



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY

Diseño de nanomateriales carbonosos para espintrónica

Sebastián Piriz

Programa de Posgrado en Química
Facultad de Química
Universidad de la República

Montevideo – Uruguay
Marzo de 2022



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY

Diseño de nanomateriales carbonosos para espintrónica

Sebastián Piriz

Tesis de Doctorado presentada al Programa de Posgrado en Química, Facultad de Química de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Doctor en Química.

Director:

Dr. Ricardo Faccio

Codirector:

Dra. Helena Pardo

Director académico:

Dr. Álvaro Mombrú

Montevideo – Uruguay

Marzo de 2022

Piriz, Sebastián

Diseño de nanomateriales carbonosos para espintrónica
/ Sebastián Piriz. - Montevideo: Universidad de la
República, Facultad de Química, 2022.

XII, 142 p. 29, 7cm.

Director:

Ricardo Faccio

Codirector:

Helena Pardo

Director académico:

Álvaro Mombrú

Tesis de Doctorado – Universidad de la República,
Programa en Química, 2022.

Referencias bibliográficas: p. 62 – 64.

1. Grafeno, 2. Nanocintas, 3. Magnetismo,
4. Propiedades mecánicas, 5. Estructura electrónica.
I. Faccio, Ricardo, *et al.* II. Universidad de la República,
Programa de Posgrado en Química. III. Título.

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

Dr. Néstor Tancredi

Dr. Germán Darriba

Dr. Mariano Romero

Montevideo – Uruguay

Marzo de 2022

Agradecimientos

Mi agradecimiento va a todos los que de alguna manera fueron parte de este trabajo y en especial a Ricardo Faccio.

Agradezco también a ANII (POS_2011_1_3317) y CAP-CSIC por el apoyo económico.

RESUMEN

Dentro de la nanotecnología, la espintrónica y la electrónica molecular han acaparado la atención de la comunidad científica en los últimos tiempos, y han sido acogidas en el área de la nanotecnología. Cambios drásticos en el comportamiento físico de los dispositivos se explican por los fenómenos de índole cuántico que comienzan a manifestarse por lo reducido del tamaño de los materiales. Esto definitivamente llama a la búsqueda de alternativas nuevas y mejores, que ofrezcan propiedades que aseguren un crecimiento sostenido de estas tecnologías a través de la innovación. La espintrónica es la rama de la nanotecnología que explota el espín electrónico por sobre la carga electrónica. En este sentido muchas moléculas, polímeros y nanoestructuras que poseen propiedades electrónicas y magnéticas interesantes se posicionan de gran forma ante posibles aplicaciones tales como: almacenamiento de información de alta densidad, cómputo cuántico, sistema de memoria no volátil, sensores magnéticos, válvulas de espín, filtros de espín, transistores moleculares, etc. La necesidad de diseñar, estudiar y preparar nuevos dispositivos, eficientes y de viable preparación en condiciones accesibles, requiere el trabajo de investigación en el tipo de materiales en los que se han verificado condiciones para desarrollarlos. Dentro de las más interesantes se encuentran: nanotubos de carbono, nanocintas de carbono, fullerenos y el grafeno. Todos ellos han mostrado propiedades muy interesantes hasta el momento, demostrando un potencial uso en campos como: energía, electrónica y magnetismo; y varios de ellos incorporados ya en productos tecnológicos. En esta tesis se desarrollaron cálculos de simulación computacional basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para analizar dos sistemas carbonosos: el grafeno y las nanocintas de carbono. Estas nanoestructuras carbonosas fueron modificadas químicamente mediante dopado con elementos metálicos como hierro y níquel; y elementos no metálicos como boro, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono. Se ensayaron diferentes porcentajes de dopado, mediante uso de diferentes superceldas, lo que permitió entender el efecto de dilución del dopante en los mismos. En el caso de las nanocintas, se ensayaron diferentes tipos de dopado, en región central y borde, generando efectos magnéticos interesantes. Finalmente se analizaron las consecuencias

estructurales y mecánicas del dopado en borde en nanocintas de carbono, en las que se evidenció un mecanismo electrónico complejo que explica la variación en la dureza de la nanocintas en función del cambio en la estructura electrónica producido por el dopado en borde. Como resultado de este trabajo se ha evidenciado el efecto de dopantes metálicos y no metálicos en grafeno y nanocintas de carbono.

Palabras claves:

Grafeno, Nanocintas, Magnetismo, Propiedades mecánicas, Estructura electrónica.

ABSTRACT

Within nanotechnology, spintronics and molecular electronics have captured the attention of the scientific community in recent times, and have been welcomed in the area of nanotechnology. Drastic changes in the physical behavior of the devices are explained by quantum phenomena that begin to manifest themselves due to the reduced size of the materials. This definitely calls for the search for new and better alternatives that offer properties that ensure sustained growth of these technologies through innovation. Spintronics is the branch of nanotechnology that exploits electronic spin over electronic charge. In this sense, many molecules, polymers and nanostructures that have interesting electronic and magnetic properties are highly positioned in the face of possible applications such as: high-density information storage, quantum computing, non-volatile memory system, magnetic sensors, spin valves, spin filters, molecular transistors, etc. The need to design, study and prepare new devices, efficient and feasible to prepare in accessible conditions, requires research work in the type of materials in which conditions to develop them have been verified. Among the most interesting are: carbon nanotubes, carbon nanoribbons, fullerenes and graphene. All of them have shown very interesting properties so far, demonstrating a potential use in fields such as: energy, electronics and magnetism; and several of them are already incorporated into technological products. In this thesis, computational simulation calculations based on the Density Functional Theory were developed to analyze two carbonaceous systems: graphene and carbon nanoribbons. These carbon nanostructures were chemically modified by doping with metallic elements such as iron and nickel; and non-metallic elements such as boron, oxygen, nitrogen, and carbon monoxide. Different percentages of doping were tested, using different supercells, which made it possible to understand the dilution effect of the dopant on them. In the case of nanoribbons, different types of doping were tested, in the central region and on the edge, generating interesting magnetic effects. Finally, the structural and mechanical consequences of edge doping in carbon nanoribbons were analyzed, in which a complex electronic mechanism was evidenced that explains the variation in the hardness of the nanoribbons as a function of the

change in the electronic structure produced by edge doping. As a result of this work, the effect of metallic and non-metallic dopants on graphene and carbon nanoribbons has been evidenced.

Keywords:

Graphene, Nanoribbons, Magnetism, Mechanical properties, Electronic structure.

Tabla de contenidos

1	Introducción general	1
2	Fundamento teórico	3
2.1	La teoría del funcional de la densidad	3
2.2	Espacio recíproco y puntos k	6
3	Dopado de grafeno con vacancias	8
3.1	Introducción	8
3.2	Metodología	9
3.3	Resultados y discusión	9
3.3.1	Dopado con boro	12
3.3.2	Dopado con nitrógeno	14
3.3.3	Dopado con oxígeno	17
3.3.4	Dopado con monóxido de carbono	20
3.3.5	Dopado con hierro	22
3.3.6	Dopado con níquel	25
3.4	Conclusiones	27
4	Nanocintas	28
4.1	Introducción	28
4.2	Interacción de nanocintas de grafeno	30
4.2.1	Interacción de nanocintas con átomos de boro	31
4.2.2	Interacción de nanocintas con átomos de nitrógeno	35
4.2.3	Interacción de nanocintas con átomos de oxígeno	39
4.2.4	Conclusiones	45
4.3	Nanocintas de grafeno dopadas en los bordes	46
4.3.1	Metodología	46
4.3.2	Propiedades mecánicas: Introducción	48

4.3.3	Energías	49
4.3.4	Geometría estructural	50
4.3.5	Propiedades mecánicas	51
4.3.6	Estructura electrónica	54
4.3.7	Conclusiones	59
5	Conclusiones generales	60
	Referencias bibliográficas	62
	Apéndices	65
	Apéndice 1 Sistema savXX_B.	66
1.1	Geometría estructural	66
1.2	Diagrama de bandas y DOS	68
	Apéndice 2 Sistema savXX_N.	73
2.1	Geometría estructural	73
2.2	Diagrama de bandas y DOS	75
	Apéndice 3 Sistema savXX_O	80
3.1	Geometría estructural	80
3.2	Diagrama de bandas y DOS	82
	Apéndice 4 Sistema savXX_CO	87
4.1	Geometría estructural	87
4.2	Diagrama de bandas y DOS	89
	Apéndice 5 Sistema savXX_Fe	94
5.1	Geometría estructural	94
5.2	Diagrama de bandas y DOS	96
	Apéndice 6 Sistema savXX_Ni	101
6.1	Geometría estructural	101
6.2	Diagrama de bandas y DOS	103
	Apéndice 7 Sistema cn4_B	108
7.1	Geometría estructural	108
7.2	Diagrama de bandas y DOS	111
	Apéndice 8 Sistema cn4_N	116
8.1	Geometría estructural	116
8.2	Diagrama de bandas y DOS	119
	Apéndice 9 Sistema cn4_O	124
9.1	Geometría estructural	124

9.2 Diagramas de bandas y DOS	127
Apéndice 10 Cálculo con PBE y HSE06	132
Anexos	134
Anexo 1 Publicación científica	135

Capítulo 1

Introducción general

La espintrónica y la electrónica molecular han acaparado la atención de la comunidad científica en los últimos tiempos. Este comportamiento no solo se explica por lo interesante de las nuevas propiedades que puedan surgir de ambas, sino porque la microelectrónica convencional está alcanzando su límite tecnológico. La evolución de esta tecnología, originalmente basada en silicio, se debe en parte a que la reducción en el tamaño de los circuitos conduce al límite que la miniaturización impone. Cambios drásticos en el comportamiento físico de los dispositivos se explican por los fenómenos de índole cuántico que comienzan a manifestarse [11]. Esto definitivamente llama a la búsqueda de alternativas nuevas y mejores, que ofrezcan propiedades que aseguren un crecimiento sostenido de estas tecnologías a través de la innovación. Yendo a una definición más estricta la espintrónica es la rama de la nanotecnología que explota el espín electrónico por sobre la carga electrónica. En este sentido muchas moléculas, polímeros y nanoestructuras que poseen propiedades electrónicas y magnéticas interesantes [33] se posicionan de gran forma ante posibles aplicaciones tales como: almacenamiento de información de alta densidad, cómputo cuántico, sistema de memoria no volátil, sensores magnéticos, válvulas de espín, filtros de espín, transistores moleculares, etc.

Quizás el ejemplo más claro e impactante es el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR), cuya aplicación hoy en día se extiende a la mayoría de los sistemas de almacenamiento masivo de datos, los llamados “discos duros”. La GMR consiste en el cambio drástico de la resistencia eléctrica de un sistema multicapas cuando un campo magnético es aplicado [1, 2]. Este descubrimiento ha sido tan importante que motivó el otorgamiento del premio

nobel en física al Dr. A. Fert y al Dr. P. Grünberg en el año 2007.

Más recientemente, y luego de la llegada de la era de los semiconductores magnéticos [39, 40], se ha logrado tener un control aún mayor sobre la dinámica de espines. Esto fue lo que catapultó a la espintrónica [46, 47, 58] como nuevo campo tecnológico, ya que se han diseñado sistemas que permiten tiempos de vida de espín pronunciados [20], coherencia de espín en semiconductores [21], coherencia de espín a través de interfaces [35], etc. Todas estas propiedades permiten tener un control sobre el espín electrónico y que pueden aplicarse a sistemas lógicos y también al almacenamiento de información.

Por lo tanto es necesario diseñar y simular nuevos materiales, principalmente basados en elementos livianos como carbono o materiales híbridos, con el fin de buscar propiedades magnéticas interesantes, que los ubiquen como alternativas reales de tecnologías futuras como: sensores, transistores, etc. Este proyecto de tesis propone trabajar sobre la modificación de materiales carbonosos nanoestructurados, evaluando sus propiedades magnéticas, buscando las mejores características para su uso en espintrónica y electrónica molecular.

Capítulo 2

Fundamento teórico

2.1. La teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un método computacional utilizado en física, química y ciencia de los materiales para investigar la estructura electrónica (o estructura nuclear) de sistemas de muchos cuerpos, en particular átomos y moléculas. Toda la información de un sistema se encuentra descrita por su función de onda Ψ que cumple con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo $H\Psi = E\Psi$, siendo E la energía del estado fundamental y H el operador hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \\ + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

El primer término representa la energía cinética de los núcleos de masa M_i ubicados en R_i , el segundo representa la energía cinética de los electrones de masa m ubicados en r_i , el tercero corresponde a la energía de interacción coulombiana entre núcleos y electrones, y los dos últimos son los términos repulsivos electrón-electrón y núcleo-núcleo respectivamente.

Debido a la diferencia de masa entre núcleos y electrones, estos últimos tendrán velocidades mayores que los primeros, siendo mucho más fácil que los electrones se reagrupen de forma casi instantánea para una determinada disposición de los núcleos. La aproximación Born-Oppenheimer es la de considerar a los núcleos fijos, entonces estos actúan como un potencial externo al arreglo de

electrones. Esto permite simplificar el hamiltoniano ya que el primer término será ahora nulo, mientras que el último será una constante. Ahora la función de onda depende explícitamente de las posiciones de los electrones pero parametricamente de las posiciones de los núcleos. La ecuación de Schrödinger para N electrones queda de la siguiente forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi$$

siendo el segundo sumando la energía de interacción de cada electrón con los núcleos atómicos y el tercer sumando la energía de interacción entre diferentes electrones. Otra aproximación es la de considerar a Ψ como un producto de funciones de onda de un solo electrón: $\Psi(r_1, \dots, r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2) \cdots \Psi(r_N)$, llamado producto Hartree.

A mediados del siglo veinte Hohenberg y Kohn prueban dos teoremas esenciales para el método DFT. El primer teorema establece que la energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica. Este teorema establece una relación uno a uno entre la función de onda del estado fundamental y la densidad electrónica del estado fundamental. Otra forma de decir este resultado es que la densidad electrónica del estado fundamental determina de forma única todas las propiedades, incluidas la energía y función de onda del estado fundamental. Esto es importante porque podemos pensar que para encontrar la energía del estado fundamental, debemos encontrar una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de una función de $3N$ variables, la función de onda.

El segundo teorema define una importante propiedad del funcional: la densidad electrónica que minimiza el funcional de energía es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución de la ecuación de Schrödinger. El funcional de la energía puede escribirse como

$$E(\Psi_i) = E_c(\Psi_i) + E_{XC}(\Psi_i)$$

donde $E_c(\Psi_i)$ involucra los términos conocidos como las energías cinéticas de los electrones, las interacciones coulombianas entre los electrones y los núcleos, las interacciones coulombianas entre pares de electrones y las interacciones

coulombianas entre pares de núcleos:

$$E_c(\Psi_i) = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion}}$$

El término $E_{XC}(\Psi_i)$ es el funcional de intercambio y correlación, que se define para incluir todos los efectos mecanocuánticos que no están incluidos en E_c .

Kohn y Sham demostraron que la tarea de encontrar la densidad electrónica correcta se puede expresar de una manera que implica resolver un conjunto de ecuaciones en las que cada ecuación solo involucra un solo electrón. Estas son las ecuaciones de Kohn-Sham y tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r)$$

El potencial V define la interacción entre un electrón y la colección de núcleos atómicos. El segundo potencial se llama potencial de Hartree y se define como

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r'$$

siendo $n(r)$ la densidad electrónica definida por $n(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$. Este potencial describe la repulsión coulombiana entre el electrón considerado en una de las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por todos los electrones en el problema. El potencial de Hartree incluye una contribución llamada de autointeracción porque el electrón que estamos describiendo en la ecuación de Kohn-Sham también es parte de la densidad electrónica total, por lo que parte de V_H implica una interacción coulombiana entre el electrón y él mismo. La interacción con sí mismo no tiene significado físico y la corrección de ello es uno de varios efectos que se agrupan en el potencial final en las ecuaciones de Kohn-Sham, V_{XC} , que define las contribuciones de intercambio y correlación a las ecuaciones de un solo electrón. V_{XC} se define formalmente como una derivada funcional de E_{XC} :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)}$$

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham necesitamos definir el potencial de Hartree y para definir el potencial de Hartree necesitamos conocer la densidad electrónica. Pero para encontrar la densidad electrónica debemos conocer

las funciones de onda de un solo electrón, y para conocer estas funciones de onda debemos resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Para salir de este círculo vicioso, se procede de la siguiente manera:

1. Se define una densidad electrónica de prueba inicial $n(r)$.
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham, definidas utilizando la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda de una sola partícula $\Psi_i(r)$.
3. Se calcula la densidad electrónica definida a partir de las funciones de onda de una partícula calculadas en el paso 2, $n_{KS}(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$.
4. Se compara la densidad electrónica calculada, $n_{KS}(r)$, con la densidad electrónica utilizada para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, $n(r)$. Si las dos densidades son las “mismas”, entonces esta es la densidad electrónica del estado fundamental y se puede utilizar para calcular la energía total. Si las dos densidades son diferentes, entonces la densidad electrónica de prueba debe actualizarse de alguna manera. Una vez hecho esto, el proceso comienza de nuevo desde el paso 2.

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham tenemos que especificar E_{XC} . La clase de funcionales más conocida usa información sobre la densidad electrónica local y el gradiente local de la densidad electrónica. Este enfoque es conocido como la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Por ejemplo uno de los funcionales más utilizados en cálculos que involucran sólidos es Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) que es del tipo GGA.

2.2. Espacio recíproco y puntos k

Si resolvemos la ecuación de Schrödinger para un sistema periódico, la solución debe satisfacer una propiedad fundamental conocida como el teorema de Bloch, que establece que la solución se puede expresar como una suma de términos de la forma

$$\phi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$$

donde $u_k(r)$ es periódica en el espacio con la misma periodicidad que la supercelda. Este teorema significa que es posible intentar resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor de k de forma independiente. Muchos problemas matemáticos planteados por DFT son mucho más convenientes resolverlos en

términos de k que resolverlos en términos de r . Debido a que las funciones e^{ikr} se denominan ondas planas, los cálculos basados en ellas se denominan frecuentemente cálculos de ondas planas. El espacio de vectores r se llama espacio real y el espacio de vectores k se llama espacio recíproco. La idea de usar el espacio recíproco es central en los cálculos. Podemos definir una celda primitiva en el espacio recíproco. Debido a que esta celda tiene muchas propiedades especiales, se le da el nombre de zona de Brillouin. En los cálculos DFT gran parte del trabajo de cómputo consiste en calcular integrales que dependen de k . Para esto es necesario muestrear la primera zona de Brillouin (celda primitiva en espacio recíproco) y para ello se utiliza una cuadrícula tridimensional de Monkhorst-Pack.

Para usar este método, se necesita especificar cuántos puntos k se van a utilizar en cada dirección en el espacio recíproco. En la práctica no es posible trabajar con un conjunto infinito de funciones de base, por lo tanto el tamaño de las mismas necesita ser restringido. Para el caso de ondas planas esto puede hacerse limitando el máximo valor de k utilizado de la siguiente forma $|k| < k_{\text{máx}}$. En otros casos en lugar de hacer referencia a $k_{\text{máx}}$ se utiliza la energía cinética del electrón libre, denominada energía de corte (cut-off energy):

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{máx}}^2}{2m_e}$$

Capítulo 3

Dopado de grafeno con vacancias

3.1. Introducción

El grafeno es uno de los materiales más estudiados en los últimos tiempos [16]. En particular su dopado con huecos (dopado p) o con electrones (dopado n) es de particular interés debido a su uso como bloque de construcción en circuitos complejos y funciones lógicas [10]. El dopado también abre opciones en el diseño de sensores químicos y switches electroquímicos [57]. En este sentido átomos de boro y nitrógeno han sido los elementos típicos usados para este propósito en el caso de nanotubos de carbono [8, 52]. Sin embargo hasta el momento no se ha estudiado el efecto de estos dopantes cuando hay presentes vacancias en la estructura carbonosa. Las vacancias se encuentran presentes la mayor parte del tiempo y por tanto su efecto es particularmente interesante de estudiar en presencia de estos sustituyentes como también de otros dopantes livianos como el monóxido de carbono. De manera análoga el dopado con metales también ha sido estudiado, primeramente la absorción sobre grafeno puro [49] y luego el dopado en sí mismo [23]. Este último caso fue de los primeros trabajos preocupados por informar sobre la estructura y el magnetismo en metales dopando grafeno, arrojando resultados muy interesantes, por ejemplo que átomos de Fe en bajas concentraciones no genera ferromagnetismo en carbono. De todas formas aún no se ha estudiado el efecto de dopado a altas concentraciones, donde la proximidad entre átomos metálicos es mayor. El esquema de trabajo planteado consiste en evaluar los aspectos

termodinámicos de la absorción de los elementos B, N, CO, O, Fe y Ni sobre grafeno defectuoso en vacancias de carbono. Estas vacancias serán ubicadas a diferentes distancias entre sí para estudiar el efecto de proximidad y de concentración. Se evaluarán los cambios electrónicos de los materiales modificados a través de la obtención de diagramas de bandas, diagramas de densidad de estados y mapas de densidad de espín.

3.2. Metodología

Los cálculos se hicieron usando el código SIESTA, usando una base split-valence double- ζ con orbitales de polarización para todos los átomos. La energía total se calculó con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) del potencial de correlación e intercambio de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [43, 44]. La cuadrícula tridimensional del espacio real usada para representar la densidad de carga y la función de onda fue la equivalente a la obtenida de una onda plana de cutoff de 400 Ry. Para modelar el grafeno se expandió el eje de coordenadas c hasta los 10 Å, para evitar la interacción entre celdas adyacentes. La cuadrícula tridimensional de puntos k fue optimizada para cada caso particular, aumentando su valor hasta obtener convergencia en la energía total con una tolerancia de 0,005 eV por celda unitaria.

3.3. Resultados y discusión

La nomenclatura savXX_Y significa: sav = single-atom vacancy, es decir, una supercelda con una sola vacancia, X indica el número de celdas a lo largo de los ejes a y b ; e Y representa a una de las siguientes especies: B, N, O, CO, Fe y Ni. Las energías de formación de savXX están de acuerdo con [12]. Estas energías fueron calculadas según la siguiente ecuación

$$E_{form_sav} = E_{savXX} - n\mu_C$$

siendo E_{savXX} la energía total de una vacancia en grafeno, μ_C el potencial químico para el carbono y n el número de átomos de carbono para el caso en estudio. El potencial químico μ_C fue determinado como la energía por átomo en grafeno prístino. De manera similar se determinó para el B, Fe y Ni. Las

restantes energías de formación se calcularon según la ecuación

$$E_{form} = E_{savXX_Y} - E_{form_sav} - \mu_Y$$

siendo E_{savXX_Y} la energía total del sistema savXX_Y.

Los sistemas con monovacancias se obtienen mediante la remoción de un átomo de C de las diferentes superceldas, permitiendo luego la optimización total de la misma, tal como fue descrito en la metodología. Esta situación es energéticamente desfavorable, tal como lo indica la energía de formación positiva correspondiente a 7 eV por celda, ver tabla 3.1. Esta situación deja como resultado tres enlaces rotos y 4 electrones sin aparear, lo que dará lugar a una reconstrucción estructural geométrica o electrónica con el fin de alcanzar un nuevo mínimo local de energía. En lo que refiere a la reconstrucción geométrica se observa la pérdida de simetría hexagonal, presente en el grafeno prístino, en la que dos de los átomos subcoordinados establecen un enlace fuerte, mientras que el tercero queda sin la posibilidad de formar un nuevo enlace, ver figura 3.1. Esta situación estructural conduce a un reordenamiento de los electrones, en lo que dos de estos electrones se aparean en la formación del nuevo enlace, mientras que los dos restantes se ubican en el átomo subcoordinado. Estos dos electrones, por la naturaleza de la estructura de bandas, se reparten en una banda σ y en una banda π , aportando de esta forma un momento magnético entre $1,0 \mu_B$ y $1,4 \mu_B$. El comportamiento de los mismos es diferente para la banda π y la banda σ , en el primer caso se tiene un estado extendido a lo largo de toda la celda mientras que en el segundo caso, se trata de un estado sumamente localizado en el entorno de la vacancia. Este comportamiento es observado en el diagrama de bandas, teniendo una buena dispersión de la banda π y una extremada localización de la banda σ .

Tabla 3.1: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX.

Sistema	E_{savXX} (eV)	E_{form_sav} (eV)	MM (μ_B)
sav22	-1129,22	7,21	1,03
sav33	-2752,39	7,51	1,25
sav44	-5025,37	7,41	1,11
sav55	-7947,60	7,39	1,32
sav66	-11519,21	7,40	1,23

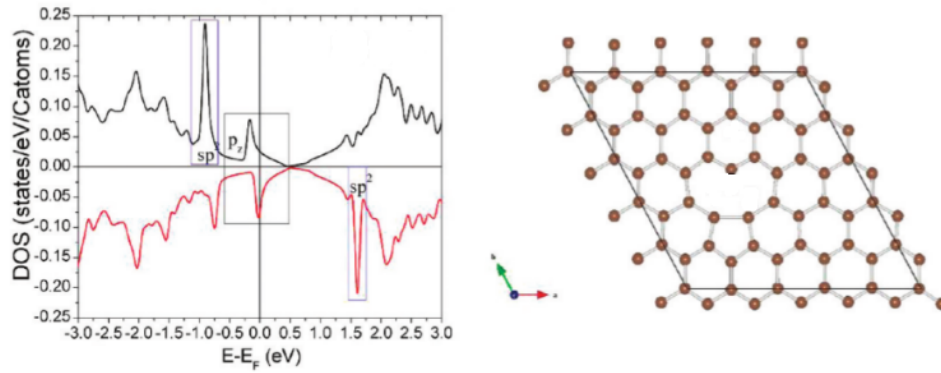


Figura 3.1: Densidad de estados y geometría estructural de sav55.

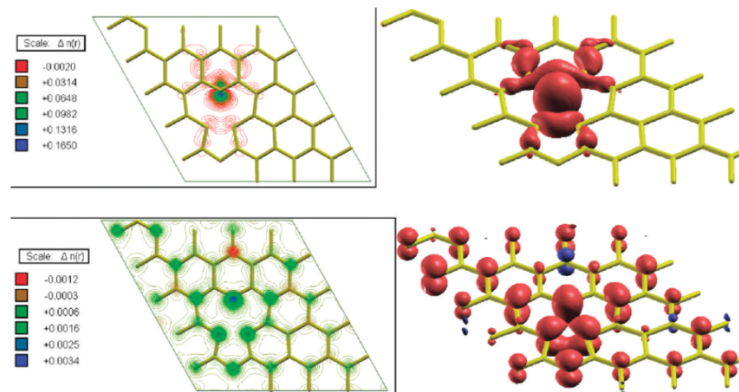


Figura 3.2: Mapas de densidad de espín de sav55.

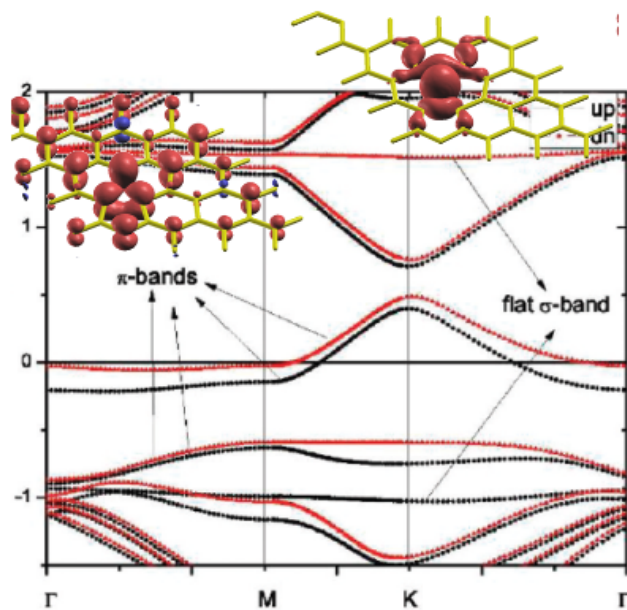


Figura 3.3: Diagrama de bandas de sav55.

3.3.1. Dopado con boro

El siguiente paso consiste en tomar las estructuras obtenidas para la serie savXX y poner cerca de la vacancia átomos de B. Se procede a la optimización de la celda unidad y de las posiciones atómicas, de la misma forma que en el caso anterior. El resultado de dicho estudio muestra que las estructuras finales son planas, donde el átomo de B se ubica exactamente en el lugar del átomo de carbono removido. De todas formas se evidencia una distorsión cercana al átomo de B, donde las distancias B–C ($\approx 1,50 \text{ \AA}$) a primeros vecinos muestran valores superiores a las distancias C–C típicas ($\approx 1,44 \text{ \AA}$). Las energías de formación, mostradas en la tabla 3.2, muestran que el proceso de reconstrucción es sumamente favorable, con energías comprendidas entre $-6,0$ y $-6,5$ eV por celda unidad, para superceldas sav22_B a sav66_B. La razón por la cual la energía de formación por celda se vuelve más favorable a tamaño de superceldas mayores se debe a que en este caso hay más átomos y por ende más grados de libertad para poder relajar el esfuerzo que genera el dopado con boro en la estructura. Si la supercelda es muy chica, como es el caso de la celda sav22_B, además del esfuerzo concentrado en pocos átomos, se puede evidenciar interferencia entre las imágenes generadas por las condiciones de borde.

En lo que refiere a la estructura electrónica, el átomo de B posee un electrón menos que el C, produciendo en principio un dopado por hueco (dopado positivo). Este cambio se evidencia en los respectivos diagramas de densidad de estados, donde se observa un corrimiento del nivel de Fermi hacia menores energías, lejos del punto K (punto de Dirac), cuando se compara con el grafeno prístino. Esto hace que el sistema sea metálico en todos los casos, donde el diagrama de bandas muestra que siempre están involucradas bandas de carácter π que cruzan el nivel de Fermi. Finalmente, en términos de magnetismo, la simetría observada en los diagramas de densidad de estados muestra que el sistema es no magnético. Solo en algunos casos se observa un momento magnético distinto a cero, pero en verdad se tratan de valores sumamente pequeños y atiende a la presencia de pequeñas distorsiones estructurales que se manifiestan en un momento magnético residual extendido.

Tabla 3.2: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX_B.

Sistema	E_{savXX_Y} (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
sav22_B	-1239,05	-6,00	0,10
sav33_B	-2862,65	-6,43	0,00
sav44_B	-5135,64	-6,47	-0,02
sav55_B	-8057,93	-6,51	0,00
sav66_B	-11629,61	-6,57	0,00

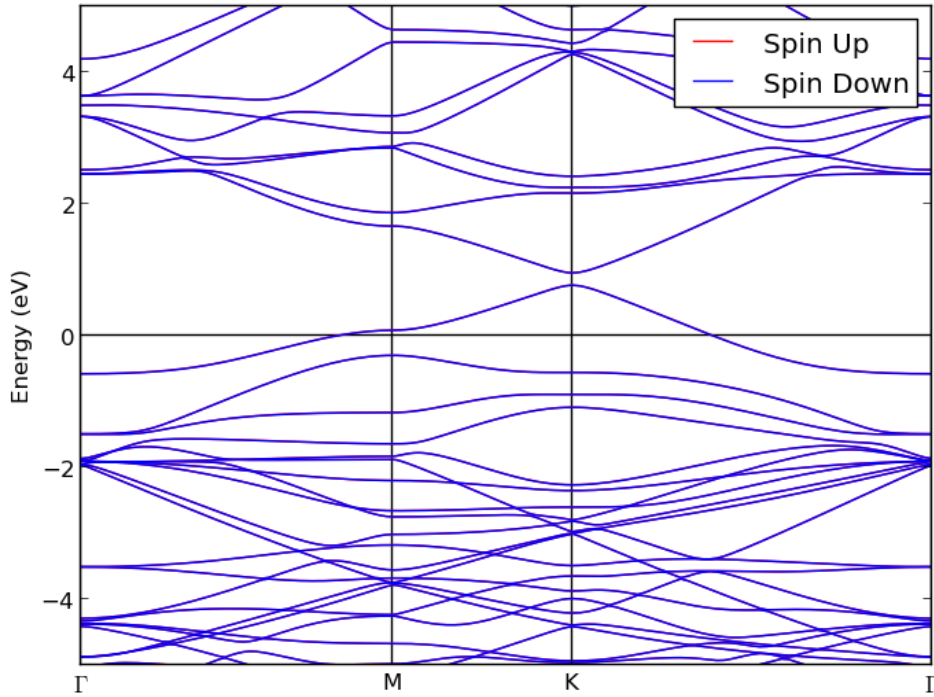


Figura 3.4: Diagrama de bandas de sav44_B.

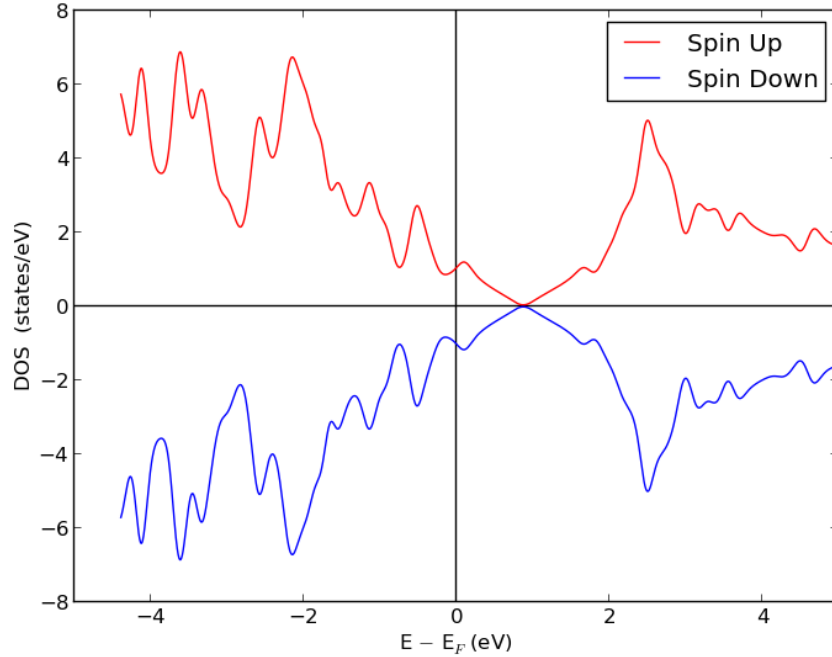


Figura 3.5: Densidad de estados de sav44_B.

3.3.2. Dopado con nitrógeno

El caso del dopado con nitrógeno presenta analogías importantes con el dopado con boro. En este caso se procede de igual forma, donde las estructuras savXX se ponen a interaccionar con átomos de nitrógeno. Al igual que en el estudio con boro, el nitrógeno se ubica de forma simétrica en la posición del átomo faltante, obteniendo así una lámina de grafeno plana. De todas formas se evidencia una distorsión cercana al átomo de N, donde las distancias N-C ($\approx 1,42 \text{ \AA}$) a primeros vecinos muestran valores inferiores a las distancias C-C ($\approx 1,44 \text{ \AA}$) promedio. Las energías de formación, mostradas en la tabla 3.3, muestran que este proceso de reconstrucción es también sumamente favorable, con energías comprendidas entre $-6,3$ y $-6,8$ eV por celda, siguiendo la misma tendencia al evaluar superceldas de diferente tamaño.

En lo que refiere a la estructura electrónica, el átomo de N posee un electrón más que el átomo de carbono, produciendo en principio un dopado por electrones (dopado negativo). Este cambio se evidencia en los respectivos diagramas de densidad de estados, donde se observa un corrimiento del nivel de Fermi hacia mayores energías, cuando se compara con grafeno prístino. Esto hace que el sistema sea también metálico en todos los casos, donde el diagrama de bandas muestra que siempre está involucrada una o más bandas que cruzan

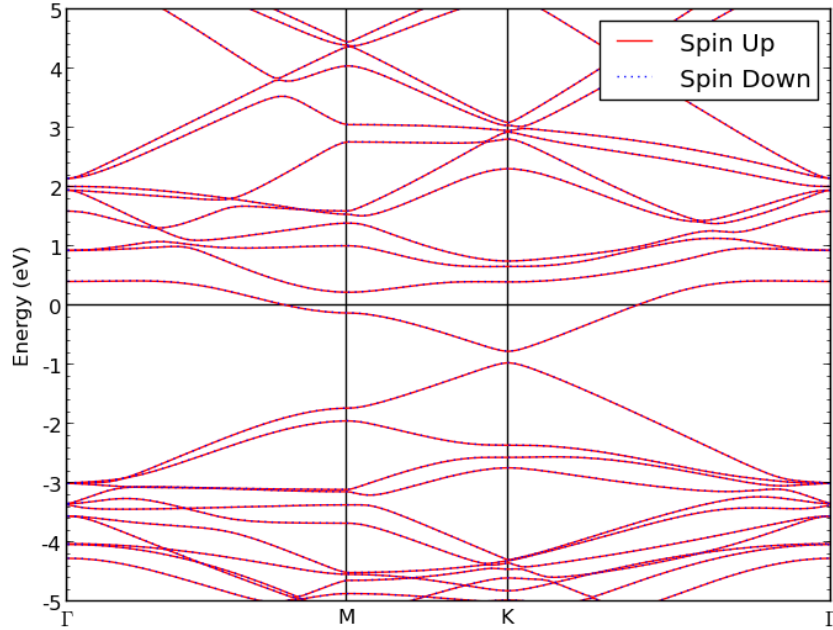


Figura 3.6: Diagrama de bandas de sav44_N.

el nivel de Fermi. Finalmente, en términos de magnetismo, la simetría observada en los diagramas de densidad de estados muestran que el sistema es no magnético. Solo en un caso se observa un momento magnético distinto de cero, pero nuevamente siendo un residual debido a la presencia de pequeñas distorsiones estructurales asimétricas. El mapa de densidad de espín indica que el momento magnético residual se extiende a toda la celda.

Tabla 3.3: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX_N.

Sistema	E_{savXX_Y} (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
sav22_N	-1415,64	-6,31	0,00
sav33_N	-3039,20	-6,71	0,00
sav44_N	-5312,16	-6,72	0,02
sav55_N	-8234,47	-6,77	0,00
sav66_N	-11806,14	-6,83	0,00

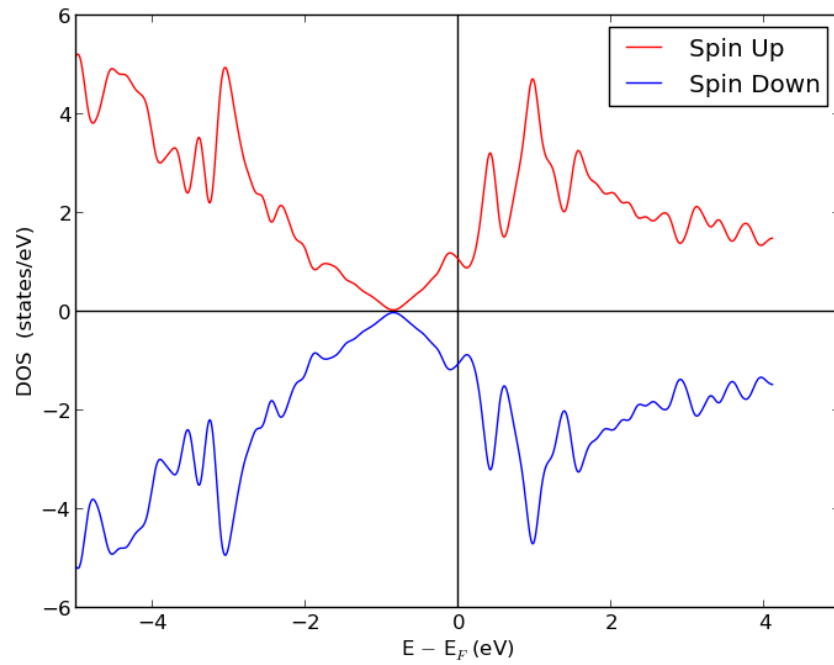


Figura 3.7: Densidad de estados de sav44_N.

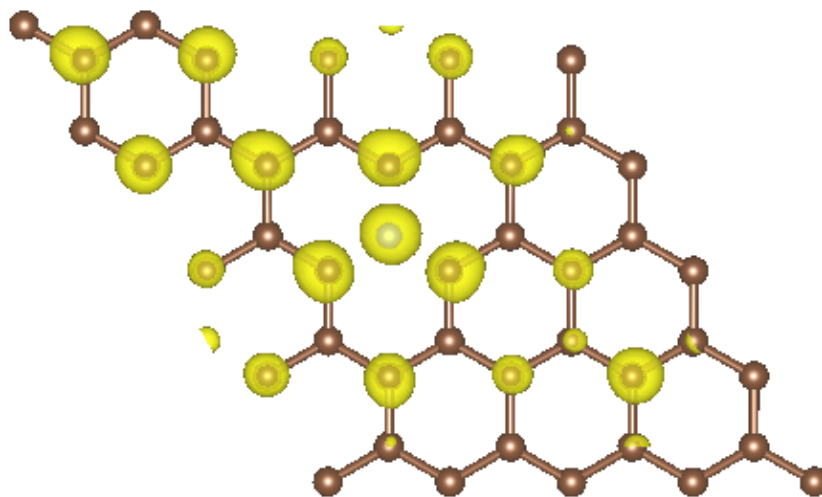


Figura 3.8: Mapa de densidad de espín de sav44_N.

3.3.3. Dopado con oxígeno

El dopado con átomos de oxígeno es levemente distinto a los dos casos anteriores. Si bien su radio atómico haría pensar que el dopado sustitucional conduce a estructuras planas, aquí siempre se obtuvieron distorsiones hacia fuera del plano del grafeno, tal como lo muestra la figura 3.9. El entorno O–C es levemente asimétrico, en especial cuando se lo compara con el caso de N–C y B–C. Las energías de formación son favorables, con valores comprendidos entre $-4,0$ y $-4,4$ eV por celda, de todas formas, las mismas son claramente superiores al compararse con el dopado con B y con N. Este hecho puede asociarse a la dificultad que posee el O a establecer entornos simétricos de simetría hexagonal, lo cual se muestra en un desplazamiento hacia fuera del plano del grafeno. Estos cambios lo diferencian entonces con el caso del N y B, lo cual también se muestra en la respectiva estructura electrónica, donde se observan cambios importantes para las diferentes superceldas. Por ejemplo sav22_O, sav44_O y sav55_O son semiconductores con una brecha energética en el diagrama de bandas de 0,5 eV, 0,5 eV y 0,6 eV respectivamente. Por otra parte, sav33_O y sav66_O son sistemas metálicos. Finalmente, en términos de magnetismo, la simetría observada en los diagramas de densidad de estados muestran que el sistema es también no magnético, a excepción de un caso que también muestra un momento magnético residual. El mapa de densidad de espín indica que el momento magnético residual se extiende a toda la celda.

Tabla 3.4: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX_O.

Sistema	E_{savXX_Y} (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
sav22_O	-1578,34	-3,98	0,00
sav33_O	-3201,90	-4,38	-0,04
sav44_O	-5474,83	-4,36	0,00
sav55_O	-8397,15	-4,42	0,00
sav66_O	-11968,78	-4,44	0,00

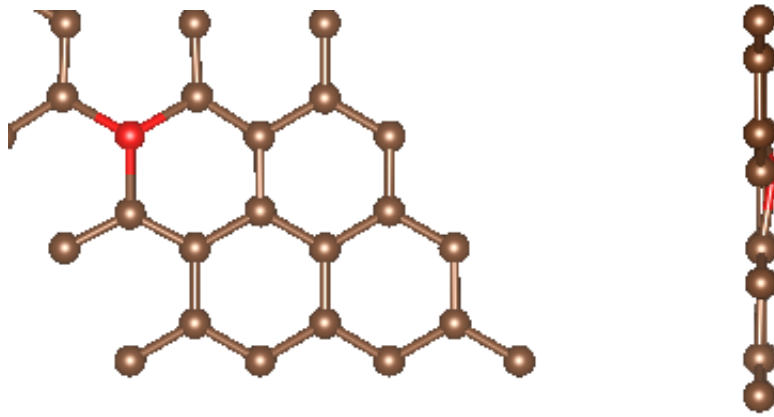


Figura 3.9: Geometría estructural de sav33_O.

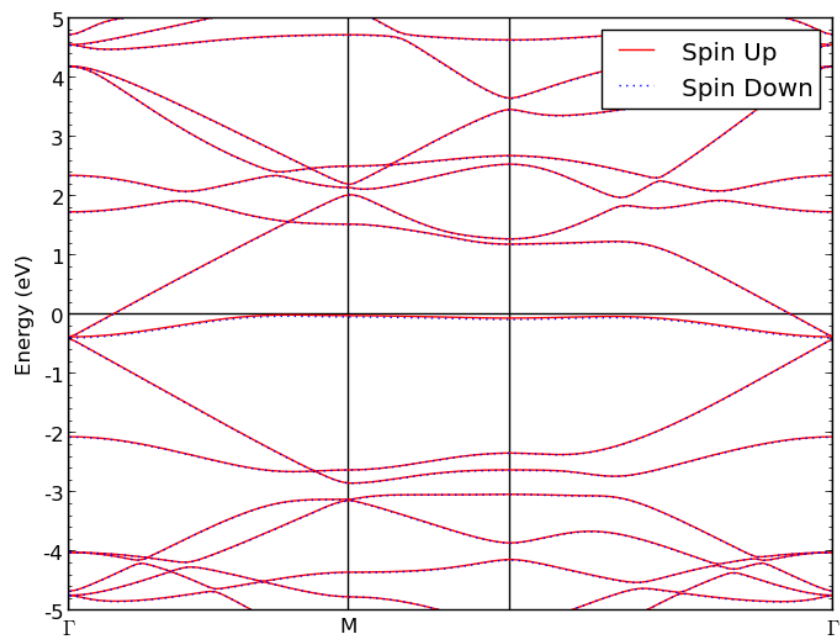


Figura 3.10: Diagrama de bandas de sav33_O.

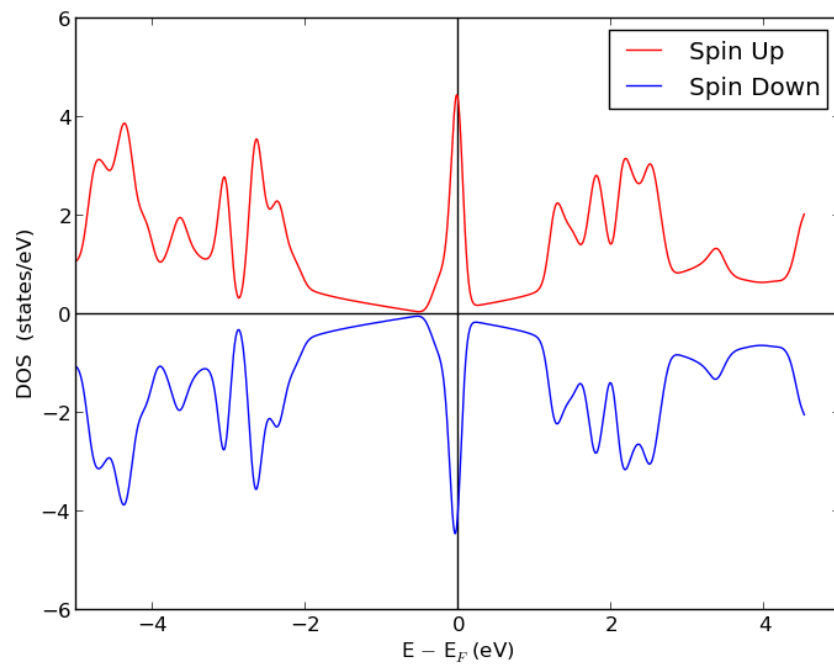


Figura 3.11: Densidad de estados de sav33_O.

