y Vacío* **17**, 21 (2004).
 - [25] A. García, *ATOM User Manual*, ICMAB-CSIC, Barcelona (2014).

Anisotropic Dirac cones in monoatomic hexagonal lattices: a DFT study

A.M. Rojas-Cuervo, K.M. Fonseca-Romero, and R.R. Rey-González^a

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, 111321 Bogotá D.C., Colombia

Received 7 October 2013 / Received in final form 5 February 2014

Published online 19 March 2014 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2014

Abstract. In the last few years, the fascinating properties of graphene have been thoroughly investigated. The existence of Dirac cones is the most important characteristic of the electronic band-structure of graphene. In this theoretical paper, hexagonal monolayers of silicon (h-Si) and germanium (h-Ge) are examined using density functional theory, within the generalized gradient approximation. Our numerical results indicate that both h-Si and h-Ge are chemically stable. The lattice parameters, electronic dispersion relations and densities of states for these systems are reported. The electronic dispersion relations display Dirac cones with the symmetry of an equilateral triangle (the group D_3) in the vicinity of the K -points. Hence, the Fermi velocity depends on the wave vector direction around K -points. Fermi velocities for holes and electrons are significantly different. The maximum and minimum Fermi velocities are also reported.

1 Introduction

One of the goals of nanotechnology is the development of new materials by controlled manipulation at the nanometer scale [1]. Perhaps the most important new material, recently discovered, is graphene [2]. This monolayer of carbon atoms arranged in a regular hexagonal pattern, was first isolated by mechanical exfoliation of graphite [2]. The isolation of graphene was considered for many years to be an impossible task, because perfect free-standing 2D crystals cannot exist [3–5], due to their thermodynamic instability. The stability of experimentally produced samples of graphene has been ascribed to height fluctuations [6,7].

The unique properties of graphene (strength, thermal and electrical conductivity, transparency) have been studied theoretically and experimentally [2,8,9]. Graphene is a zero-gap material, as was early noticed by Wallace [10]. Near the K -point (in the reciprocal lattice), where the conduction and valence bands touch each other, the energy grows linearly with the momentum. In this zone, known as Dirac cone, electrons and holes behave as massless particles with an effective speed $c^* \approx 10^6$ m/s [10]. In this work we consider Si (silicon) and Ge (germanium), which are usually employed in technological applications, and we investigate if they can be arranged in a stable 2D honeycomb pattern. Our numerical simulations show not only that h-Si, h-Ge are indeed stable, but also that they exhibit Dirac cones.

Some details of the numerical method employed in this paper are introduced in Section 2. Our numerical find-

ings for h-Si, h-Ge and h-C (used for comparison), are described in Section 3. There, the lattice parameters, the dispersion relations, the densities of states (DOS) and the Fermi velocities of electrons and holes, are reported. Our conclusions are summarized in the last Section 4.

2 Computational details

Ab initio methods, especially the Density Functional Theory (DFT), have been very useful for the theoretical investigation of condensed-matter systems. In particular, the SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) code implementation of DFT [11] is employed in academic [12], industrial¹ and applied research² of solid-states systems ranging from molecules to infinite periodic 3D systems. The SIESTA code allows efficient computation of electronic structure, vibrational properties and geometry optimization. Since SIESTA implements algorithms which scale linearly with the number of atoms, it enables accurate calculations with relatively small computer facilities.

We have used the SIESTA code within the generalized gradient approximation (GGA), considering Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [13] exchange and correlation

¹ Motorola used the SIESTA code in 1999 to simulate strontium titanium grown on silicon.

² The code SIESTA is used in research centers as NERSC (National Energy Research Scientific Computing Center), CESGA (Centro de Supercomputación de Galicia), and NNIN (National Nanotechnology Infrastructure Network), among others.

^a e-mail: rrrreyg@unal.edu.co

Table 1. Values of cohesive energy including spin effects.

| Materials | h-C | Bulk C | h-Si | Bulk Si | h-Ge | Bulk Ge |
|---------------------------|------|--------|------|---------|------|---------|
| Cohesive energy (eV/atom) | 7.63 | 7.64 | 3.90 | 4.62 | 3.08 | 3.81 |

functionals, to study the electronic and structural properties of h-C, h-Si and h-Ge monolayers. Valence electrons are described using localized numerical atomic orbitals with a double- ζ polarized (DZP) basis set (taking into account spin effects). Core electrons are implicitly treated with non-local norm-conserving pseudopotentials [14,15] and optimized cut off radii r_c [16,17]. These radii were determined by imposing a maximum energy difference of 1 mRy on the transferability test [15,18]. An energy cutoff of 125 Ry (1700 eV) was used for real space integrations. A relaxation process, in which the atoms are moved step by step, are used to assess the structural stability of h-C, h-Si and h-Ge monolayers. In each step the force on the atoms is minimized and the pseudopotential is calculated iteratively. We consider that the chemical structure is stable if the maximum atomic force is smaller than 40 meV \AA [18]. Additionally, the cohesive energies are calculated in each case.

For simulation purposes, the infinite honeycomb single layer studied is set to coincide with the xy plane. Due to the finite size of the 3D primitive cell used, our results would correspond to an infinite set of interacting parallel layers, unless a_z , the component of the primitive vector along the z -direction, is chosen to be large enough to preclude interaction between the layers. Here, we used $a_z = 100a$, where a is the 2D lattice constant. The buckling of h-Si and h-Ge [19,20], not taken into account in this study, could enhance the anisotropy of Dirac cones reported in this manuscript.

3 Results

3.1 Lattice parameters

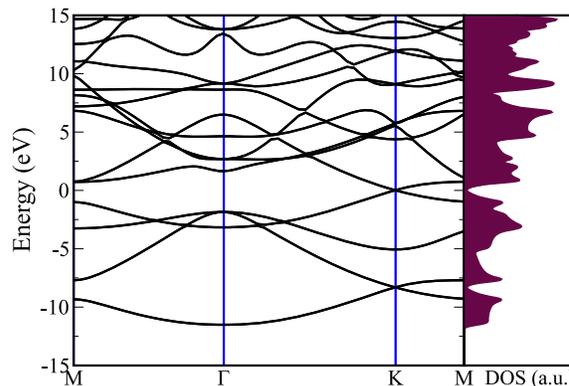
The relaxation method described in the previous section converges for h-Si and h-Ge (and also for graphene). In order to assess the stability of the systems studied in this paper, their cohesive energies are calculated (see Tab. 1). Our calculations for bulk cohesive energies are in good agreement with well-known values [21] and are slightly larger than the corresponding values for the 2D structures.

We therefore conclude that all of them are chemically stable. Data found for bond length (a_0), lattice constant (a), and actual maximum atomic force tolerance (f_{tol}) for each considered monolayer are reported in Table 2.

Although the results for graphene are well-known, we have included them in Table 2 for comparison. They are in very good agreement with previous theoretical and experimental reports [22–24]. Recent experiments have shown that silicon monolayers are stable. However, the reported lattice parameter a seems to depend on the substrate used in its growth: $a = 3.3 \text{ \AA}$ [25], $a = 3.65 \text{ \AA}$ [26] and $a = 3.88 \text{ \AA}$ [27] for silicon monolayers grown on $A_g(111)$,

Table 2. Calculated a_0 , a , and f_{tol} of hexagonal monolayers including spin effects.

| Monolayer | a_0 (\AA) | a (\AA) | f_{tol} (eV \AA^{-1}) |
|-----------|------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| h-C | 1.419 | 2.458 | 0.002 |
| h-Si | 2.230 | 3.860 | 0.2×10^{-3} |
| h-Ge | 2.310 | 4.001 | 0.030 |

**Fig. 1.** Electronic dispersion relation (left panel) and DOS (right panel) for h-Si.

$A_g(110)$ and $(0001) - ZrB_2$, respectively. When these results are compared with ours, differences are 14.55%, 5.49% and 0.46%, respectively. To the best of our knowledge, there are no experimental results for the lattice parameter of h-Ge and previous theoretical reports run from $a = 3.97 \text{ \AA}$ [28], $a = 4.001 \text{ \AA}$ [29], $a = 4.126 \text{ \AA}$ [30], as far as $a = 4.127 \text{ \AA}$ [31].

3.2 Dispersion relations and density of states

The electronic dispersion relations corresponding to the stable structures of h-Si, h-Ge and graphene were calculated. They turned out to be very different to those of their 3D diamond crystals. While the 3D crystals are semiconductors of indirect gap of 1.12 eV (Si) and 0.67 eV (Ge) at $T = 300 \text{ K}$ [32,33], our results show that the corresponding 2D monolayers are semimetals. Indeed, as the dispersion relations and DOS show (see Figs. 1 and 2), there is no energy gap between valence and conduction bands. Both bands intersect at two inequivalent points K and K' in the reciprocal space. These conclusions hold even if spin effects are ignored. We make a comparison between our numerical findings and results previously reported in the literature in Table 3. Our numerical results agree with some previous results but are at variance with others.

Figures 3a and 3b display magnifications of the electronic dispersion relations of h-Si and h-Ge around their respective K -points. These dispersion relations are similar

Table 3. Energy gap values for h-Si and h-Ge, in eV.

| System | This work ^a | Ref. [28] ^b | Ref. [31] ^a | Ref. [34] ^b | Ref. [35] ^d | Ref. [30] ^{a,b} | Ref. [29] ^c | Ref. [36] ^a |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| h-Si | Semimetal | Semimetal | Metal | – | Metal, $Eg \neq 0$ | Semimetal | 0.064 (Direct) | Semimetal |
| h-Ge | Semimetal | Metal | Metal | Metal | – | Semimetal | -0.444 (Semimetal) | Semimetal |

^a GGA, ^b LDA, ^c LSDA, ^d Tight Binding.

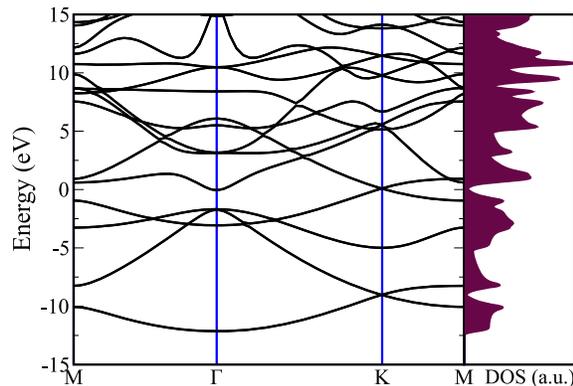


Fig. 2. Electronic dispersion relation (left panel) and DOS (right panel) for h-Ge.

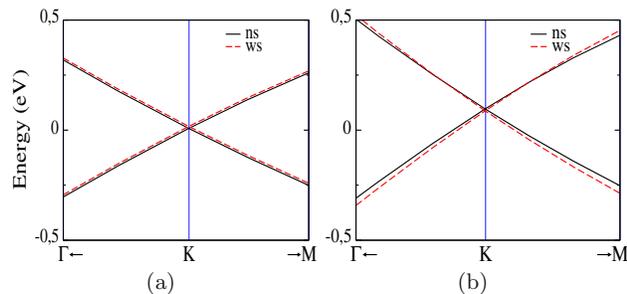


Fig. 3. Electronic dispersion relations for (a) h-Si and (b) h-Ge in the vicinity of their K -points. Black solid lines (ns) correspond to results ignoring spin effects; red dashed lines (ws) correspond to results which take spin effects into account.

to that of graphene in the neighborhood of its K -point (see Fig. 4). Indeed, around their K -points, the dispersion relations of h-Si, h-Ge and graphene are linear and resemble the dispersion relation of relativistic electrons. Thereby, simulations of $(2+1)$ -dimensional electrodynamics involving massless fermions could be carried out in all of these layer materials. Thus, the existence of Dirac cones is not exclusive of graphene, but it is shared by other monoatomic two-dimensional hexagonal lattices such as h-Si and h-Ge. However, not all hexagonal layers exhibit Dirac cones. Our theoretical results indicate that diatomic hexagonal monolayers do not present this behavior [37].