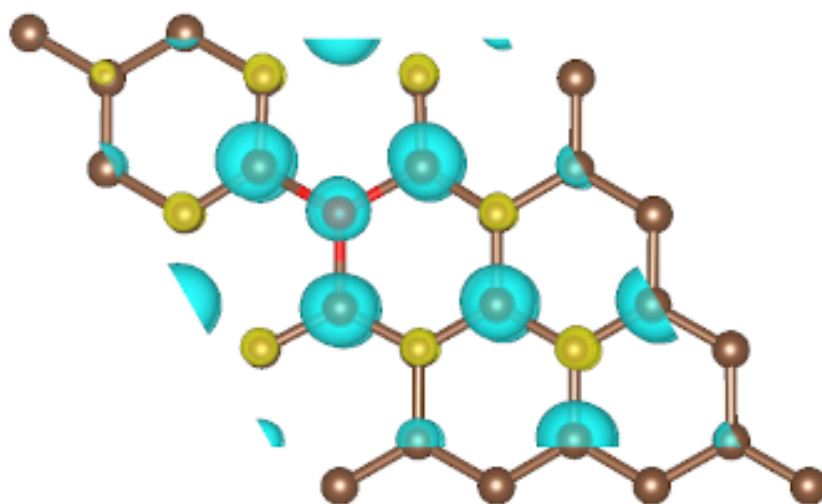


Figura 3.12: Mapa de densidad de espín de sav33_O.

3.3.4. Dopado con monóxido de carbono

Este es el primer caso donde se considera el dopado con una especie molecular. En este caso la situación más favorable es CO interaccionando con grafeno direccionando el átomo de carbono hacia la vacancia del grafeno. Durante el proceso de optimización estructural ocurre la reacción química de rotura del enlace triple C–O donde el átomo de carbono ocupa el sitio vacante del grafeno y el átomo de oxígeno liberado se ubica en posición “puente” entre dos átomos de carbono contiguos, ver figura 3.13. Esto en definitiva establece que la situación final es la absorción de oxígeno sobre grafeno en posición puente y ello claramente modifica la estructura de discusión realizada para los casos anteriores. Esta reacción química presenta energías de formación en el rango de $-5,9$ a $-6,3$ eV por celda, evidenciando nuevamente energías por celda unidad más favorables al considerar superceldas de mayor tamaño. En lo que refiere a la estructura, es importante mencionar que en todos los casos estudiados, el grafeno nunca permanece plano, los dos átomos de carbono que forman parte del puente presentan un desplazamiento fuera del plano al formar el epóxido correspondiente, con distancias C–O–C de $1,47$ Å. El diagrama de bandas y la densidad de estados muestra que los sistemas sav22_CO, sav33_CO y sav44_CO son metálicos, mientras que los sistemas sav55_CO y sav66_CO son semiconductores.

Tabla 3.5: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX_CO.

Sistema	$E_{savXX.Y}$ (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
sav22_CO	-1742,97	-5,93	0,00
sav33_CO	-3366,48	-6,28	0,00
sav44_CO	-5639,34	-6,19	0,00
sav55_CO	-8561,62	-6,21	0,00
sav66_CO	-12133,31	-6,28	0,00

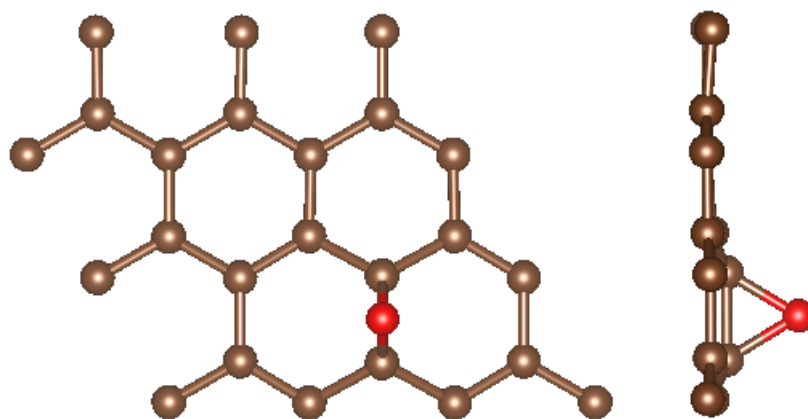


Figura 3.13: Geometría estructural de sav33_CO.

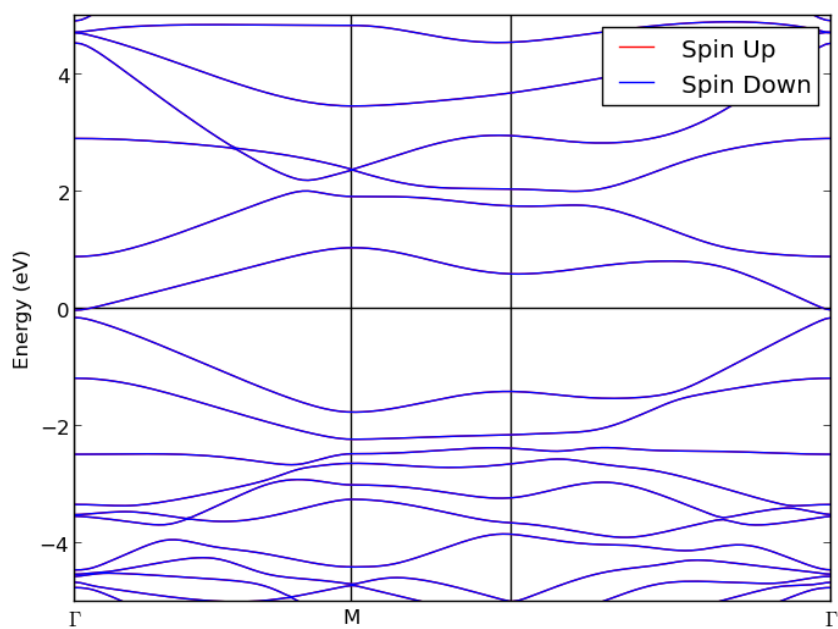


Figura 3.14: Diagrama de bandas de sav33_CO.

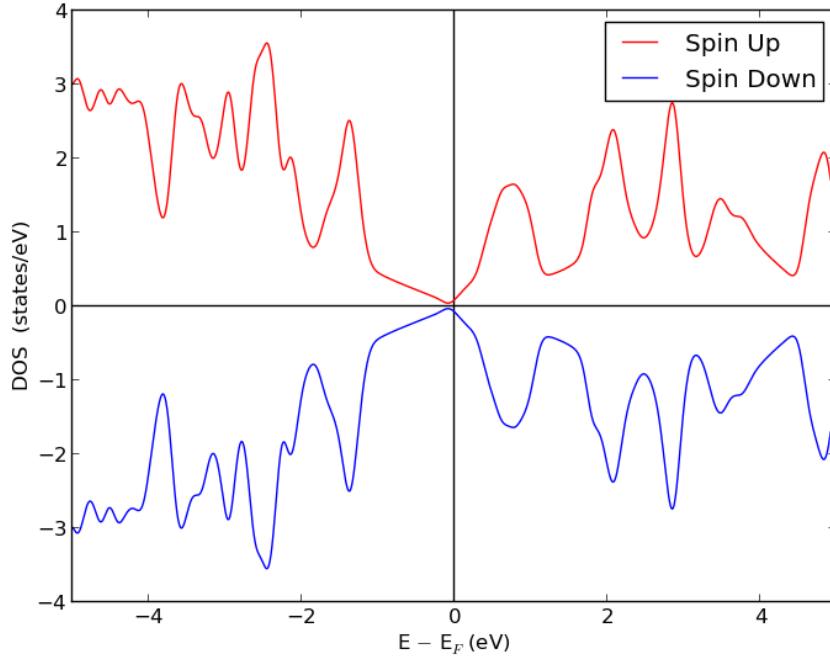


Figura 3.15: Densidad de estados de sav33_CO.

3.3.5. Dopado con hierro

Esta es la primera situación en la cual el dopado se realiza con un átomo metálico del bloque $3d$. Aquí existen muchas diferencias con los casos anteriores, entre ellas el radio atómico del dopante. Esto hace que se deba evaluar el dopado de dos formas: sustitucional en el plano del grafeno y sustitucional fuera del plano del grafeno. De la evaluación de ambas situaciones se desprende que la situación fuera del plano es siempre la más favorable, con una energía promedio a favor de 4,8 eV por celda. Esto justifica la elección de trabajar únicamente con el dopado con Fe con distorsión fuera del plano. Las energías de formación para el dopado están en todos los casos en el rango de $-1,1$ a $-1,4$ eV por celda, claramente superiores a los restantes casos y atendiendo a la subcoordinación que el átomo de hierro tiene en esta situación. Desde el punto electrónico, el número de electrones desapareados tiene un efecto evidente sobre el sistema en su conjunto, obteniéndose así un momento magnético por celda unitaria de $2,0 \mu_B$. El momento magnético del átomo de Fe^0 ($\text{Fe}^0: [\text{Ar}]3d^6 4s^2$) libre es compensado al interactuar con el grafeno, pasando a tener una configuración electrónica promedio de $\text{Fe}: [\text{Ar}]3d^8 4s^1$, donde la polarización de espín se logra solamente con los niveles $3d$. El análisis de Mulliken indica que la ocupación orbital corresponde a $\text{Fe}: [\text{Ar}]3d_{\uparrow}^5 3d_{\downarrow}^3 4s_{\uparrow}^{0,5} 4s_{\downarrow}^{0,5}$, en donde se observa

que el nivel $4s$ está ocupado a la mitad con ambos espines. Esto demuestra que el grafeno dona en promedio un electrón al átomo de Fe y con la ayuda del mapa de densidad de espín, es posible visualizar que el momento magnético se localiza sobre el átomo de Fe, logrando un apareamiento antiparalelo con los tres primeros vecinos de carbono, resultado esperable por tener un enlace Fe–C mayormente covalente. Los diagramas de bandas y densidad de estados muestran este efecto, observando una rotura de la simetría de ambos casos, conduciendo a una situación metálica en todos los casos.

Tabla 3.6: Energía total, energía de formación y momento magnético de savXX_Fe.

Sistema	$E_{savXX.Y}$ (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
sav22_Fe	-1698,41	-1,06	2,30
sav33_Fe	-3321,83	-1,32	2,00
sav44_Fe	-5594,74	-1,28	2,00
sav55_Fe	-8517,03	-1,31	2,00
sav66_Fe	-12088,72	-1,37	2,00

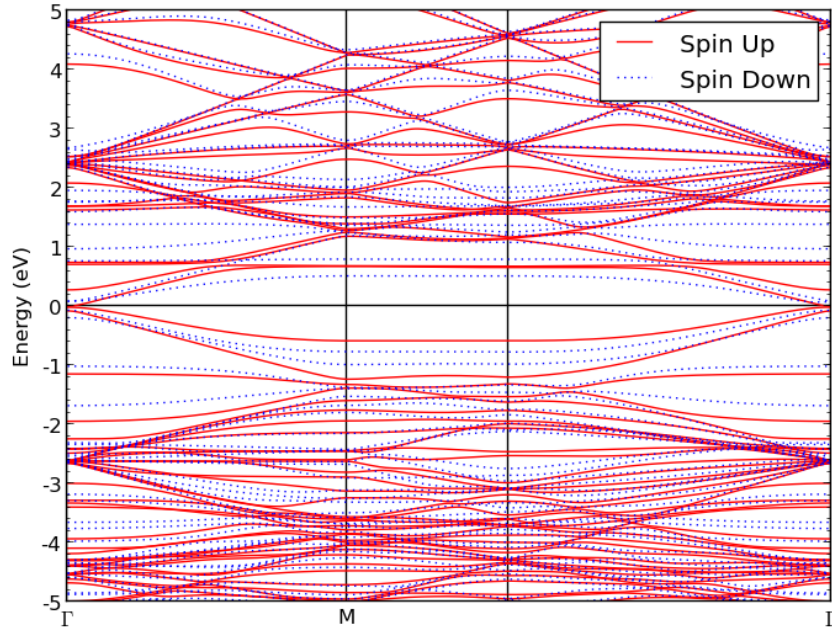


Figura 3.16: Diagrama de bandas de sav66_Fe.

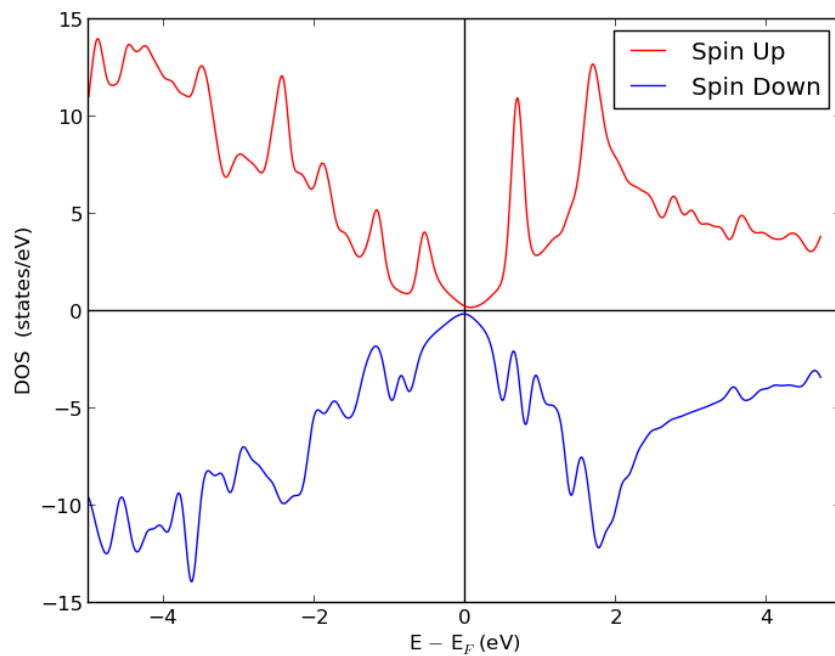


Figura 3.17: Densidad de estados de sav66_Fe.

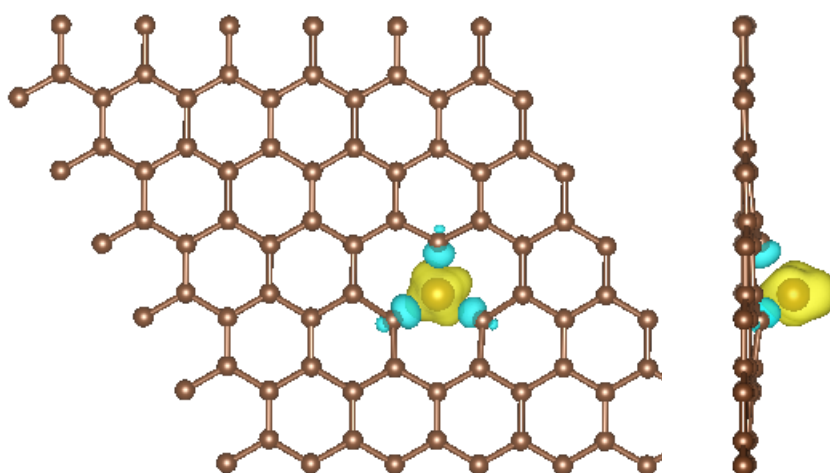


Figura 3.18: Mapa de densidad de espín de sav66_Fe.

3.3.6. Dopado con níquel

El dopado con níquel es análogo al último caso por tratarse de otro metal $3d$. Nuevamente la sustitución con distorsión fuera del plano es la situación más favorable desde el punto de vista energético, con energías de formación en el rango de $-1,4$ a $-1,5$ eV por celda, en un rango próximo al presentado para el caso del Fe. Desde el punto de vista electrónico se está en presencia de un átomo magnético, donde la configuración electrónica del átomo libre corresponde a $\text{Ni}^0: [\text{Ar}]3d^84s^2$. Pero los resultados obtenidos muestran que, solo con la excepción del `sav22_Ni`, el momento magnético del sistema es siempre nulo. El análisis de Mulliken indica que la ocupación orbital corresponde a $\text{Ni}: [\text{Ar}]3d_{\uparrow}^5 3d_{\downarrow}^5 4s_{\uparrow}^{0,5} 4s_{\downarrow}^{0,5}$, donde los niveles d se encuentran totalmente ocupados, mientras que el nivel $4s$ se encuentra ocupado a la mitad pero sin polarización de espín. Aquí nuevamente se observa que el grafeno aporta un electrón al Ni, mientras que un electrón del nivel $4s$ del Ni es transferido al nivel $3d$, forzando entonces la desaparición del espín total del sistema. El caso `sav22_Ni`, está fuera de esta tendencia pero su razón se debe a la interacción entre Ni adyacentes, tal como se observó también en el caso del Fe, donde el momento magnético para estos sistemas es $0,3 \mu_B$ superior al resto de las superceldas. El diagrama de bandas y la densidad de estados muestra que los sistemas `sav22_Ni`, `sav33_Ni` y `sav66_Ni` son metálicos, mientras que los sistemas `sav44_Ni` y `sav55_Ni` son semiconductores con brechas energéticas en el diagrama de bandas que se ubican en el entorno de los $0,25$ eV.

Tabla 3.7: Energía total, energía de formación y momento magnético de `savXX_Ni`.

Sistema	$E_{savXX.Y}$ (eV)	E_{form} (eV)	MM (μ_B)
<code>sav22_Ni</code>	-2111,65	-1,39	0,36
<code>sav33_Ni</code>	-3734,88	-1,45	0,00
<code>sav44_Ni</code>	-6007,79	-1,42	0,00
<code>sav55_Ni</code>	-8930,08	-1,45	0,00
<code>sav66_Ni</code>	-12501,75	-1,51	0,00

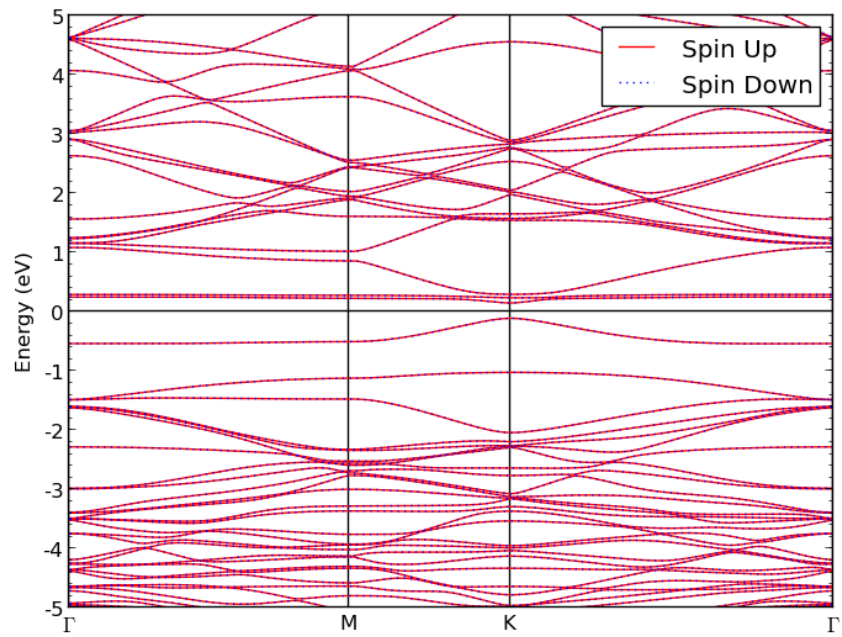


Figura 3.19: Diagrama de bandas de sav55_Ni.

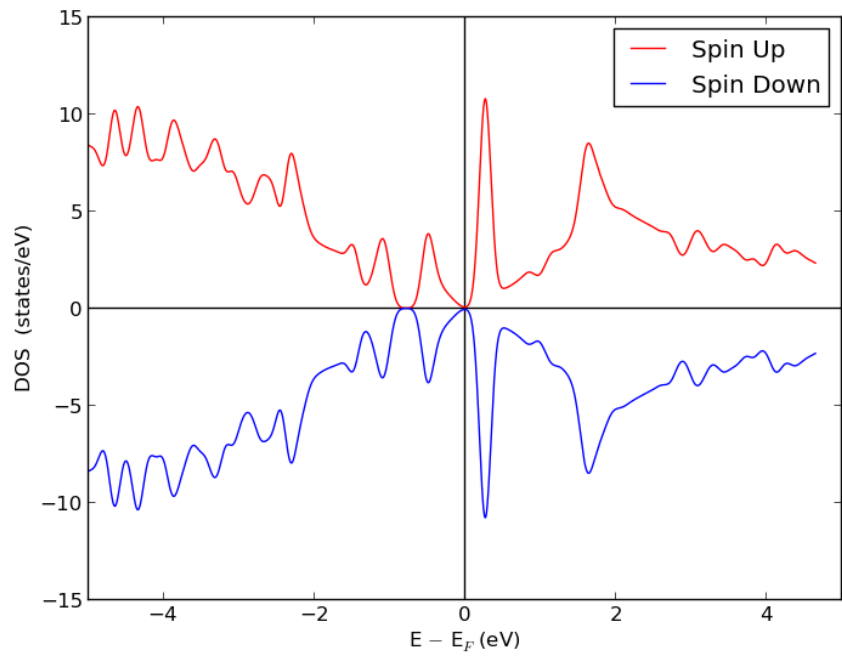


Figura 3.20: Densidad de estados de sav55_Ni.

3.4. Conclusiones

El dopado del grafeno con vacancias con átomos de B y N siempre conduce a reconstrucciones del plano del grafeno con geometrías finales planas. El efecto más relevante, producto del dopado, es la modificación de las distancias de enlace B–C y N–C en comparación con la distancia C–C promedio. La diferente configuración electrónica para B y N se traduce en un dopado positivo y negativo respectivamente para el sistema, dando lugar siempre a sistemas con comportamiento metálico. El dopado con O se aparta de los dos casos anteriores, debido a la presencia de reconstrucciones algo asimétricas, que en algún caso produce momento magnético remanente en el sistema. Además, se observa que para algunas geometrías es posible generar una brecha energética, haciendo que el sistema se comporte como un semiconductor. El dopado del grafeno con vacancias con CO produce en todos los casos la fragmentación del enlace C–O, dando lugar a un grafeno perfectamente reconstruido pero que interactúa con un átomo de O que se dispone siempre en posición puente. No se observa momento magnético diferente a cero en ningún caso, aunque desde el punto de vista electrónico algunas configuraciones estructurales se muestran con carácter semiconductor y otras como metálicas. Finalmente se tiene el dopado con los átomos metálicos Fe y Ni, el cual se muestra con una distorsión hacia afuera del plano del grafeno. El momento magnético por celda unidad es $2,0 \mu_B$ y $0,0 \mu_B$ para Fe y Ni respectivamente. En ambos casos el rol del grafeno es donar un electrón para modificar la polarización de espín de los metales d , siendo así clave para el orden magnético del sistema.

Capítulo 4

Nanocintas

4.1. Introducción

Los materiales de carbono laminares, como el grafeno, han recibido atención significativa por su prometedora aplicación tecnológica debido a su estructura electrónica particular. Entre estos materiales, las nanocintas de grafeno han sido un tema de interés porque ofrecen un modelo para estudiar correlaciones electrónicas debido a su reducida dimensión, como también su potencial uso en espintrónica ya que pueden funcionar como filtros perfectos de espín y además su producción ha permitido importantes avances [53, 55, 59]. Entre las propiedades de estas nanocintas de carbono, el campo eléctrico en el plano, perpendicular al eje periódico, induce un estado half-metal en nanocintas con borde en zigzag (ZGNR) [50, 51]. La deposición química de vapor es la ruta que ha sido reportada para la producción a granel de cintas de grafeno largas, delgadas y muy cristalinas. Las posibilidades tecnológicas de las nanocintas de grafeno se mejoraron mediante la mejora de su producción y avances en el procesamiento del grafeno y materiales de grafito [7].

Para las nanocintas de grafeno, la presencia de diferentes tipos de forma de los bordes, modifican la estructura electrónica del material. Los principales efectos se observan en el nivel de Fermi, que provocan características magnéticas y de transporte inusuales [34]. Las ZGNR presentan estados electrónicos localizados en los bordes, correspondientes a los estados no enlazados que aparecen en el nivel de Fermi como un gran pico en la densidad de estados. El estado no magnético del sistema presenta muchos estados electrónicos en el nivel de Fermi que producen una fuerte inestabilidad que puede ser resuelta

mediante la polarización de espín o distorsión geométrica. Debido al carácter no enlazante de los estados localizados en los bordes en zigzag, es improbable que ocurra una reconstrucción geométrica [36] haciendo que aparezca un orden magnético con un arreglo antiferromagnético (AFM) con la apertura de una brecha energética en el nivel de Fermi produciendo un aislante de Slater [45]. El valor de la brecha energética está fuertemente relacionada con el ancho de la ZGNR ya que puede ser entendido como consecuencia de la interacción entre los bordes y el confinamiento cuántico. Por esta razón, las cintas más anchas con mayores distancias entre los bordes opuestos recuperan la geometría del grafeno con una brecha energética igual a cero. La tendencia observada corresponde a una disminución exponencial de la brecha energética cuando aumenta el ancho de la nanocinta.

En este trabajo se va estudiar la interacción de las ZGNR con los átomos B, N y O, como también las propiedades mecánicas y estructura electrónica de las ZGNR dopadas en los bordes con los átomos F, O y Cl.

4.2. Interacción de nanocintas de grafeno

En esta primera etapa se estudiará la interacción de nanocintas sin defectos terminadas en hidrógeno con átomos de boro, nitrógeno y oxígeno. Dada la estructura geométrica de la nanocinta, que llamaremos $cn4$, se decide proceder a evaluar los diferentes sitios de adsorción, distinguiendo los sitios: “Arriba” (A), “Puente” (P) y “Hueco” (H); los que corresponden a posiciones sobre el átomo de carbono, posición puente entre dos átomos de carbono y posición en el centro del hexágono definido por seis átomos de carbono, respectivamente. Estas tres posiciones A, P y H deben además evaluarse para posiciones cerca y lejos del borde de las cintas. Esto se resume en la figura 4.1, donde se evalúan cinco posiciones:

- Arriba (A): 2.
- Puente (P): 1 y 3.
- Hueco (H): 4 y 5.

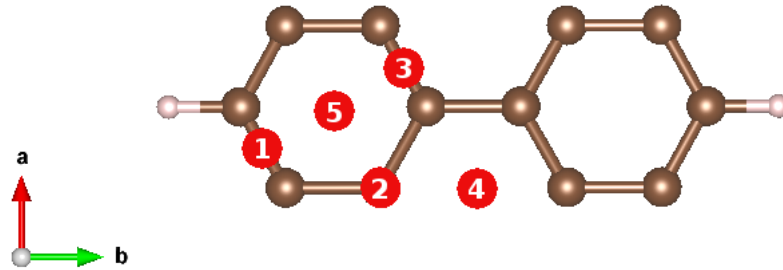


Figura 4.1: Distintas posiciones sobre la nanocinta $cn4$.

Las nanocintas no poseen defectos, por lo tanto no siempre será favorable la energía de dopado o adsorción, definida como

$$E_{form} = E - E_{cn4} - \mu_X$$

con $X = B, N$ y O , siendo E la energía total del sistema. Por esta razón se decide presentar dos energías de formación: E_{form1} y E_{form2} . Para la E_{form1} se utiliza el potencial químico a partir de B (sólido), con N_2 y O_2 moleculares; mientras que en el caso de E_{form2} se utiliza simplemente la energía de átomos aislados. Es claro que con la situación E_{form2} se trabaja con potenciales químicos menos negativos que en el caso E_{form1} , conduciendo así a energías de formación hacia

valores negativos y por ende más favorables. De todas formas ambas energías de formación son arbitrarias y sirven básicamente para comparar estabilidades relativas.

4.2.1. Interacción de nanocintas con átomos de boro

Se optimizaron las cinco configuraciones, encontrándose al final solo dos situaciones estables. Ellas se resumen a interacción de borde (1, 2, 3, 5) y adsorción H (4). Las energías de formación E_{form2} son siempre negativas donde la interacción de borde (1, 2, 3 y 5) presentan en promedio la misma energía de formación $-2,8$ eV, la cual es más favorable que la adsorción H al medio de la cinta con $-1,1$ eV, ver tabla 4.1. En términos de estructura electrónica en ambos casos se modifica la simetría antiferromagnética de la cinta, generándose un momento magnético total por celda unidad de $1,0 \mu_B$. En el caso de borde, la adsorción del boro no rompe la simetría del sistema antiferromagnética pero modifica la magnetización de dos de los átomos de C en el borde, dando lugar a un momento magnético igual a $1,0 \mu_B$, ver figura 4.4. El diagrama de bandas y la densidad de estados muestran que el sistema sigue siendo semiconductor, con una brecha energética de $0,42$ eV. Si bien la adsorción modifica el espín de los átomos de carbono del borde, la interacción no es lo suficientemente importante para modificar el comportamiento semiconductor del sistema. En el caso de la adsorción H (4) los cambios electrónicos son importantes. Como se observa en el mapa de densidad de espín, el átomo de boro contribuye a que la nanocinta tenga un arreglo ferromagnético (FM) entre bordes opuestos de la misma, conduciendo al comportamiento metálico esperado para este tipo de configuración de espín.

Tabla 4.1: Energía total, energía de formación y momento magnético de cn4_B.

Sistema	E (eV)	E_{form1} (eV)	E_{form2} (eV)	MM (μ_B)
cn4_B_1	-5419,96	3,44	-2,81	1,00
cn4_B_2	-5419,87	3,53	-2,72	1,00
cn4_B_3	-5419,96	3,45	-2,81	1,00
cn4_B_4	-5418,30	5,11	-1,15	1,00
cn4_B_5	-5419,97	3,44	-2,82	1,00

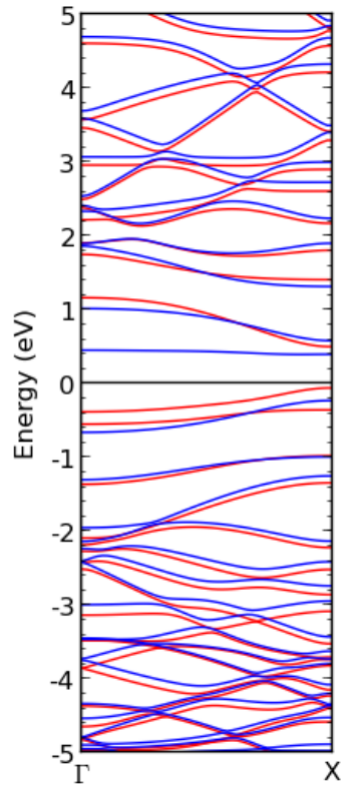


Figura 4.2: Diagrama de bandas de cn4.B.1.

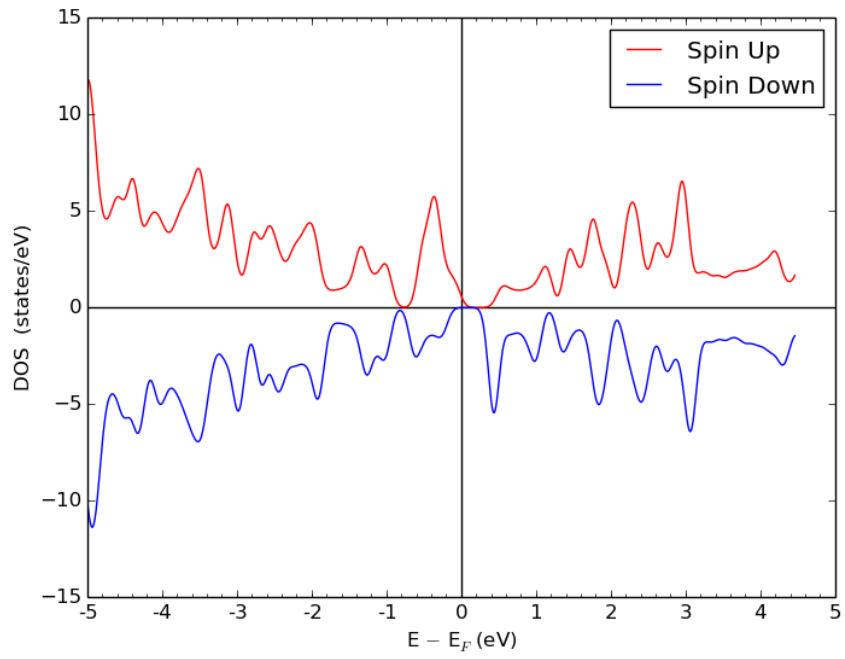


Figura 4.3: Densidad de estados de cn4.B.1.

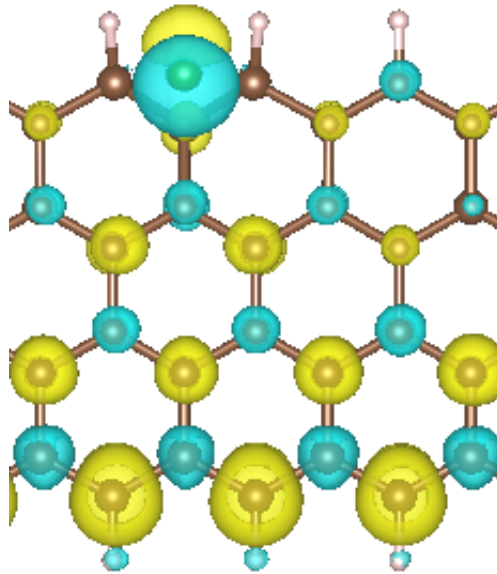


Figura 4.4: Mapa de densidad de espín de cn4.B.1.

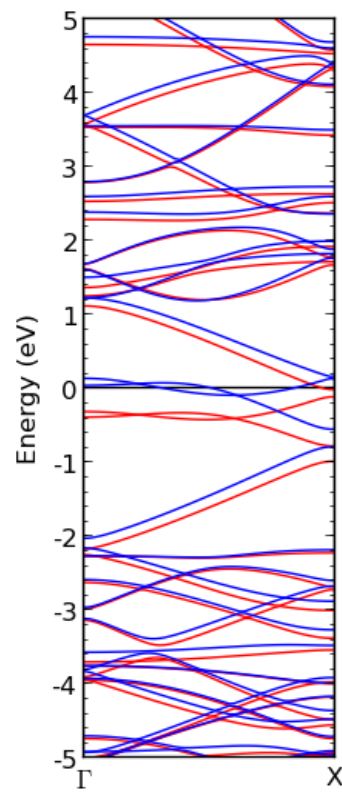


Figura 4.5: Diagrama de bandas de cn4.B.4.

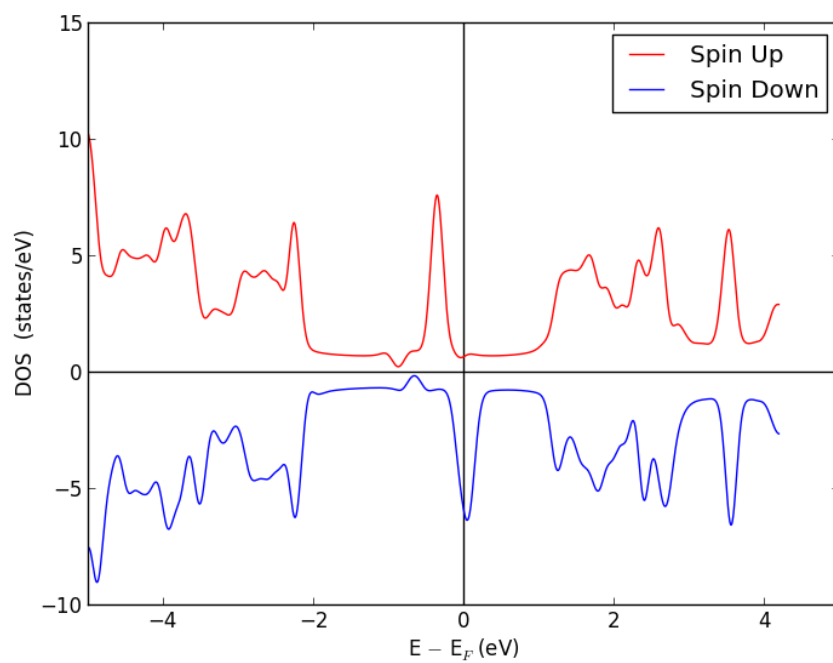


Figura 4.6: Densidad de estados de cn4.B.4.

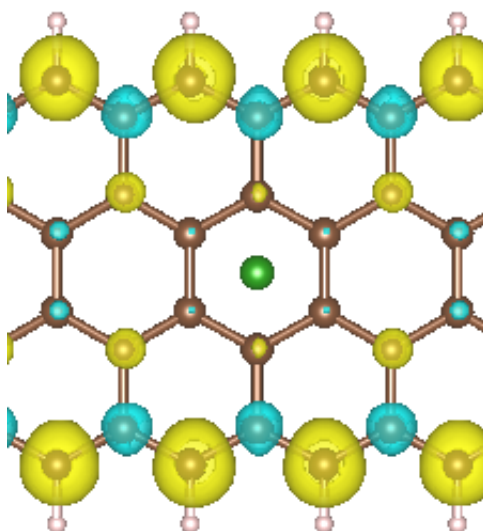


Figura 4.7: Mapa de densidad de espín de cn4.B.4.

4.2.2. Interacción de nanocintas con átomos de nitrógeno

En este caso el cambio mayor se observó en la situación (1). Acá el átomo de nitrógeno deja la posición P y queda entre los puentes CH–C–CH al igual que el caso anterior con boro y con importantes distorsiones en el plano de la cinta, ver figura 8.1. Las energías de formación son nuevamente favorables al considerar E_{form2} , donde la situación (4) (adsorción H al medio de la nanocinta) se muestra como la menos favorable, de hecho con una interacción cuasirepulsiva tal como lo evidencia su elevada distancia entre el plano de la cinta y el átomo aislado de nitrógeno, ver figura 8.4. De todas formas la interacción fue suficiente para desacoplar el orden AFM entre bordes opuestos. Esto indica que la energía de formación involucra además de la adsorción, el posible cambio de configuración magnética, que como vimos anteriormente aporta de forma no despreciable en términos de energía. Es por ello que no es posible obtener una tendencia en las energías de formación a lo largo de esta serie. En términos electrónicos, todas las situaciones modifican el arreglo AFM generando momentos magnéticos totales de $1,0 \mu_B$, $3,0 \mu_B$, $-0,6 \mu_B$, $4,6 \mu_B$ y $3,0 \mu_B$. Por lo tanto el fenómeno de adsorción genera cambios electrónicos importantes, donde además en el caso (1) se generan importantes distorsiones estructurales. Los diagramas de bandas y densidad de estados indican que las situaciones (1, 2 y 5) corresponden a semiconductor con una configuración tendente a un acoplamiento AFM entre bordes opuestos. Por otra parte, las situaciones (3, 4) corresponden a un acoplamiento FM entre bordes opuestos, con el ya conocido comportamiento metálico.

Tabla 4.2: Energía total, energía de formación y momento magnético de cn4_N.

Sistema	E (eV)	E_{form1} (eV)	E_{form2} (eV)	MM (μ_B)
cn4_N_1	-5597,17	2,51	-2,24	1,00
cn4_N_2	-5595,42	4,26	-0,49	3,00
cn4_N_3	-5595,92	3,76	-0,99	-0,63
cn4_N_4	-5595,00	4,68	-0,07	4,63
cn4_N_5	-5595,08	4,68	-0,15	3,00

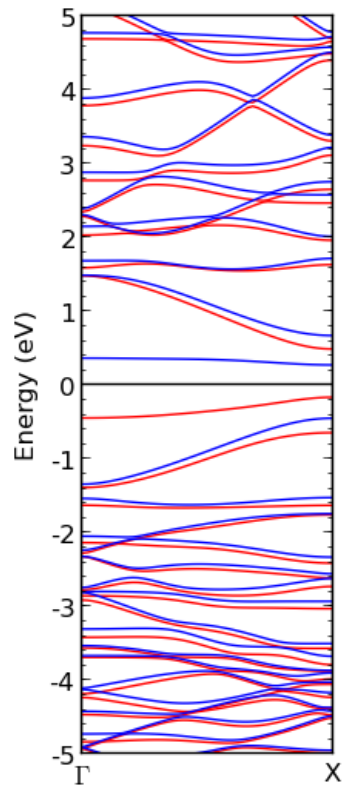


Figura 4.8: Diagrama de bandas de cn4_N.1.

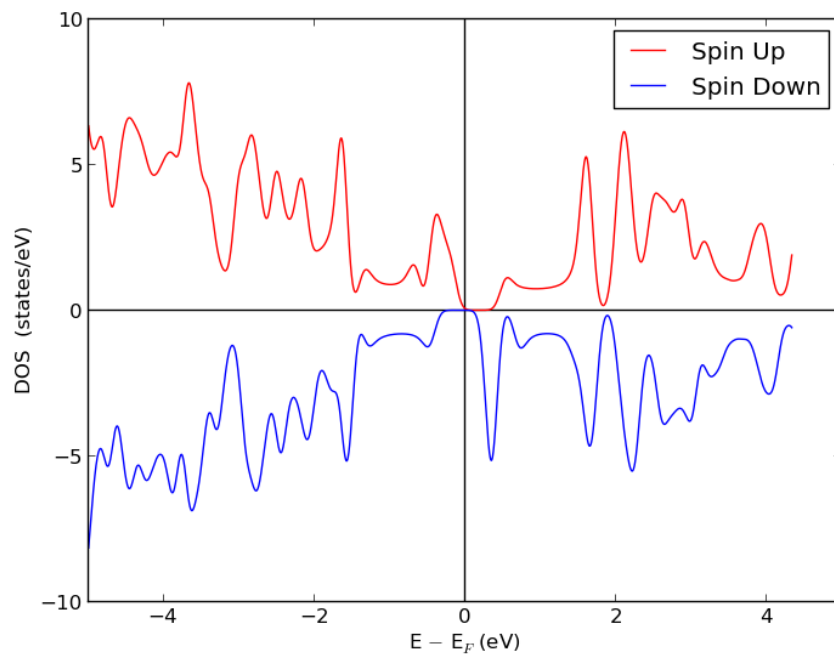


Figura 4.9: Densidad de estados de cn4_N.1.

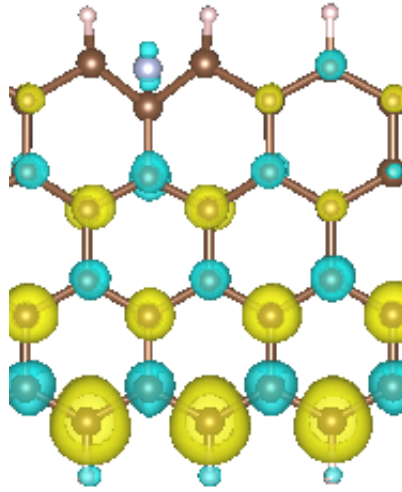


Figura 4.10: Mapa de densidad de espín de cn4_N_1.

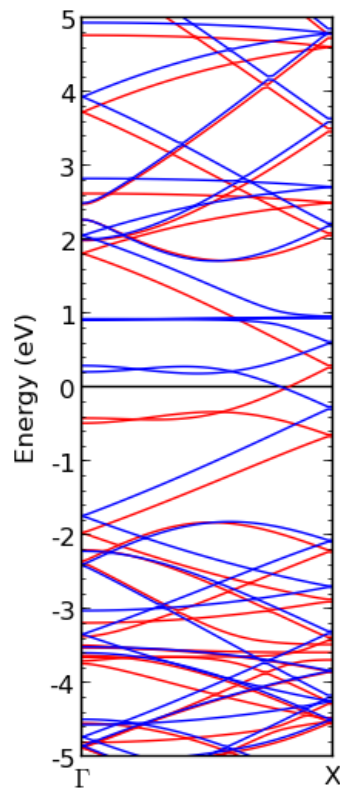


Figura 4.11: Diagrama de bandas de cn4_N_4.

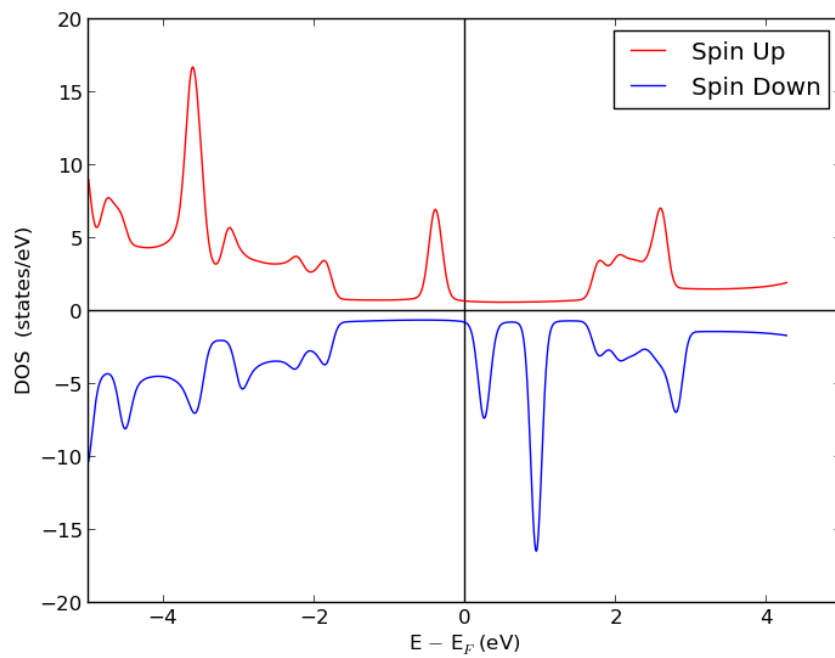


Figura 4.12: Densidad de estados de cn4_N_4.

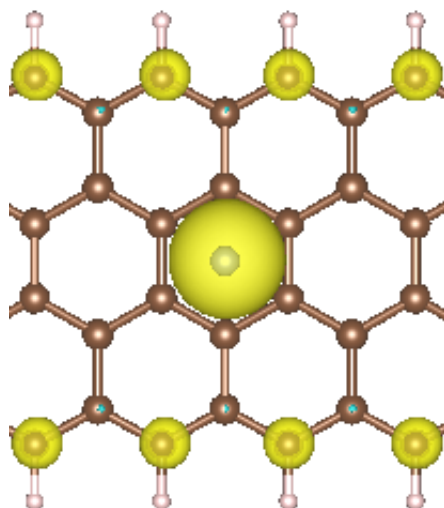


Figura 4.13: Mapa de densidad de espín de cn4_N_4.