Thus far, our numerical results are in good agreement with the predictions of a simple tight-binding model [38]. However, our results also hint to physics beyond the tight-binding model, which anticipates circular surfaces of constant energy around the Dirac point [10] and electron-

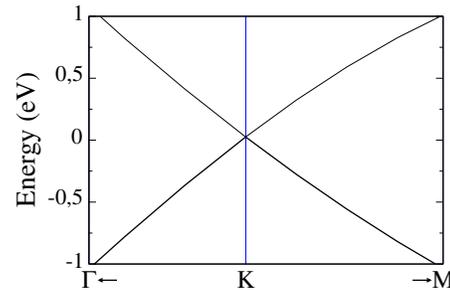


Fig. 4. Electronic dispersion relation for graphene near the K -point.

hole symmetry [38]. In fact, our results for the electronic dispersion relations of h-Si, h-Ge and graphene near their Dirac points show two types of asymmetry, which have been overlooked in previous theoretical studies. The first type of asymmetry distinguishes between electron and holes. Experimental electron-hole asymmetries in graphene have been reported by Chuang et al. [39] and by Xue et al. [40]. The second type of asymmetry, which is larger than the first, distinguishes the direction of the wavevector.

Both types of asymmetry are present whether spin effects are taken into account or not. Spin brings about energy corrections, as can be seen in Figures 3a and 3b. In order to quantify the above-mentioned asymmetries, as well as the relative importance of spin effects, we calculate the corresponding Fermi velocities (see Tab. 4). For this purpose, a linear regression is performed, starting at the K -point and ending at points Γ and M . Spin induces variations of Fermi velocities ranging from 0.1%, for electron velocity of graphene in the direction of K - M , and up to 15%, for electron velocity of h-Si in the direction of K - M , as shown on the third line of each subpanel in the table. These variations in electron (or hole) velocity can be positive or negative, and can magnify or reduce the asymmetries introduced in the previous paragraph.

Electron-hole symmetry is broken. Electron and hole Fermi speeds along the same direction can differ for as little as 0.2% (K - M direction in graphene) or for as much as 8.4% (K - M direction in h-Ge). Electron-hole asymmetry in graphene is magnified by spin effects because they reduce electron speed and increase hole speed. This asymmetry in h-Ge is also magnified by spin effects. Although spin always increases Fermi speeds, its effect on holes is larger than on electrons.

Finally, Fermi speed for electrons and for holes depends on its direction. Electron and hole Fermi speeds along the directions K - Γ and K - M are given in Table 4.

Table 4. Electron and hole Fermi speeds v_f ($\times 10^6$ m/s) of graphene (h-C), h-Si and h-Ge as a function of their direction, and ignoring (ns) or taking into account spin effects (ws). Δ is the percentual variation of the speed due to spin.

| | | electrons | | holes | |
|------|--------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| | | $v_f (K \rightarrow \Gamma)$ | $v_f (K \rightarrow M)$ | $v_f (K \rightarrow \Gamma)$ | $v_f (K \rightarrow M)$ |
| h-C | ns | 1.406 | 0.998 | 1.409 | 0.996 |
| | ws | 1.365 | 0.999 | 1.385 | 1.076 |
| | $\Delta(\%)$ | -3.0% | 0.1% | -1.73% | 7.4% |
| h-Si | ns | 1.478 | 1.078 | 1.550 | 1.062 |
| | ws | 1.509 | 0.935 | 1.533 | 0.973 |
| | $\Delta(\%)$ | 2.0% | -15.3% | -1.1% | -9.1% |
| h-Ge | ns | 1.644 | 1.047 | 1.569 | 0.981 |
| | ws | 1.746 | 1.197 | 1.639 | 1.104 |
| | $\Delta(\%)$ | 5.8% | 12.5% | 4.3% | 11.1% |

As will be clear below in the text, the smallest speed occurs along the K - M direction and the largest along the K - Γ direction. The relative variation of electron Fermi speed between the two analyzed directions is of 36.6% for graphene, of 45.9% for h-Ge and of 61, 4% for h-Si. Similar differences are found in hole velocities: 28.7% in graphene, 57.5% in h-Si, and 48.5% in h-Ge.

Experimentally measured electron speeds show large discrepancies. The following electron Fermi velocities of graphene have been reported: 0.79×10^6 m/s [41], 1.093×10^6 m/s [39], 1.10×10^6 m/s [42], and $1.16 \pm 0.01 \times 10^6$ m/s [40]. The only published measure for hole Fermi speed of graphene, that we are aware of, gives the value $0.94 \pm 0.02 \times 10^6$ m/s [40]. This value, and one of the experimental reports of electron Fermi speeds, are below the range predicted by our numerical approach. The other three experimental values fall within the range set by our approach. Fermi speed of electrons and holes in h-Si of 1.3×10^6 m/s, measured by Vogt et al. [43], is consistent with our results. For h-Ge, as far as we know, there are no experimental reports of Fermi speed. We speculate that the anisotropy of Fermi speed is one of the reasons behind the discrepancy of the measured electron speed of graphene.

In order to better explore the direction dependency of Fermi speeds and the electron-hole asymmetry, we plot the Dirac cones of h-Si (Fig. 5a) and of h-Ge (Fig. 5b). Dirac cones associated with holes are shorter than Dirac cones for electrons, especially for h-Ge. Therefore, the approximation of massless Dirac Fermions for holes, when compared with electrons, is valid in a smaller region around the K -point. This observation can be important in experiments involving magnetic fields or phonon-assisted transitions.