4.2.3. Interacción de nanocintas con átomos de oxígeno

Se evaluaron las cinco configuraciones antes descritas, dando lugar a situaciones de adsorción energéticamente favorables en todos los casos, ver tabla 4.3. La situación más favorable corresponde a (5) en la cual la posición H en borde migra hacia una configuración A sobre el átomo de carbono del borde. Luego se encuentra la configuración (1), donde la posición P se mantiene en el borde de la cinta, con una energía muy próxima a la del caso anterior. Luego se tienen los casos (2, 3) con energías de formación próximas entre sí, correspondientes a configuraciones P sobre carbonos alejados de los bordes de la cinta. Finalmente se tiene el caso (4) que se aleja de la configuración H para adoptar una disposición casi P, pero con una distancia entre O y cinta bastante elevada, lo que explica su baja energía de formación y geometría intermedia entre posiciones P y H. En términos magnéticos, nuevamente la adsorción induce cambios a la configuración AFM correspondiente al estado basal de la cinta, tal como es el caso de las situaciones (1, 3 y 5). De hecho, si comparamos la E_{form2} para (3) y (2), que estructuralmente corresponden a la misma situación de adsorción P, se observa una diferencia próxima a los 0,07 eV la cual se explica en la diferente configuración magnética, AFM para (3) y FM para (2). Nuevamente, las energías de formación incorporan aspectos estructurales y electrónicos, que deben ser considerados en todo momento. La configuración (1), correspondiente a la adsorción P en borde, mantiene el arreglo AFM entre bordes opuestos con un momento magnético total nulo. Lo mismo ocurre para el caso (5), donde también se observa una configuración AFM entre bordes, con momento magnético total nulo. Finalmente se tiene el caso (4), que acopla FM los bordes opuestos de la cinta y generan un momento magnético total de $3,5 \mu_B$. Los diagramas de bandas y densidad de estados muestran nuevamente que los casos semiconductor son aquellos donde el acoplamiento magnético entre bordes opuestos de la cinta es AFM, mientras que los sistemas que acoplan FM los bordes son metálicos. La única excepción es el caso (5), que teniendo una configuración AFM entre bordes, se muestra como un sistema half-metal.

Tabla 4.3: Energía total, energía de formación y momento magnético de cn4_O.

Sistema	E (eV)	E_{form1} (eV)	E_{form2} (eV)	MM (μ_B)
cn4_O_1	-5764,63	0,09	-2,83	0,00
cn4_O_2	-5764,06	0,66	-2,26	1,56
cn4_O_3	-5764,13	0,59	-2,33	0,00
cn4_O_4	-5762,15	2,56	-0,35	3,50
cn4_O_5	-5764,66	0,06	-2,86	0,00

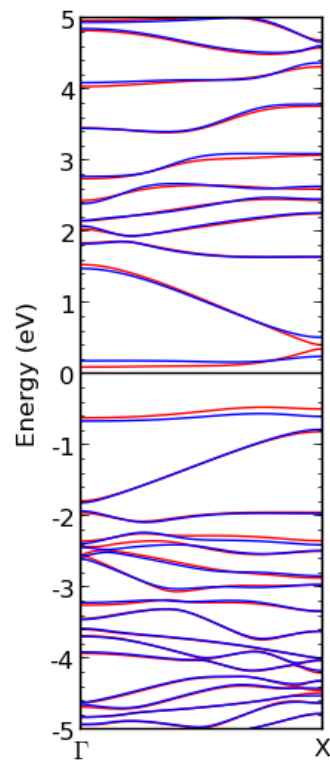


Figura 4.14: Diagrama de bandas de cn4_O_1.

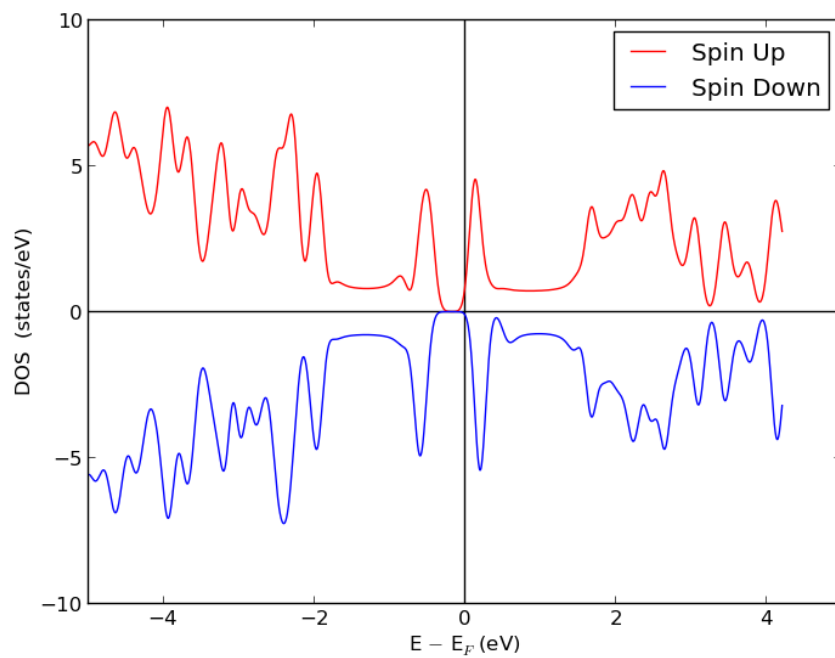


Figura 4.15: Densidad de estados de cn4_O_1.

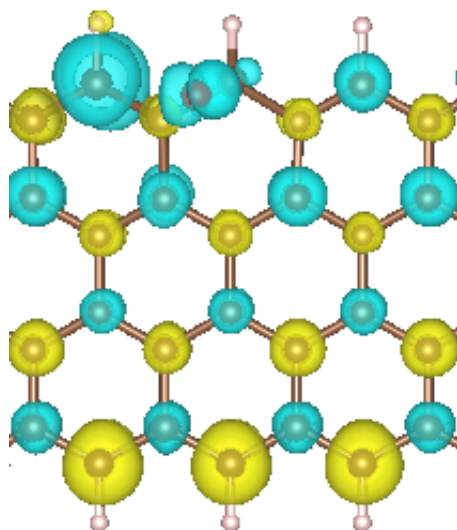


Figura 4.16: Mapa de densidad de espín de cn4_O_1.

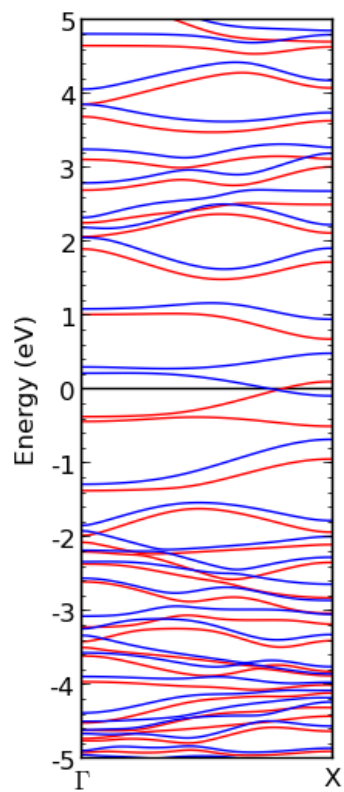


Figura 4.17: Diagrama de bandas de cn4_O_2.

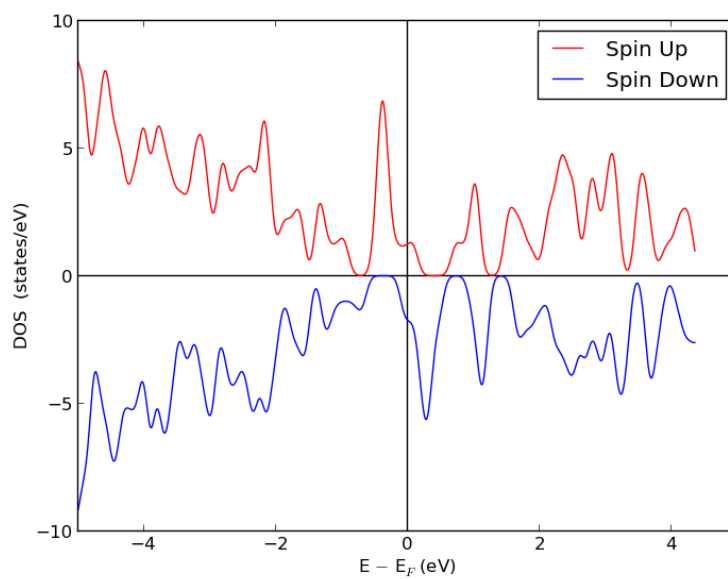


Figura 4.18: Densidad de estados de cn4_O_2.

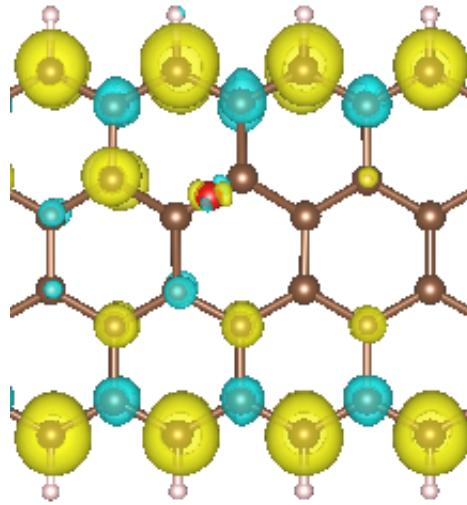


Figura 4.19: Mapa de densidad de espín de cn4_O_2.

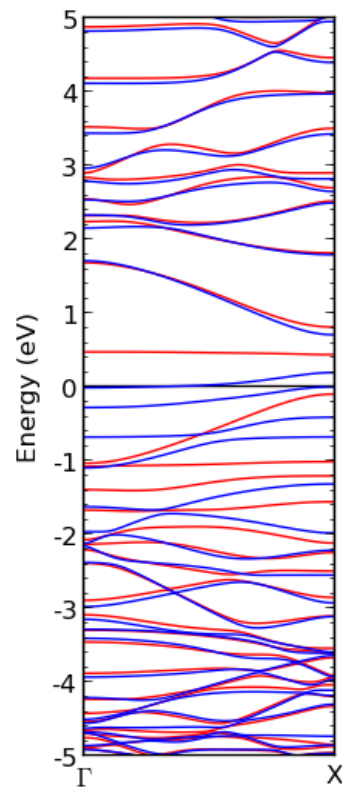


Figura 4.20: Diagrama de bandas de cn4_O_5.

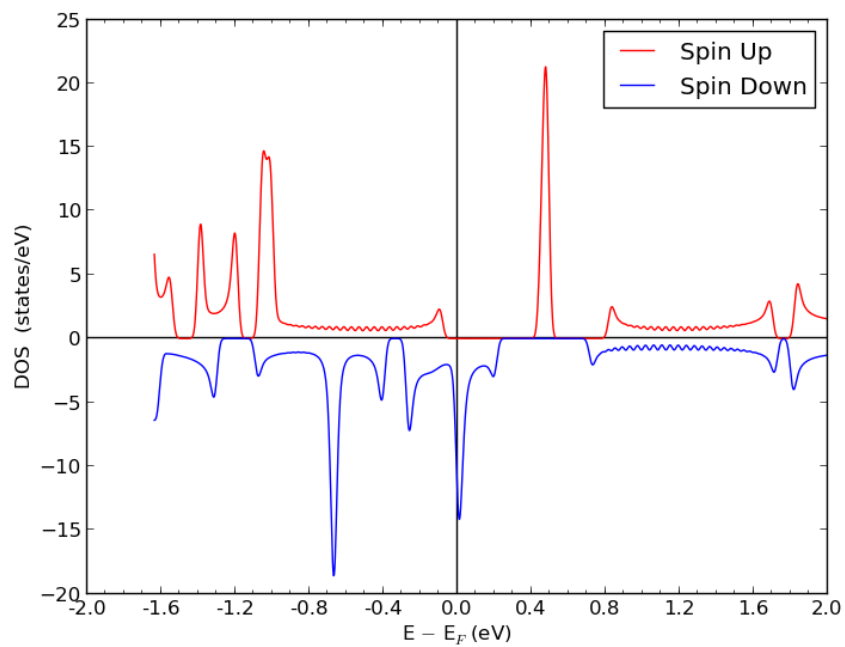


Figura 4.21: Densidad de estados de cn4_O_5.

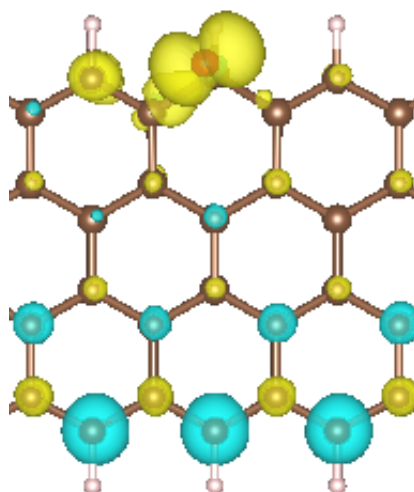


Figura 4.22: Mapa de densidad de espín de cn4_O_5.

4.2.4. Conclusiones

Se evaluaron diferentes configuraciones para la adsorción de B, N y O interaccionando con nanocintas con borde en zigzag. Se identificaron las configuraciones estructurales más estables y se mostraron las propiedades electrónicas más relevantes. La conclusión más importante radica en que la adsorción de borde es siempre la situación más favorable. El carácter semiconductor o metálico está estrechamente vinculado al acoplamiento magnético de los bordes de la nanocinta. Toda vez que el orden magnético cambie de AFM, como consecuencia de la adsorción, se tendrán sistemas metálicos; mientras que si se mantiene el orden AFM los sistemas serán semiconductores. Una excepción a lo anterior es el sistema half-metal `cn4.O_5`, donde en un espín es semiconductor y en el otro es metálico.

4.3. Nanocintas de grafeno dopadas en los bordes

En la literatura se pueden encontrar muchos resultados representativos sobre la simulación de propiedades mecánicas de nanoestructuras de carbono. En particular, métodos clásicos han sido ampliamente y exitosamente aplicados en nanotubos polimerizados [5], redes de nanotubos, supernanotubos de carbono [9], Möbius y nanocintas de grafeno retorcidas [6]. Las principales conclusiones de estos estudios indican que no existe una variación importante de las propiedades electrónicas de las nanocintas en zigzag (ZGNR) bajo efectos de tensión y deformación. El módulo de Young, la relación de Poisson y el módulo de corte han sido calculados y en todos los casos las nanocintas tienen mayores constantes que el grafeno, pero se aproximan a las de este material cuando se aumenta el ancho de las mismas. Este efecto se explicó en términos de la dureza de los enlaces C–C posicionados en los bordes de las nanocintas.

Aparte de las variaciones usuales en las propiedades electrónicas, como las que generan el ancho de la cinta y la quiralidad de las nanocintas, dopar estos materiales con átomos de diferente electronegatividad nos brinda la oportunidad de mejorar esta riqueza y explorar nuevos potenciales materiales, en la búsqueda de propiedades novedosas.

Entre los posibles elementos a investigar, los halógenos livianos, F y Cl, son candidatos razonables ya que la preparación de los materiales dopados se puede realizar de forma experimental a través de la halogenación [38, 54]. El oxígeno es también un elemento muy importante para ser estudiado como dopante debido a su presencia en los tratamientos oxidativos que se realizan en nanomateriales derivados del grafeno.

4.3.1. Metodología

El estudio teórico de la tensión uniaxial en las ZGNR está basado en la teoría del funcional de la densidad [17, 22]. Las simulaciones se han realizado utilizando el código SIESTA [41, 42, 48], que adopta para la descripción de los electrones de valencia una combinación lineal de conjuntos de bases de orbitales atómicos localizados y para los electrones internos pseudopotenciales no locales conservadores de norma. Los pseudopotenciales se han construido utilizando el esquema de Trouiller y Martins [56] que describe la interacción

entre los electrones de valencia y los internos. Hemos seleccionado un conjunto de base split-valence double- ζ con orbitales de polarización para todos los átomos de carbono. La extensión de los orbitales se determinó mediante los radios de corte de 4,994 ua y 6,254 ua para los orbitales s y p respectivamente, obtenidos de un cambio de energía de 50 meV debido a la localización inducida por el potencial. La energía total se calculó con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) del potencial de correlación e intercambio de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [43, 44]. La cuadrícula del espacio real utilizada para representar la densidad de carga y las funciones de onda fue equivalente a una energía de corte de 230 Ry. Las posiciones atómicas fueron completamente relajados en todos los casos utilizando un algoritmo de gradiente conjugado hasta que todas las fuerzas fueron menores que 10 meV/Å. Una cuadrícula tridimensional de Monkhorst-Pack [37] de $300 \times 2 \times 2$ se definió en términos de las superceldas seleccionadas, lo que permite un total de 600 puntos k en la zona de Brillouin completa. Todos estos parámetros permiten la convergencia de la energía total. Es importante mencionar que en todos los casos se inicializaron con una disposición antiferromagnética de acuerdo con las esperadas soluciones de densidad de espín para estas nanocintas de ancho reducido.

Las ZGNR seleccionadas para la simulación corresponden a N dímeros, tomando valores de $N = 4$ a 10. Todas las superceldas diseñadas fueron ortogonales, con la nanocinta colocada en el plano ab y orientadas con la dirección periódica a lo largo del eje a . Para evitar interferencias entre las imágenes de simetría, se agregaron regiones de vacío de 15 Å a lo largo de las direcciones b y c . En el caso de la celda unidad más pequeña, el valor del eje a para cada celda es aproximadamente $a_0 = 2,495$ Å, con un número total de átomos de $2N + 2$. Con el fin de aumentar el número de grados de libertad en cada caso, las celdas fueron expandidas en cuatro unidades a lo largo del eje a ($a = 4a_0$); esto permitió aumentar el número total de átomos dentro de las superceldas en cuatro veces de acuerdo con $8N + 8$. El número total de átomos en cada caso corresponde a 40, 48, 56, 64, 72, 80 y 88.

Finalmente con el propósito de evaluar el efecto del funcional de correlación e intercambio seleccionado, se procedió con más cálculos DFT usando el funcional híbrido HSE06 [28]. Para ello se usó el código VASP [24, 25, 26, 27] usando los pseudopotenciales PAW-PBE [4] con la misma configuración electrónica usada en SIESTA.

4.3.2. Propiedades mecánicas: Introducción

El módulo de Young es una medida de la rigidez de un sólido y define las propiedades mecánicas de un material. Como ha sido presentado previamente para el caso del grafeno [14], tiene más sentido definir la rigidez en el plano (E^{2D}) en vez del módulo de Young clásico (E^{3D}) debido a que es bidimensional. Por esta razón las propiedades elásticas pueden ser consideradas independientes de la distancia interlamina $c_0 = 3,35 \text{ \AA}$ del grafito y el módulo de Young puede describirse como

$$E^{2D} = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial^2 E_T}{\partial \varepsilon_x^2} \right)_{a_0} = c_0 E^{3D}$$

donde E_T es la energía total, ε_x la deformación lineal y A_0 es el área de referencia de equilibrio del material bidimensional. La rigidez medida en el plano del grafito es obtenida considerando una carga axial de grafeno. El valor obtenido en este caso fue $E^{3D} = 1,02(3) \text{ TPa}$ [3] y permitió obtener $E^{2D} = 3,41(9) \text{ TPa\AA}$. Este valor es casi idéntico al obtenido experimentalmente para el grafeno, i.e. $E^{2D} = 3,42(30) \text{ TPa\AA}$ [30] usando nanoindentación con un microscopio de fuerza atómica, y está en concordancia con lo reportado por Kuddin et al. ($E^{3D} = 1,02 \text{ TPa\AA}$) [29] y Van Lier et al. ($E^{3D} = 1,11 \text{ TPa\AA}$) [31] usando métodos ab initio. La curva de tensión-deformación fue obtenida aplicando diferentes tensiones a las nanocintas permitiendo una optimización completa de los parámetros de celda unidad hasta que se alcanzó el deseado tensor de tensión. Como estábamos considerando solamente la deformación uniaxial, el tensor de Voigt tuvo solo una componente no nula: $[\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}] \implies [\sigma_{xx}, 0, 0, 0, 0, 0]$. La componente de tensión seleccionada del tensor de Voigt permitió determinar las deformaciones en el rango de $\varepsilon_x = \pm 0,020$ para toda la serie, que aseguró un régimen de tensión lineal [19, 32]. Esto corresponde a una dependencia cuadrática de la energía total con la deformación. A través de este procedimiento, se obtuvo todas las propiedades mecánicas y adicionalmente los parámetros de la celda unidad de equilibrio para todo el conjunto de sistemas.

4.3.3. Energías

Para abordar la termodinámica de los sistemas, se calculó la energía de formación y cohesión. En el primer caso, aplicamos la siguiente expresión

$$E_{form} = E_{X-GNR} - n_X \mu_X - n_C \mu_C$$

donde E_{X-GNR} es la energía total de las ZGNR dopadas con X, n_X (X = F, O y Cl) es el número total de átomos en la supercelda y μ_X (X = F, O y Cl) es el potencial químico correspondiente. En el caso del carbono, el potencial químico fue determinado por el sistema de grafeno y para el resto de los átomos se utilizaron las especies diatómicas (F_2 , O_2 y Cl_2) en fase gaseosa. Esta energía implica la rotura y formación de enlaces en igual cantidad, dando como resultado que no haya gran variación en los valores de energía por supercelda, siendo favorable para X = O y F, y desfavorable para el caso del Cl. Debido a esto, al normalizar esta energía respecto al número de átomos por supercelda, se da una tendencia a cero en los valores para todos los casos, ver tabla 4.4.

Tabla 4.4: Energías de formación.

N	Energía por supercelda (eV)			Energía por átomo (eV/átomo)		
	F	O	Cl	F	O	Cl
4	-3,06	-1,79	1,09	-0,31	-0,18	0,11
5	-3,02	-1,75	1,12	-0,25	-0,15	0,09
6	-3,07	-1,79	1,30	-0,22	-0,13	0,09
7	-3,08	-1,79	1,13	-0,19	-0,11	0,07
8	-3,09	-1,79	1,13	-0,17	-0,10	0,06
9	-2,98	-1,72	1,36	-0,15	-0,09	0,07
10	-3,01	-1,71	1,16	-0,14	-0,08	0,05

Cuando usamos los átomos F, O y Cl como reactivos, el potencial químico μ_X correspondía a la energía total de los átomos aislados, y la expresión de la energía correspondió a la energía de cohesión. Al analizar estos valores, se observa que todos corresponden a procesos favorables, ver tabla 4.5. Además se puede observar que las energías de cohesión por átomo se vuelven más favorables en anchos mayores de cinta (valores grandes de N).

Tabla 4.5: Energías de cohesión.

N	Energía por supercelda (eV)			Energía por átomo (eV/átomo)		
	F	O	Cl	F	O	Cl
4	-67,60	-70,36	-63,36	-6,76	-7,04	-6,34
5	-83,17	-85,93	-78,94	-6,93	-7,16	-6,58
6	-98,83	-101,58	-94,37	-7,06	-7,26	-6,74
7	-114,45	-117,20	-110,16	-7,15	-7,32	-6,88
8	-130,08	-132,81	-125,76	-7,23	-7,38	-6,99
9	-145,57	-148,34	-141,15	-7,28	-7,42	-7,06
10	-161,22	-163,95	-156,96	-7,33	-7,45	-7,13

4.3.4. Geometría estructural

Para caracterizar la geometría estructural de las ZGNR sustituidas se representa el ancho de una nanocinta a través del ancho C–C más corto (d_1) y el ancho C–C más largo (d_2) para los diferentes casos de N , ver figura 4.23. Estas son las longitudes que se han utilizado para calcular el módulo de Young bidimensional, denominados E_1^{2D} y E_2^{2D} usando las distancias d_1 y d_2 respectivamente. No hay razón para pensar que uno de ellos sea más adecuado respecto al otro, por eso se presentan ambos. Como se mencionó anteriormente, el parámetro de red a de la celda unidad se obtuvo a partir de la curva energía-deformación tomando el valor que minimiza la energía total. Así la lista completa de los parámetros estructurales para las X-ZGNR viene dada por la longitud a , y su evolución con N se muestra en la figura 4.23.

Las longitudes de enlace características para las tres nanocintas sustituidas, para los casos extremos de N , que son $N = 4$ y $N = 10$, se presentan en la tabla 4.6. La distancia C–X más corta ($X = O, F$ y Cl) se observó en el caso del dopaje con F, que se esperaba debido al pequeño tamaño y a su alta afinidad electrónica. Aunque no hubo diferencias importantes, las variaciones ocurrieron en los valores de N más chicos debido a una reducción en el número de grados de libertad y a un posible efecto debido a la proximidad entre los bordes. Esto introdujo cambios importantes en la correspondiente estructura electrónica de los sistemas, que afecta a los átomos del borde y del resto del material. Al ir a valores más grandes de N , la interacción entre los bordes disminuye y así las distancias C–C se acercan más a las esperadas para el grafeno [13, 14] aunque

todavía las distorsiones estructurales están presentes en los bordes.

La figura 4.23 muestra la evolución del valor del eje a para todos los casos de dopaje. Para $X = F$ y O , la variación es muy pequeña. Esto probablemente se deba a la naturaleza química de los átomos involucrados, donde las moléculas de F_2 y O_2 presentan distancias de equilibrio de 1,41 Å y 1,21 Å [15] respectivamente, que son bajas en comparación con las distancias $X \cdots X$ entre imágenes periódicas para $X = O$ y F (valor a). Este hecho implicaría que podría reducirse la hibridación entre los átomos dopantes del borde y por lo tanto la distancia $X \cdots X$ (eje a) permaneciera casi constante y esta estaría principalmente determinada por la estructura carbonosa. En el caso del dopaje con Cl , la situación es diferente tal vez debido a la similitud entre los valores obtenidos del eje a con la correspondiente distancia de enlace de equilibrio en la molécula de Cl_2 , que es 1,99 Å [15] y puede contribuir a una interacción potencial $X \cdots X$. Nuevamente el efecto de la proximidad en el borde, junto con el cambio en la estructura electrónica, podría ser la razón de esta tendencia.

4.3.5. Propiedades mecánicas

Los cálculos presentados fueron validados en un estudio previo de ZGNR terminadas en hidrógeno [14]. Las propiedades mecánicas fueron analizadas en términos del módulo de Young normalizado (E^{2D}) presentado antes. La figura 4.24 muestra la variación de E^{2D} con el ancho N de las ZGNR. Los resultados muestran que E_1^{2D} disminuye mientras que N aumenta. Esta tendencia fue observada antes para las ZGNR terminadas en hidrógeno [14], donde se observó un endurecimiento del borde, incluso mostrando un módulo de Young más grande que el del grafeno. Este efecto desaparece al ir a anchos mayores debido a la dilución del endurecimiento del borde como resultado de la mayor presencia de enlaces C–C, esto explica por qué E^{2D} disminuye. El dopaje en los bordes con F y Cl presenta valores mayores (más rigidez) que el grafeno, independientemente de la forma de calcular el E^{2D} . El caso del dopado con O se aparta de este comportamiento general, incluso observado para H-ZGNR [14]. En este caso el acortamiento inusual de la longitud C–C en los bordes acompaña a esta excepción aparte de las diferencias en su estructura electrónica, que se discute a continuación. En particular se puede inferir que las nanocintas sustituidas con Cl son más rígidas. El caso sustituido con Cl , figura 4.24 (a), es más rígido que las H-ZGNR, especialmente para N pequeño y poseen rigidez

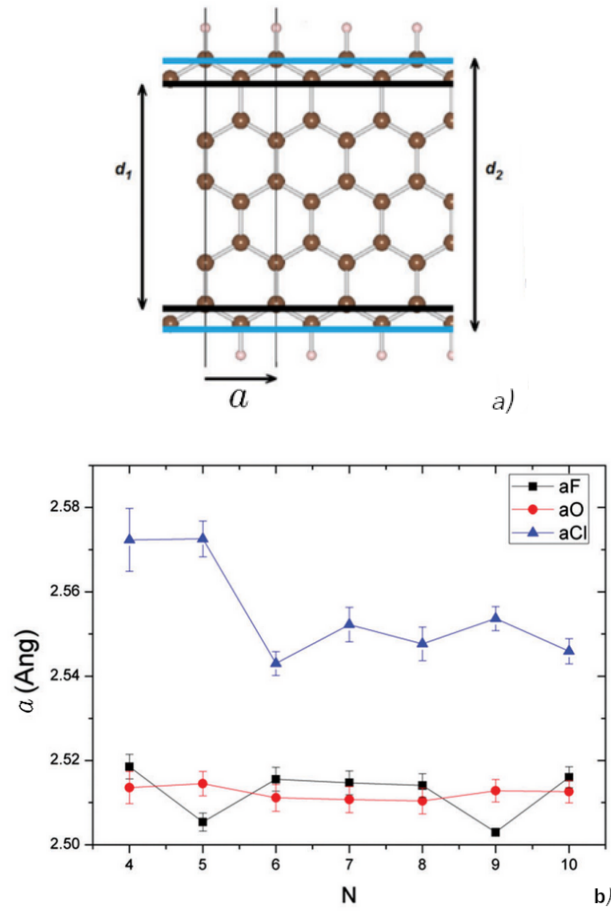


Figura 4.23: (a) Esquema de la supercelda de ZGNR para $N = 5$, mostrando las distancias: a , d_1 y d_2 . (b) Evolución de la distancia a (Å) según N para F, O y Cl.

Tabla 4.6: Las distancias de enlace C-X, C-C y C-C del borde son presentadas en Å, para X = Cl, F y O.

$N = 4$	Cl	F	O
C-X	1,77	1,35	1,46
C-C borde	1,41	1,41	1,34
C-C	1,45	1,45	1,41
$N = 10$	Cl	F	O
C-X	1,76	1,36	1,46
C-C borde	1,42	1,42	1,34
C-C	1,44	1,44	1,41

similar cuando la nanocinta se ensancha. Finalmente es importante mencionar que en comparación con las H-ZGNR, el módulo de Young para $X = \text{Cl}$ no es una medida concluyente de rigidez debido a la ambigüedad de la definición E^{2D} . Sin embargo es posible concluir que con $X = \text{H}$ y Cl son las ZGNR más rígidas.

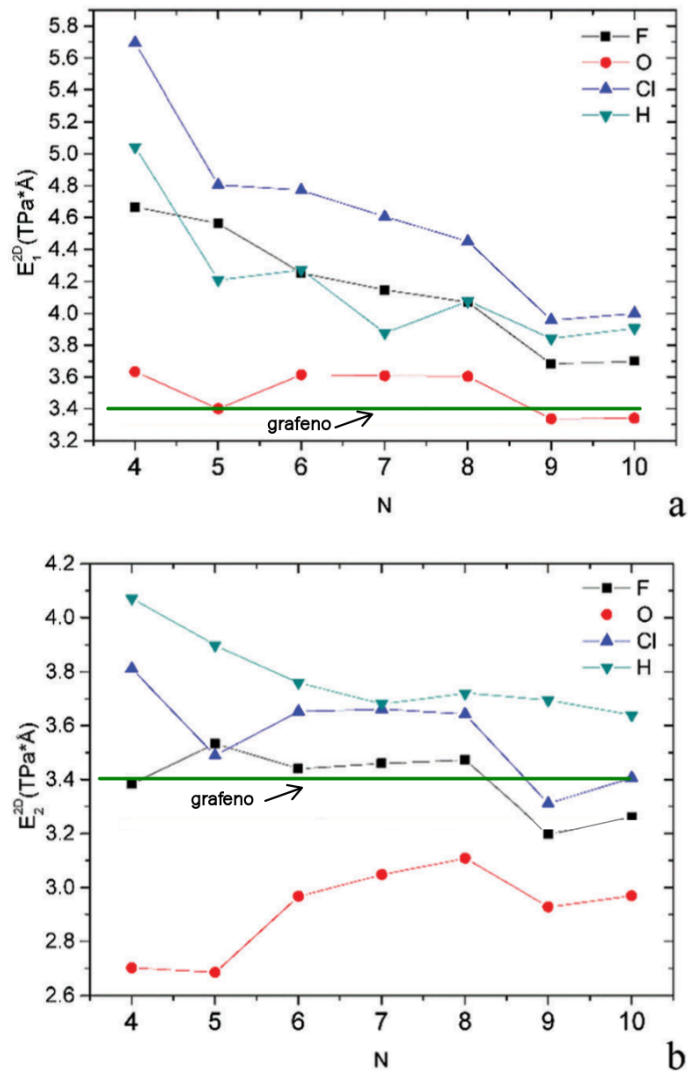


Figura 4.24: Evolución de E_1^{2D} y E_2^{2D} de X-ZGNR con N , para $X = \text{F}, \text{O}, \text{Cl}$ y H . Los valores para el grafeno están representados por la línea verde.

4.3.6. Estructura electrónica

La estructura de bandas para los tres casos sustituidos, para los anchos extremos $N = 4$ y $N = 10$, se presentan en la figura 4.25. Dado que la contribución de espín a la estructura de bandas es la misma para espín alfa como espín beta, solo se informa para el primer caso en todas las figuras. Para el caso $X = F$, la estructura de bandas presenta las mismas características que H-ZGNR, donde se observa un comportamiento antiferromagnético (AFM) y semiconductor. En esta situación es posible unir el comportamiento semiconductor y magnético del sistema, siendo el orden AFM el que corresponde al estado basal [14, 18], de la misma forma que se observó para $X = H$. En particular, para $X = F$ y $N = 4$, la diferencia de energía entre ambas soluciones es $\Delta E_{AFM-FM} = E_{AFM} - E_{FM} = -8,5$ meV por supercelda. Esta diferencia se reduce rápidamente con el aumento del ancho de las ZGNR, por ejemplo para el caso $N = 10$ se tiene que $\Delta E_{AFM-FM} = E_{AFM} - E_{FM} = -1,9$ meV por supercelda.

Para el caso $X = Cl$ la situación cambia ligeramente. Mientras el número de bandas permanece igual entre F y Cl, ya que ambos presentan el mismo número de electrones de valencia, aparte de estar ubicados cerca en la tabla periódica de elementos, el comportamiento semiconductor se pierde además de no desarrollar un ordenamiento magnético. En este caso, $X = Cl$, se observó un comportamiento metálico, con estados localizados en el nivel de Fermi y una banda adicional doblemente degenerada, siendo cruzada por el nivel de Fermi cercano al punto Γ .

La situación para $X = O$ es diferente, con dos bandas doblemente degeneradas cada una, siendo atravesadas por el nivel de Fermi, constituyendo nuevamente un comportamiento metálico sin el desarrollo de un ordenamiento magnético. Una vez más, la naturaleza química del dopante en los bordes controla la estructura electrónica y por tanto sus propiedades estructurales y mecánicas que se observaron antes. Para obtener un conocimiento más profundo de esta discusión, se procede a determinar las pseudofunciones de onda de un solo electrón para la mayoría de las bandas relevantes en los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin, puntos X y Γ .

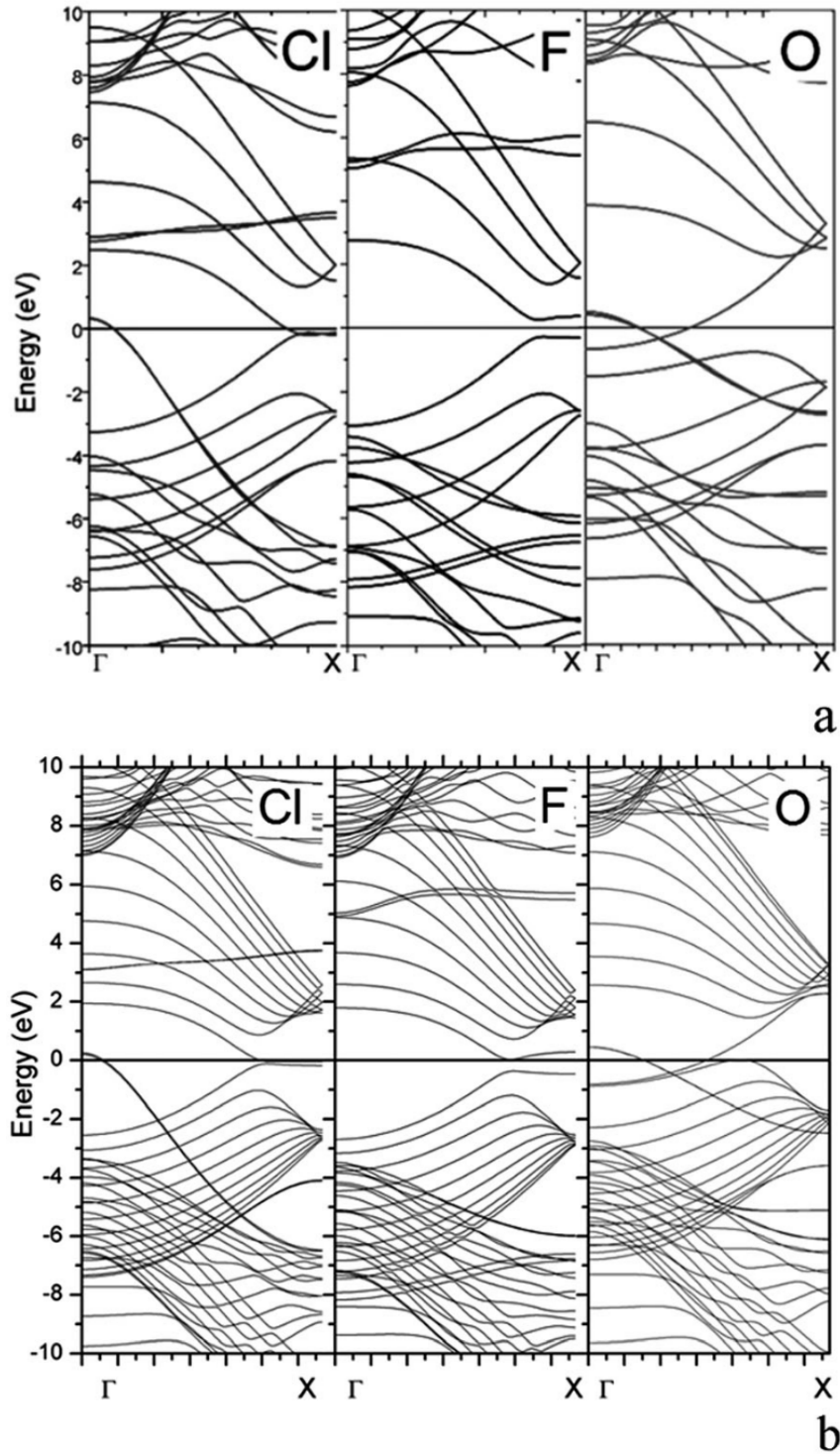


Figura 4.25: Diagrama de bandas de X-ZGNR para $N = 4$ (a) y $N = 10$ (b).

En el caso de $X = F$, figura 4.26, las bandas que determinan la brecha energética corresponden a estados π ubicados en diferentes bordes. En los otros casos, existen contribuciones mixtas de los estados σ y π provenientes de los átomos de C de los bordes y del resto del material.

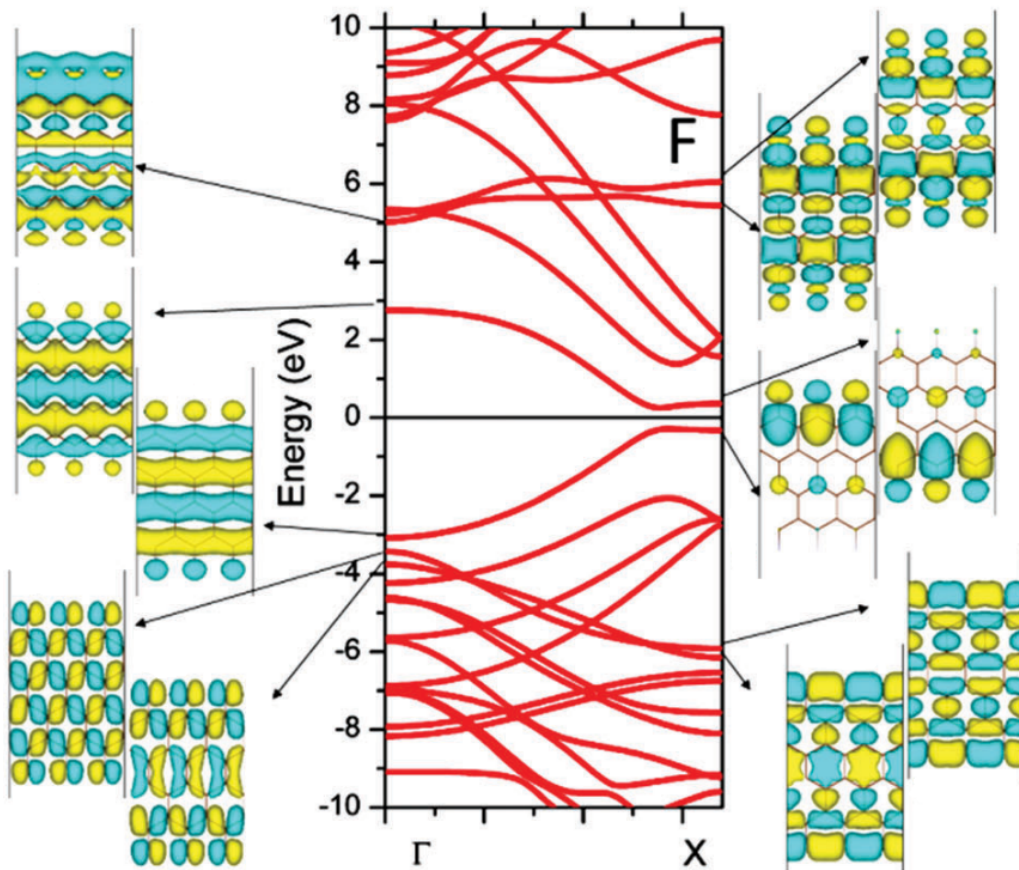


Figura 4.26: Diagrama de bandas y pseudofunciones de onda de un solo electrón en puntos de alta simetría para las bandas más relevantes de F-ZGNR con $N=4$.

Al considerar $X = O$, figura 4.27, la situación cambia, como se dijo antes. Primero, el menor número de electrones de valencia del O comparado con el F hace diferente el llenado de banda. La abertura de banda original se pierde y la banda más alta ocupada en $X = F$ se vacía parcialmente para $X = O$, siendo atravesada por el nivel de Fermi. Además, una banda de antienlace aparece y cruza el nivel de Fermi, estando casi llena. Estas bandas doblemente degeneradas presentan una contribución importante desde los estados de borde, particularmente de los orbitales del O con simetría p_x . Debido a la distancia

entre imágenes $O \cdots O$ en el borde, distancia definida por la estructura carbonosa de la nanocinta, hace que haya una menor hibridación entre los estados localizados en los bordes, estableciendo para este caso particular, una estabilidad comparativamente inferior respecto al caso $X = F$. Esto puede ser el origen del relativo ablandamiento de las propiedades mecánicas de O-ZGNR comparadas con las de F-ZGNR.

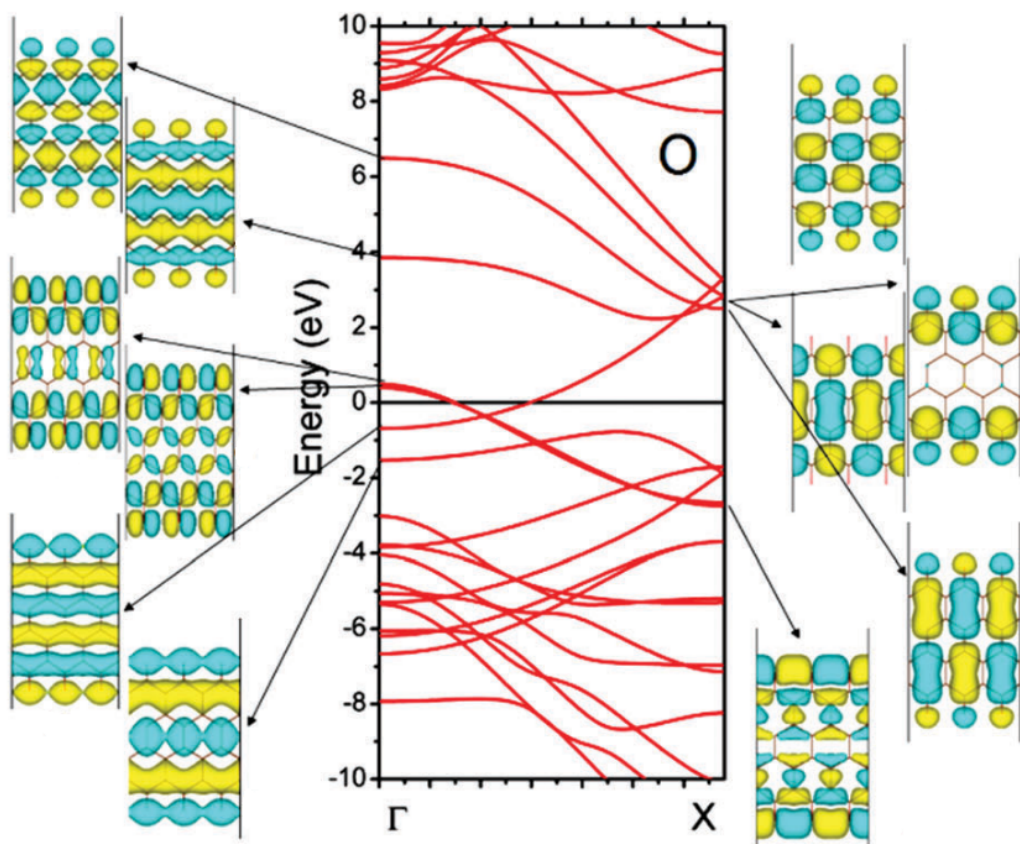


Figura 4.27: Diagrama de bandas y pseudofunciones de onda de un solo electrón en puntos de alta simetría para las bandas más relevantes de O-ZGNR con $N=4$.

Ahora la situación $X = \text{Cl}$, figura 4.28, se puede interpretar como una situación intermedia entre $X = \text{F}$ y $X = \text{O}$. Primero, porque el F y el Cl tienen el mismo número de electrones de valencia, el llenado de banda debe ser similar y de hecho este es el caso. La mayor diferencia entre Cl-ZGNR y F-ZGNR está en la pérdida de orden magnético para Cl-ZGNR lo que lleva a una solución metálica con estados localizados en el nivel de Fermi. Similar a $X = \text{O}$, $X = \text{Cl}$ presenta una banda de antienlace que cruza el nivel de Fermi cerca del punto Γ . Esta es una banda doblemente degenerada principalmente contribuida desde los estados del borde, nuevamente desde la interacción $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$, particularmente desde los orbitales con simetría p_x . En relación con el tamaño del Cl, el cual es más grande que el F y el O, la interacción es más pronunciada, como se observa en la dispersión de la banda que va de $E = 0,3$ a -7 eV. Esa banda es menos dispersa para $X = \text{O}$, que va de $E = 0,5$ a $-2,6$ eV y para $X = \text{F}$, que va de $E = -3,5$ a -6 eV.

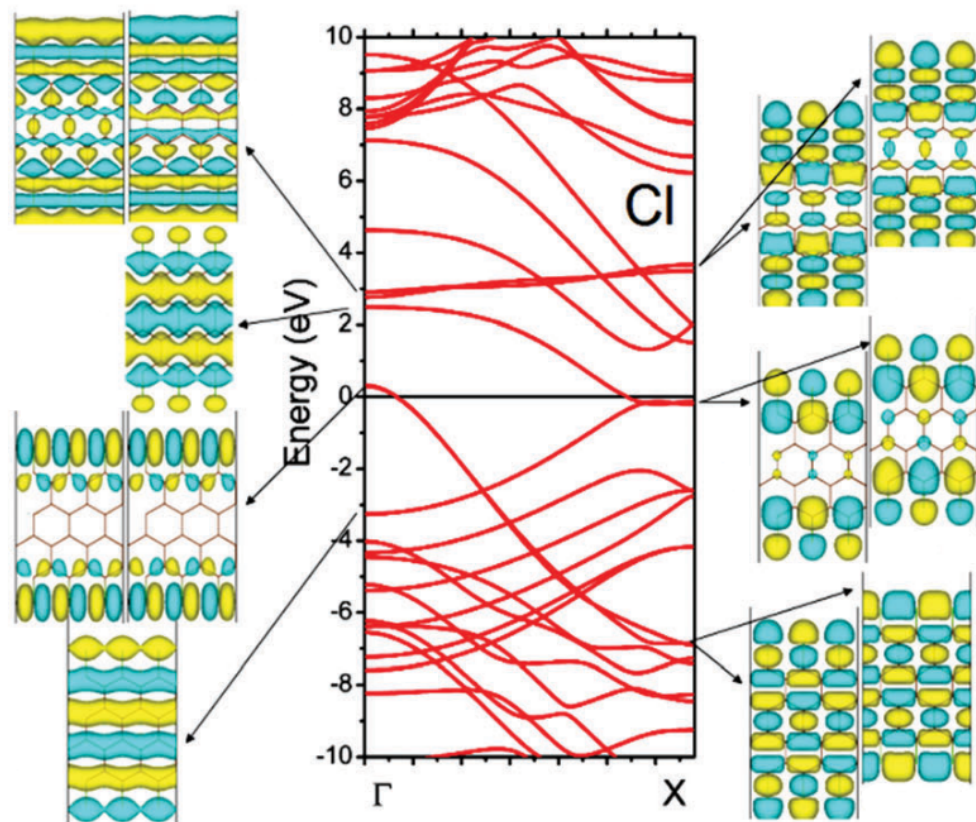


Figura 4.28: Diagrama de bandas y pseudofunciones de onda de un solo electrón en puntos de alta simetría para las bandas más relevantes de Cl-ZGNR con $N=4$.

Finalmente es importante mencionar que preliminarmente se evaluaron los efectos de usar un funcional híbrido como HSE06 [28] para evaluar los cambios eventuales en la estructura electrónica de los sistemas y por tanto sus consecuencias en las propiedades mecánicas. En particular, se seleccionó una ZGNR con $N = 4$, el caso más angosto, ya que en este caso los efectos por confinamiento son más fuertes y los cambios son mayores. En el primer caso $X = F$, el funcional PBE conduce a una solución AFM y semiconductor, con una brecha energética de 0,3 eV, y con HSE06 aumenta a 1,4 eV, manteniendo el arreglo de espín AFM. En el caso $X = Cl$, PBE establece una solución metálica no magnética que también es el caso para HSE06 el cual no hay cambios importantes. Finalmente, para $X = O$ el estado basal metálico y no magnético obtenido con PBE cambia a un estado basal semiconductor AFM con una abertura de banda de 0,33 eV, consulte el apéndice 10. Este es el único caso en el que existe un cambio importante de un estado basal metálico a uno semiconductor. En cualquier caso, esta brecha energética es claramente baja en comparación con la de $X = F$ y se reduce rápidamente para valores de N más altos. Por todas estas razones, se considera que el trabajo llevado adelante con PBE es suficiente para las principales conclusiones del trabajo.

4.3.7. Conclusiones

En este estudio, se presentó un análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y mecánicas de nanocintas X-ZGNR modificadas en el borde con átomos $X = F, O$ y Cl . Las simulaciones indican que las ZGNR dopadas con Cl y F presentan valores del equivalente módulo de Young bidimensional E^{2D} , más grande que el del grafeno. Esto es una consecuencia de la estructura electrónica del sistema, en particular de origen de interacciones fuertes entre los átomos dopantes localizados en los bordes. La interacción entre átomos dopantes en los bordes es mayor para Cl y menor para F y O , y puede entenderse en términos de sus estructuras electrónicas. Este comportamiento explica el tendencia observada en las propiedades mecánicas, estableciendo que $E_{Cl}^{2D} > E_F^{2D} > E_O^{2D}$ para todo el conjunto de las ZGNR con diferentes anchos.

Capítulo 5

Conclusiones generales

En esta tesis se ha estudiado el efecto del agregado de átomos dopantes en diferentes sistemas, en particular en los cambios producidos en las características de transporte eléctrico y el magnetismo desarrollado.

En primera instancia se evaluó el caso del grafeno y su dopado con B, N, O y CO, seguido por la incorporación de átomos metálicos. Más allá de las claras implicancias estructurales al introducir átomos diferentes, se constata una interacción muy interesante de dopado electrónico desde el grafeno hacia los átomos metálicos, modificando su ocupación y llevando a situaciones de magnetismo y sin magnetismo.

En segunda instancia se evaluó la interacción de nanocintas de grafeno de borde zigzag ante la adsorción de átomos de B, N y O, modificando claramente las propiedades electrónicas esencialmente dependientes de la estructura del borde de la misma. Dependiendo del átomo dopante es que se logra ajustar las propiedades metálicas y semiconductoras del mismo. Es importante mencionar que se encontró un sistema dopado con oxígeno, que desarrolló un comportamiento half-metal, haciendo que el sistema sea semiconductor para un espín y metálico para el espín restante.

Finalmente, se realizó un estudio sistemático de nanocintas dopadas en borde por átomos fuertemente electronegativos. En este caso se encontró una fuerte dependencia de las propiedades mecánicas, evaluadas a través de su módulo de Young normalizado, con el tipo de dopante y ancho de nanocinta, presentando así la siguiente tendencia: $E_{Cl}^{2D} > E_F^{2D} > E_O^{2D}$.

En suma, mediante el uso de métodos computacionales basados en Primeros Principios, fue posible determinar la estructura electrónica de sistemas carbo-

nosos unidimensionales y bidimensionales, logrando modificar las propiedades electrónicas y mecánicas gracias al agregado de dopantes y de adsorbentes, tanto metálicos como no metálicos.

Referencias bibliográficas

- [1] Baibich M y col. En: *Physical Review Letters* 61.21 (1988), págs. 2472-2475.
- [2] Binasch G y col. En: *Physical Review B* 39.7 (1989), págs. 4828-4830.
- [3] Blakslee O y col. En: *J. Appl. Phys* 41 (1970), págs. 3373-3382.
- [4] Blöchl P. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 50 (1994), págs. 17953-17979.
- [5] Braga S y Galvão D. En: *Chem. Phys. Lett* 419 (2006), págs. 394-399.
- [6] Caetano E y col. En: *J. Chem. Phys* 128 (2008), pág. 164719.
- [7] Campos-Delgado J y col. En: *Nano Lett* 8 (2008), págs. 2773-2778.
- [8] Choi H y col. En: *Physical Review Letters* 84.13 (2000), págs. 2917-2920.
- [9] Coluci V y col. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 75 (2007), pág. 075417.
- [10] Derycke V y col. En: *Nano Letters* 1.9 (2001), págs. 453-456.
- [11] Di Ventra M, Pantelides S y Lang N. En: *Physical Review Letters* 84.5 (2000), págs. 979-982.
- [12] Faccio R. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.44 (2010), págs. 18961-18971.
- [13] Faccio R y col. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 77 (2008), pág. 035416.
- [14] Faccio R y col. En: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), pág. 285304.
- [15] Forslund L y Kaltsoyannis N. En: *New J. Chem* 27 (2003), págs. 1108-1114.
- [16] Geim A y Novoselov K. En: *Nature Materials* 6.3 (2007), págs. 183-191.
- [17] Hohenberg P y Kohn W. En: *Phys. Rev* 136 (1964), págs. 864-871.

- [18] Keisuke S, Fumiyuki I y Mineo S. En: *Appl. Phys. Express* 1 (2008), pág. 064004.
- [19] Khare R y col. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 75 (2007), pág. 075412.
- [20] Kikkawa J y Awschalom D. En: *Physical Review Letters* 80.19 (1998), págs. 4313-4316.
- [21] Kikkawa J y Awschalom D. En: *Nature* 397.6715 (1999), págs. 139-141.
- [22] Kohn W y Sham L. En: *Phys. Rev* 140 (1965), págs. 1133-1138.
- [23] Krasheninnikov A y col. En: *Physical Review Letters* 102.12 (2009).
- [24] Kresse G y Furthmüller J. En: *Comput. Mater. Sci* 6 (1996), págs. 15-50.
- [25] Kresse G y Furthmüller J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 54 (1996), págs. 11169-11186.
- [26] Kresse G y Hafner J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 47 (1993), págs. 558-561.
- [27] Kresse G y Hafner J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 49 (1994), págs. 14251-14269.
- [28] Krukau A y col. En: *J. Chem. Phys* 125 (2006), pág. 224106.
- [29] Kudin K, Scuseria G y Yakobson B. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 64 (2001), pág. 235406.
- [30] Lee C y col. En: *Science* 321 (2008), págs. 385-388.
- [31] Lier G y col. En: *Chem. Phys. Lett* 326 (2000), págs. 181-185.
- [32] Liu F, Ming P y Li J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 76 (2007), pág. 064120.
- [33] Long NJ. «Metallocenes». En: *Blackweel Science Press:Oxford* (1999).
- [34] Makarova T y Palacio F. Elsevier, 2006.
- [35] Malajovich I y col. En: *Physical Review Letters* 84.5 (2000), págs. 1015-1018.
- [36] Miyamoto Y, Nakada K y Fujita M. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 59 (1999), pág. 9858.
- [37] Monkhorst H y Pack J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 13 (1976), pág. 5188.

- [38] Nemnes G, Visan C y Manolescu A. En: *J. Mater. Chem. C* 5 (2017), págs. 4435-4441.
- [39] Ohno H. En: *Science* 281.5379 (1998), págs. 951-956.
- [40] Ohno H. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200.1-3 (1999), págs. 110-129.
- [41] Ordejón P. En: *Mater. Sci* 12 (1998), págs. 157-191.
- [42] Ordejón P, Artacho E y Soler J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 53 (1996), pág. 10441.
- [43] Perdew J, Burke K y Ernzerhof M. En: *Phys. Rev. Lett* 77 (1996), págs. 3865-3868.
- [44] Perdew J, Burke K y Ernzerhof M. En: *Phys. Rev. Lett* 78 (1997), pág. 1396.
- [45] Pisani L y col. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 75 (2007), pág. 064418.
- [46] Prinz G. En: *Physics Today* 48.4 (1995), págs. 58-63.
- [47] Prinz G. En: *Science* 282.5394 (1998), págs. 1660-1663.
- [48] Sánchez-Portal D y col. En: *Int. J. Quantum Chem* 65 (1997), págs. 453-461.
- [49] Sevinçli H y col. En: *Physical Review B* 77.19 (2008).
- [50] Son YW, Cohen M y Louie S. En: *Phys. Rev. Lett* 97 (2006), pág. 216803.
- [51] Son YW, Cohen M y Louie S. En: *Nature* 444.7117 (2006), págs. 347-349.
- [52] Son YW y col. En: *Physical Review Letters* 95.21 (2005).
- [53] Tabarraei A, Shadalou S y Song JH. En: *Comput. Mater. Sci* 96.Part A (2015), págs. 10-19.
- [54] Tan YZ y col. En: *Nat. Commun* 4 (2013), pág. 2646.
- [55] Terrones M y col. En: *Nano Today* 5 (2010), págs. 351-372.
- [56] Troullier N y Martins J. En: *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 43 (1991).
- [57] Way B y col. En: *Physical Review B* 46.3 (1992), págs. 1697-1702.
- [58] Wolf S. En: *Science* 294.5546 (2001), págs. 1488-1495.
- [59] Yazyev OV. En: *Acc. Chem. Res* 46 (2013), págs. 2319-2328.

APÉNDICES

Apéndice 1

Sistema savXX_B

1.1. Geometría estructural

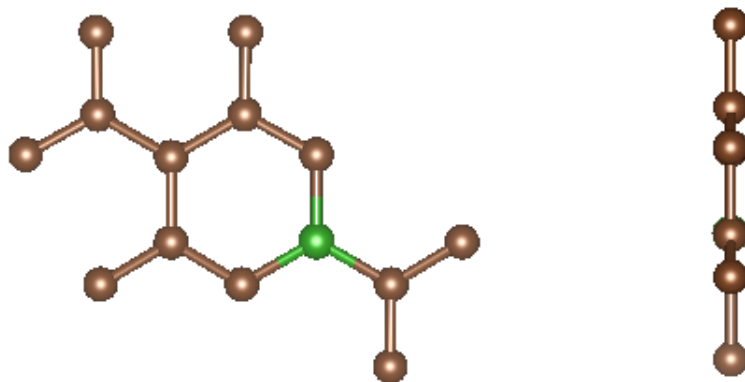


Figura 1.1: sav22_B.

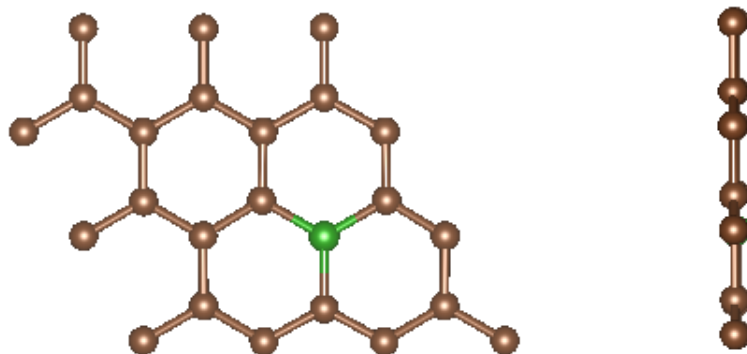


Figura 1.2: sav33_B.

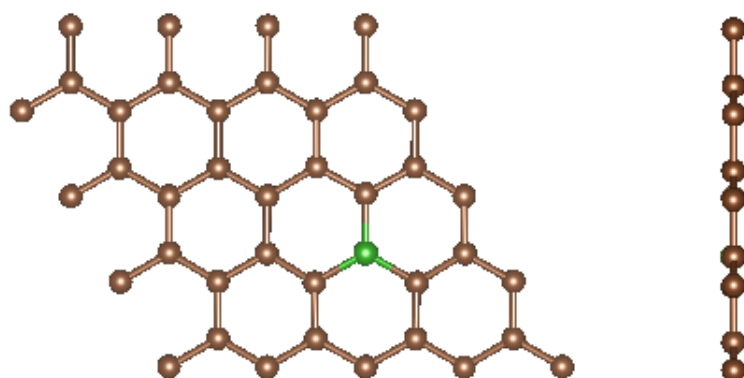


Figura 1.3: sav44_B.

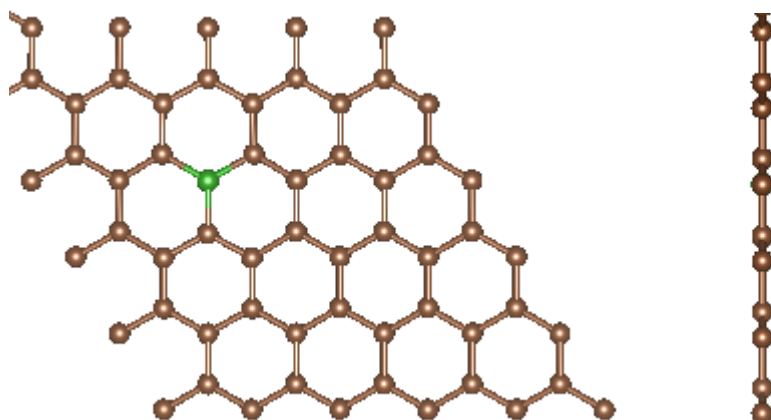


Figura 1.4: sav55_B.

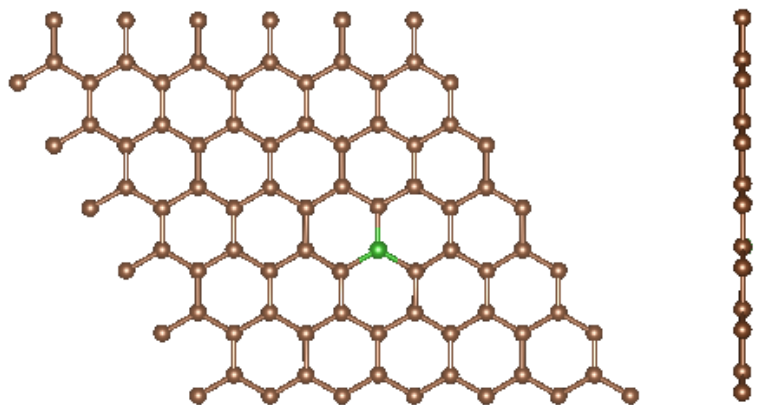


Figura 1.5: sav66_B.

1.2. Diagrama de bandas y DOS

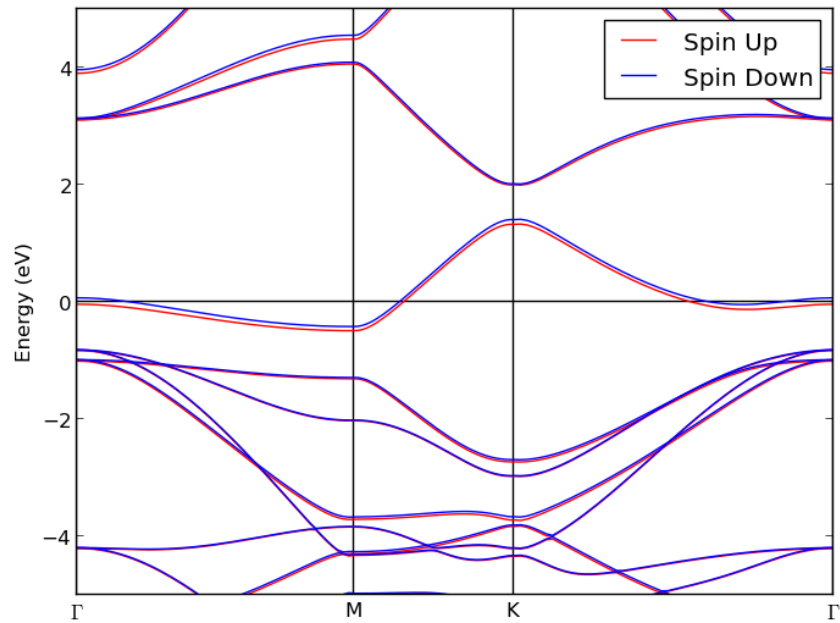


Figura 1.6: sav22_B Bandas.

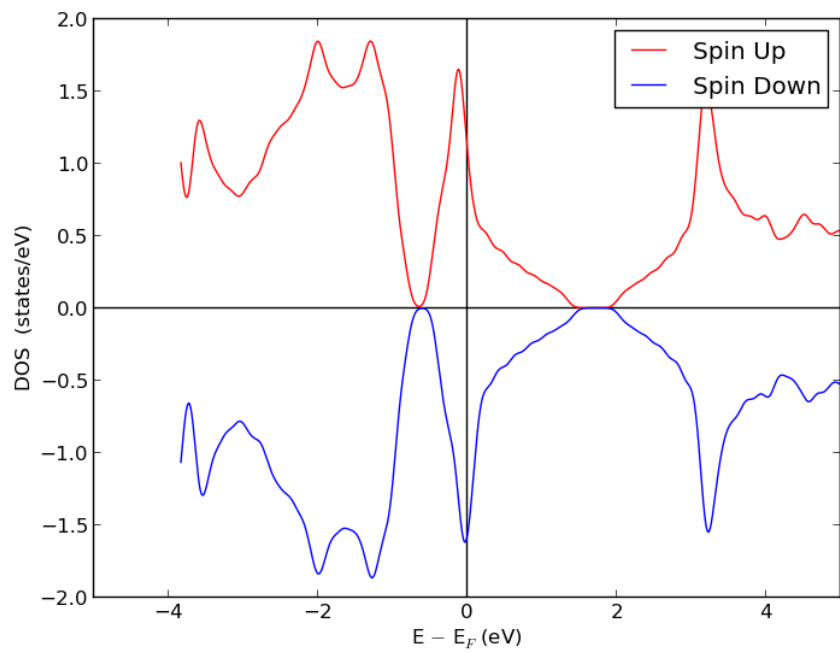


Figura 1.7: sav22_B DOS.

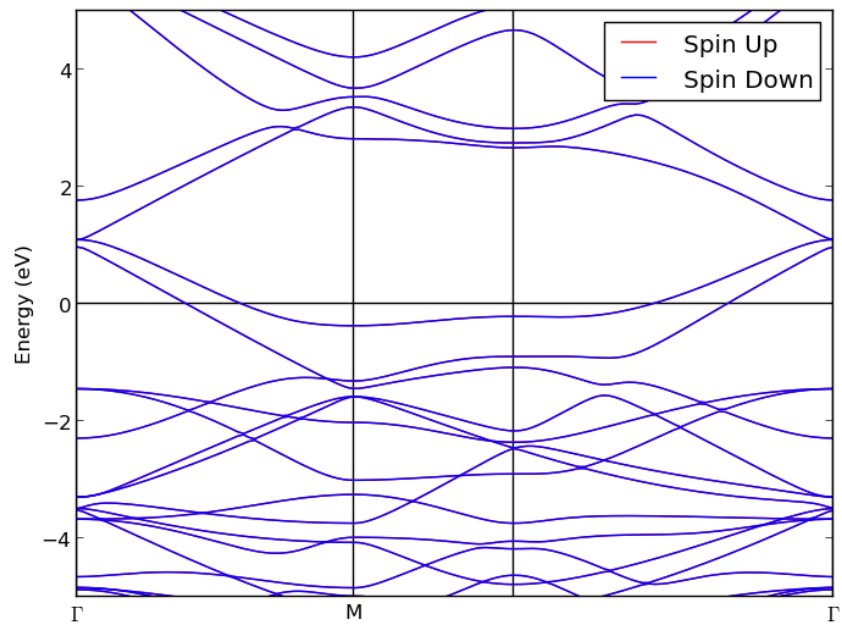


Figura 1.8: sav33_B Bandas.

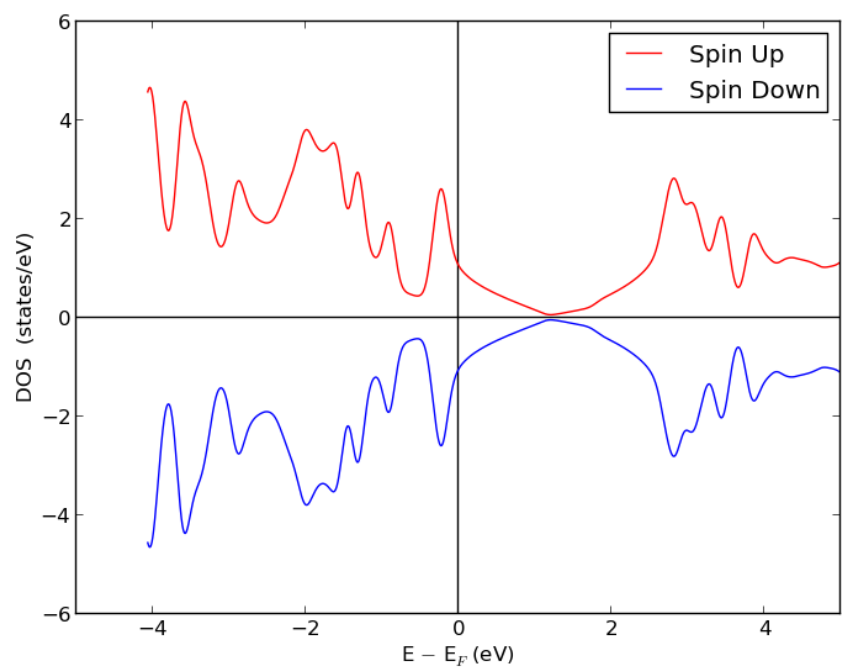


Figura 1.9: sav33_B DOS.

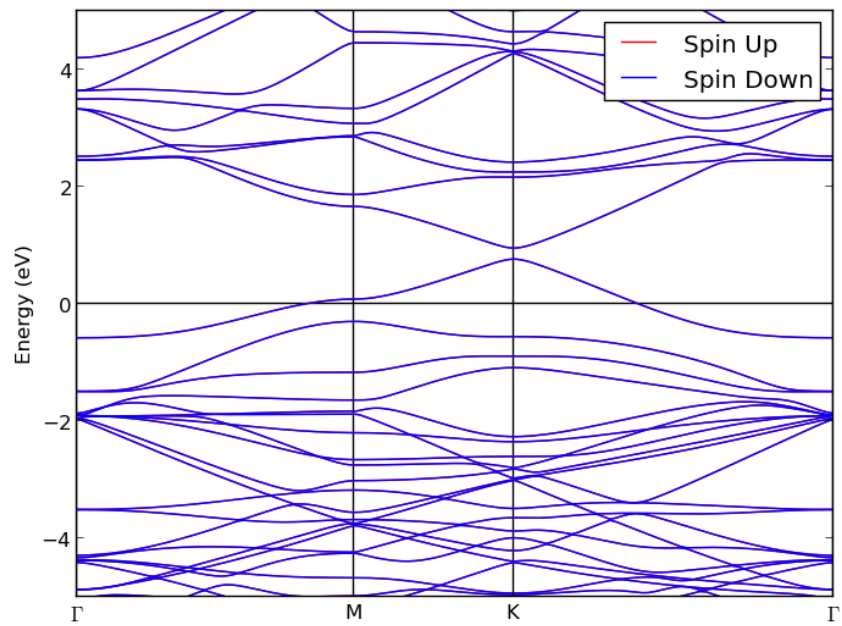


Figura 1.10: sav44.B Bandas.

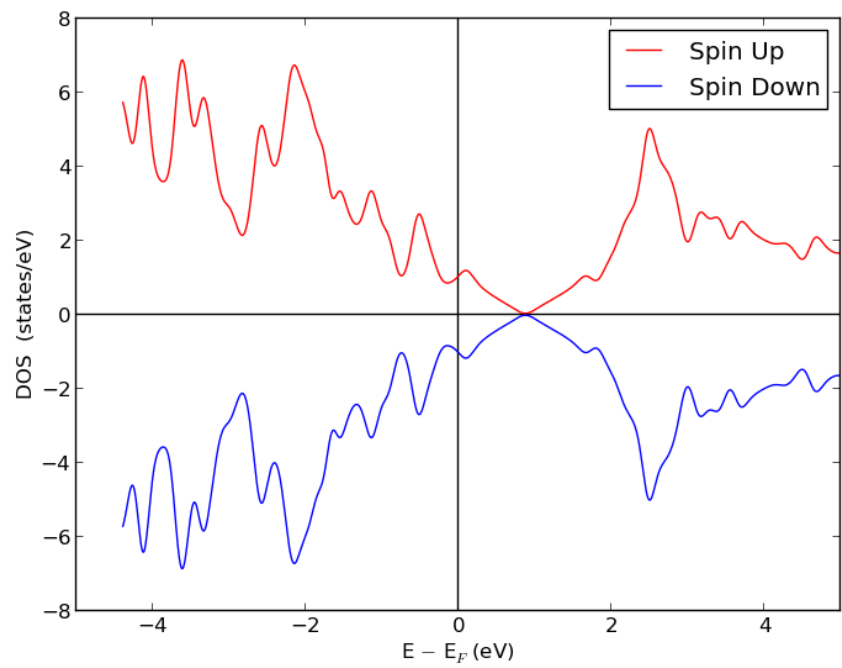


Figura 1.11: sav44.B DOS.

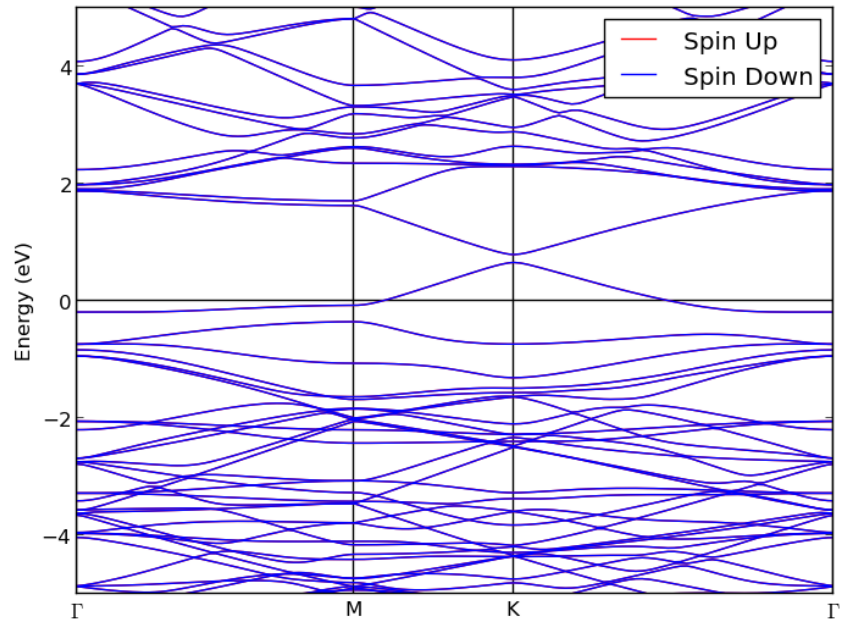


Figura 1.12: sav55_B Bandas.

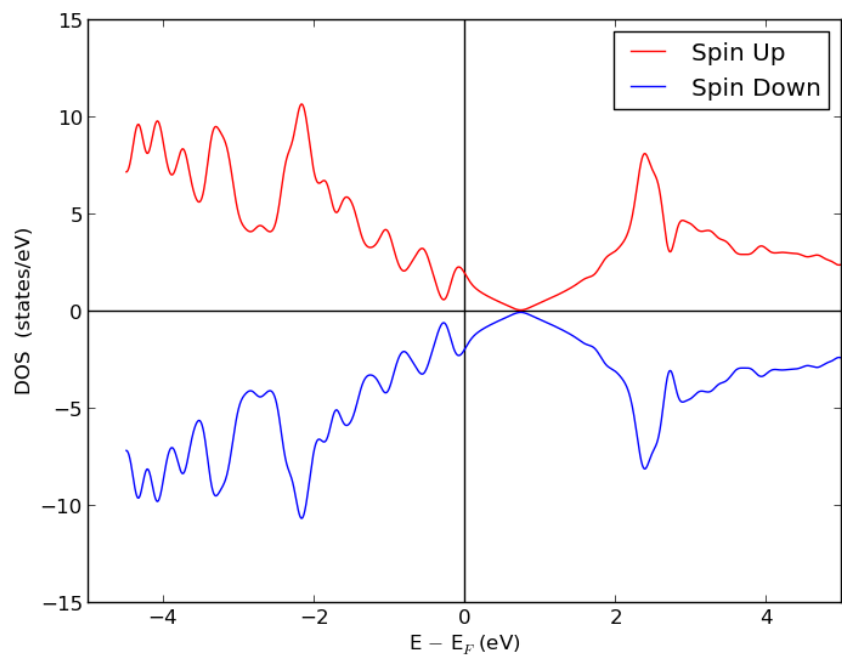


Figura 1.13: sav55_B DOS.

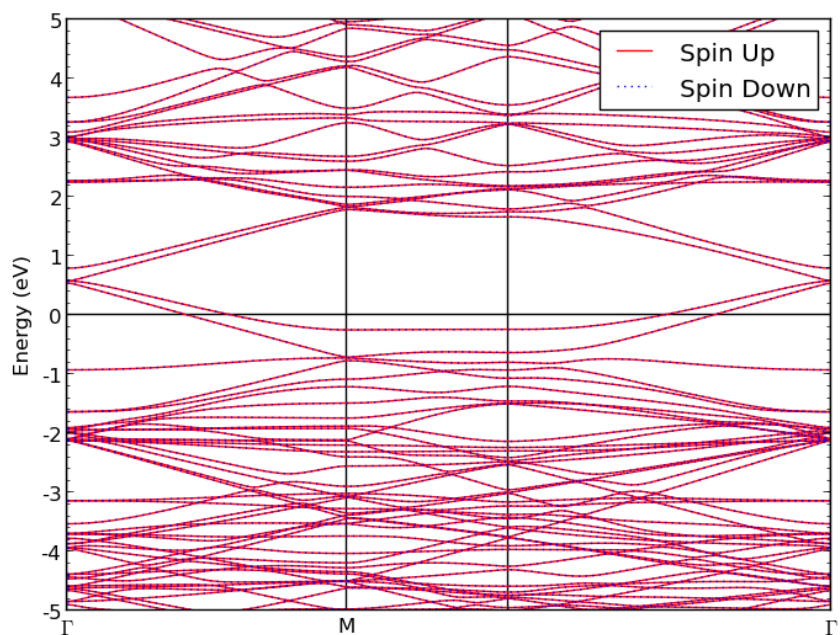


Figura 1.14: sav66_B Bandas.

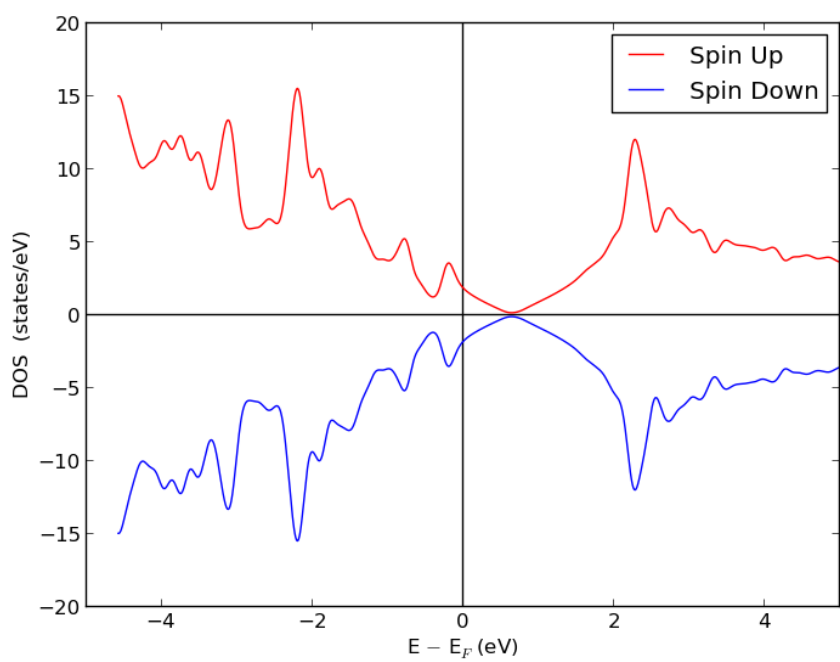


Figura 1.15: sav66_B DOS.

Apéndice 2

Sistema savXX_N

2.1. Geometría estructural

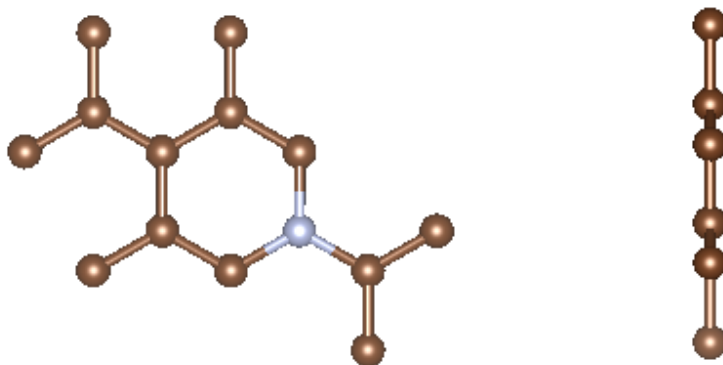


Figura 2.1: sav22_N.

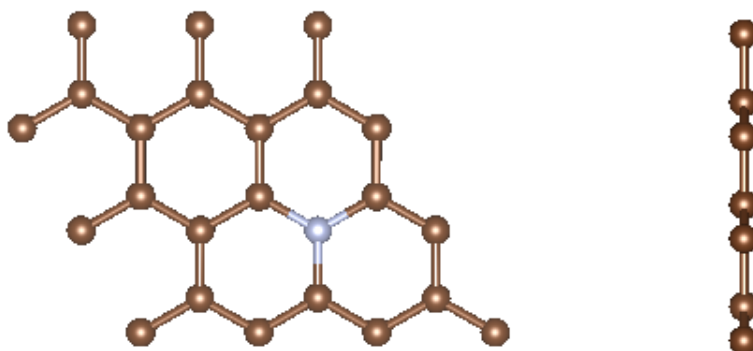


Figura 2.2: sav33_N.

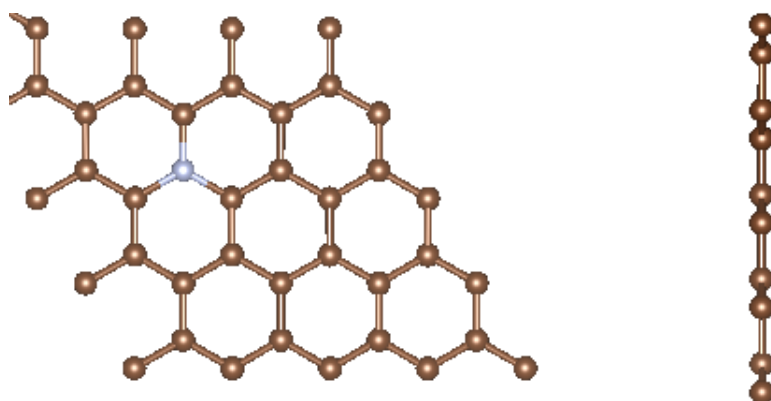


Figura 2.3: sav44_N.

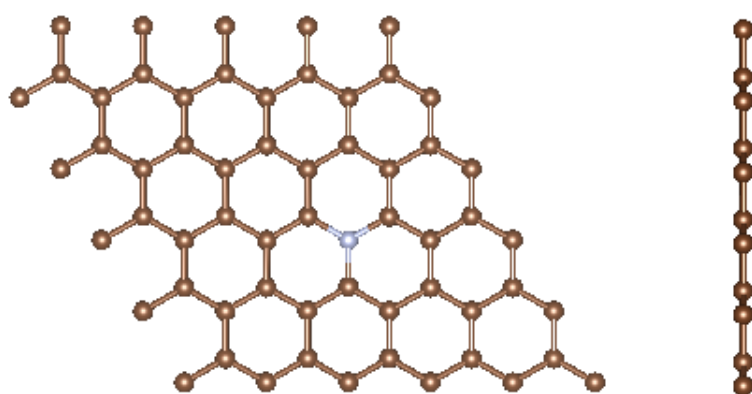


Figura 2.4: sav55_N.

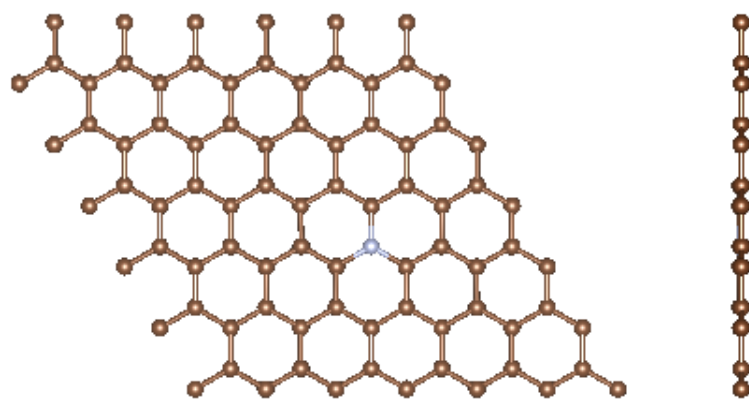


Figura 2.5: sav66_N.

2.2. Diagrama de bandas y DOS

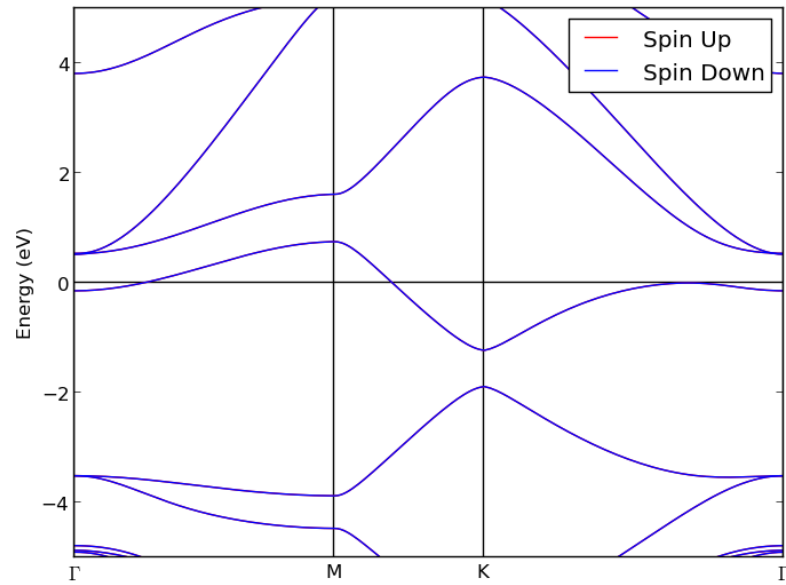


Figura 2.6: sav22_N Bandas.

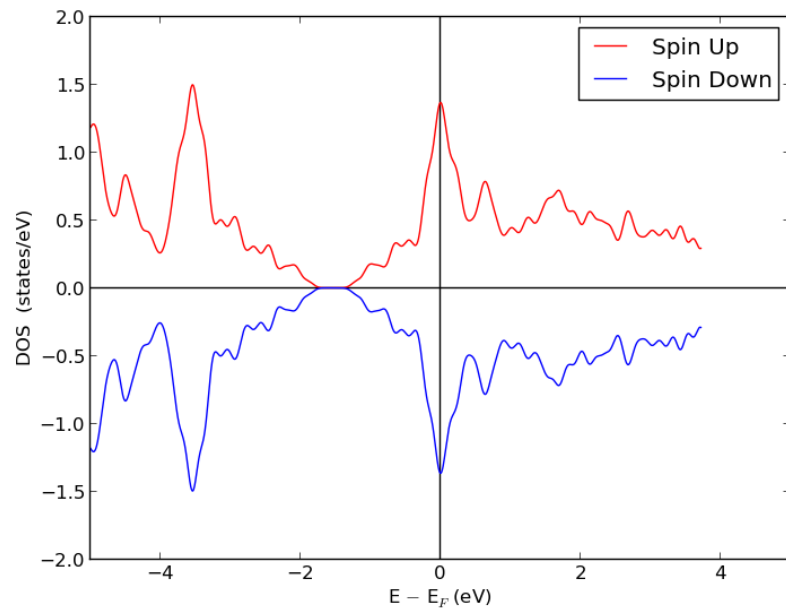


Figura 2.7: sav22_N DOS.

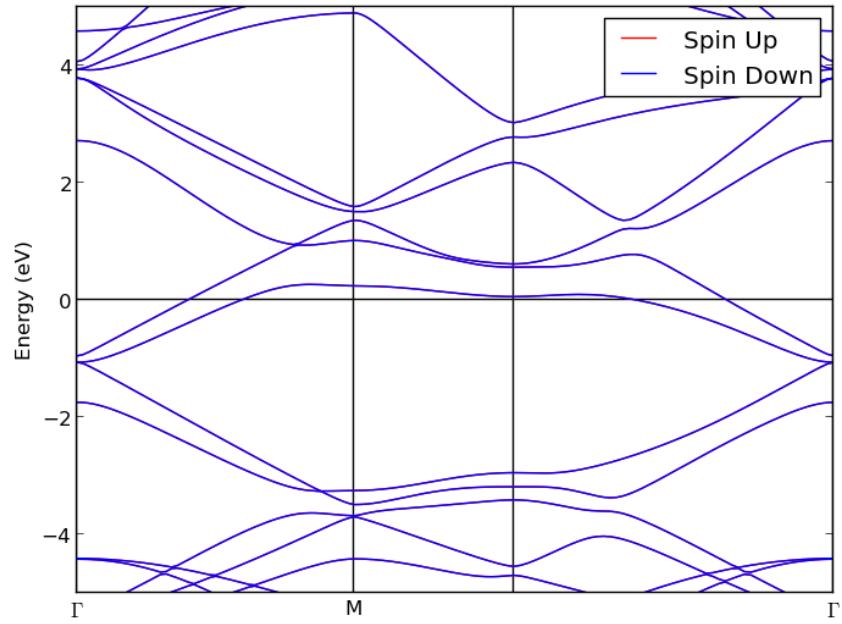


Figura 2.8: sav33_N Bandas.

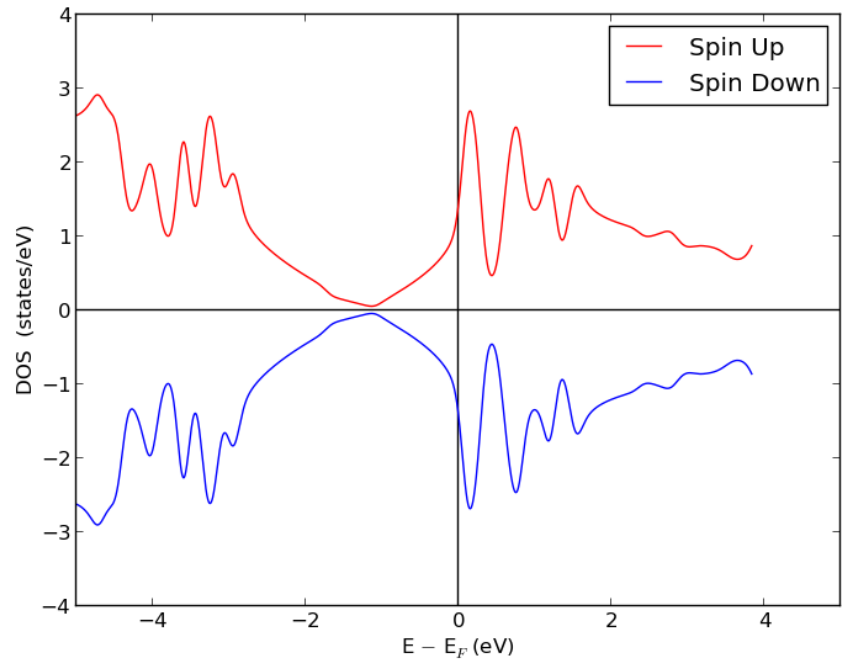


Figura 2.9: sav33_N DOS.

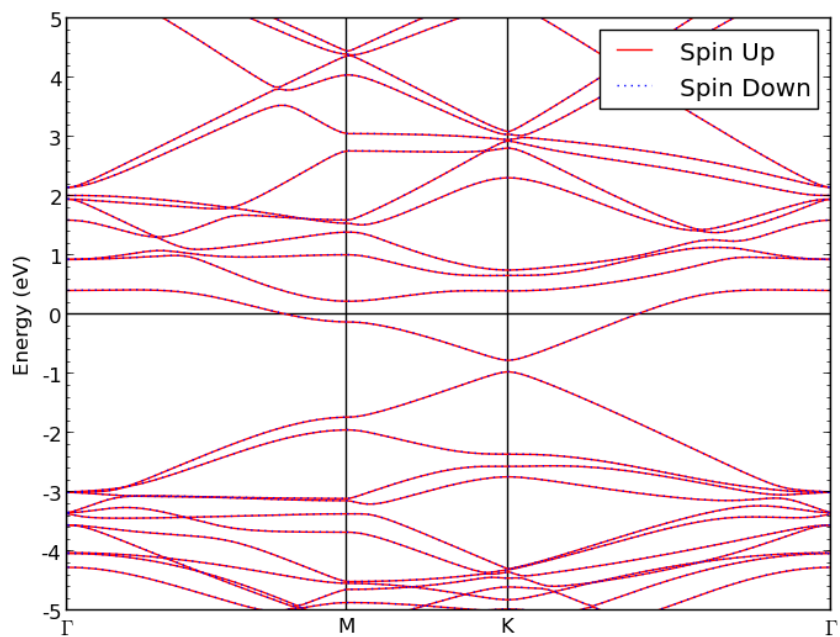


Figura 2.10: sav44_N Bandas.