Dirac cones do not display a circular shape. This is more evident in a contour plot of energy levels in the neighborhood of the K -point (Fig. 6). The upper panels correspond to holes and lower panels to electrons. Figure 6 shows that hole Dirac cones are not only shorter than electron Dirac cones, but they are more asymmetric. Again, this effect is more pronounced for h-Ge (see right panels of Fig. 6).

The contour plots reveal that the Fermi speeds along the K - M and K - Γ directions are the smallest and largest

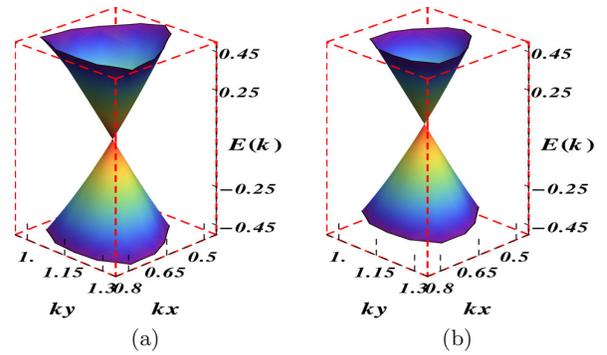


Fig. 5. Electron and hole Dirac cones, around the K -point at $(\frac{2}{3}, \frac{2\sqrt{3}}{3})$ for (a) h-Si and (b) h-Ge.

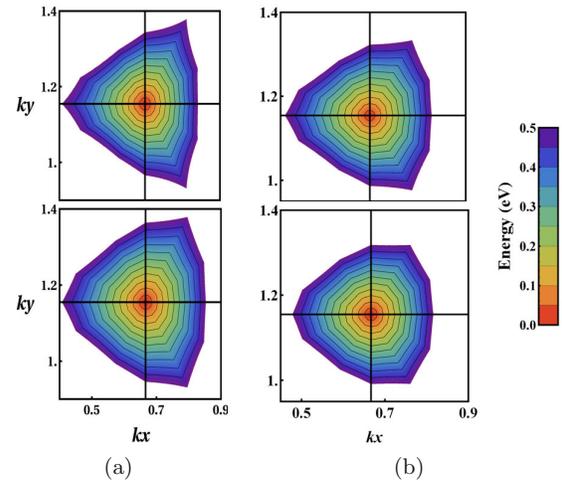


Fig. 6. Hole (upper panels) and electron (lower panels) energy contour levels as a function of the wave vector: (a) h-Si and (b) h-Ge.

Fermi speeds. They also show that, in the neighborhood of the K -point, the energy diagram displays the symmetry of the dihedral group D_3 .

4 Conclusions

Our numerical studies of h-Si and h-Ge using DFT show their chemical stability. We have reported their lattice parameters, densities of states and electronic band structures. Their band structures, in particular, display Dirac cones in the vicinity of their K -points. These cones display two types of asymmetries (deviation for circular shape and electron-hole asymmetry), which hint towards physics beyond the usual tight binding model of honeycomb lattices. Fermi speeds are direction-dependent (even for graphene) because Dirac cones are not circular (in fact, they exhibit the symmetry of the equilateral triangle). Hole Dirac cones are shorter and more asymmetric than electron Dirac cones. Spin effects contribute to these asymmetries. Due to the two type of asymmetries described above, h-Si and h-Ge cannot be accurately modeled by a Dirac equation for massless fermions, which predict direction-independent Fermi speeds ($E_{\pm}(\mathbf{k}) \approx \pm v_F \|\mathbf{k}\|$, [38]), and a variant of Dirac equation, which incorporates the dependency on k -direction, must be sought.

Authors would like to thank the financial support by Division de Investigación Sede Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, (DIB), under Project 12584.

References

- C. Poole, F. Owens, *Introduction to Nanotechnology* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2003)
- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004)
- R. Peierls, *Ann. I. H. Poincaré* **5**, 177 (1935)
- L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937)
- N.D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968)
- A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson, *Nat. Mater.* **6**, 858 (2007)
- C. Jannik Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007)
- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005)
- A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007)
- P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- J.M. Soler, E. Artancho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002)
- S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **65**, 155411 (2002)
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- A. García, *ATOM user manual* (ICMAB-CSIC, Bilbao, 2008)
- C.A. Pabón-Espejo, Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2006
- C.P. Patiño Barrera, Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2010
- E. Artancho, J.M. Cela, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martín, P. Ordejón, D. Sánchez, J.M. Soler, *USER'S GUIDE SIESTA 3.1* (Fundación General Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2011)
- K. Takeda, K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994)
- S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009)
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1996)
- J. Coraux, A.T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J.M. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, *New J. Phys.* **11**, 023006 (2009)
- Y.S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (2008)
- A.M.B. Goncalves, A. Malachias, M.S. Mazzoni, R.G. Lacerda, R. Magalhães-Paniago, *Nanotechnology* **23**, 175603 (2012)
- B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010)
- A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012)
- P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P.M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, G.L. Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 261905 (2010)
- H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Aktürk, R. Senger, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **80**, 155453 (2009)
- T. Suzuki, Y. Yokomizo, *Physica E* **42**, 2820 (2010)
- S. Lebégue, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **79**, 115409 (2009)
- J.C. García, D.B. de Lima, L.V.C. Assali, J.F. Justo, *J. Phys. Chem. C* **115**, 13242 (2011)
- J.H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors. An introduction* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998)
- N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976)
- M. Houssa, G. Pourtois, V.V. Afanasév, A. Stesmans, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 082111 (2010)
- G.G. Guzmán-Verri, L.C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B* **76**, 075131 (2007)
- A.M. Rojas-Cuervo, C.P. Barrera-Patiño, R.R. Rey-González, *AIP Conference Proceedings* **1399**, 169 (2011)
- A.M. Rojas-Cuervo, R.R. Rey-González, To be published
- A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009)
- K.-C. Chuang, R.S. Deacon, R.J. Nicholas, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 237 (2008)
- J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, B.J. LeRoy, *Nat. Mater.* **10**, 282 (2011)
- L. Guohong, L. Adina, E. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176804 (2009)
- D.A. Siegel, C.-H. Park, C. Hwang, J. Deslippe, A.V. Fedorov, S.G. Louie, A. Lanzara, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 11365 (2011)
- P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012)

A. Anexo: Interacción de agua con multicapas de grafeno.

Informe Estancia de Investigación

Estudiante: Ángela Marcela Rojas Cuervo
Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.

Profesora: Ana Melva Champi Farfán
Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, SP Brasil.

Lugar: Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP Brasil.

Duración: 01 de marzo a 30 de mayo de 2016.

Uno de los materiales más empleados a escala macro para la purificación del agua es el carbón activado, esto ha motivado la investigación teórica que se adelanta con mi director el Dr. Rafael Rey. Nuestro principal interés es estudiar materiales nanoestructurados de carbono, con el fin de capturar a escala nanométrica átomos y moléculas que por los métodos tradicionales de tratamiento de aguas no son filtrados.

Gracias al apoyo ofrecido por la Sociedade Brasileira de Física a través de su Programa Latino Americano de Física (PLAF), a la asesoría de la profesora Ana Melva Champi, su grupo de investigación y a todo el equipo técnico de la Centrais Experimentais Multiusuário de la Universidade Federal do ABC, SP Brasil, se pudo adelantar una primera aproximación experimental para analizar la interacción agua - bicapa/multicapa de grafeno y la influencia de la luz sobre estas, utilizando Espectroscopía Raman. Las diversas actividades desarrolladas durante esta estancia de investigación se describen a continuación:

Primer mes

Se realizó una revisión bibliográfica acerca de las investigaciones en espectroscopía Raman, la interacción agua-grafeno y se establecieron los posibles montajes experimentales para analizar la interacción agua-muestras de grafeno. Posteriormente, se realiza el entrenamiento necesario para el manejo adecuado de los equipos (Microscopio Óptico, Espectrómetro Raman dispersivo T64000) y se inicia el registro de los espectros de muestras tales como: óxido de grafeno (GO), Sili/GO Tolueno, Sili/Grafiti THF, Silicon puro, grafeno (bi, tri, multicapa) y nanopartículas, sintetizadas por los compañeros del laboratorio donde trabajaba y otros grupos de investigación de la Universidade Federal do ABC. También, asesoré a varios estudiantes de pregrado y de maestría en la manipulación de los equipos y registro de espectros.

Segundo mes

Se aprende a preparar las muestras, iniciando con la limpieza de los sustratos de óxido de silicio (SiO_2) siguiendo el protocolo establecido por el grupo de investigación. Después de este proceso de limpieza, se revisan cuidadosamente los sustratos en un microscopio óptico verificando que no existan residuos, esto es indispensable para evitar una identificación errónea de las muestras que se depositen sobre el sustrato. Las monocapas, bicapas y multicapas de grafeno se obtienen mediante la técnica de exfoliación micromecánica de una matriz de grafito comercial. El material adherido a la cinta se deposita sobre los sustratos de SiO_2 . Las posibles monocapas, bicapas o multicapas de grafeno se identifican por su color, especificando su ubicación con el microscopio óptico, ver fig. 1. Este procedimiento se realiza para encontrar con facilidad la muestra en el momento de registrar los espectros Raman.

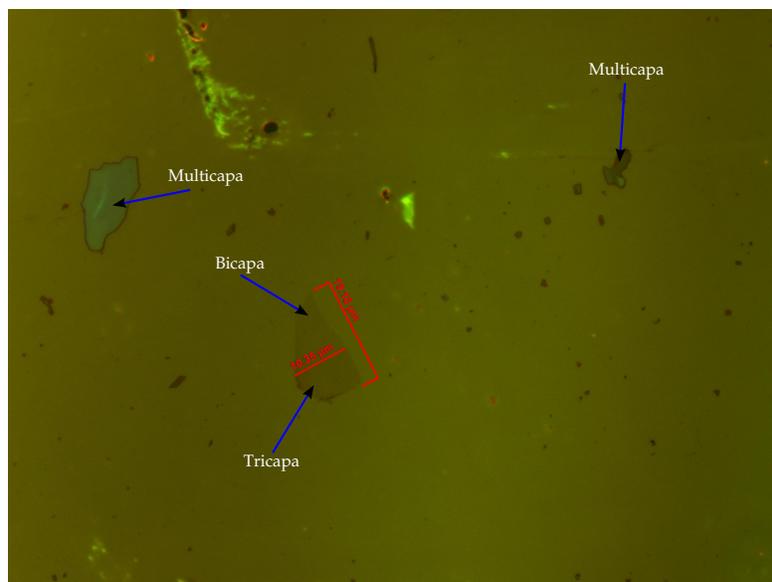


Figure 1: Imagen de un sustrato con diversas muestras de grafeno obtenidas con la técnica de exfoliación micro-mecánica, identificadas preliminarmente por su color. Microscopio óptico con la objetiva 50x

Los rangos considerados para cada una de las muestras sin hidratar y posteriormente hidratadas (agua líquida o en vapor) son de: $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ banda G y $2500 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ banda 2D, variando la potencia de 0.05W a 0.30W , ver fig. 2.