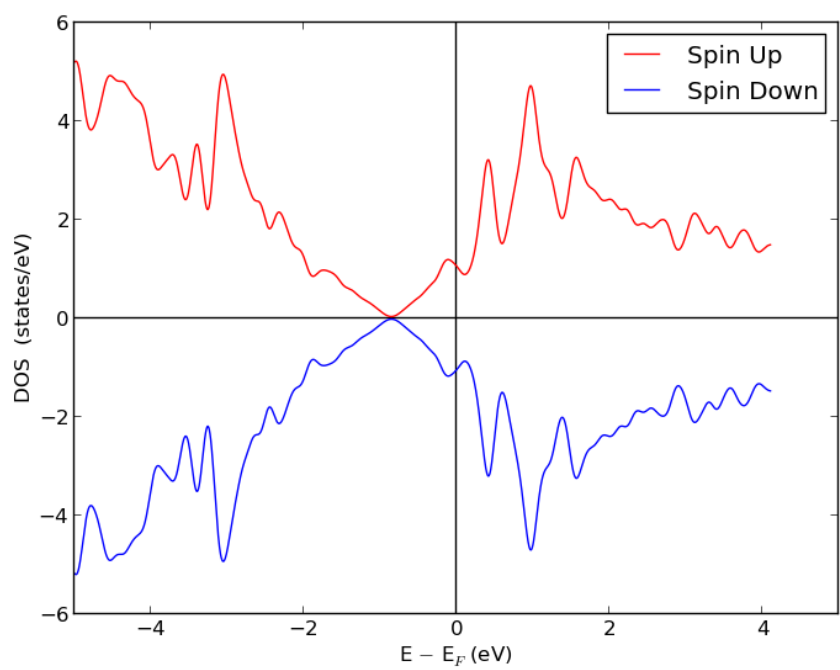


Figura 2.11: sav44_N DOS.

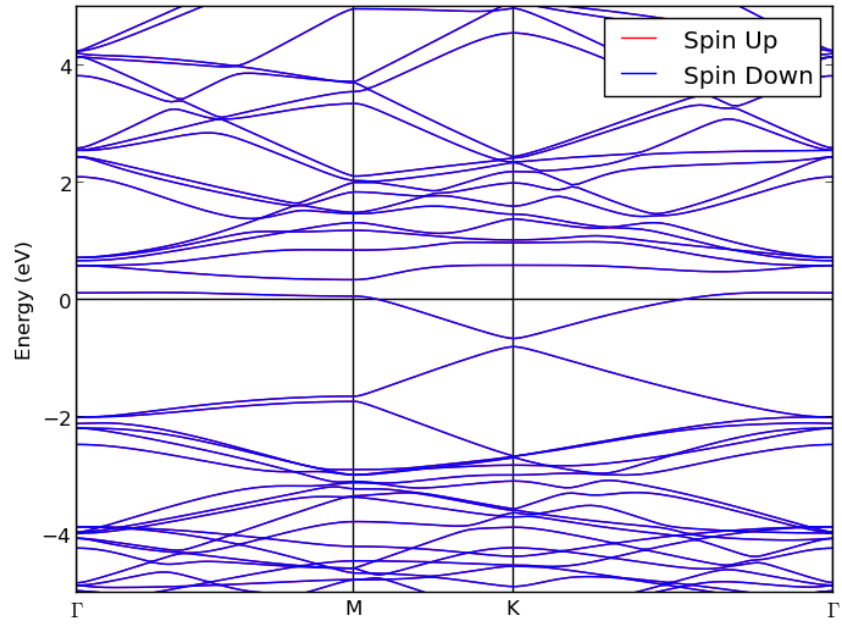


Figura 2.12: sav55_N Bandas.

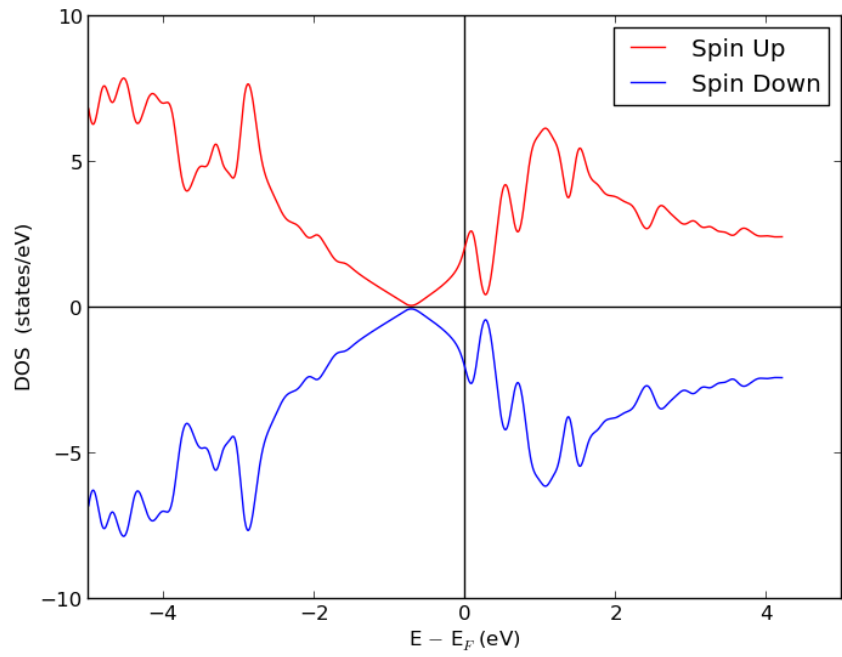


Figura 2.13: sav55_N DOS.

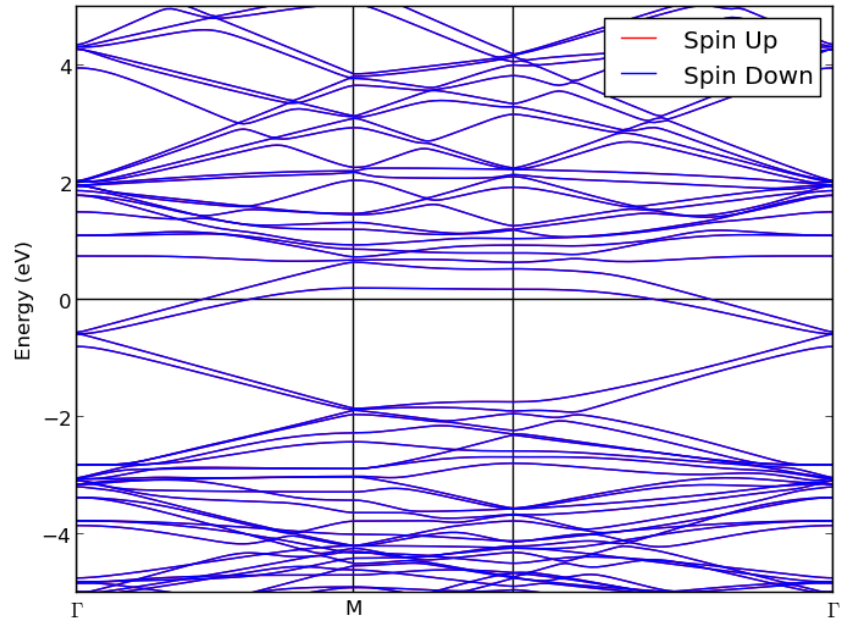


Figura 2.14: sav66_N Bandas.

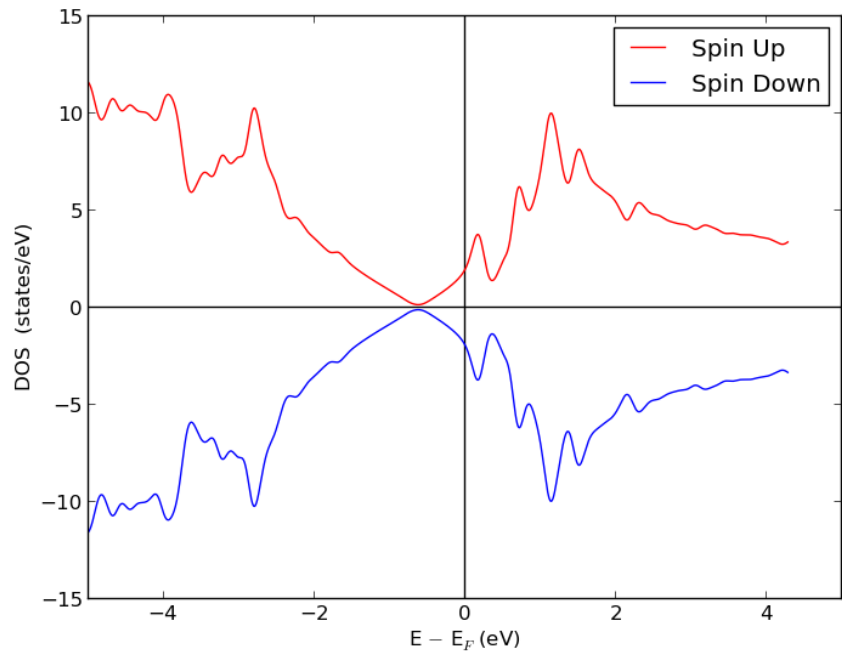


Figura 2.15: sav66_N DOS.

Apéndice 3

Sistema savXX_O

3.1. Geometría estructural

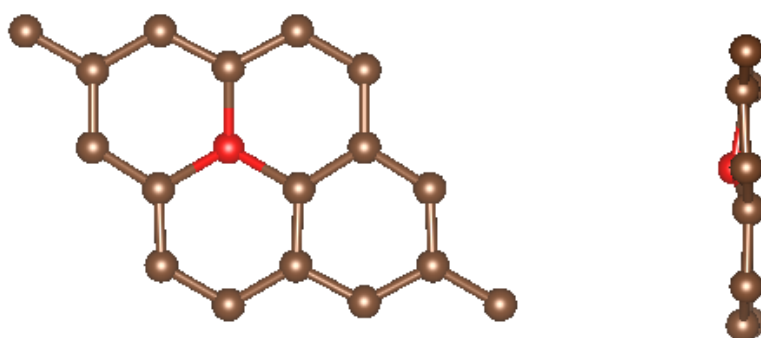


Figura 3.1: sav22_O.

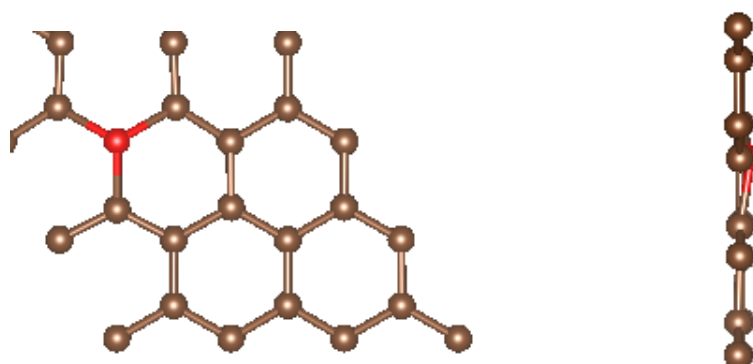


Figura 3.2: sav33_O.

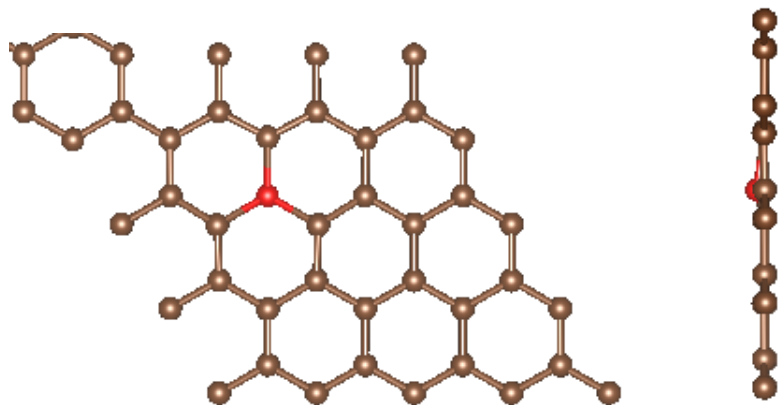


Figura 3.3: sav44_O.

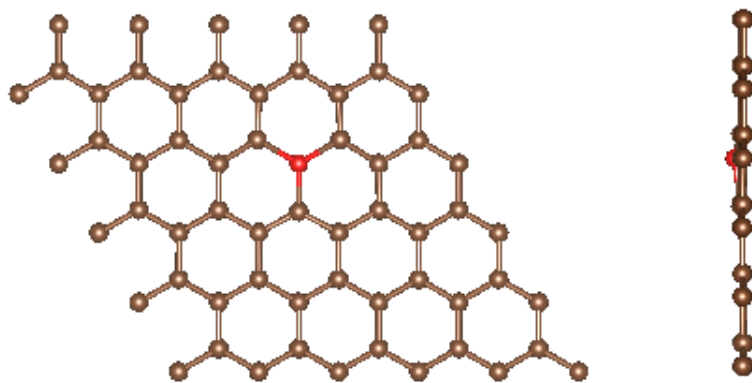


Figura 3.4: sav55_O.

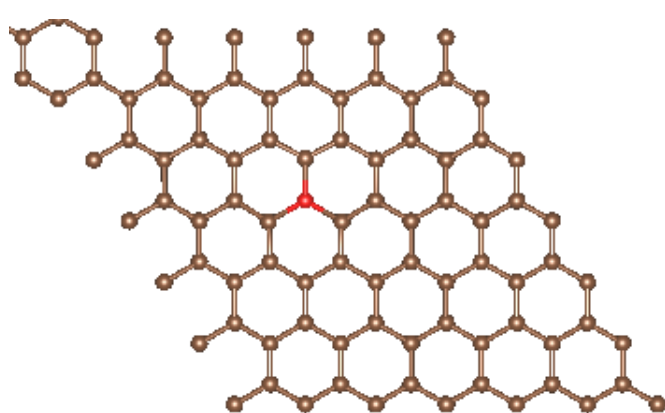


Figura 3.5: sav66_O.

3.2. Diagrama de bandas y DOS

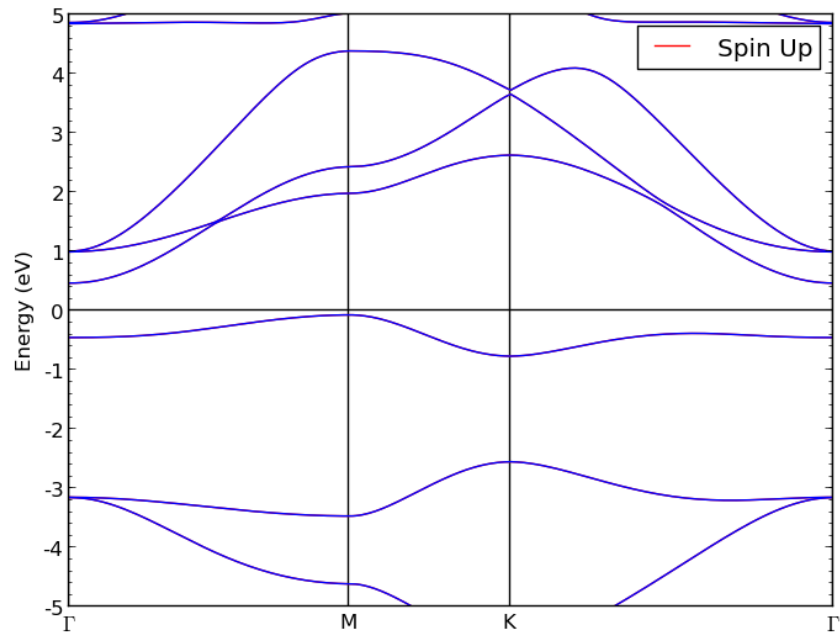


Figura 3.6: sav22_O Bandas.

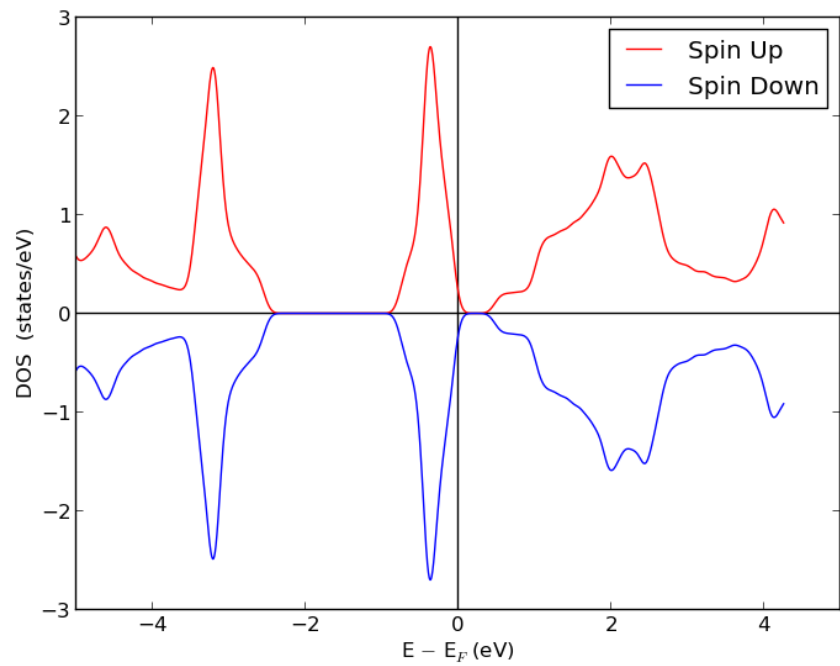


Figura 3.7: sav22_O DOS.

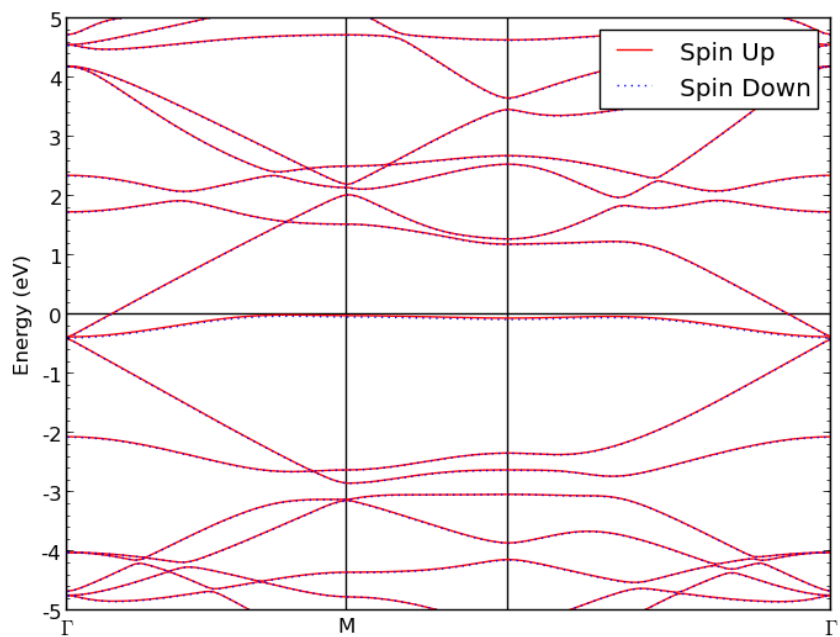


Figura 3.8: sav33_O Bandas.

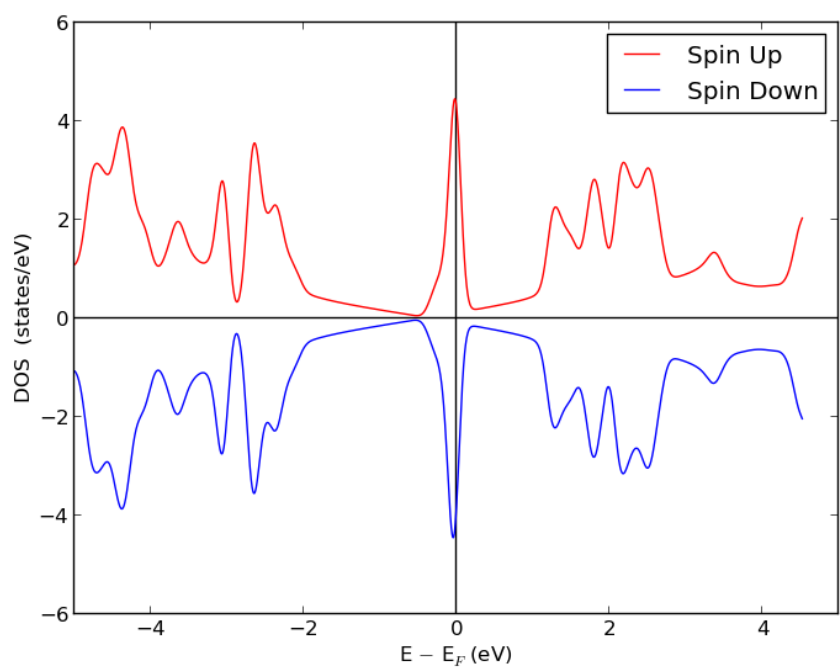


Figura 3.9: sav33_O DOS.

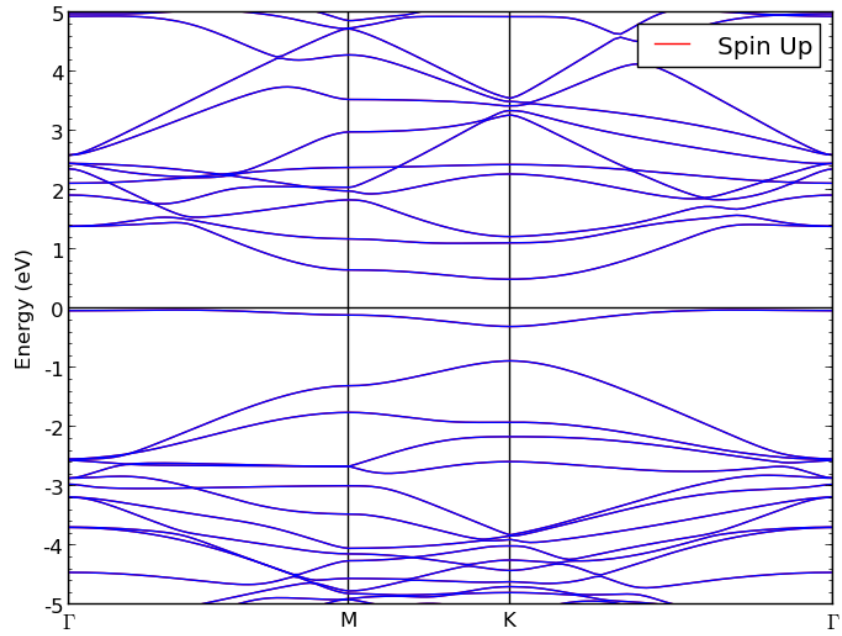


Figura 3.10: sav44_O Bandas.

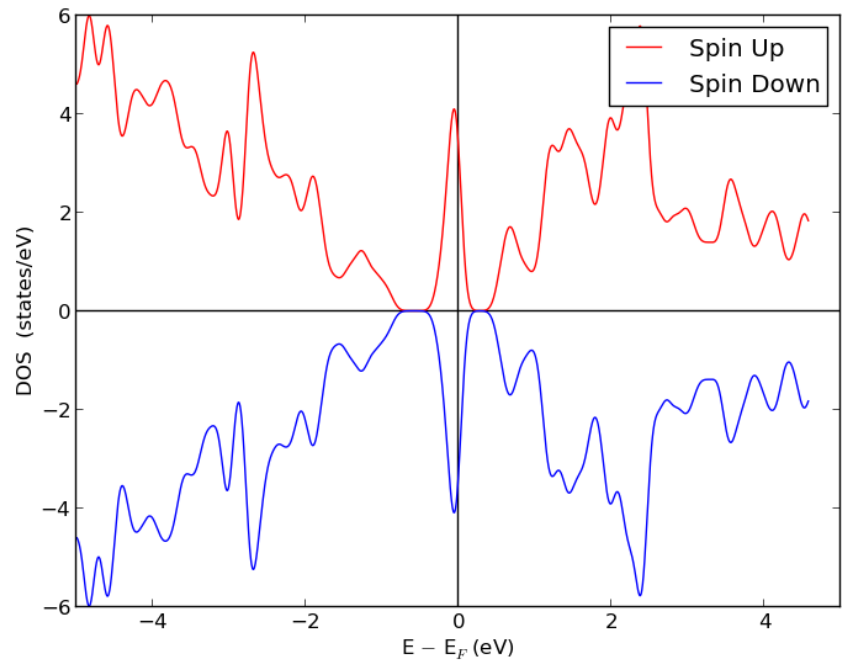


Figura 3.11: sav44_O DOS.

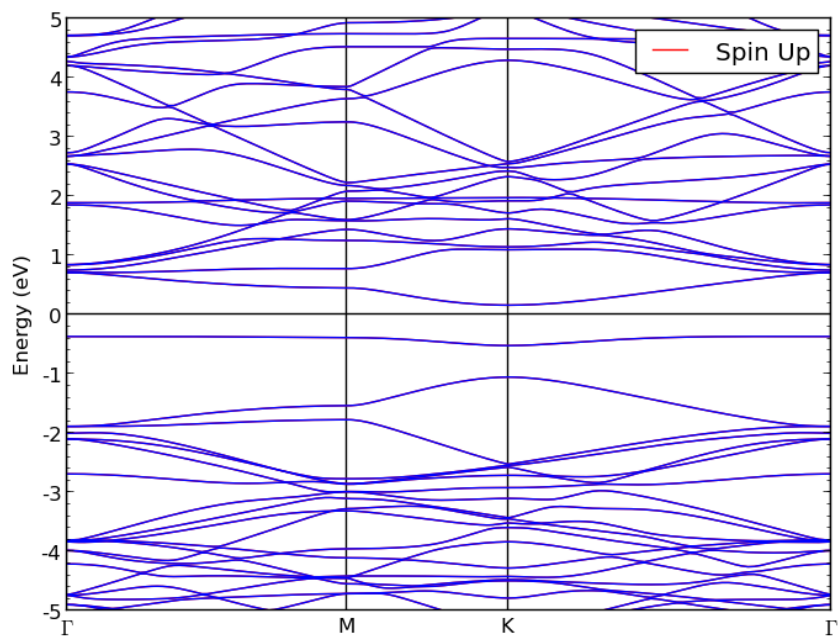


Figura 3.12: sav55_O Bandas.

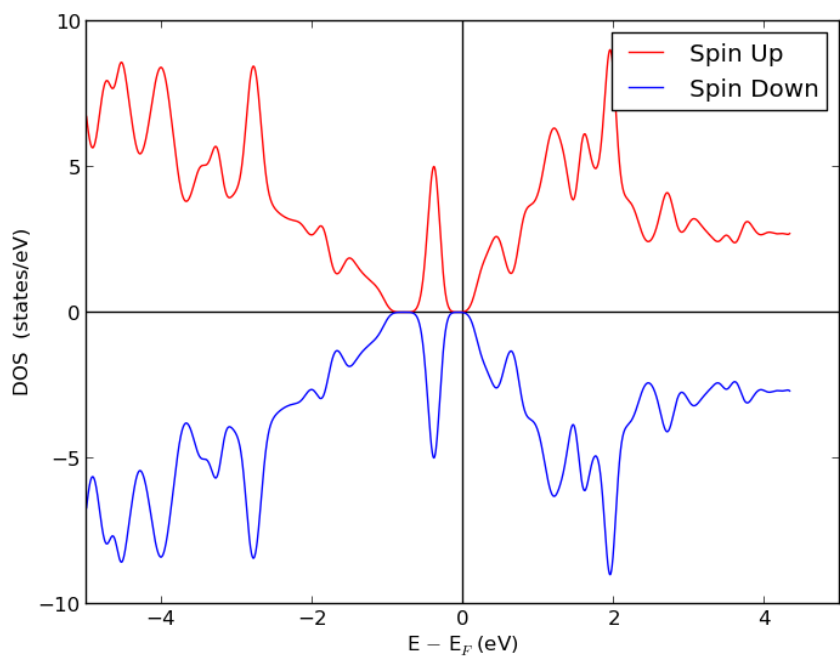


Figura 3.13: sav55_O DOS.

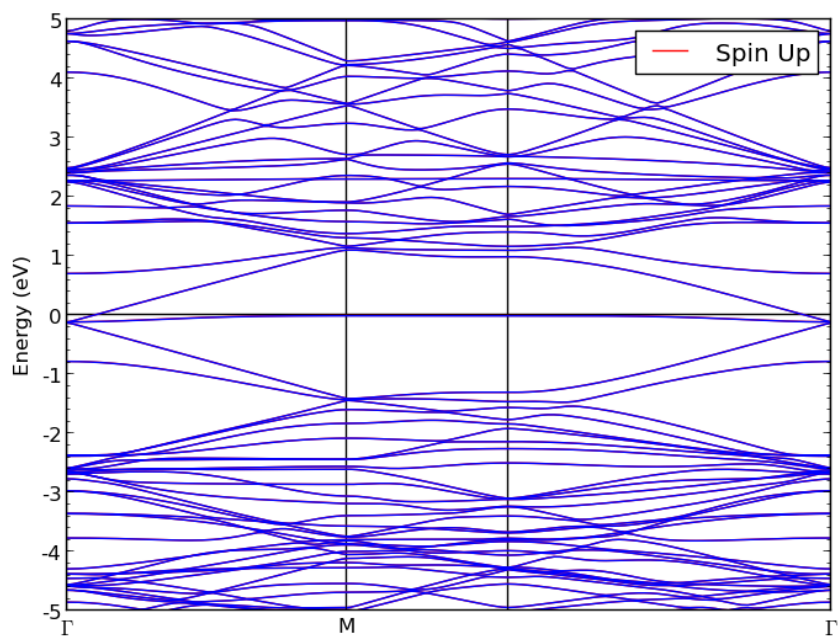


Figura 3.14: sav66_O Bandas.

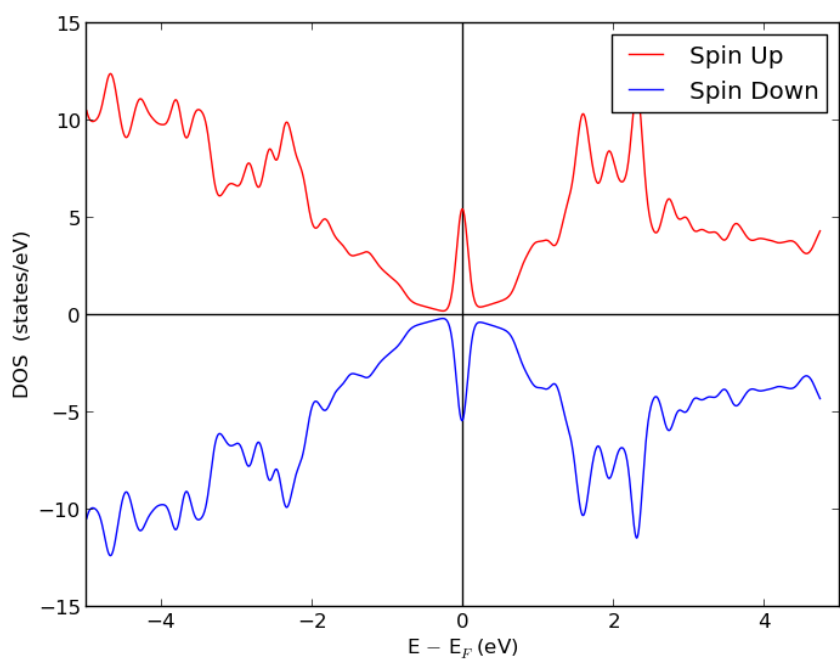


Figura 3.15: sav66_O DOS.

Apéndice 4

Sistema savXX_CO

4.1. Geometría estructural

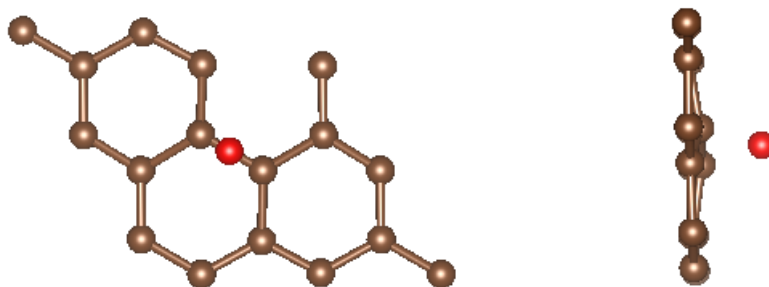


Figura 4.1: sav22_CO.

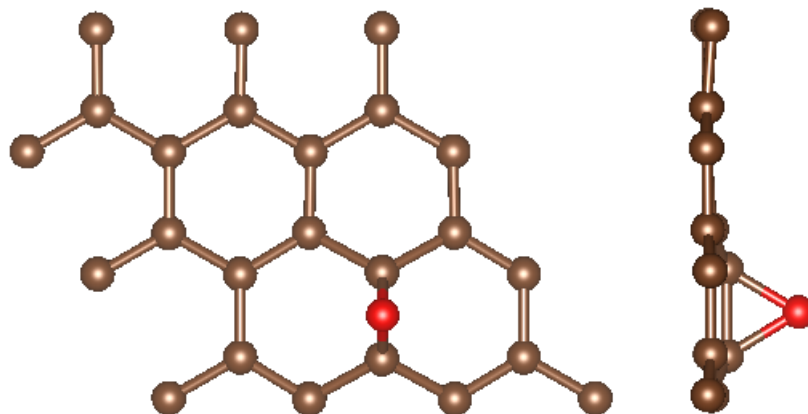


Figura 4.2: sav33_CO.

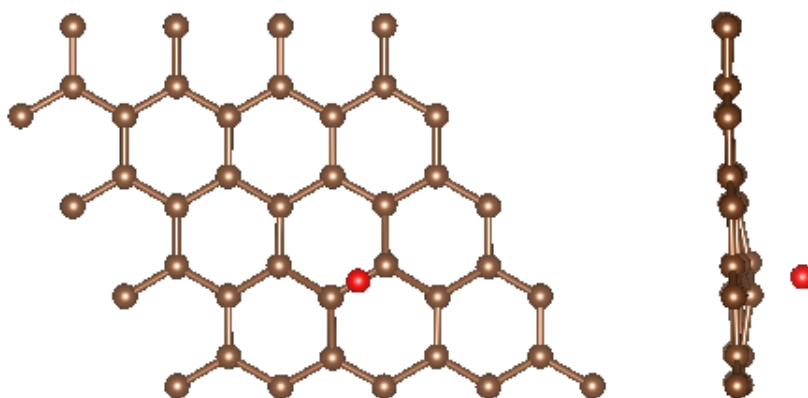


Figura 4.3: sav44_CO.

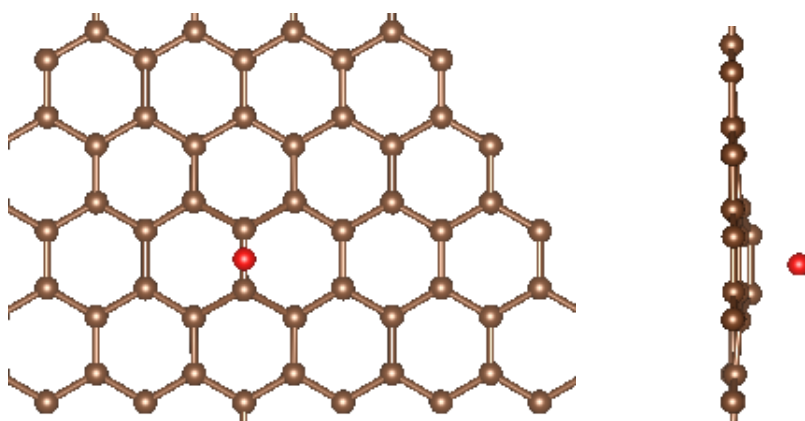


Figura 4.4: sav55_CO.

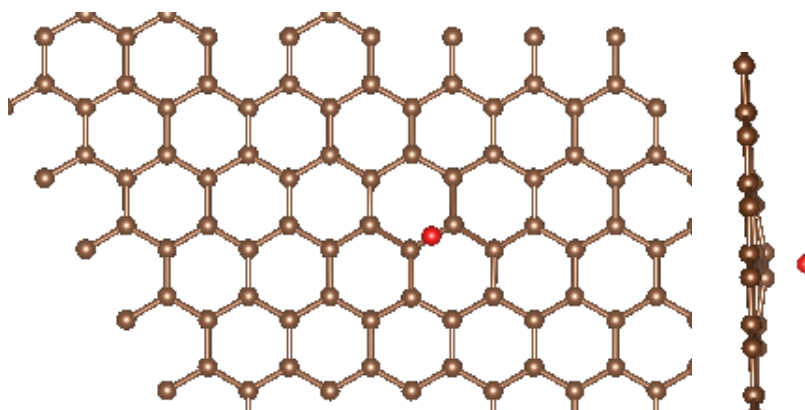


Figura 4.5: sav66_CO.

4.2. Diagrama de bandas y DOS

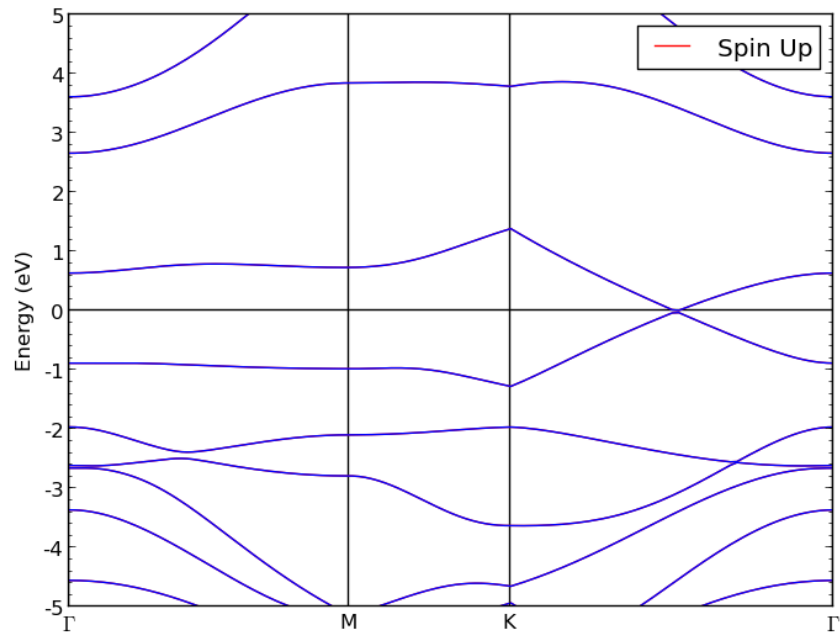


Figura 4.6: sav22.CO Bandas.

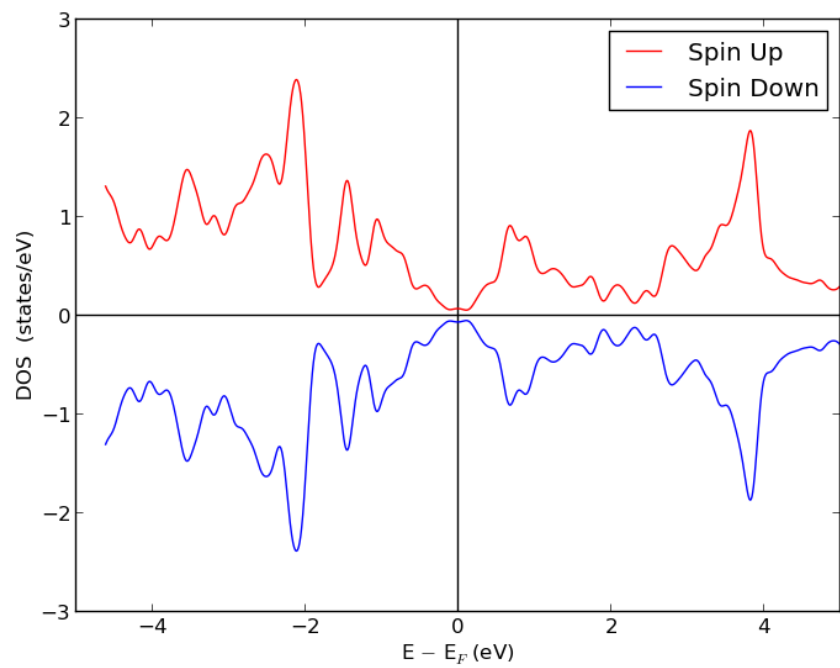


Figura 4.7: sav22.CO DOS.

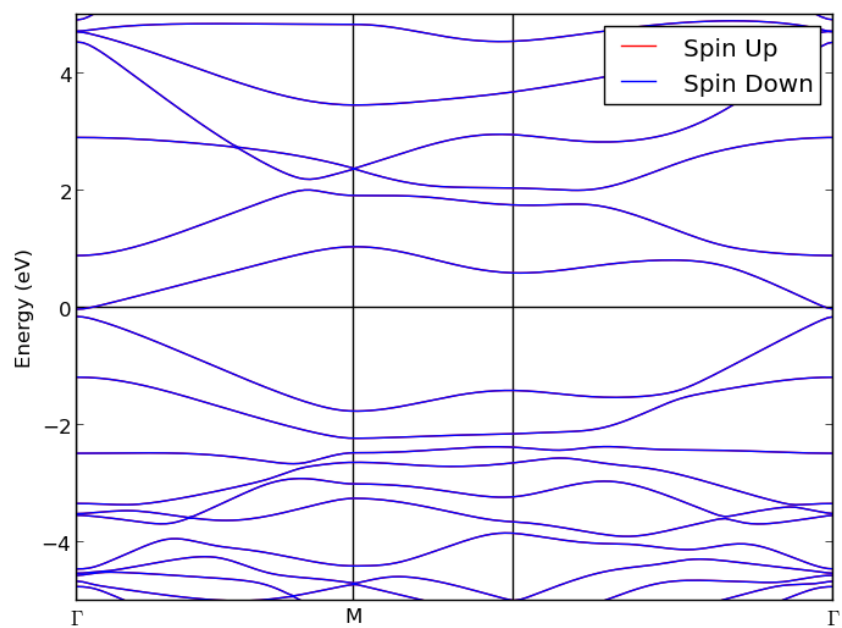


Figura 4.8: sav33_CO Bandas.

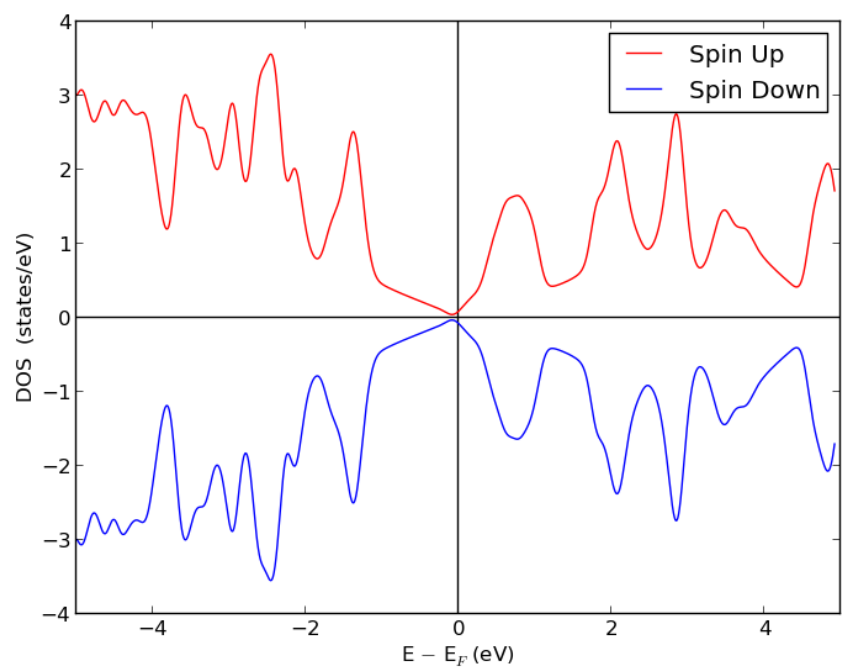


Figura 4.9: sav33_CO DOS.

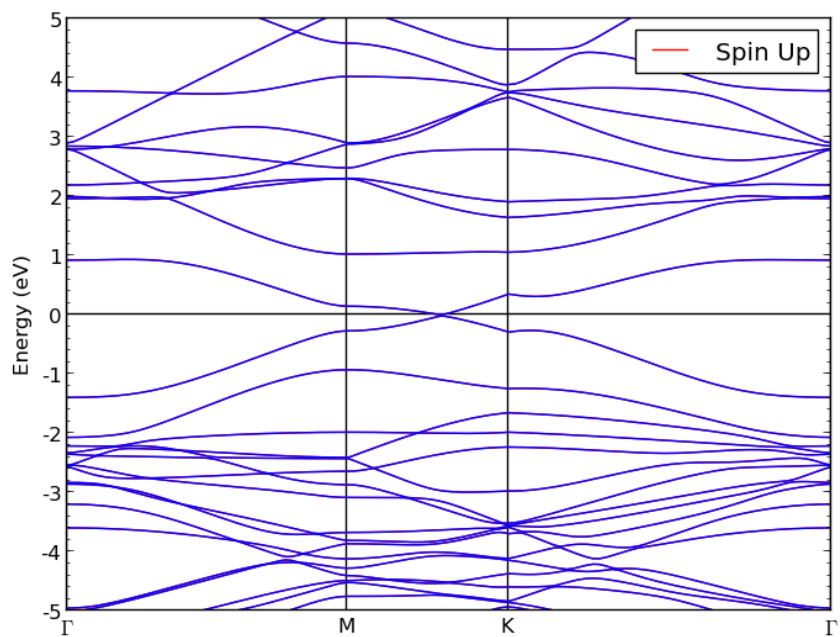


Figura 4.10: sav44_CO Bandas.

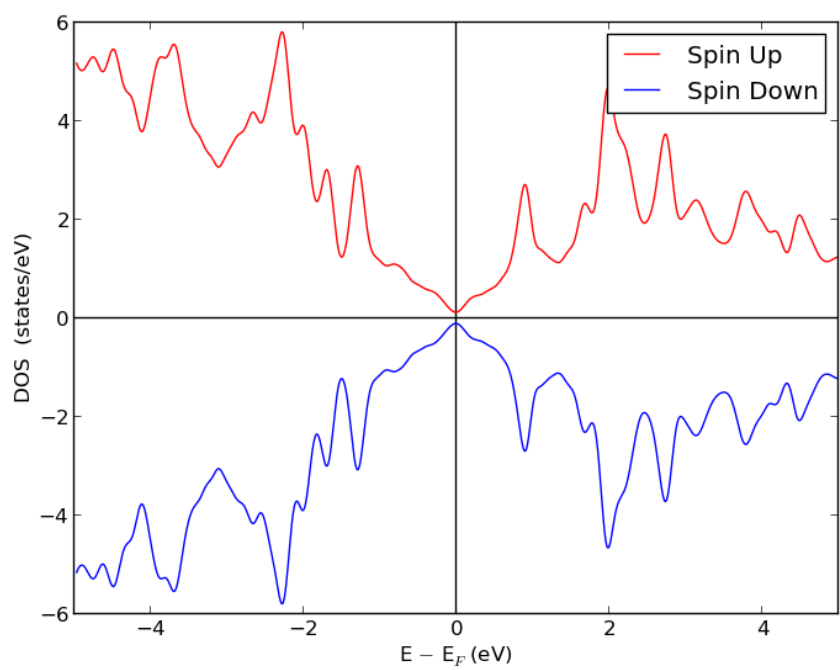


Figura 4.11: sav44_CO DOS.