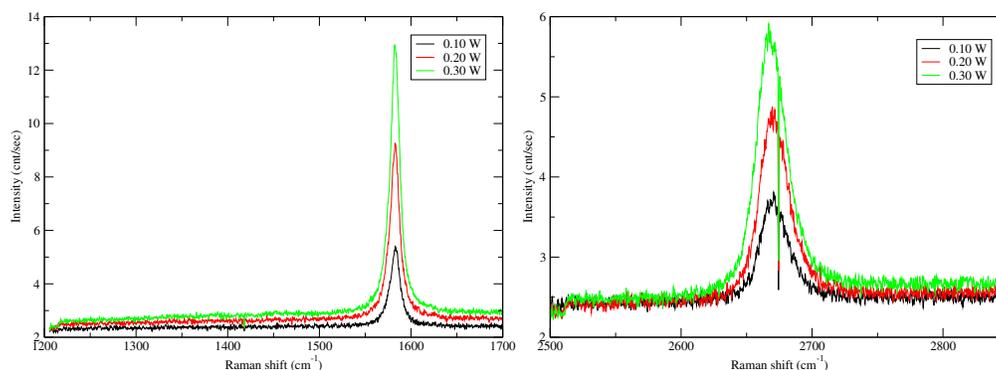


Figure 2: Espectros Raman para una de la muestras estudiadas. Imagen izquierda: banda G en el rango $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Imagen derecha: banda 2D en el rango $2500 - 2850 \text{ cm}^{-1}$. En ambos casos se varía la potencia de 0.10 W , 0.20 W y 0.30 W .

Tercer mes

Los resultados obtenidos de las muestras seleccionadas se comparan antes y después de la interacción con agua desionizada en la fase líquida y de vapor. Los espectros se ajustan reportando valores de intensidad, anchura a media altura, desplazamientos de los picos de intensidad; todos estos parámetros evaluados en función de la variación de la potencia. Dicha información se organiza en un primer informe presentado a los profesores de ambas instituciones.

Actualmente, se está redactando un artículo con el fin de reportar los resultados obtenidos de esta estancia de investigación.

A. Anexo: Artículos en redacción.

Two-dimensional systems beyond graphene: a theoretical approach.

A. M. Rojas-Cuervo, K. M. Fonseca-Romero and R. R. Rey-González

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, C.P.
111321, Bogotá D.C. Colombia

E-mail: rrreyg@unal.edu.co

Abstract. Research on physical and chemical properties of graphene has been extended to other two-dimensional (2D) materials, such as the recently synthesized silicene and germanene. In this theoretical work, the chemical stability of these 2D hexagonal monolayers is studied using a DFT approach. Total energy curves as function of atomic separation, cohesive energies, lattice parameters, charge densities and electronic band structures are computed. We find anisotropic Dirac-cones in the electronic-band dispersions of silicene and germanene.

Keywords: Graphene, silicene, germanene, DFT, cohesive energy.

PACS:81.05.ue;68.65.Pq;62.23.Kn.

1. Introduction

The discovery of graphene [1, 2] and its fascinating properties has led to exploration and synthesis of new materials with a similar crystallographic phase, such as silicene (h-Si) and germanene (h-Ge) [3, 4]. They are very attractive materials for the present micro- and nano-electronic industry because, in contrast to graphene, silicon and germanium are their most frequently used chemical elements. Thus, the study of chemical and physical properties of these nanostructures is an important present-day task.

Peierls [5], Landau [6] and Mermin [7] showed that there can be no 2D long-range crystalline order at finite temperatures; 2D crystals are thermodynamically unstable because short-range thermal fluctuations produce transverse atomic displacements comparable to interatomic distances [8]. The arguments of Peierls, Landau and Mermin were widely accepted by the scientific community for many years. Thus, when Geim and Novoselov synthesized graphene in 2004, their discovery shook the world. Current theoretical models show that graphene, silicene, and germanene become stable due to buckling, which suppresses thermal vibrations [8, 9].

Unlike graphene, whose electronic band structure was calculated by Wallace in 1949, the electronic structures of silicene and germanene are not widely well known. In a previous work, we reported that they behave as semimetals and display Dirac cones [10]. In the neighbourhood of the cones, electrons and holes behave as massless particles with a high mobility $\approx 10^6$ m/s, a very important characteristic in the development of electronic devices. Though graphene Dirac cones are portrayed as symmetric in most of the scientific literature, experimental results (for instance, angle-resolved photoemission spectroscopy —ARPES— spectrum [11]) demonstrate that the electronic energy, and hence the Fermi velocity, depends on the wave vector [10].

Effects of spatial configuration in the interaction energy between a water molecule and graphene. A DFT study

A. M. Rojas-Cuervo and R. R. Rey-González

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, C.P.
111321, Bogotá D.C. Colombia

E-mail: rrreyg@unal.edu.co

Abstract. Interactions between a water molecule and graphene were calculated by Density Functional Theory. Three spatial configurations with different relative orientations were used in order to analyze its influence in the interaction energy. We found differences among three cases. The interaction energy is stronger when the electric dipole moment of water molecule perpendicular to graphene plane.

1. Introduction

Water, a vital resource for life, has been contaminated very rapidly in great part of the Earth through of years. Industrial and general activities of human kind, cause that superficial and subterranean sources be contaminated with harmful substances. The nanoscience and nanotechnology are multidisciplinary areas that can offer from their theoretical and experimental researches some future alternatives of solution to face this problem. On the other hand, since the discovery of graphene, this latter has attracted a great interest due to its unique fundamental properties and potential applications [1, 2, 3]. Among a variety possibilities, in the last years, its use as a molecular filter has been in place [4].

In this context, there are some theoretical studies about the interaction of graphite or graphene with water molecules. Some of them use ab initio calculations [5, 6, 7], others use perturbation models [8] or our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics (ONIOM) [9]. H. Ruuska *et al* [5] calculated the interaction of a water molecule with graphite using ab initio Hartree-Fock method, while J. S. Arellano and collaborators [7] used the Quantum Espresso code as an implementation of DFT obtained the interaction energy between a water molecule and graphene for some relative orientations. However, in all the configurations, the electric dipole moment of water molecule is parallel to graphene plane. The Wangs Group using quantum Monte Carlo and random-phase approximation had been calculated the binding energy between a water molecule and graphene. They obtained values lower than 100 MeV. In spite of the effort to understand this system and up to our knowledge there are no experimental results for the adsorption of water on graphene.