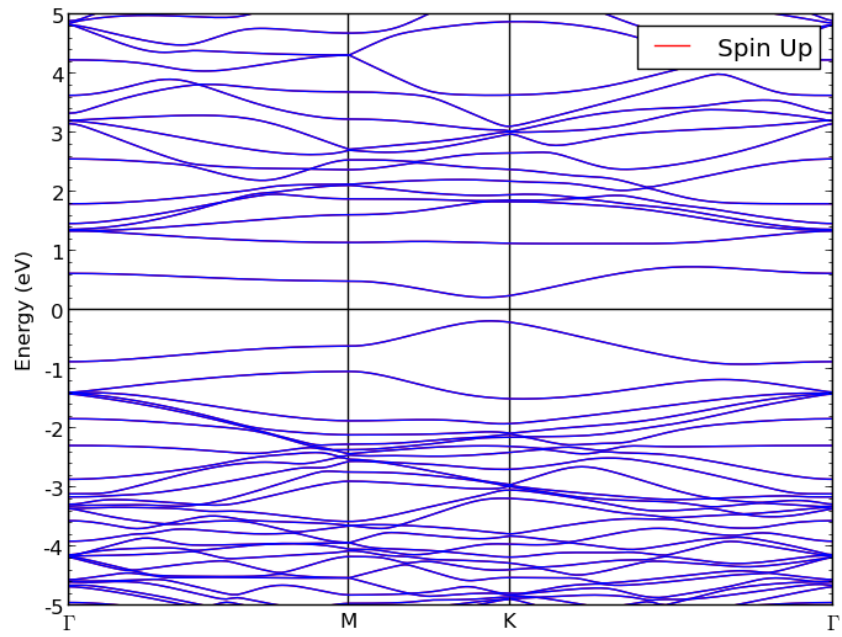


Figura 4.12: sav55_CO Bandas.

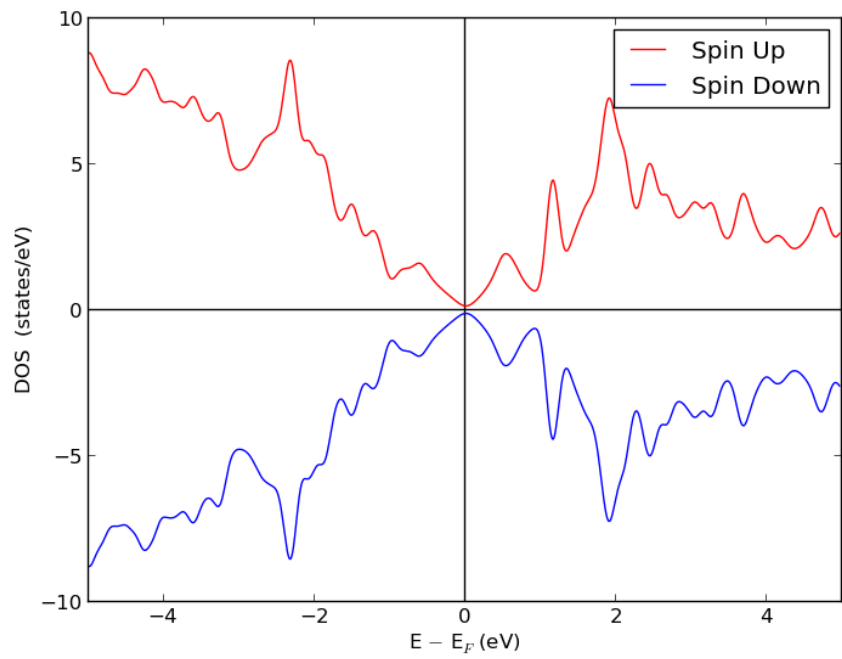


Figura 4.13: sav55_CO DOS.

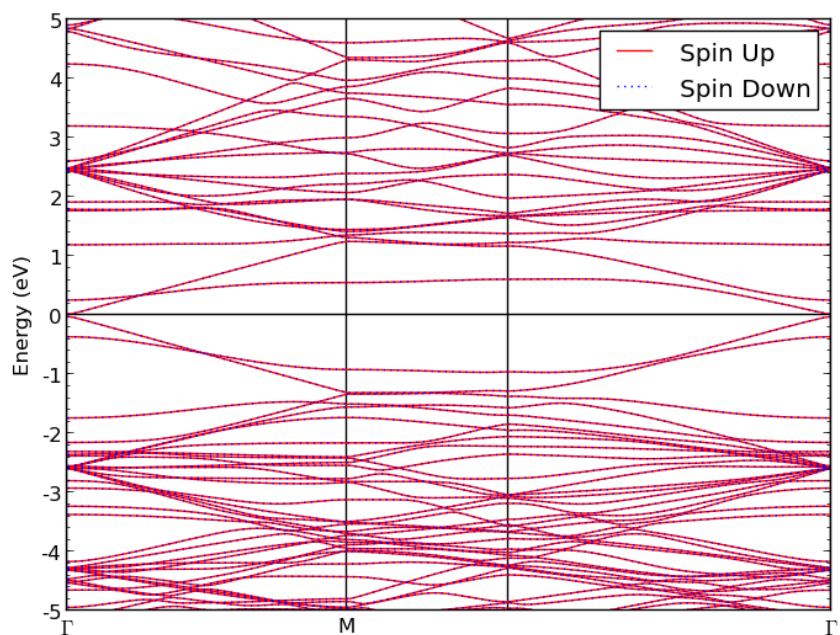


Figura 4.14: sav66_CO Bandas.

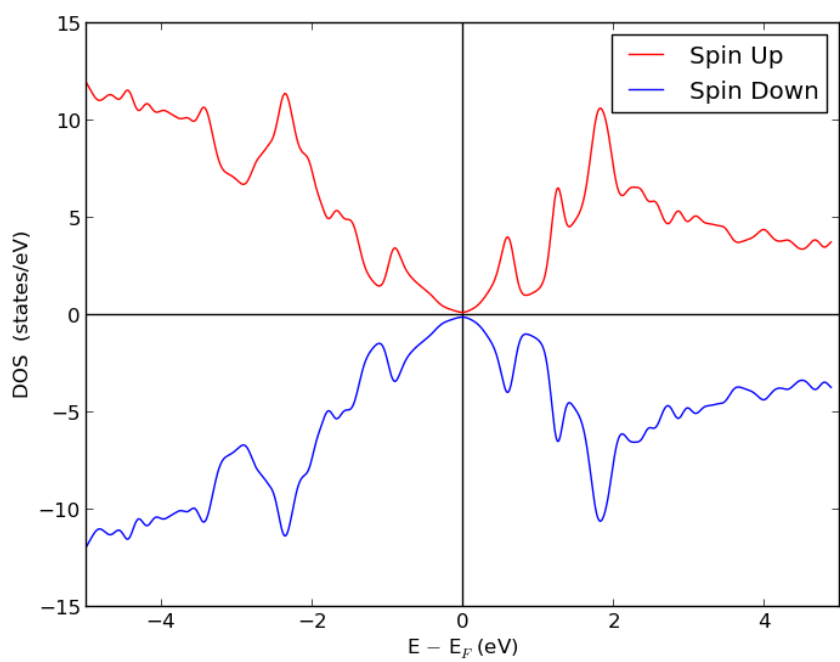


Figura 4.15: sav66_CO DOS.

Apéndice 5

Sistema savXX_Fe

5.1. Geometría estructural

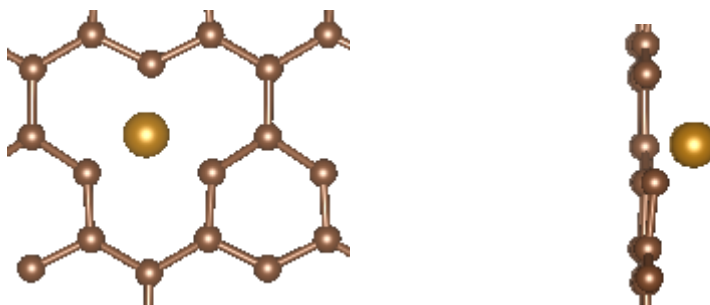


Figura 5.1: sav22_Fe.

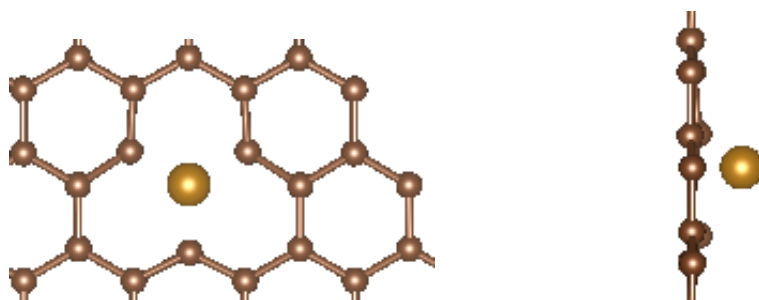


Figura 5.2: sav33_Fe.

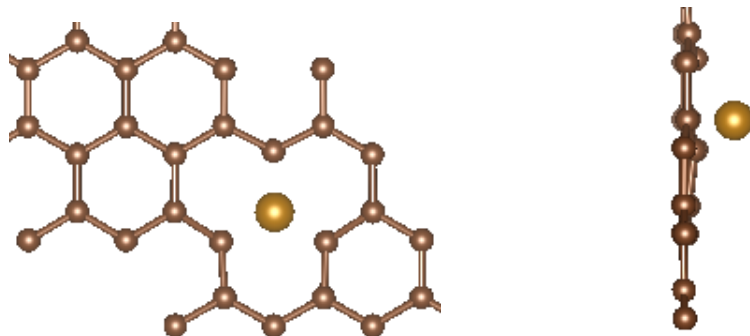


Figura 5.3: sav44_Fe.

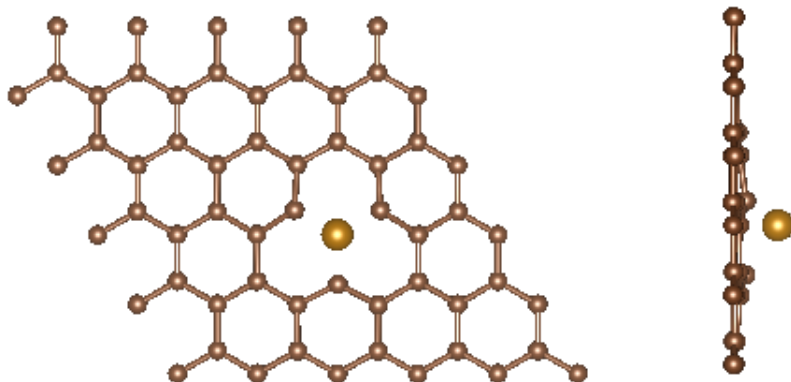


Figura 5.4: sav55_Fe.

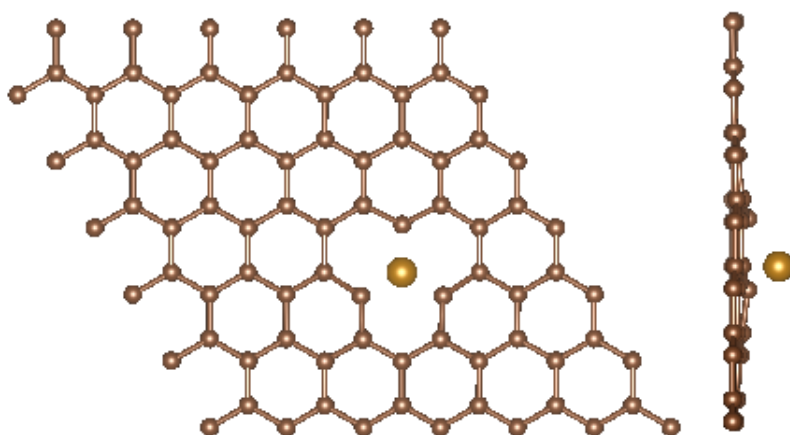


Figura 5.5: sav66_Fe.

5.2. Diagrama de bandas y DOS

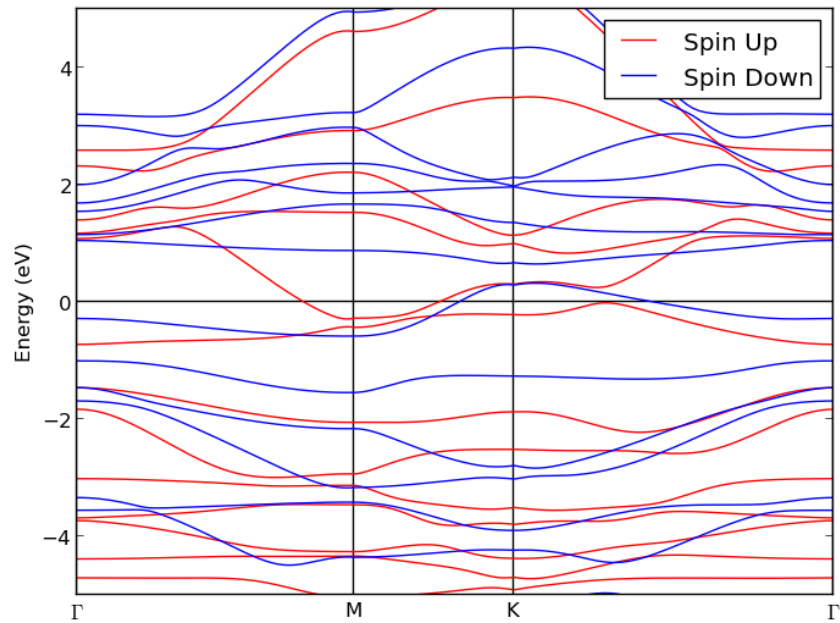


Figura 5.6: sav22_Fe Bandas.

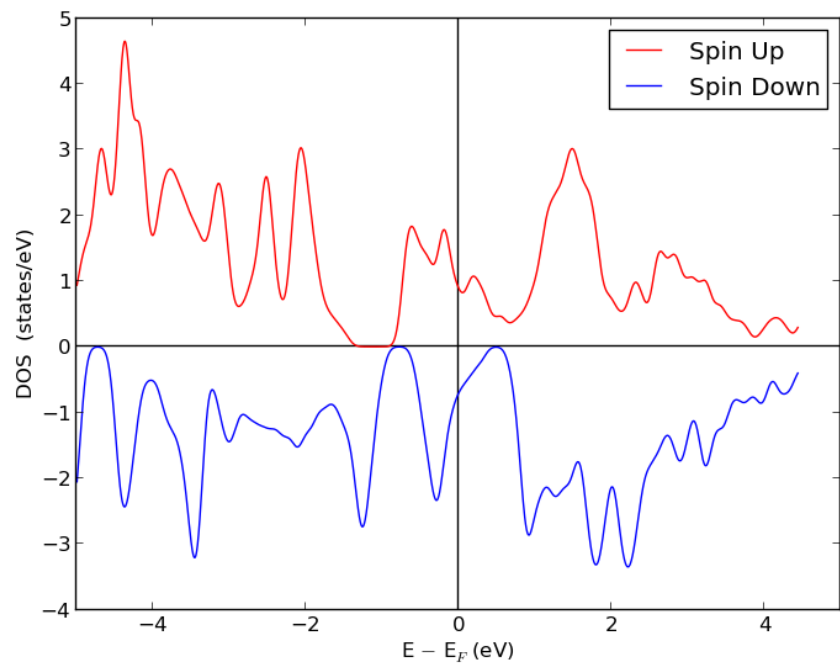


Figura 5.7: sav22_Fe DOS.

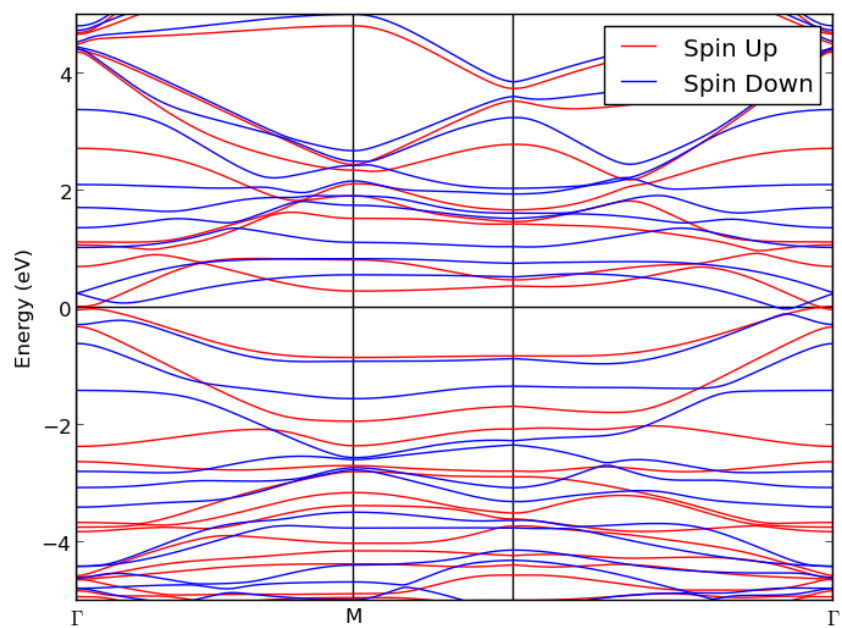


Figura 5.8: sav33_Fe Bandas.

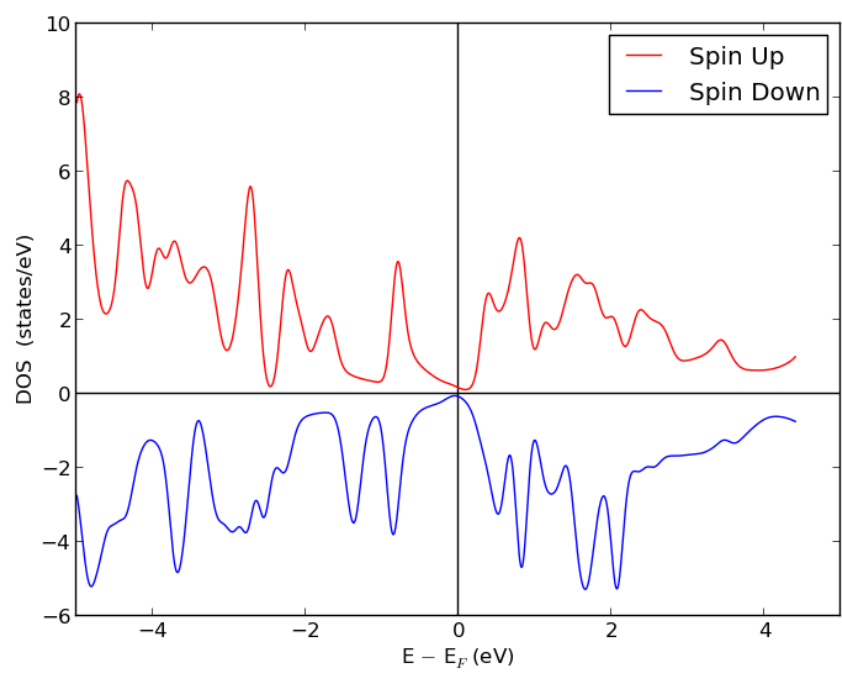


Figura 5.9: sav33_Fe DOS.

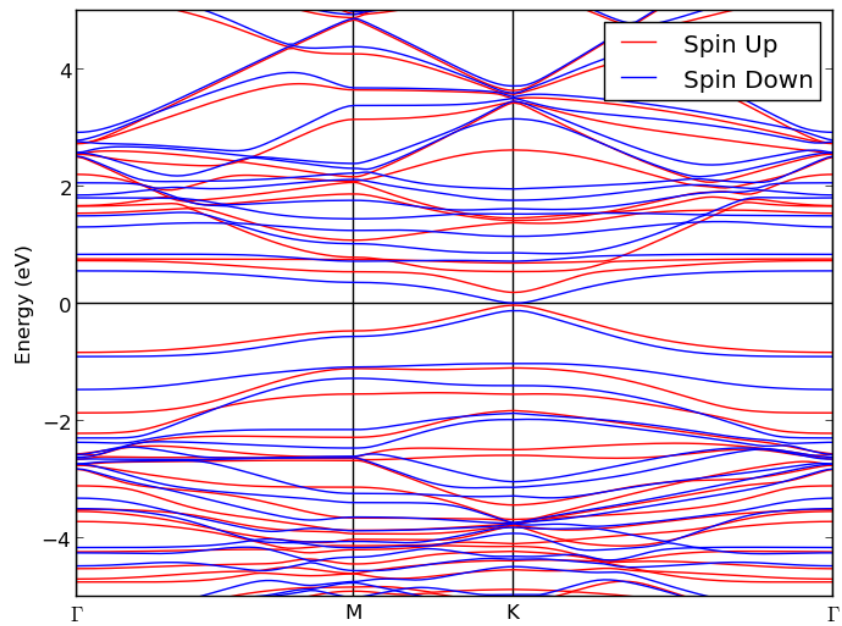


Figura 5.10: sav44.Fe Bandas.

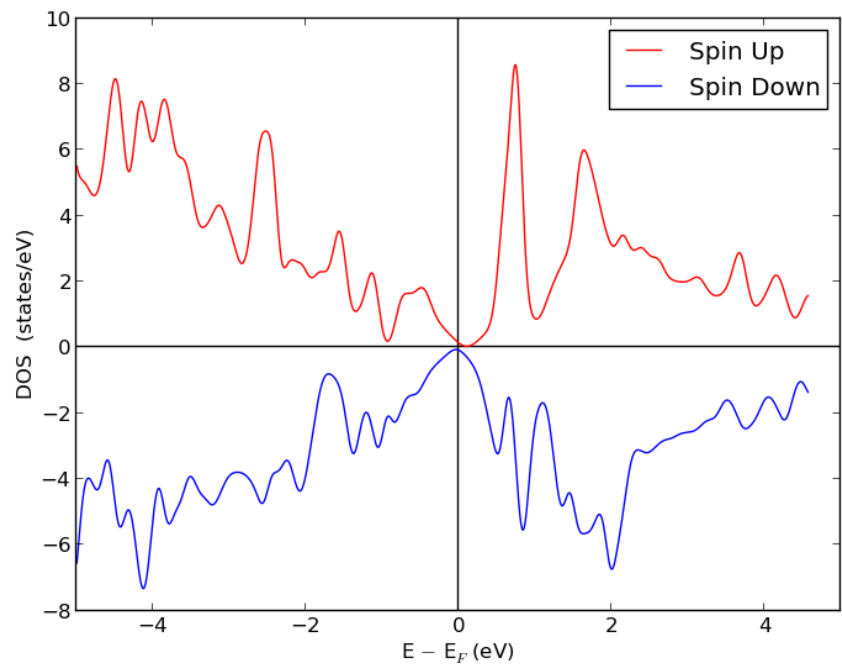


Figura 5.11: sav44.Fe DOS.

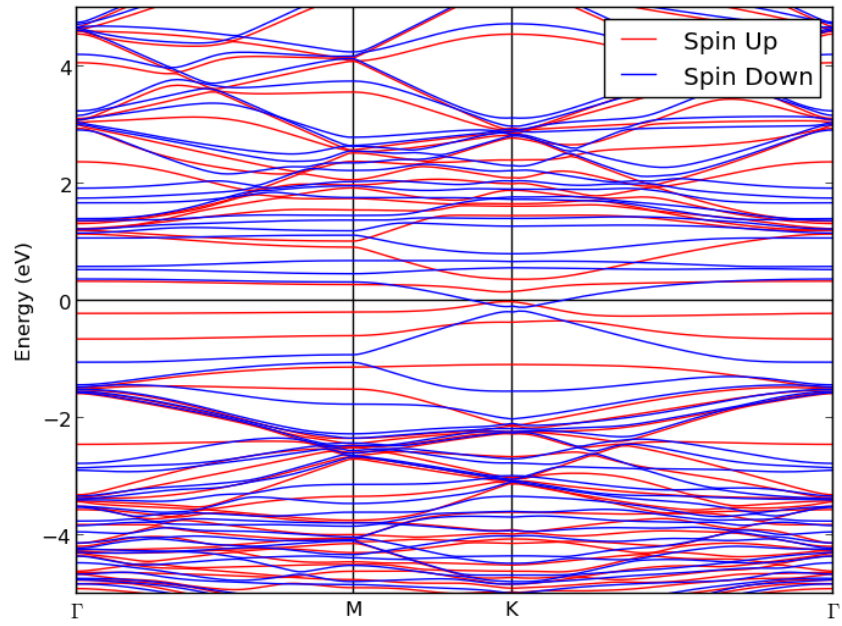


Figura 5.12: sav55_Fe Bandas.

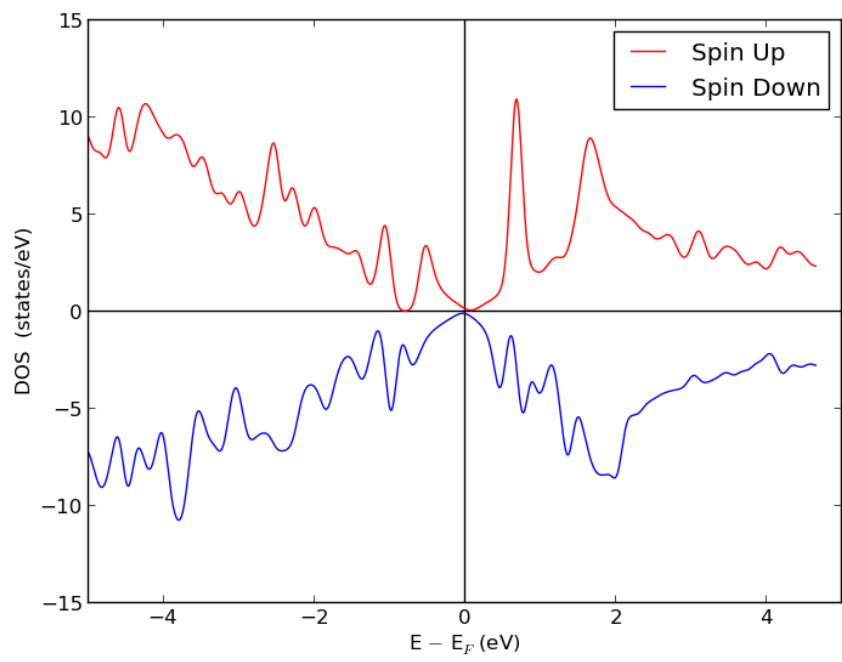


Figura 5.13: sav55_Fe DOS.

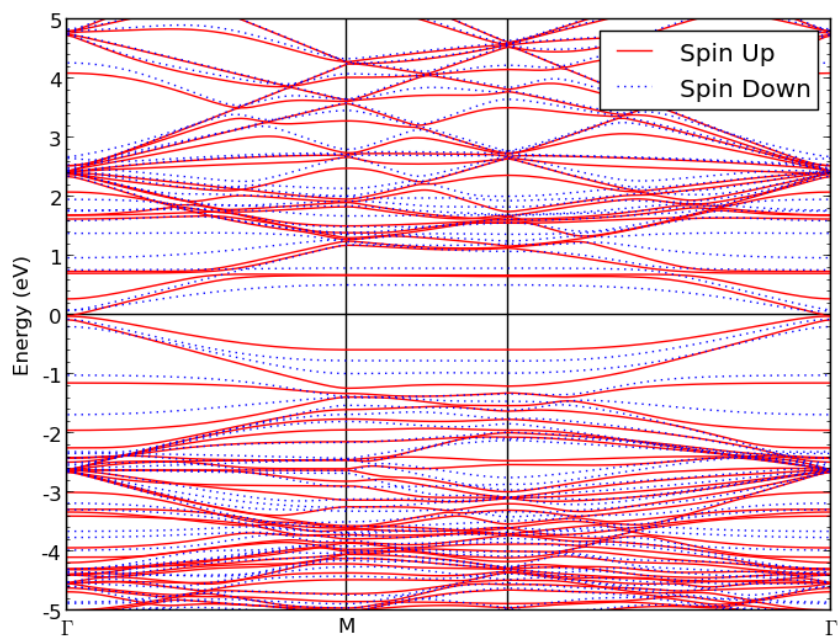


Figura 5.14: sav66_Fe Bandas.

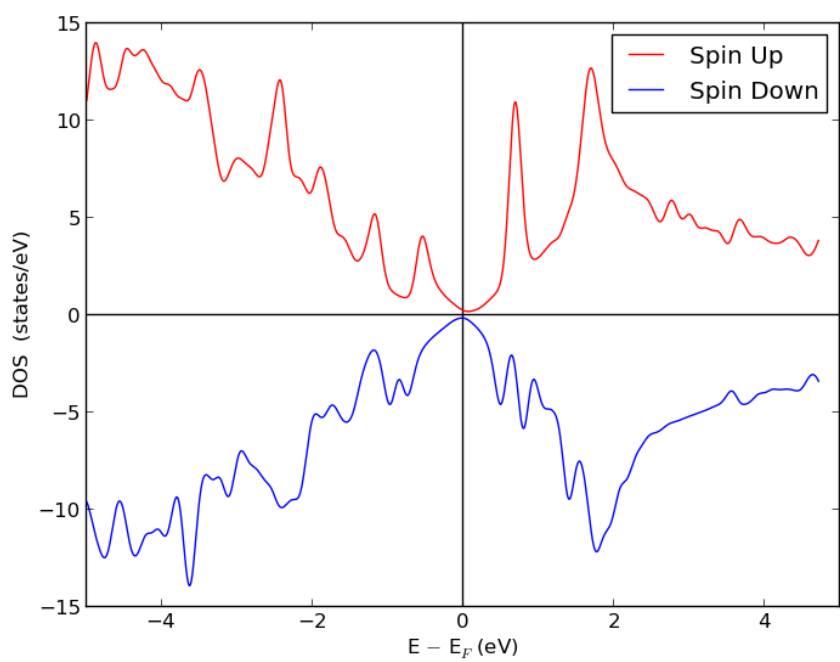


Figura 5.15: sav66_Fe DOS.

Apéndice 6

Sistema savXX_Ni

6.1. Geometría estructural

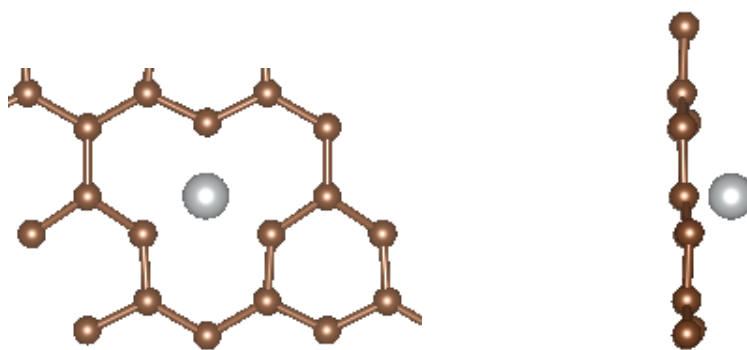


Figura 6.1: sav22_Ni.

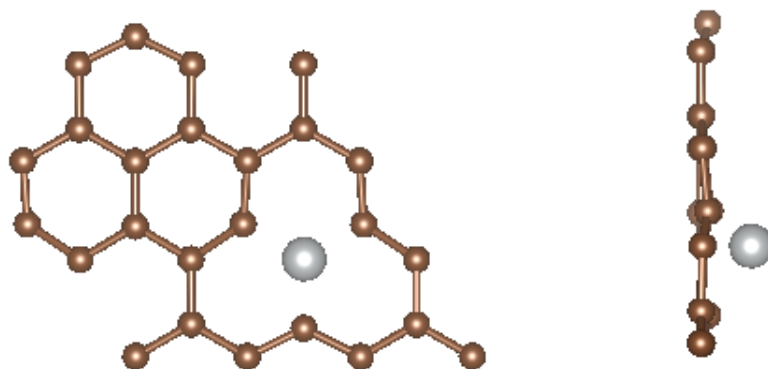


Figura 6.2: sav33_Ni.

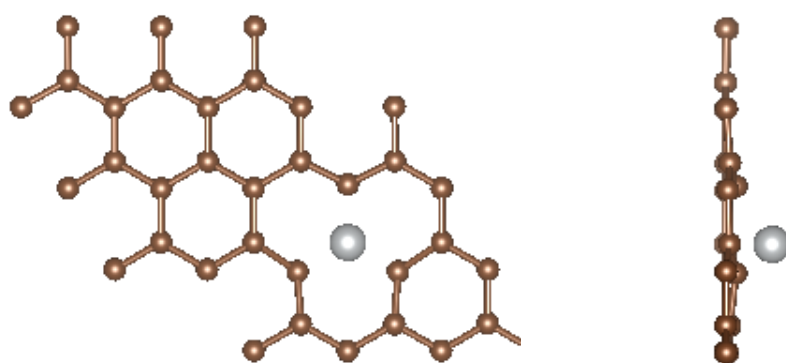


Figura 6.3: sav44_Ni.

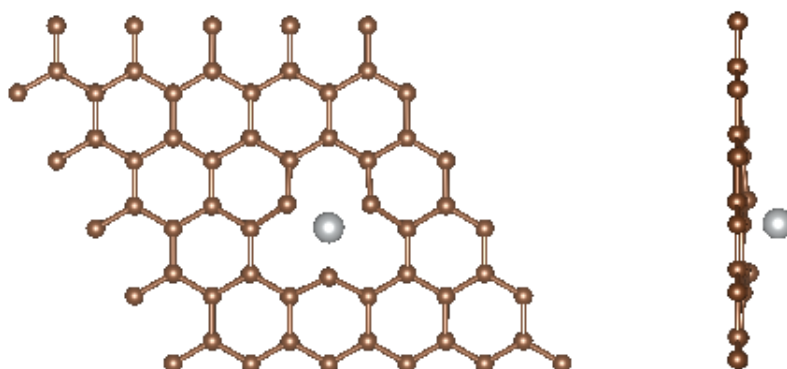


Figura 6.4: sav55_Ni.

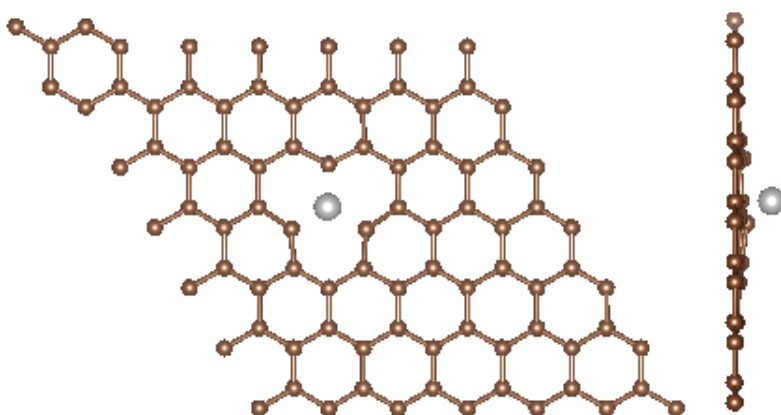


Figura 6.5: sav66_Ni.

6.2. Diagrama de bandas y DOS

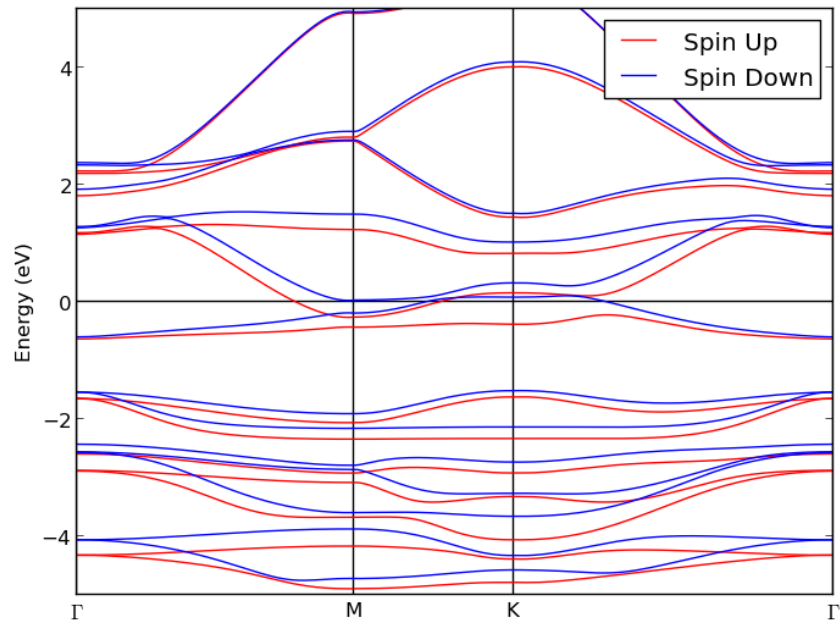


Figura 6.6: sav22_Ni Bandas.

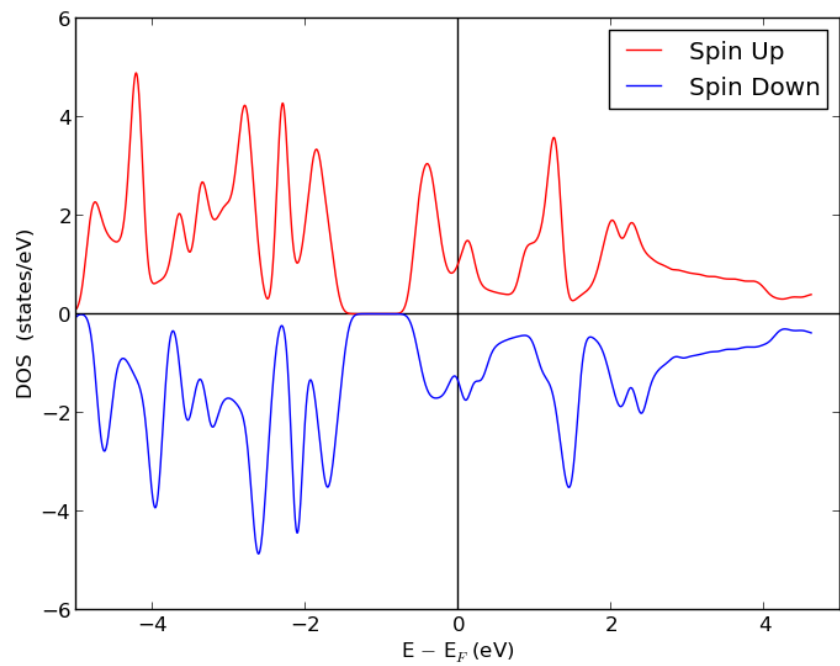


Figura 6.7: sav22_Ni DOS.

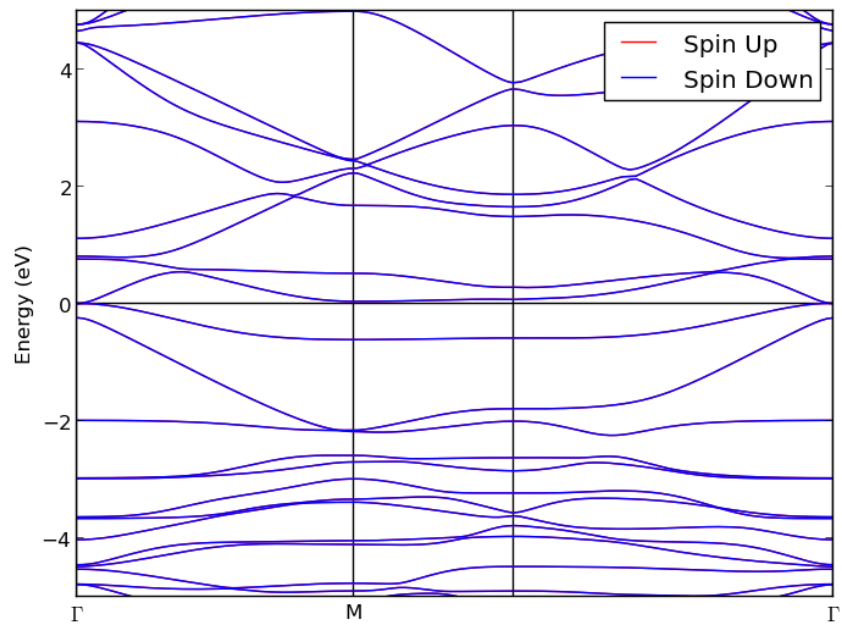


Figura 6.8: sav33_Ni Bandas.

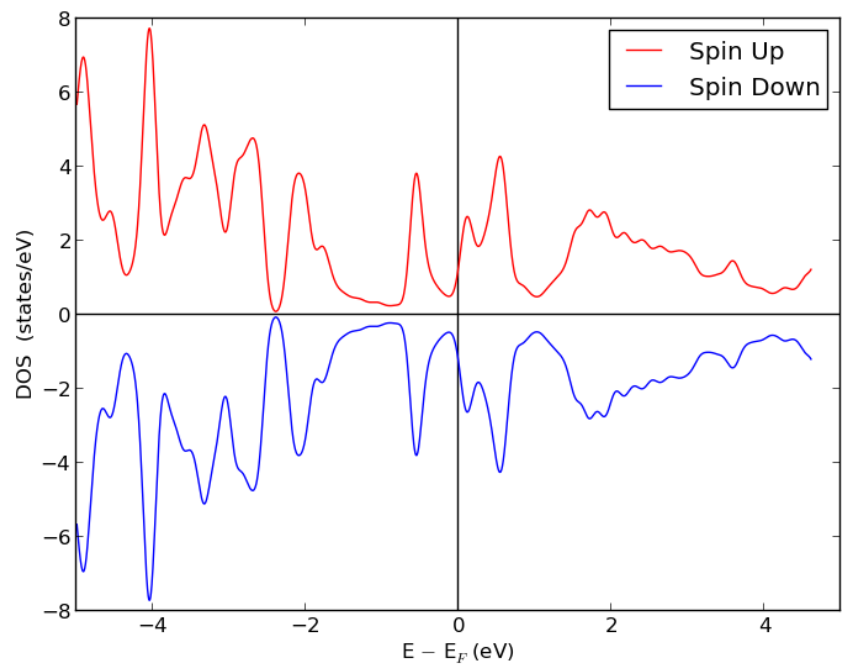


Figura 6.9: sav33_Ni DOS.

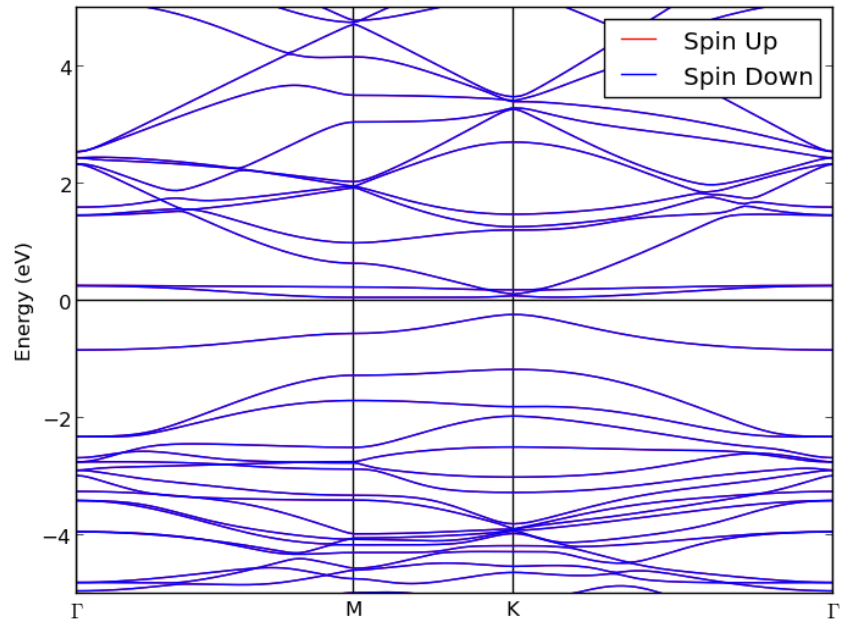


Figura 6.10: sav44_Ni Bandas.

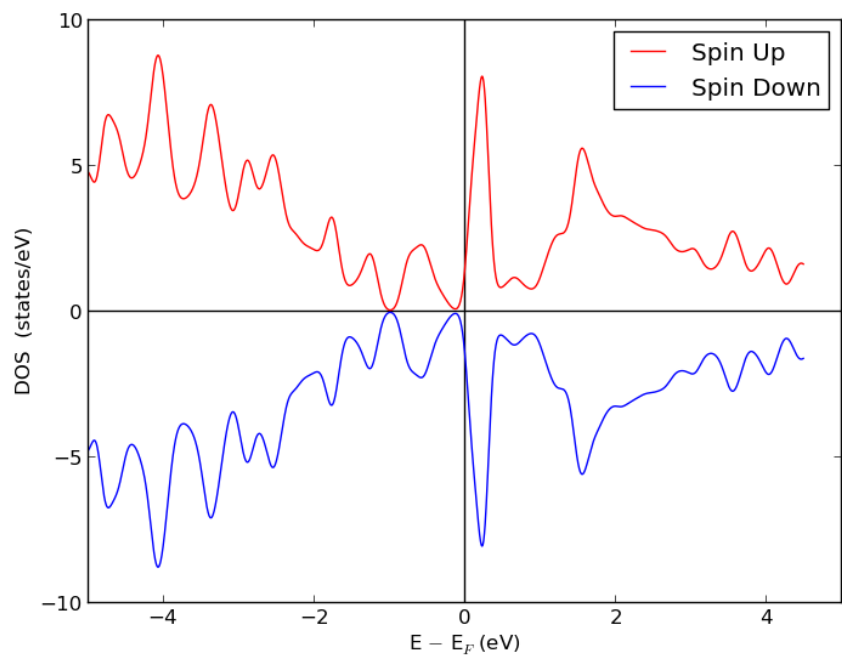


Figura 6.11: sav44_Ni DOS.