The main objective of this theoretical work is to analyze a nanostructure that can be an optimal candidate in molecular sieves design. We study the adsorption of water molecule by graphene; specifically results of the interaction energy on function of distance between molecule

Role of the exchange-correlation functional in ab initio study of interaction in systems Al-graphene and H₂O-graphene

A. M. Rojas-Cuervo, R. R. Rey-González*

*Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia,
Ciudad Universitaria, C.P. 111321, Bogotá D.C. Colombia*

Abstract

In recent years, interactions of atoms or molecules with carbonaceous nanosystems have been of great importance on account of their physical and chemical properties. These properties allow elucidate diverse technological applications; for example, sieves, filters and reinforcement of materials. However, these types of interactions must be better understood. One fundamental task is to determine when a physisorption or chemisorption process occur. Using Density Functional Theory calculations we explore the interaction between an atom of Al or an water molecule with graphene. The main goal is determine the role of the exchange-correlation functional in the adsorption energy of atoms or molecules by 2D hexagonal lattices. Total energy curves as a function of distance between atom/molecule and monolayer are evaluated for different exchange-correlation functionals into Local Density or Generalized Gradient Approximation. In particular, Ceperly-Arder, Perdew-Burke-Ernzerhof and Kristian Berland and Per Hyldgaard exchange-correlation functionals are used. Also, we take into account that the interaction between a water molecule and a hexagonal monolayer can be a dipole-induced dipole interaction considering two different water-orientations relative to the monolayer.

Keywords: physisorption, chemisorption, water-graphene interaction, aluminium-graphene systems, DFT

1. Introduction

Adsorption is essentially a phenomenon of attraction between an adsorbate, molecules or atoms, and an adsorbent, the surface. In general there are two types of adsorption phenomena: physisorption and chemisorption. One of the differences between them is the interaction energy. In physical adsorption this energy is lower than in chemisorption process. Also, in the first one the bonds are van der Waals interactions instead of covalent, ionic or metallic bonds for chemical adsorption [1].

In recent years, the interest for the interaction between monolayers and water molecules is growing [2]. Recent studies show a tunable band-gap up to 0.21eV for graphene when it interacts with water [3, 4]. However, this type of process are not the unique study. For technology

*Corresponding author.

Email address: rreyg@una1.edu.co (R. R. Rey-González)

A. Anexo: Congresos.

En el 2014 se participó en los congresos 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS). Austin, Texas-Estados Unidos y 18th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN). Savannah, Georgia-Estados Unidos. Se presentaron las energías de cohesión y las relaciones de dispersión electrónicas de las monocapas hexagonales monoatómicas y diatómicas.

Bibliografía

- [1] P. Tchounwou, C. Yedjou, A. Patlolla, and D. Sutton, in *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (2012), vol. 101 of *Experientia Supplementum*, pp. 133–164.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, D. S. V. Zhang, Y., I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, M. I. Jiang, D. and Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [4] Rojas-Cuervo, A.M., Fonseca-Romero, K.M., and Rey-González, R.R., *Eur. Phys. J. B* **87**, 67 (2014).
- [5] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *Jour. Phys.: Condens. Matter*. **14**, 2745 (2002).
- [6] J. Kohanoff and N. Gidopoulos, *Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003).
- [7] E. Lewars, *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* (Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [8] J. Kohanoff, *Electronic Structure calculations for solids and molecules: Theory and Computational Methods*. (Cambridge University Press, 2006).
- [9] M. P. Johansson, V. R. I. Kaila, and D. Sundholm, *Ab Initio, Density Functional Theory, and Semi-Empirical Calculations* (Humana Press, Totowa, NJ, 2013), pp. 3–27.
- [10] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, and E. Canadell, *Computing the Properties of Materials from First Principles with SIESTA* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004), pp. 103–170.
- [11] R. A. Friesner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 6648 (2005).
- [12] A. S. Christensen, T. Kubař, Q. Cui, and M. Elstner, *Chem. Rev.* **116**, 5301 (2016).
- [13] S. I. Gorelsky, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (John Wiley & Sons, 2011), chap. Ab initio and Semiempirical Methods.

-
- [14] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory A practical Introduction* (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
- [15] M. R. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, 1990).
- [16] R. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [17] T. van Mourik, M. Bühl, and M.-P. Gaigeot, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* (2014).
- [18] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [19] P. Fulde and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **146**, 194107 (2017).
- [20] P. Fulde, *J. Chem. Phys.* **150**, 030901 (2019).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [23] I. N. Levine, *Química cuántica* (Pearson Prentice Hall, 2005).
- [24] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [26] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 066501 (2015).
- [27] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8b (1937).
- [28] J. N. Israelachvili, in *Intermolecular and Surface Forces*, edited by J. N. Israelachvili (Academic Press, San Diego, 2011), pp. 107 – 132, third edition ed.
- [29] N. R. Kestner and J. E. Combariza, *Basis Set Superposition Errors: Theory and Practice* (Wiley-Blackwell, 2007), pp. 99–132.
- [30] M. Mura, *Self-Assembly of Flat Organic Molecules on Metal Surfaces: A Theoretical Characterisation* (Springer, 2012).
- [31] S. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [32] J. P. Gaspard, in *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, edited by B. Mutaftschiev (Springer Netherlands, Dordrecht, 1982), pp. 103–118.
- [33] H. J. Kreuzer and Z. W. Gortel, *Physisorption Kinetics* (Springer-Verlag, 1986).