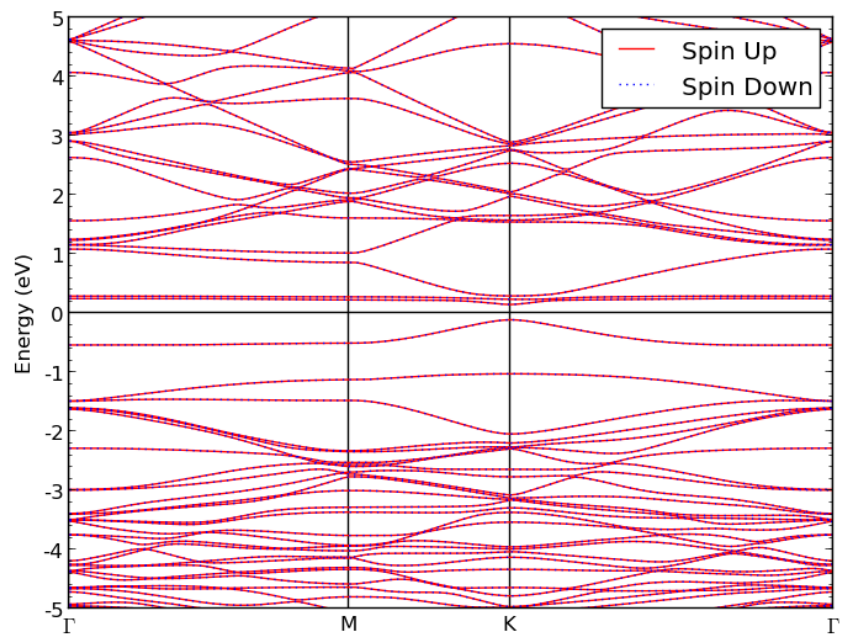


Figura 6.12: sav55_Ni Bandas.

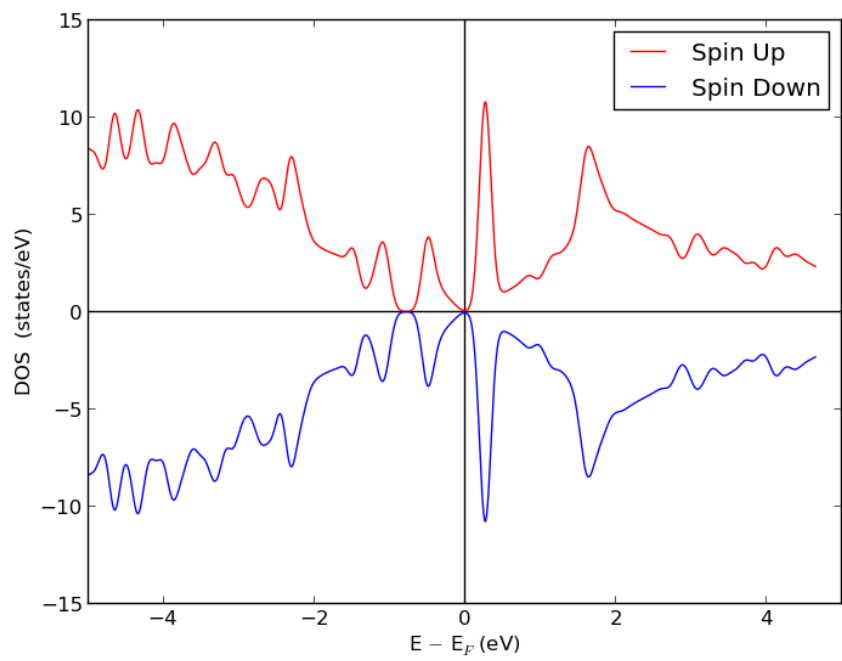


Figura 6.13: sav55_Ni DOS.

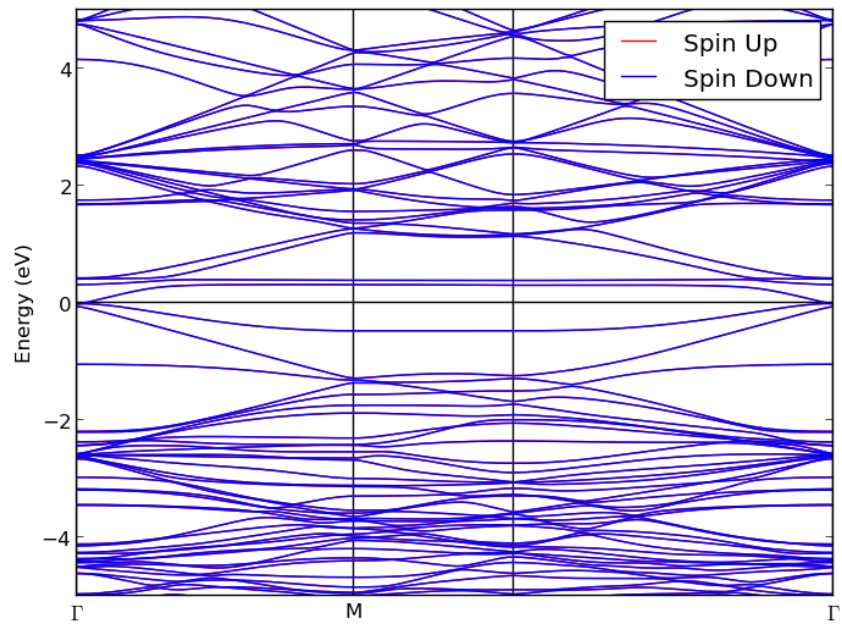


Figura 6.14: sav66_Ni Bandas.

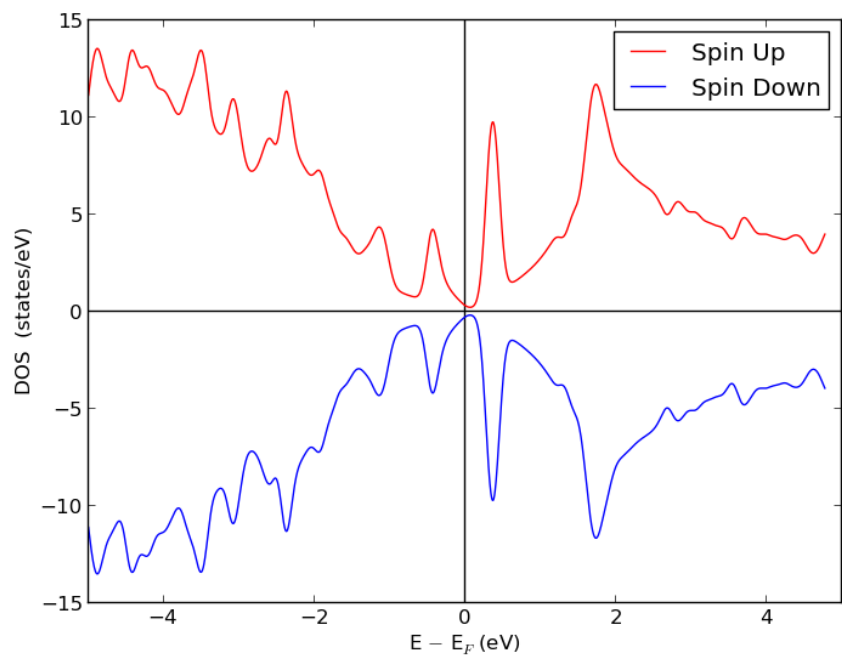


Figura 6.15: sav66_Ni DOS.

Apéndice 7

Sistema cn4_B

7.1. Geometría estructural

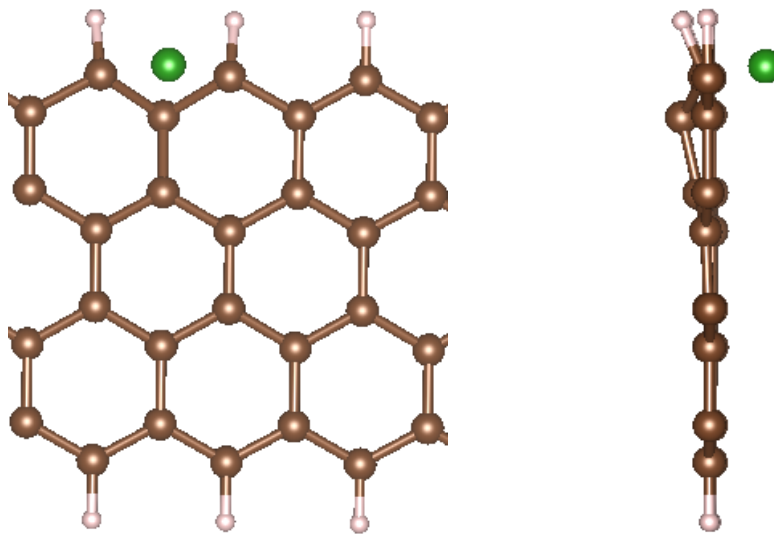


Figura 7.1: cn4_B.1.x4.

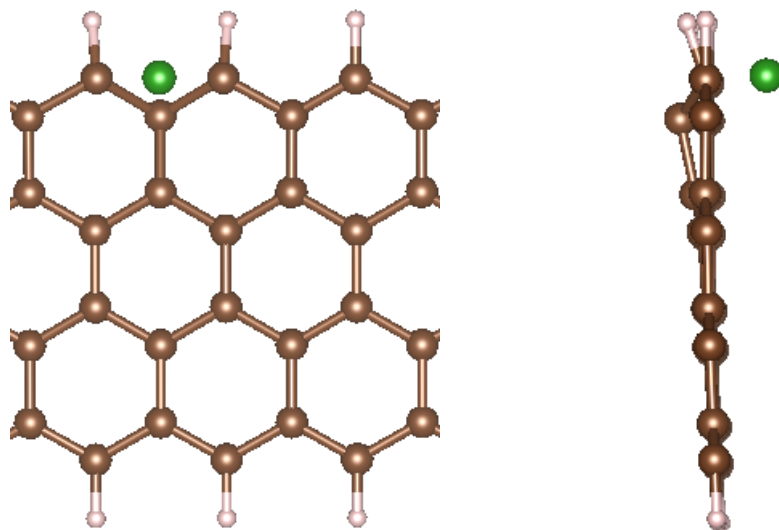


Figura 7.2: cn4.B.2.x4.

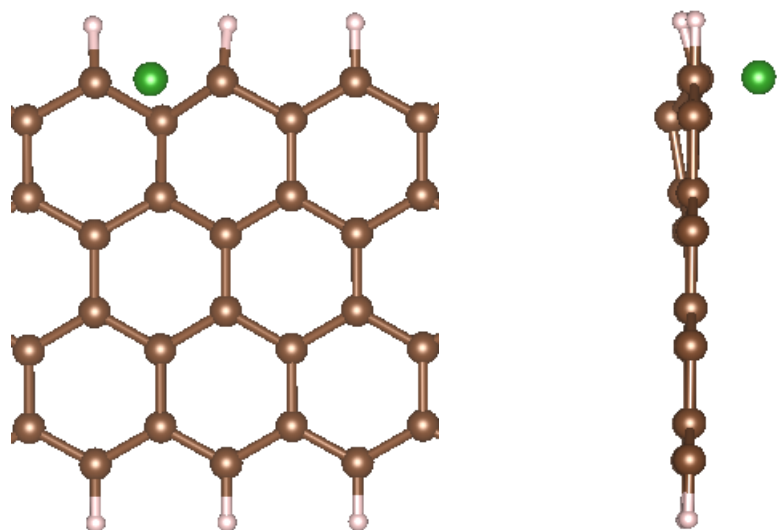


Figura 7.3: cn4.B.3.x4.

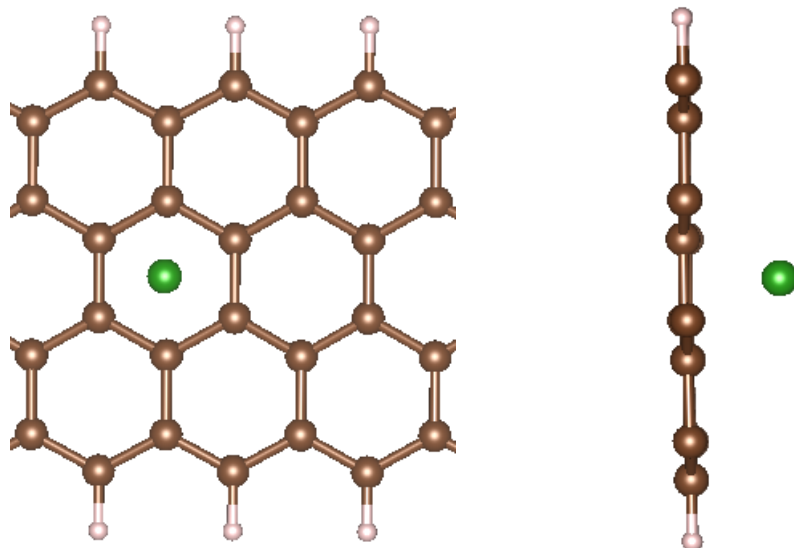


Figura 7.4: cn4_B.4_x4.

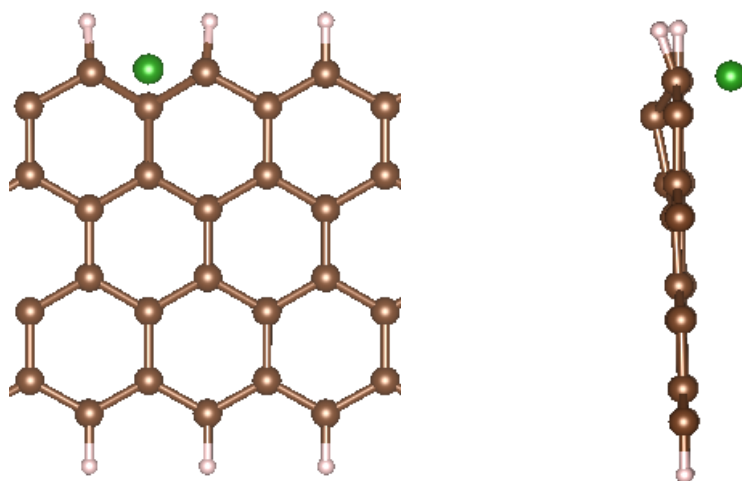


Figura 7.5: cn4_B.5_x4.

7.2. Diagrama de bandas y DOS

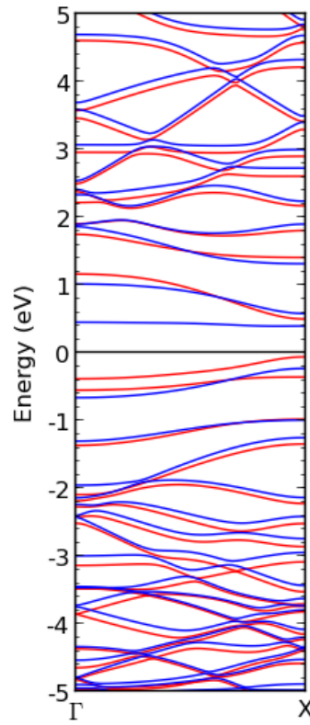


Figura 7.6: cn4.B.1 Bandas.

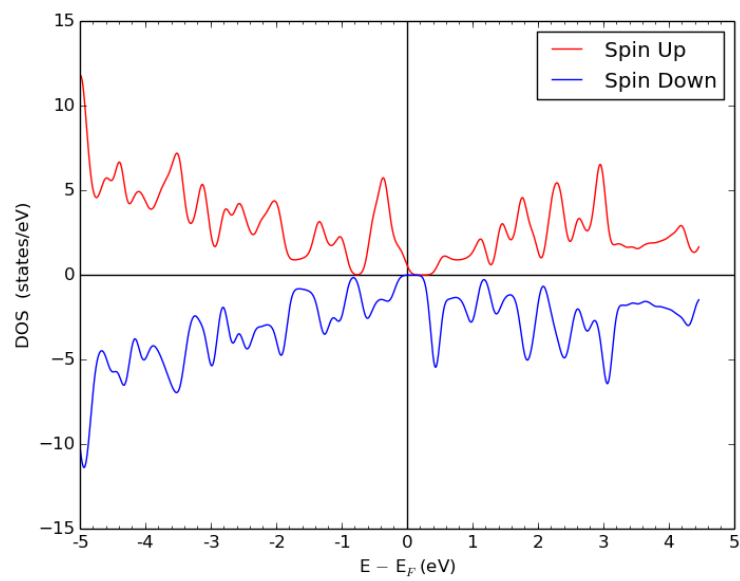


Figura 7.7: cn4.B.1 DOS.

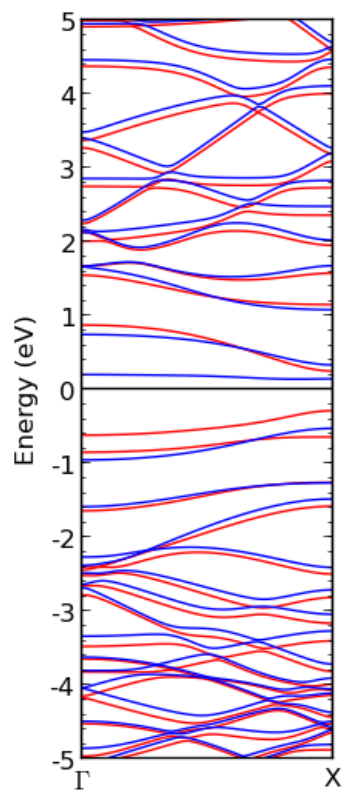


Figura 7.8: cn4.B.2 Bandas.

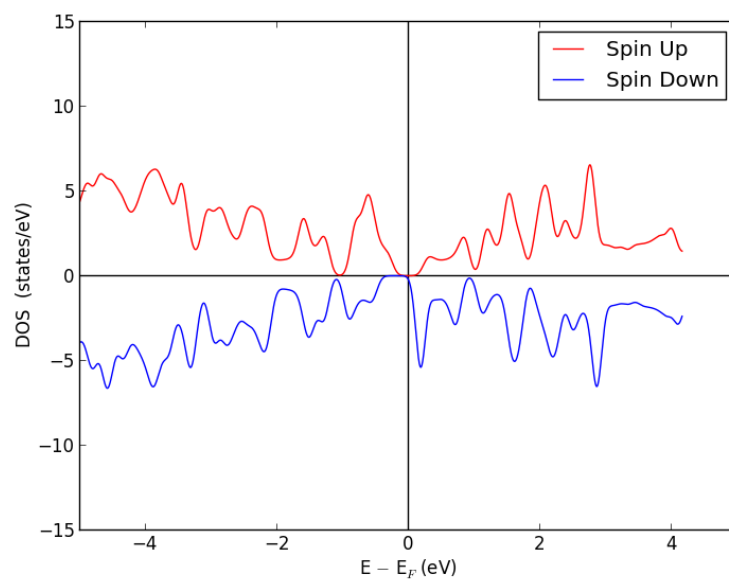


Figura 7.9: cn4.B.2 DOS.

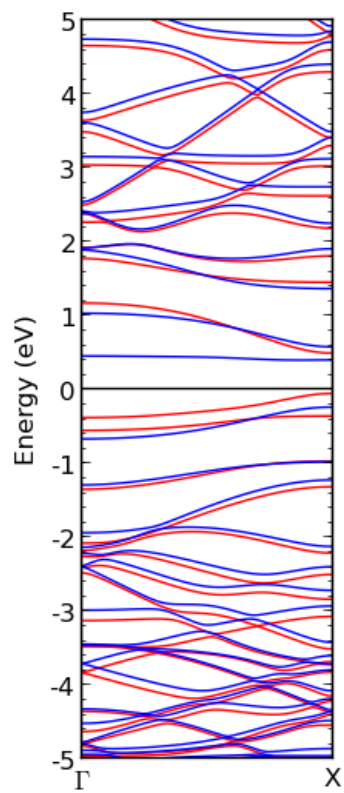


Figura 7.10: cn4_B_3 Bandas.

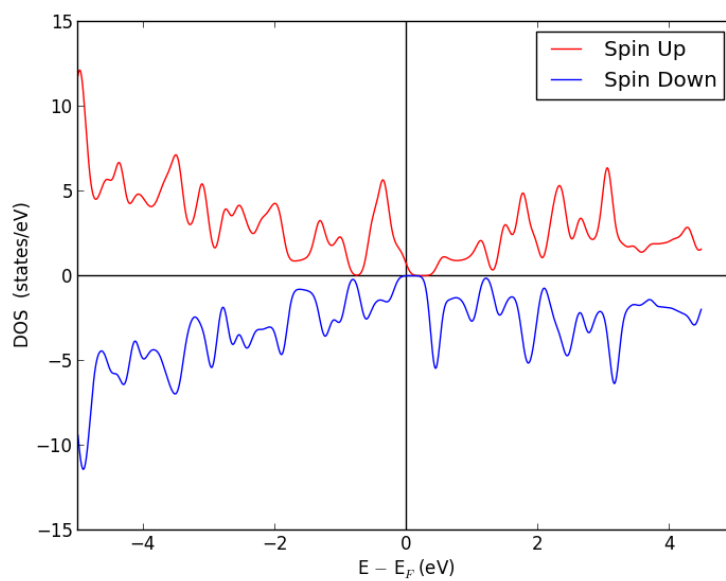


Figura 7.11: cn4_B_3 DOS.

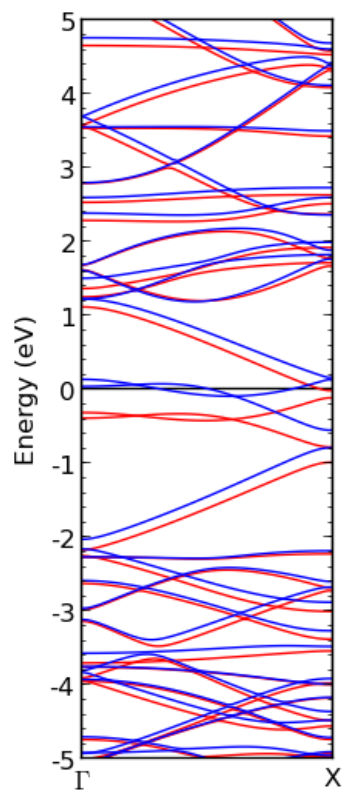


Figura 7.12: cn4_B_4 Bandas.

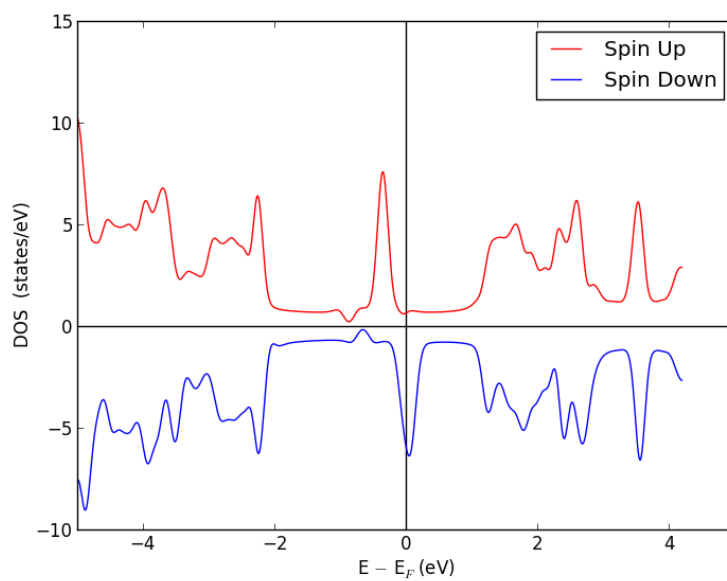


Figura 7.13: cn4_B_4 DOS.

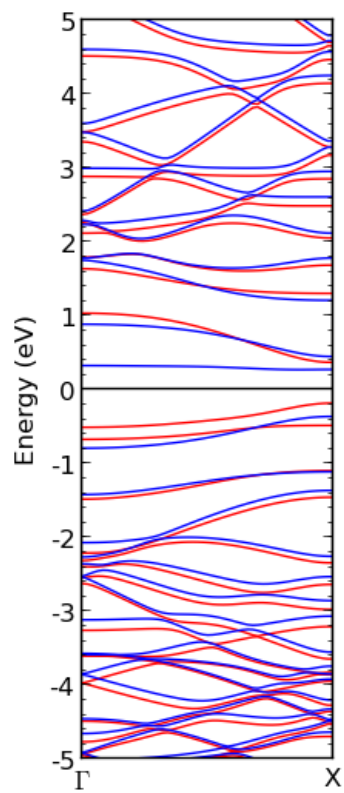


Figura 7.14: cn4_B_5 Bandas.

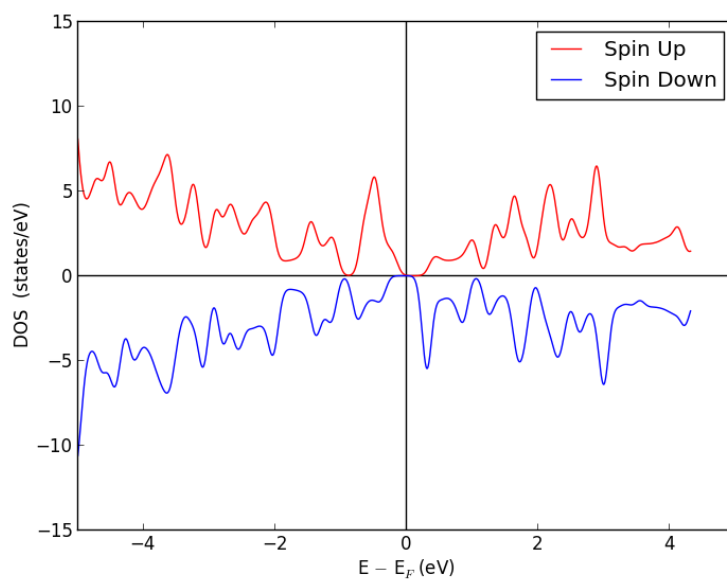


Figura 7.15: cn4_B_5 DOS.

Apéndice 8

Sistema $cn4_N$

8.1. Geometría estructural

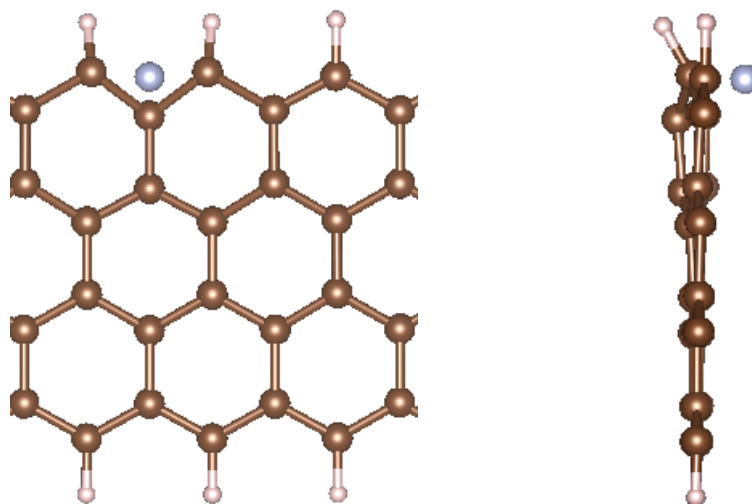


Figura 8.1: $cn4_N.1.x4$.

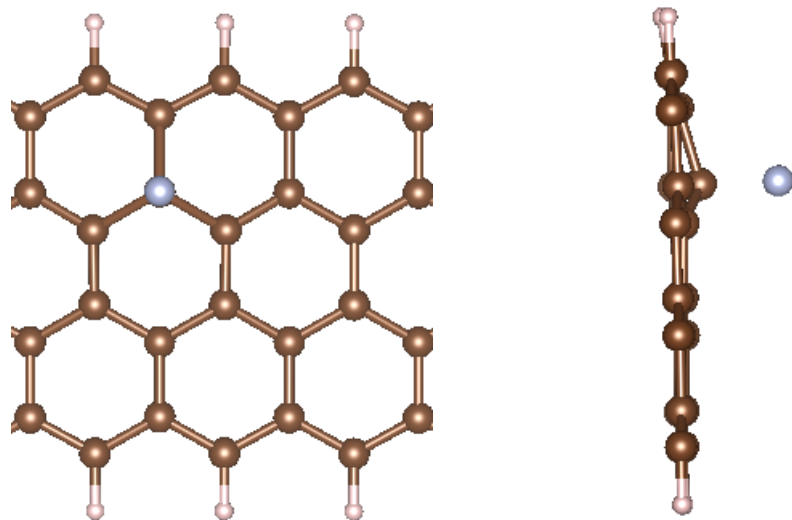


Figura 8.2: cn4_N.2_x4.

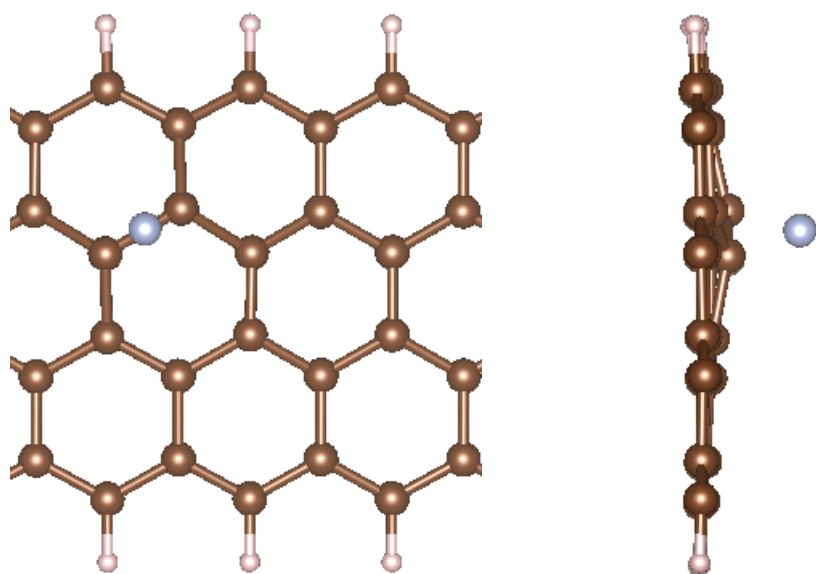


Figura 8.3: cn4_N.3_x4.

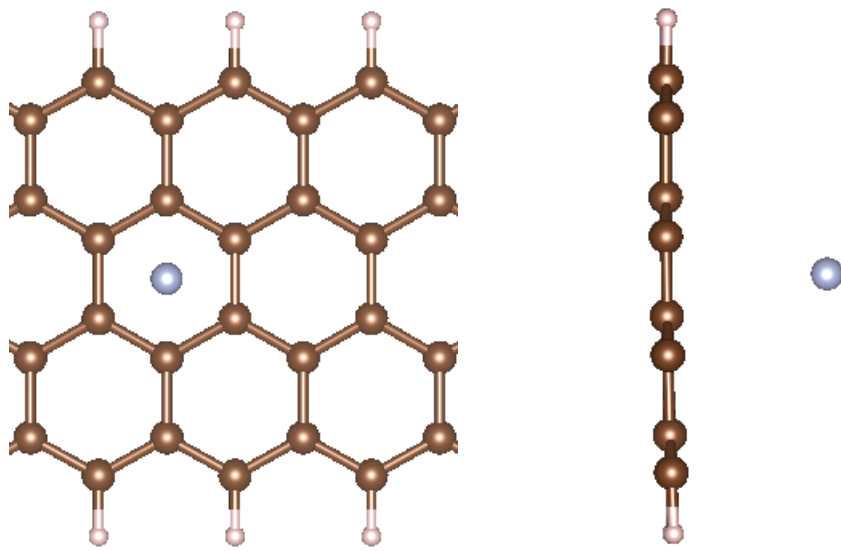


Figura 8.4: cn4_N.4_x4.

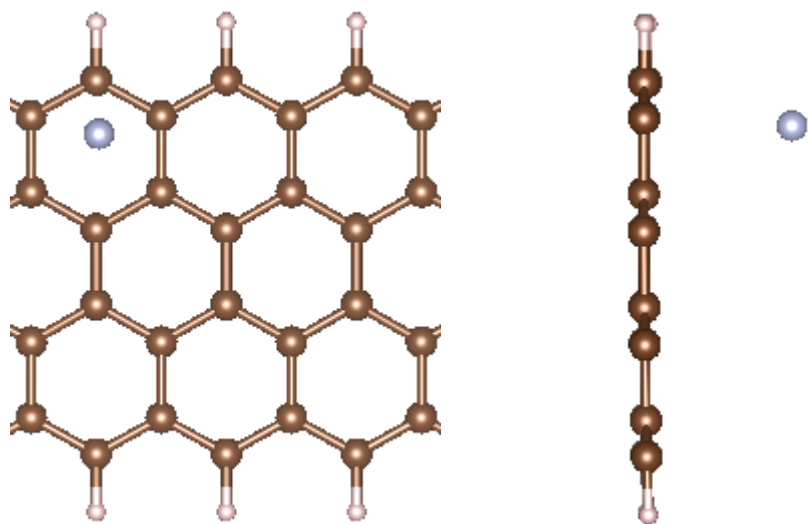


Figura 8.5: cn4_N.5_x4.

8.2. Diagrama de bandas y DOS

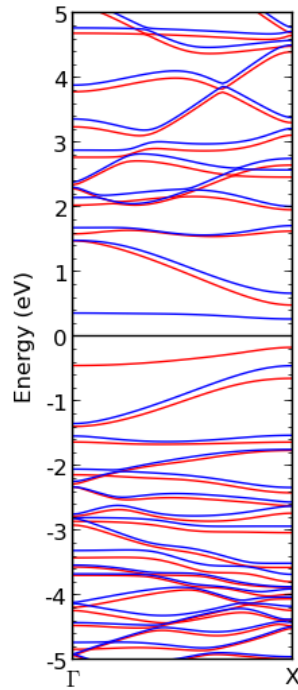


Figura 8.6: cn4_N_1 Bandas.

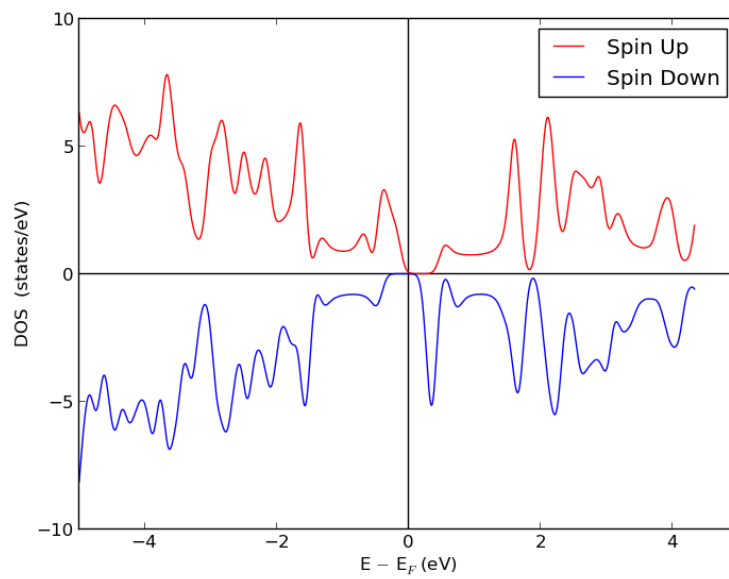


Figura 8.7: cn4_N_1 DOS.

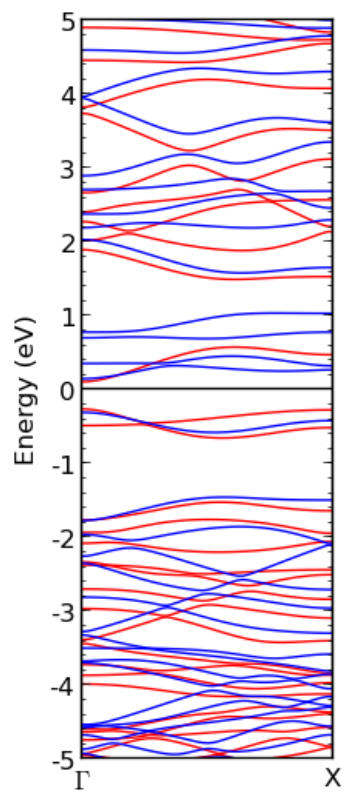


Figura 8.8: cn4.N.2 Bandas.

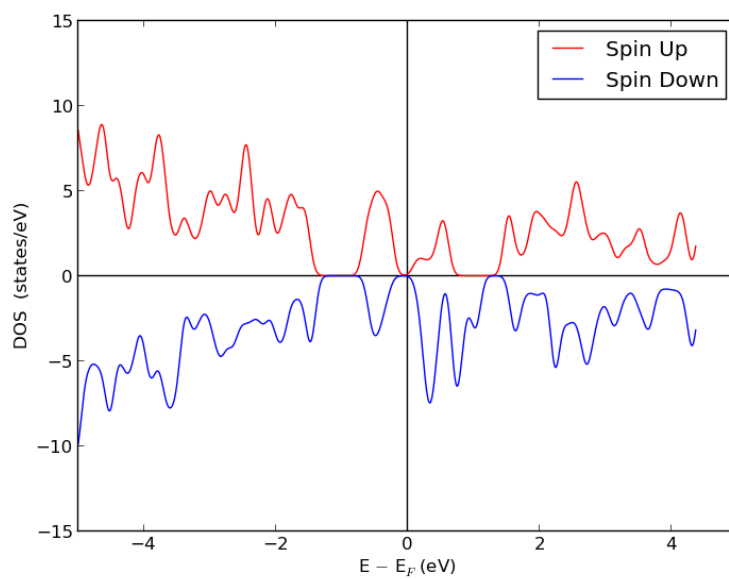


Figura 8.9: cn4.N.2 DOS.

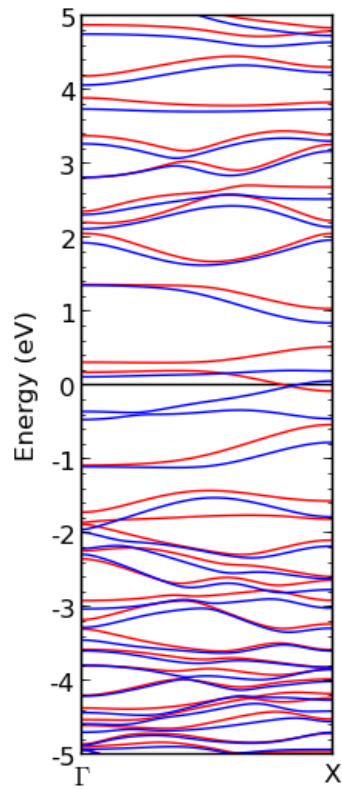


Figura 8.10: cn4_N_3 Bandas.

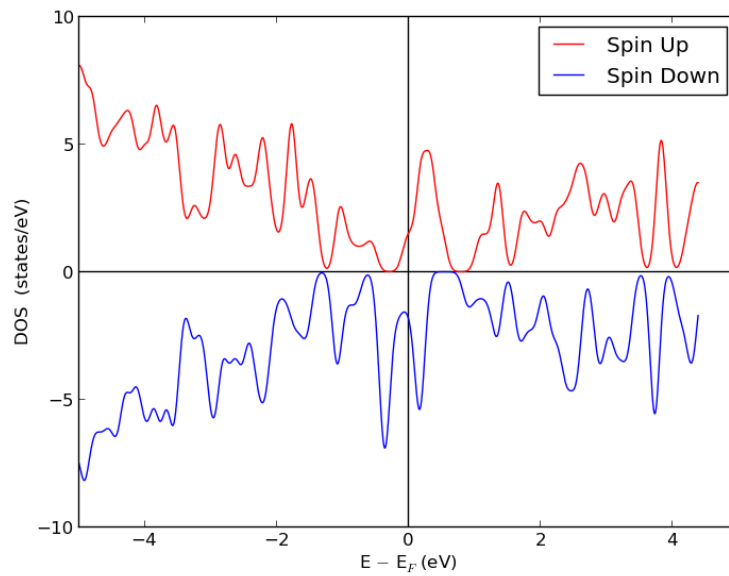


Figura 8.11: cn4_N_3 DOS.

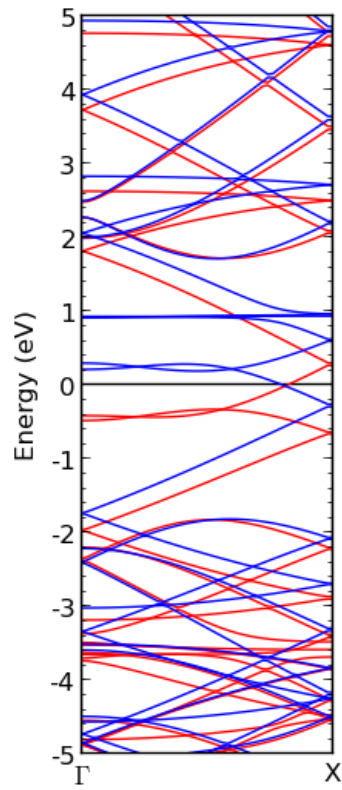


Figura 8.12: cn4_N_4 Bandas.

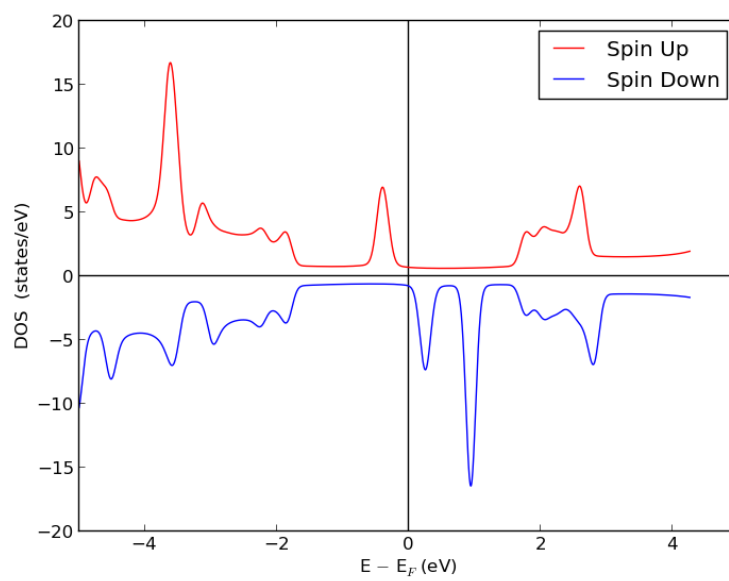


Figura 8.13: cn4_N_4 DOS.

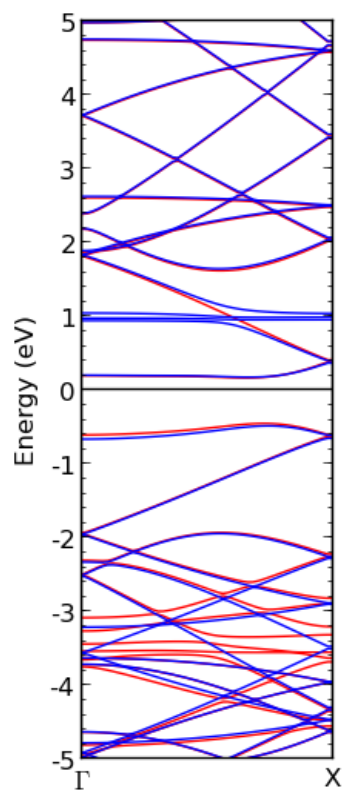


Figura 8.14: cn4_N_5 Bandas.

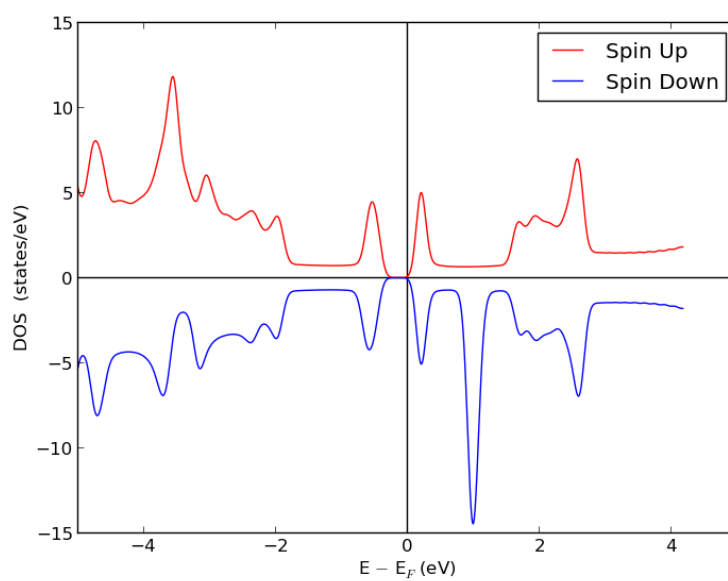


Figura 8.15: cn4_N_5 DOS.

Apéndice 9

Sistema cn4_O

9.1. Geometría estructural

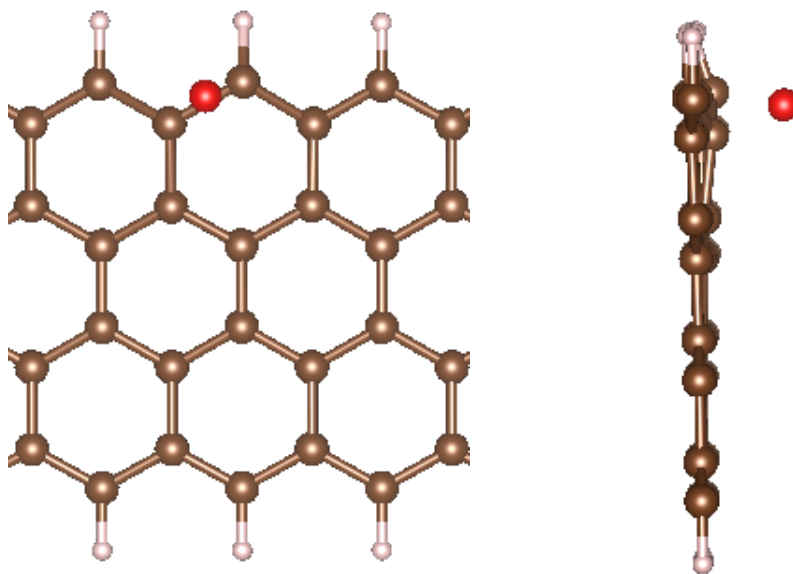


Figura 9.1: cn4.O.1.x4.

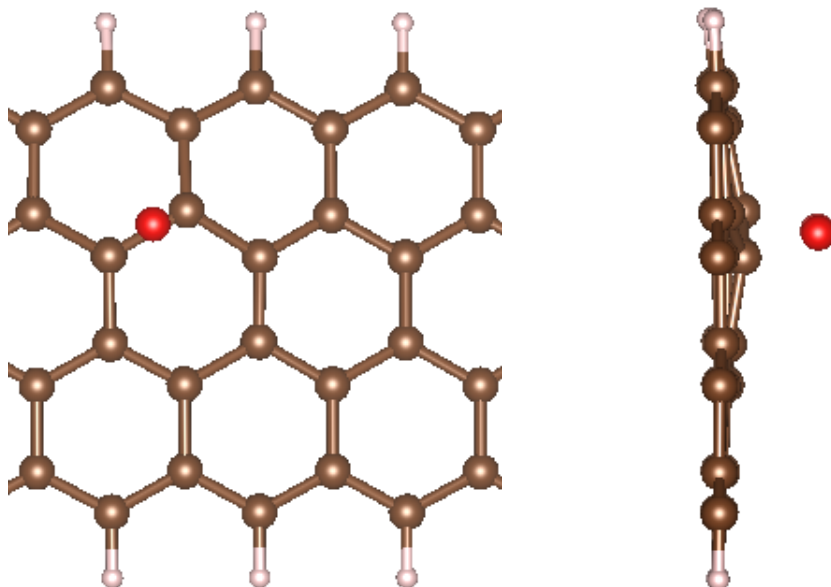


Figura 9.2: cn4.O.2_x4.