- [34] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* (Elsevier, 2006).
- [35] T. Wolkenstein, *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption* (Consultants Bureau, 1991).
- [36] J. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge University Press (virtual publishing), 2000).
- [37] M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [38] A. García, *ATOM User Manual, Version 3.4.0*, ICMAB-CSIC, Barcelona (2014).
- [39] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [40] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 8861 (1991).
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [42] C. L. Reis, J. M. Pacheco, and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **68**, 155111 (2003).
- [43] K. Berland and P. Hyldgaard, *Phys. Rev. B* **89**, 035412 (2014).
- [44] G. Román-Pérez and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
- [45] K. Rapcewicz and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **44**, 4032 (1991).
- [46] P. Hyldgaard, K. Berland, and E. Schröder, *Phys. Rev. B* **90**, 075148 (2014).
- [47] K. Berland, C. A. Arter, V. R. Cooper, K. Lee, B. I. Lundqvist, E. Schröder, T. Thonhauser, and P. Hyldgaard, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A539 (2014).
- [48] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. van Houselt, A. Rudenko, M. Lingenfelder, G. Brocks, B. Poelsema, M. Katsnelson, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 443002 (2015).
- [49] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. C. Liu, H. Zhong, N. Han, J. Lu, et al., *Prog. Mater. Sci.* **83**, 24 (2016).
- [50] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **80**, 155453 (2009).
- [51] Q. Chen, H. Hu, X. Chen, and J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 053102 (2011).
- [52] D. Xu, H. He, R. Pandey, and S. P. Karna, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 345302 (2013).
- [53] R. G. Amorim, X. Zhong, S. Mukhopadhyay, R. Pandey, A. R. Rocha, and S. P. Karna, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 195801 (2013).

- [54] B. P. Bahuguna, L. K. Saini, B. Tiwari, and R. O. Sharma, *RSC Adv.* **6**, 52920 (2016).
- [55] J. Wu, Y. Yang, H. Gao, Y. Qi, J. Zhang, Z. Qiao, and W. Ren, *AIP. ADV.* **7**, 035218 (2017).
- [56] H.-C. Chung, C.-W. Chiu, and M.-F. Lin, *Sci. Rep.* **9** (2019).
- [57] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 65th Edition* (1984-1985).
- [58] M. Houssa, A. Dimoulas, and A. Molle, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 253002 (2015).
- [59] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005).
- [60] S. Cahangirov, V. O. Özçelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **90**, 035448 (2014).
- [61] V. O. Özçelik and S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C.* **117**, 26305 (2013).
- [62] A. Hansson, F. de Brito Mota, and R. Rivelino, *Phys. Rev. B* **86**, 195416 (2012).
- [63] P. V. C. Medeiros, F. de Brito Mota, A. J. S. Mascarenhas, and C. M. C. de Castilho, *Nanotechnology* **21**, 115701 (2010).
- [64] F. Matusalem, M. Marques, L. K. Teles, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **92**, 045436 (2015).
- [65] G. Rahman, *EPL (Europhysics Letters)* **105**, 37012 (2014).
- [66] N. D. Drummond, V. Zólyomi, and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* **85**, 075423 (2012).
- [67] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. L. Lay, *New J. Phys.* **16**, 095002 (2014).
- [68] C. V. de Walle, ed., *Wide band gap Semiconductors* (North Holland, 1993).
- [69] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [70] S. Lebègue and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **79**, 115409 (2009).
- [71] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [72] T. Suzuki and Y. Yokomizo, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 2820 (2010), 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures.
- [73] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali, and J. F. Justo, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 13242 (2011).
- [74] N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).

- [75] D. V. Fakhrabad, N. Shahtamasebi, and M. Ashhadi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **59**, 107 (2014).
- [76] D. Di Sante, A. Stroppa, P. Barone, M.-H. Whangbo, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **91**, 161401 (2015).
- [77] T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 213105 (2015).
- [78] K. Chadán, N. N. Khuri, A. Martín, and T. Tsun Wu, *J. Math. Phys.* **44**, 406 (2003).
- [79] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **77**, 235430 (2008).
- [80] K. Nakada and A. Ishii, *Solid State Commun.* **151**, 13 (2011).
- [81] N. F. Domancich, R. M. Ferullo, and N. J. Castellani, *J. Theor. Comput. Chem.* **13**, 1450055 (2014).
- [82] H. Widjaja, M. Altarawneh, Z.-T. Jiang, C.-Y. Yin, B.-M. Goh, N. Mondinos, and B. Z. Dlugogorski, *Mater. Des.* **89**, 27 (2016).
- [83] Z. Liu, Y. Zhang, B. Wang, H. Cheng, X. Cheng, and Z. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **427**, 547 (2018).
- [84] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **79**, 235440 (2009).
- [85] A. Ambrosetti and P. L. Silvestrelli, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3695 (2011).
- [86] S. Böttcher, M. Weser, Y. S. Dedkov, K. Horn, E. N. Voloshina, and B. Paulus, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 214 (2011).
- [87] R. R. Q. Freitas, R. Rivelino, F. d. B. Mota, and C. M. C. de Castilho, *J. Phys. Chem. A* **115**, 12348 (2011).
- [88] J. Kysilka, M. Rubeš, L. Grajciar, P. Nachtigall, and O. Bludský, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11387 (2011).
- [89] E. Voloshina, D. Usvyat, M. Schütz, Y. Dedkov, and B. Paulus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12041 (2011).
- [90] J. Ma, A. Michaelides, D. Alfè, L. Schimka, G. Kresse, and E. Wang, *Phys. Rev. B* **84**, 033402 (2011).
- [91] E. Cortes, L. F. Magaña, and J. Arellano, *Rev. Mex. Fis.* **59**, 118 (2013).
- [92] M. Lorenz, B. Civalleri, L. Maschio, M. Sgroi, and D. Pullini, *J. Comput. Chem.* **35**, 1789 (2014).

- [93] Y. F. Peng, J. Wang, Z. S. Lu, and X. Y. Han, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **87**, 012101 (2015).
- [94] H. S. Wahab, S. H. Ali, and A. M. Abdul Hussein, *Int. J. Electr. Comput. Sci.* (2012).
- [95] H. Doh Gyu, J. Euigyung, and G. L. Seung, *Carbon Lett.* (2016).
- [96] K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, et al., *J. Phys. Chem. C* **121**, 2807 (2017).