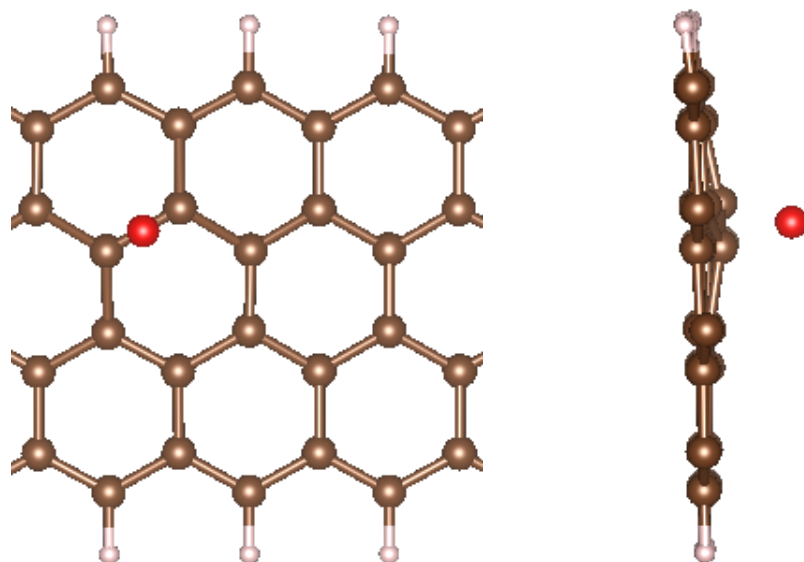


Figura 9.3: cn4.O.3_x4.

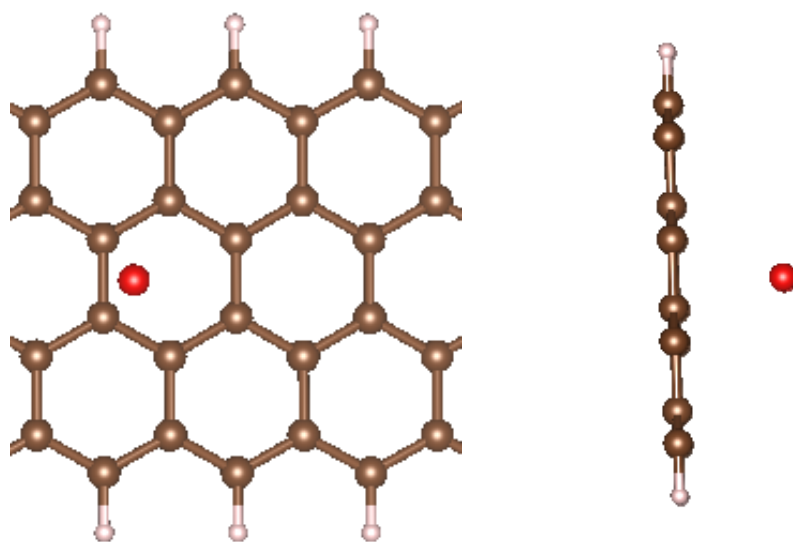


Figura 9.4: cn4_O_4_x4.

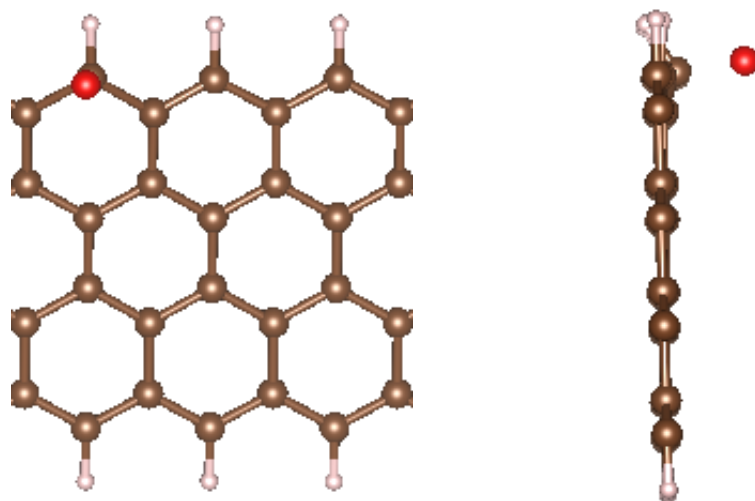


Figura 9.5: cn4_O_5_x4.

9.2. Diagramas de bandas y DOS

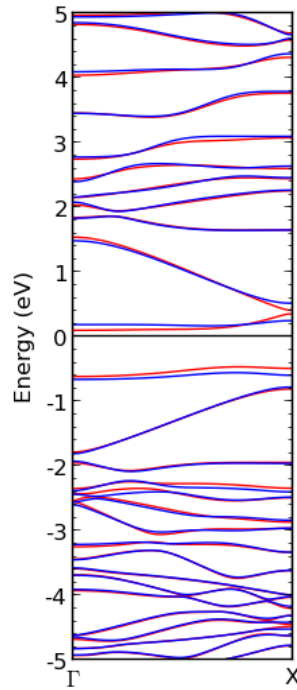


Figura 9.6: cn4_O.1 Bandas.

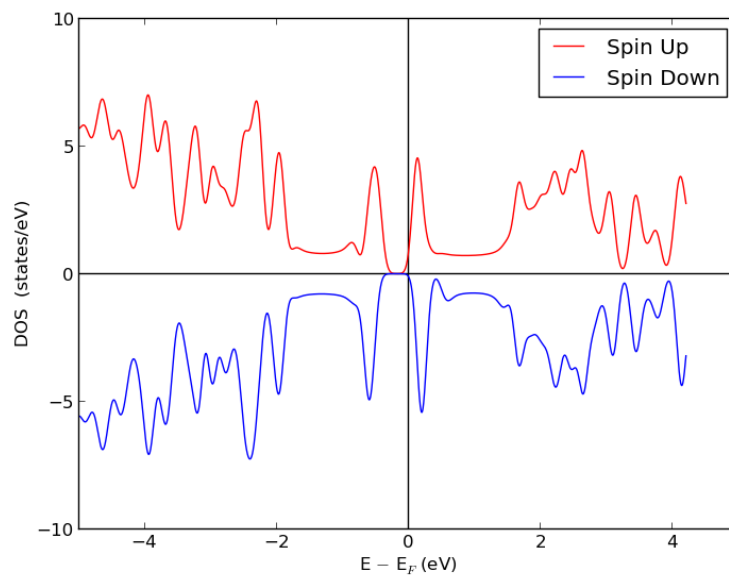


Figura 9.7: cn4_O.1 DOS.

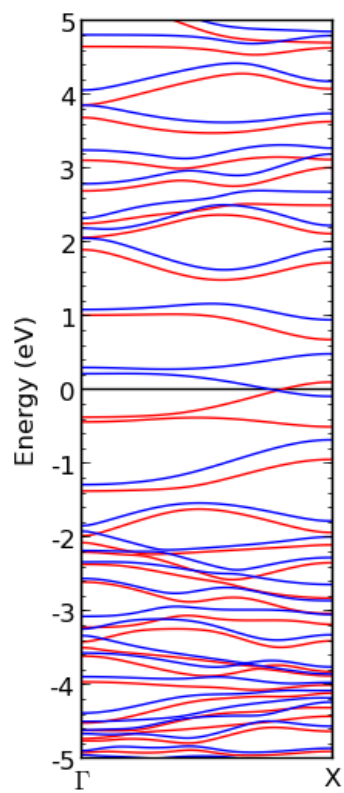


Figura 9.8: cn4.O.2 Bandas.

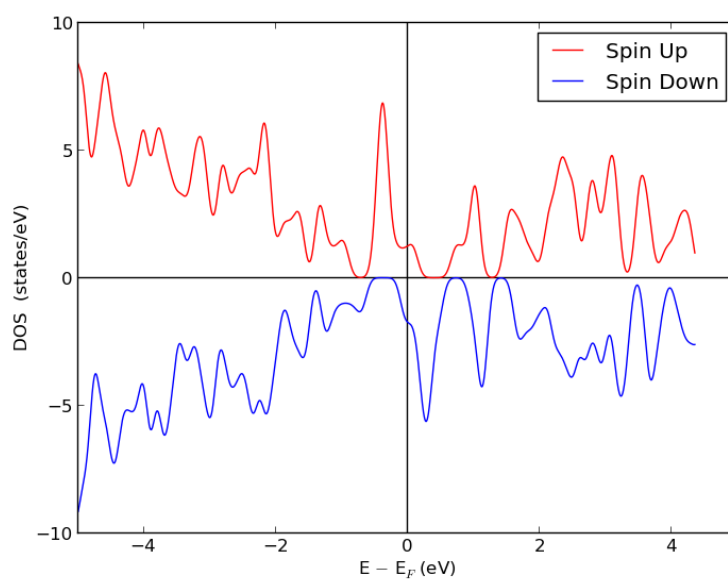


Figura 9.9: cn4.O.2 DOS.

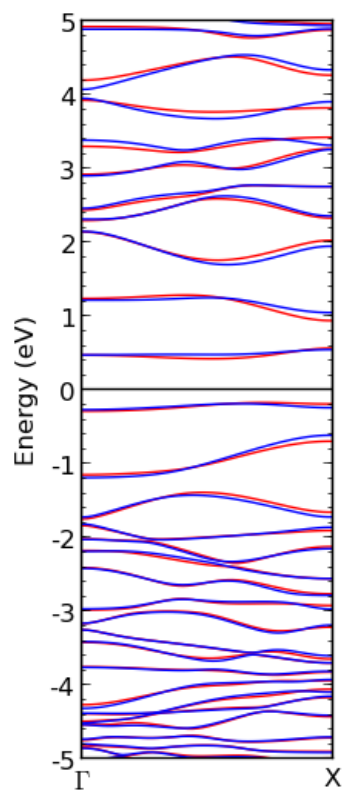


Figura 9.10: cn4_O.3 Bandas.

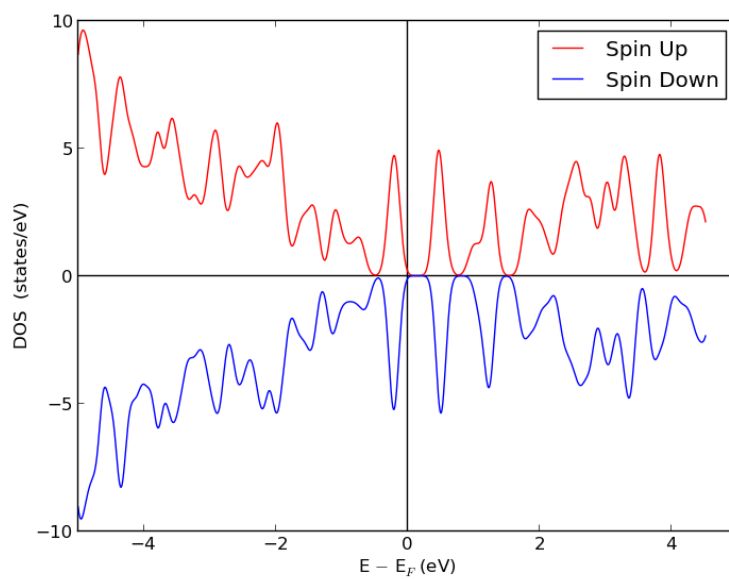


Figura 9.11: cn4_O.3 DOS.

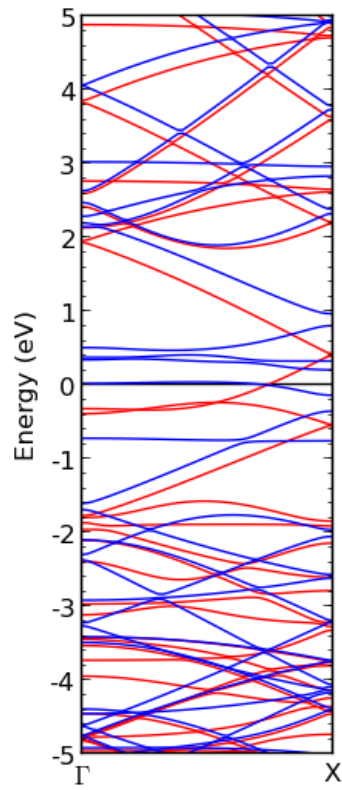


Figura 9.12: cn4_O_4 Bandas.

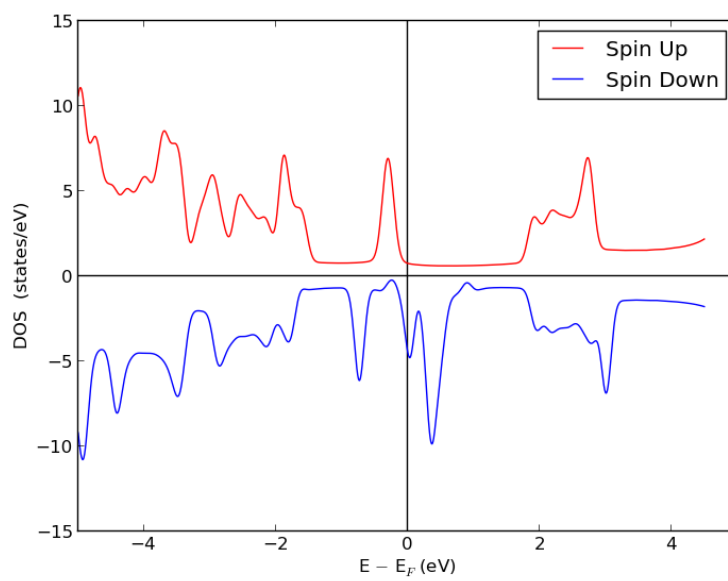


Figura 9.13: cn4_O_4 DOS.

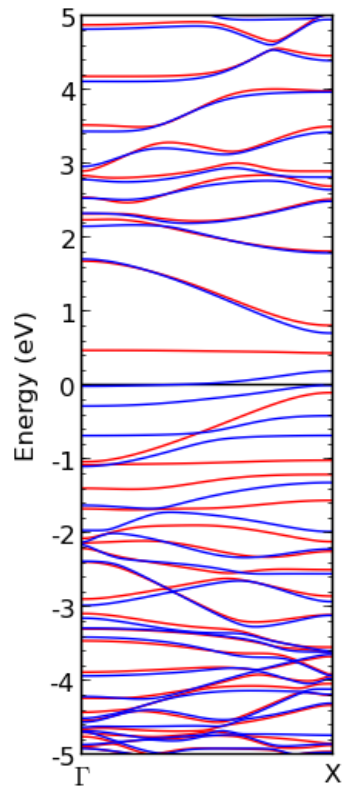


Figura 9.14: cn4_O_5 Bandas.

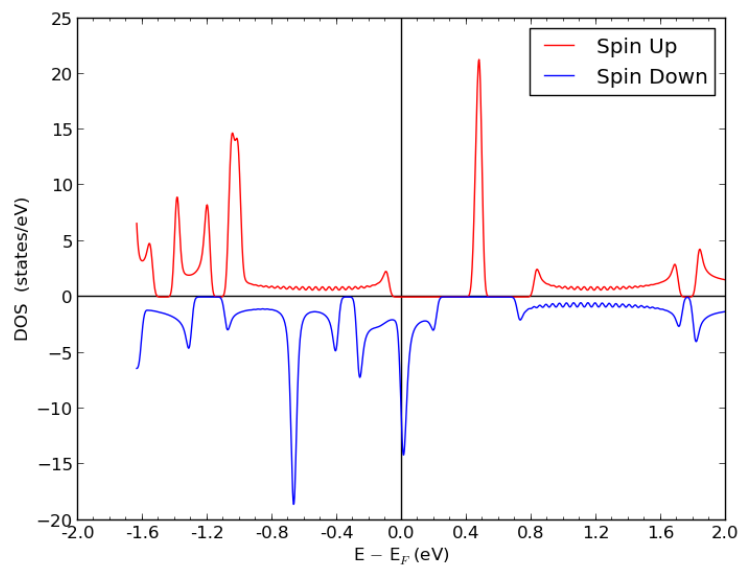


Figura 9.15: cn4_O_5 DOS.

Apéndice 10

Cálculo con PBE y HSE06

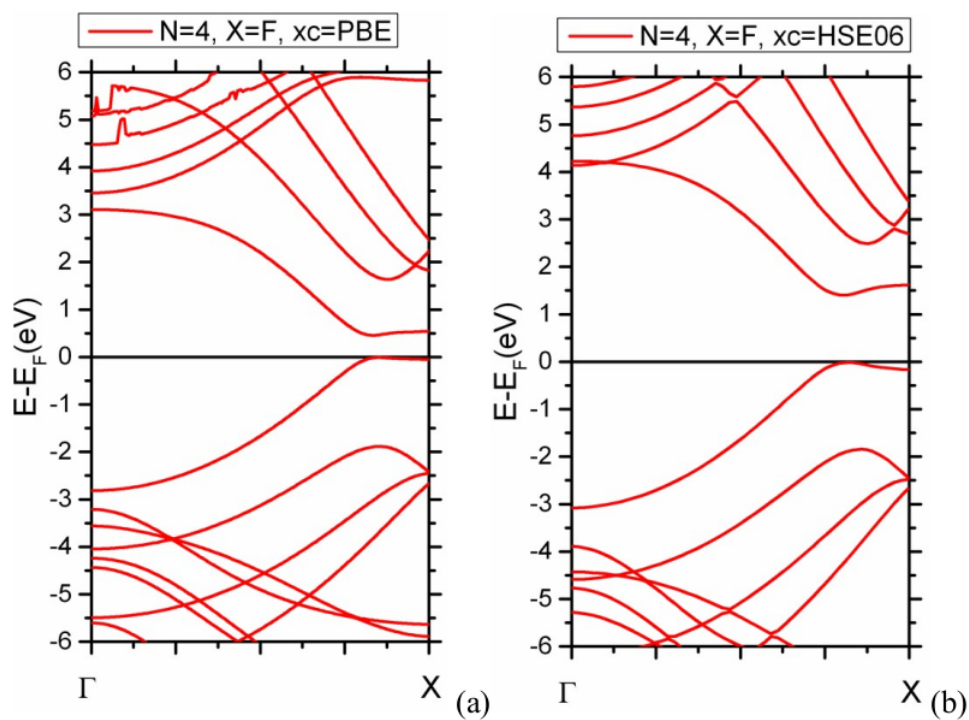


Figura 10.1: Diagrama de bandas para $X = F$ y $N = 4$ usando GGA-PBE (a) y HSE06 (b).

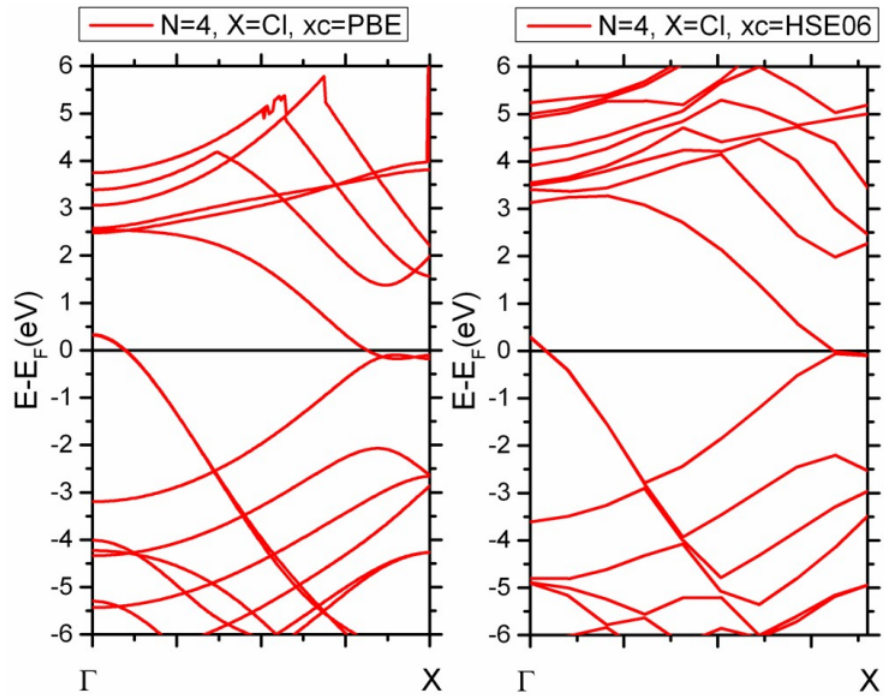


Figura 10.2: Diagrama de bandas para $X = \text{Cl}$ y $N = 4$ usando GGA-PBE (a) y HSE06 (b).

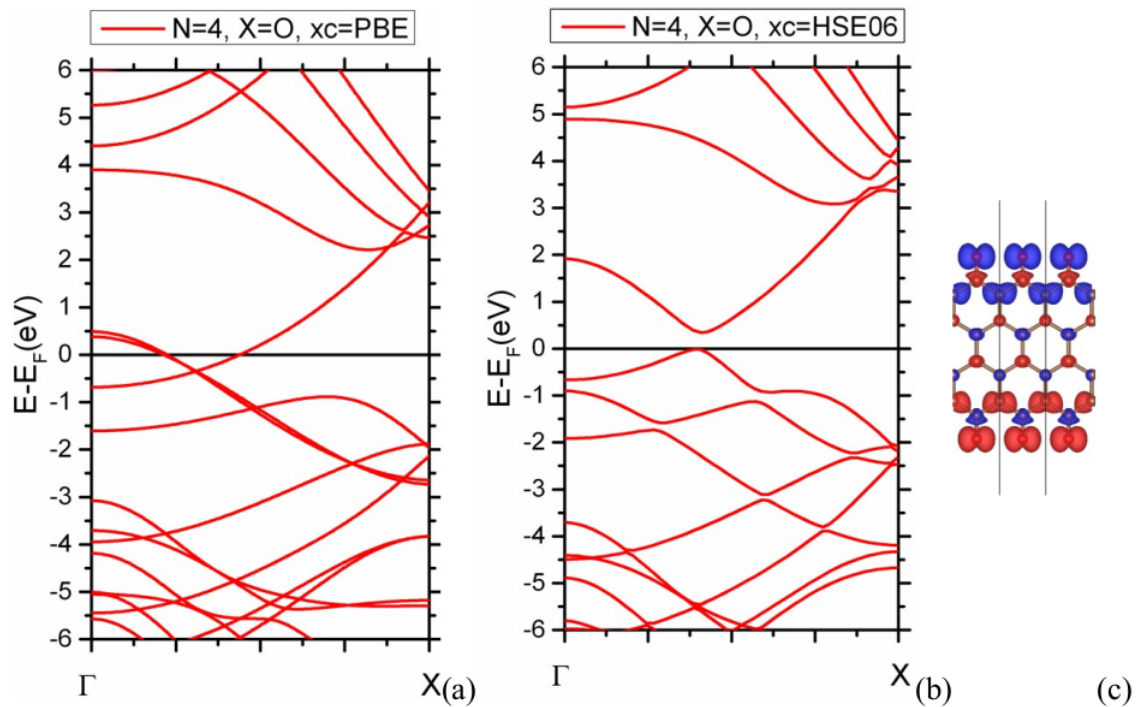


Figura 10.3: Diagrama de bandas para $X = \text{O}$ y $N = 4$ usando GGA-PBE (a), HSE06 (b) y el mapa de densidad de espín (isosuperficie $2E-3e\text{\AA}^{-3}$) para HSE06 (c).

ANEXOS

Anexo 1

Publicación científica



Cite this: DOI: 10.1039/c7cp02948a

Mechanical properties and electronic structure of edge-doped graphene nanoribbons with F, O, and Cl atoms†

 Sebastián Piriz,^a Luciana Fernández-Werner,^a Helena Pardo,^a Paula Jasen,^{bc}
Ricardo Faccio ^{*a} and Álvaro W. Mombrú^{*a}

In this study, we present the structural, electronic, and mechanical properties of edge-doped zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs) doped with fluorine, oxygen, and chlorine atoms. To the best of our knowledge, to date, no experimental results concerning the mechanical properties of graphene-derived nanoribbons have been reported in the literature. Simulations indicate that Cl- and F-doped ZGNRs present an equivalent 2-dimensional Young's modulus E^{2D} , which seems to be higher than those of graphene and H-doped ZGNRs. This is a consequence of the electronic structure of the system, particularly originating from strong interactions between the dopant atoms localized at the edges. The interaction between dopant atoms located at the edges is higher for Cl and lower for F and O atoms. This is the origin of the observed trend, in which $E_{Cl}^{2D} > E_F^{2D} > E_O^{2D}$ for all the analyzed ZGNRs.

Received 4th May 2017,
Accepted 17th July 2017

DOI: 10.1039/c7cp02948a

rsc.li/pccp

1. Introduction

Lamellar carbon materials, such as graphene, have received significant attention due to their promising technological applications ascribed to their particular electronic structure. Among these materials, graphene nanoribbons (GNRs) have been a subject of interest because they offer a model to study correlations due to their reduced dimensionality and potential use in spintronics since they can work as perfect spin filters and their production has made possible important advances.^{1–3} Among the properties of these carbon nanoribbons, note that the in-plane electric field, perpendicular to the periodic axis, induces a half-metal state in zigzag nanoribbons (ZGNRs).^{4,5}

Chemical vapor deposition (CVD) is the route that has been reported for the bulk production of long, thin, and highly crystalline graphene ribbons. The technological possibilities of GNRs were enhanced *via* improvement in their production and advances in the processing of graphene and graphitic materials.⁶

For graphene nanoribbons, the presence of different types of boundary shapes, called edges, modifies the electronic structure of the material. The major effects are observed at the Fermi

level, which cause unusual magnetic and transport features.⁷ The zigzag edges (ZGNR) present electronically localized states at the boundaries, corresponding to the non-bonding states that appear at the Fermi level as a large peak in the density of states. The non-magnetic state presents many states at the Fermi level, which produces a strong instability that can be resolved *via* spin polarization or geometrical distortion. Due to the non-bonding character of the zigzag-localized edge states, geometrical reconstruction is unlikely to happen,⁸ and the spin polarization of the electronic density establishes an antiferromagnetic arrangement with the opening of a gap, yielding a Slater insulator.⁹ The value of the electronic band gap is strongly related to the width of the ZGNR since it can be understood as a consequence of the interaction between edges and quantum confinement. For this reason, wider ribbons with longer distances between opposite edges recover the graphene geometry with a gap equal to zero. The tendency observed corresponds to an exponential decay of the energy gaps when the nanoribbon's width (N) is increased.

In the literature, many representative results concerning the simulation mechanical properties of carbon nanostructures can be found. In particular, classical methods have been widely and successfully applied to polymerized nanotubes,¹⁰ nanotube networks and super carbon nanotubes,¹¹ and Möbius and twisted graphene nanoribbons.¹² The main conclusions from these studies indicate that there is no important variation of the electronic properties of zigzag nanoribbons upon stress-strain effects (*i.e.* energy gaps and local magnetic moments). The Young's modulus, Poisson's ratio, and shear modulus have

^a Centro NanoMat-DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. E-mail: rfaccio@fq.edu.uy, amombru@fq.edu.uy

^b Instituto de Física del Sur (IFISUR), UNS-CONICET, Av. Alem 1253, B8000 Bahía Blanca, Argentina

^c Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000 Bahía Blanca, Argentina

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7cp02948a

been calculated in a systematic report; in all the cases, GNRs have larger constants than graphene, but they approximate to this material when the GNR's width is increased. This effect was explained in terms of the hardness of the C–C bonds positioned at the edges of the GNRs due to the observed geometrical reconstruction.

Apart from the conventional variations in the electronic properties, such as the ribbon width and the chirality, of the GNRs, doping of these materials with atoms of different electronegativities provides us the opportunity to enhance this richness and explore new potential materials in the pursuit of novel properties.

Among the possible elements to investigate, the lighter halogens, *i.e.* F and Cl[−], are reasonable candidates since the preparation of the doped materials is experimentally achievable through halogenation.^{13,14} Oxygen is also a very important element to be studied as a dopant due to its presence when oxidizing treatments are performed on graphene-derived nanomaterials.

Finally, to the best of our knowledge, to date, experimental results concerning the mechanical properties of graphene-derived nanoribbons have not been reported in the literature. For this reason, we thought that it was important to theoretically contribute to the mechanical properties of the edge-modified GNRs upon their doping with O, F, and Cl and discuss the relationships of the properties with the electronic structure.

2. Methodology

2.1 Structural geometry and electronic structure

The theoretical study of the uniaxial stress on different ZGNRs is based on the first principles – density functional theory.^{15,16} The simulations have been performed using the SIESTA code,^{17–20} which adopts a linear combination of numerical localized atomic-orbital basis sets for the description of valence electrons and norm-conserving non-local pseudopotentials for the atomic core. The pseudopotentials have been constructed using the Trouiller and Martins scheme,²¹ which describes the interaction between the valence electrons and atomic core. We selected a split-valence double- ζ basis set with polarization orbitals for all the carbon atoms. The extension of the orbitals was determined *via* the cut-off radii of 4.994 a.u. and 6.254 a.u. for the s and p channels, respectively, as obtained from an energy shift of 50 meV due to the potential-induced localization. The total energy was calculated within the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parametrization of the generalized gradient approximation GGA xc-potential.^{22,23} The real-space grid used to represent the charge density and wave functions was equivalent to an energy cut-off of 230 Ry. The atomic positions were fully relaxed in all the cases using a conjugate-gradient algorithm until all forces were smaller than 10 meV Å^{−1}. A Monkhorst Pack grid²⁴ of 300 × 2 × 2 was defined in terms of the selected supercells, allowing a total of 600 *k*-points in the full Brillouin Zone. All these parameters allow the convergence of the total energy. It is important to mention that all the cases were initialized with an antiferromagnetic arrangement

according to the expected spin-density solutions for these small-width GNRs.

The ZGNRs selected for simulation correspond to *N*-dimers, taking values from *N* = 4 to 10. All the designed supercells were orthogonal, with the GNR placed in the *ab* plane and oriented with the periodic direction along the *a*-axis. To avoid interference between symmetry images, vacuum regions of 15 Å were added along the *b* and *c* directions. In the case of the smallest unit cell, the *a*-axis value for every cell is approximately $a_0 = 2.495$ Å, with a total number of atoms of $2N + 2$. For the purpose of increasing the number of degrees of freedom in each case, the cells were expanded in four units along the *a*-axis ($a = 4a_0$); this allowed us to increase the total number of atoms inside the supercells by fourfold according to $8N + 8$. The total number of atoms in each case corresponds to 40, 48, 56, 64, 72, 80, and 88.

Finally, with the purpose of evaluating the effect of the selected xc-functional, we proceeded with further DFT calculations utilizing the hybrid HSE06 functional.²⁵ For this purpose, we utilized the VASP code^{26–29} using the PAW-PBE³⁰ pseudo-potentials with the same electronic configuration as for the SIESTA setup.

2.2 Mechanical properties

The Young's modulus *E* is a measure of the stiffness of a solid specimen and defines the mechanical properties of a material. As it has been previously presented for the case of graphene,³¹ it is of more sense to define the in-plane stiffness (E^{2D}) instead of the classical 3D Young's modulus (E^{3D}) because of the reduced dimensionality of this material. For this reason, in graphite, the elastic properties can be considered to be independent of the interlayer distance between graphene, $c_0 = 3.35$ Å, and the Young's modulus can be described as follows: $E^{2D} = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial^2 E_S}{\partial \epsilon_x^2} \right)_{E_0} = E^{3D} c_0$, where E_S , ϵ_x , and A_0 correspond to the total energy, linear strain, and equilibrium reference area of the 2D material, respectively. The in-plane stiffness of graphite, calculated to achieve the *N* limit, is obtained considering an axial load on graphene. The value obtained in this case was $E^{3D} = 1.02(3)$ TPa³² and allowed us to obtain $E^{2D} = 3.41(9)$ TPa Å. This value is almost identical to that experimentally obtained for graphene, *i.e.* $E^{2D} = 3.42(30)$ TPa Å,³³ using nano-indentation with an atomic force microscope, and it is in agreement with those reported by Kuddin *et al.* ($E^{3D} = 1.02$ TPa Å)³⁴ and Van Lier *et al.* ($E^{3D} = 1.11$ TPa Å)³⁵ using the *ab initio* methods. The stress–strain curves were obtained by applying different stresses on the GNR; this allowed full atomic relaxation together with full unit cell parameter optimization until the desired stress tensor was reached. Since we were considering uniaxial strain only, the Voigt tensor had only one non-zero component: $[\sigma_{x_1} \sigma_{y_1} \sigma_{z_1} \sigma_{xy_1} \sigma_{xz_1} \sigma_{yz_1}] \Rightarrow [\sigma_{x_1} 0, 0, 0, 0, 0]$. The selected stress components of the Voigt tensor allowed us to determine the strains in the range of $\epsilon_x = \pm 0.020$ for the whole series, which assured a linear stress regime.^{36,37} It corresponds to a quadratic dependence of the total energy on the strain. *Via* this procedure, we obtained all the mechanical properties and, additionally, the equilibrium unit cell parameters for the whole set of systems.

3. Results and discussion

3.1 Energetics

To address the thermodynamics of the systems, we calculated the formation and cohesion energy. In the first case, we applied the following expression:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{X-GNR}} - n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} \quad (1)$$

where $E_{\text{X-GNR}}$ is the total energy of the X-doped ZGNR, n_{X} (X = F, O, and Cl) is the total number of atoms in the supercell, and μ_{X} (X = F, O, and Cl) is the corresponding chemical potential. In the case of carbon, the chemical potential was determined by the graphene system, and for the rest of the atoms, the diatomic species were utilized (F_2 , O_2 , and Cl_2) in the gas phase. All the values are presented in Table 1.

As can be observed, when diatomic molecules are used as reactants, the formation energy is only unfavorable for Cl_2 . This is due to the stability of the Cl_2 molecule and pristine graphene as compared to that of the corresponding edge-doped nanoribbon. However, it is well known that there exist many possibilities of chemical sources for preparing these kinds of materials with F, Cl, and O atoms. When we used these atoms as reactants, the chemical potential μ_{X} (X = F, O, and Cl) corresponded to the total energy of the isolated F, O, and Cl atoms, and the energy expression corresponded to the cohesion energy (E_{coh}). On analyzing these values, it can be observed that they all correspond to favorable processes. It is not our objective to discuss or propose possible chemical routes for the preparation of the X-ZGNR, but these values are relevant for us for comparison purposes. In conclusion, what is observed in every case is that the formation and cohesion energies per atom become more favorable at larger widths (high N values). Herein, again, the effect of edge interactions is stronger for smaller widths, but the effect becomes diluted for larger widths.

3.2 Structural geometry

To characterize the structural geometry of the substituted ZGNRs, we represent the width of a GNR through the shortest C–C width (d_1) and the longest C–C width (d_2) for the different N cases (see Fig. 1). These are the lengths that have been used to calculate the Young's modulus, named E_1^{2D} and E_2^{2D} while utilizing the d_1 and d_2 distances, respectively. There is no reason to think that one of them is more correct than the other; this is why we have always presented both. As abovementioned in last part of

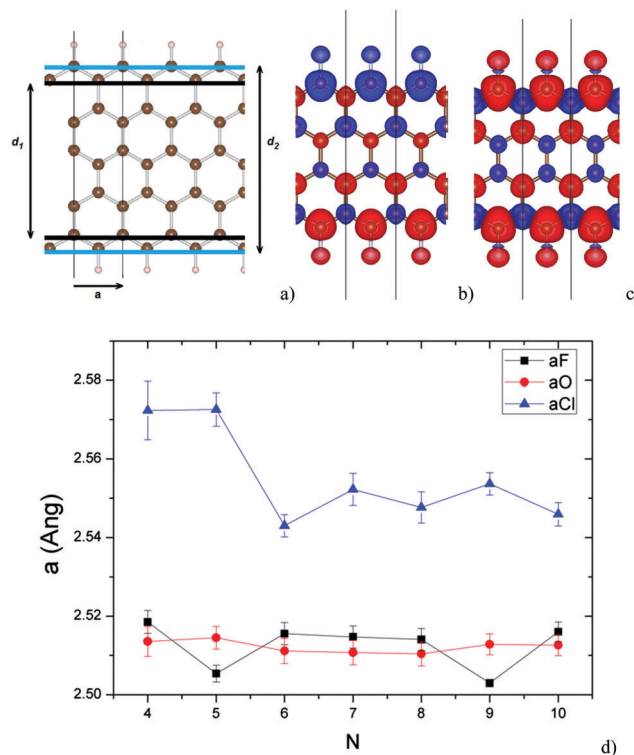


Fig. 1 (a) Schematic of the ZGNR supercell for $N = 4$, showing characteristic distances: a , d_1 , and d_2 . The spin density for the AFM and FM arrangement is presented in (b) and (c), respectively, where blue indicates positive and red negative spin densities at the isosurface of $0.004 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. (d) Evolution of the characteristic distance a (Å) with N for F, O, and Cl.

the methodology, the unit cell a -axis parameter was obtained from the energy–strain curve taking the value that minimized the total energy. Thus, the complete list of the structural parameters for the X-ZGNRs are given by the length a , and its evolution with N is shown in Fig. 1.

The characteristic bond lengths for the three substituted nanoribbons for the extreme N cases, $N = 4$ and $N = 10$, are presented in Table 2. The shortest C–X distance (X = O, F, and Cl) was observed in the case of F-doping, which was expected due to the small size and high electron affinity of fluorine. Although there were no major differences, variations occurred at lower N values since in these cases, there was a proximity effect between edges and a reduction in the number of degrees of freedom. This introduced important changes in the corresponding electronic

Table 1 Formation energies and cohesion energies expressed as eV per atom

N	Formation energy (eV per atom)			Cohesion energy (eV per atom)		
	Cl	F	O	Cl	F	O
4	0.11	−0.31	−0.18	−6.34	−6.76	−7.04
5	0.09	−0.25	−0.15	−6.58	−6.93	−7.16
6	0.09	−0.22	−0.13	−6.74	−7.06	−7.26
7	0.07	−0.19	−0.11	−6.88	−7.15	−7.32
8	0.06	−0.17	−0.10	−6.99	−7.23	−7.38
9	0.07	−0.15	−0.09	−7.06	−7.28	−7.42
10	0.05	−0.14	−0.08	−7.13	−7.33	−7.45

Table 2 The bond distances C–X, C–C at edges of the GNRs, and C–C in the bulk region of the GNRs are presented in Å for X = Cl, F, and O

$N = 4$ (Å)	Cl	F	O
	C–X	1.77	1.35
C–C _{edge}	1.41	1.41	1.34
C–C _{bulk}	1.45	1.45	1.41
$N = 10$ (Å)	Cl	F	O
	C–X	1.76	1.36
C–C _{edge}	1.42	1.42	1.34
C–C _{bulk}	1.44	1.44	1.41

structure of the systems, affecting edge and bulk atoms; this fact has been reconsidered hereinafter. When going to higher N values, the interaction between edges becomes dilute, and thus, the C–C distances become closer to those expected for graphene^{31,38} although the structural distortions at the edges are still present.

Fig. 1 shows the evolution of the a -axis value for all the doping cases. In the case of $X = F$ and O , almost constant variation was observed. This is probably due to the chemical nature of the involved atoms, where F_2 and O_2 molecules present the equilibrium distances of 1.41 Å and 1.21 Å,³⁹ respectively, which are low as compared to the $X \cdots X$ distances between periodical images for $X = O$ and F (a -axis values). This fact would imply that the hybridization between the edge doping atoms could be reduced, and thus, the $X \cdots X$ distance (a -axis) remained almost constant and originated from the carbon backbone. In the case of Cl doping, the situation is different maybe due to the similarity between the obtained a -axis values with the corresponding bond equilibrium distance in the Cl_2 molecule, which is 1.99 Å³⁹ and can contribute to a potential $X \cdots X$ interaction. Herein, again, the edge proximity effect, together with the change in the electronic structure, could be the reason for the explanation of this trend. It has been further analyzed hereinafter.

3.3 Mechanical properties

The calculations presented in this manuscript were validated in a previous study of hydrogen-terminated ZGNR. The mechanical properties were analyzed in terms of the earlier presented 2D normalized Young's modulus E^{2D} . Fig. 2 shows the variation of the E^{2D} with the ZGNR's width N . The results show that E_1^{2D} and E_2^{2D} decrease, whereas N increases. This tendency was observed earlier as well, particularly for hydrogen-terminated ZGNRs³¹ where edge hardening was observed, even showing a Young's modulus higher than that of graphene. This effect disappears when going to larger widths because of the dilution of the edge hardening as a result of the presence of bulk C–C bonds; this explains why E^{2D} decreases. The F and Cl edge doping presents stiffer values than graphene independent of the way of

calculating the E^{2D} . The O -substituted ZGNR is the one that lies apart from this general behavior, even observed for non-substituted ZGNR.³¹ The unusual shortening of the C–C edge length leads to this exception, apart from the differences in its electronic structure, which has been discussed hereinafter. In particular, it can be inferred that the Cl -substituted nanoribbons are stiffer. The Cl -substituted case is stiffer than the non-substituted case,³¹ especially for narrow ZGNRs, possessing similar stiffness when the nanoribbon broadens. Finally, it is important to mention that as compared to that of the H -ZGNR, the equivalent Young's modulus for $X = Cl$ is an inconclusive measure of stiffness due to the ambiguity of the E^{2D} definition, see Fig. 2. However, it is possible to conclude that both $X = Cl$ and H are the stiffest ZGNRs.

3.4 Electronic structure

The band structure for the three substituted cases for the extreme widths, $N = 4$ and 10 , are presented in Fig. 3. Since the spin contribution to the band structure is the same for up- and down-states, only that for the first case is reported for the sake of clarity in all the figures.

In the case of $X = F$, the band structure presents the same features of H -ZGNR, where antiferromagnetic (AFM) and semiconductor behavior is observed. In this situation, it is possible to merge the AFM semiconducting behavior and ferromagnetic (FM) metallic behavior, but as obtained previously for $X = H$, the AFM spin solution is the ground state.^{31,40} In particular, for $X = F$ and $N = 4$, the energy difference between both solutions is $\Delta E_{AFM-FM} = E_{AFM} - E_{FM} = 8.5$ meV per supercell. This difference rapidly reduces with the increasing ZGNR width, becoming $\Delta E_{AFM-FM} = E_{AFM} - E_{FM} = 1.9$ meV per supercell in the case of $N = 10$.

In the case of $X = Cl$, the situation slightly changes. While the number of bands remains equal between F and Cl , since both present the same number of valence electrons, apart from being located very close in the periodic table of elements, the semiconductor behavior and the spin-density is lost for $X = Cl$.

For $X = Cl$, a metallic behavior was observed, with localized states at the Fermi level (FL), and contributing with an

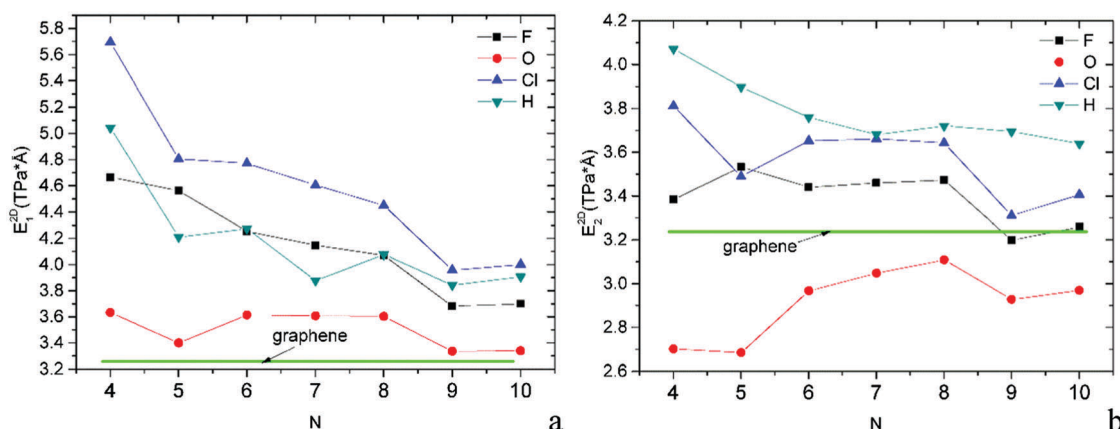


Fig. 2 Evolution of E^{2D} with X -ZGNR with N , for $X = F, O, Cl$, and H . For the sake of clarity, we have presented the two E^{2D} calculated with the characteristic lengths d_1 (a) and d_2 (b). For comparison purposes, the graphene values are represented by the green line.

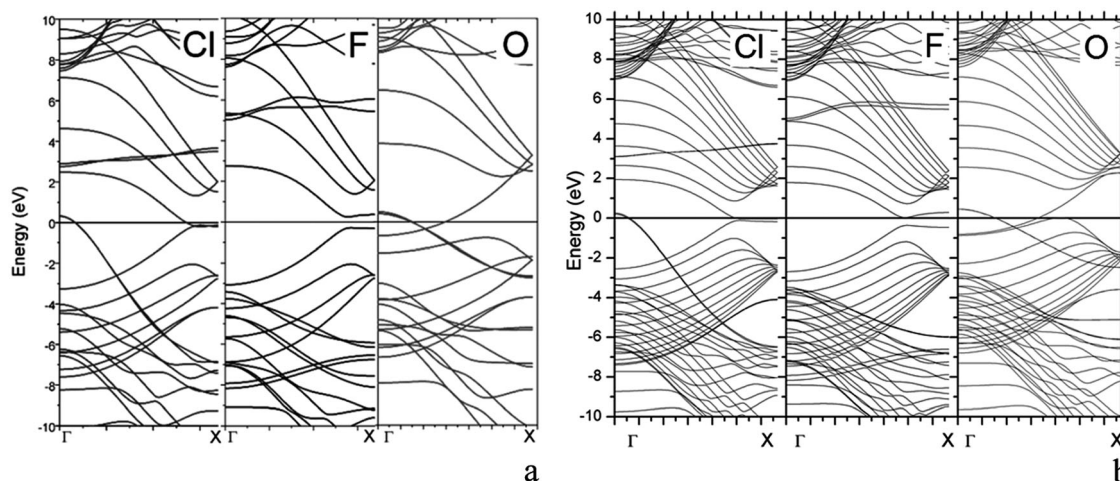


Fig. 3 Band structure of X-ZGNRs for $N = 4$ (a) and $N = 10$ (b).

additional double degenerated band, being crossed by the Fermi level close to the Γ -point. This situation for Cl remains for every width, in which there exists more contribution from the bulk state, but the physics at the Fermi level is governed by the same kind of edge states.

The situation for $X = O$ is really different, with two bands double degenerated each, being crossed by the Fermi level, constituting again a metallic behavior without the development of magnetic ordering. Once again, the nature of the chemical doping at the edges controls the electronic structures and thus its derived structural and mechanical properties. To obtain deeper insights into this discussion, we proceeded to determine the single-electron pseudo-wave functions for the most relevant bands at the high symmetry points of the Brillouin zone, X - and Γ -point, see Fig. 4.

In the case of $X = F$, the bands that contribute to the gap opening upon magnetic ordering correspond to π -states located at different edges. In the other cases, there exist mixed contributions from σ - and π -states coming from the C atoms from the bulk and edge positions.

When considering $X = O$, the situation changes, as stated earlier. First, the lower number of valence electrons of O as compared to those of F makes the band filling different between them. The original band gap opening is lost, and the highest occupied band in $X = F$ becomes depopulated for $X = O$, being crossed by the Fermi level. Additionally, one antibonding band appears and is crossed at the Fermi level too, being almost filled and crossed by the FL. These double degenerated bands present an important contribution from the edge states, particularly from the O orbitals with the p_x symmetry. Due to the proximity of the edge doping atoms, there exists an important hybridization between states localized at the edges, see Fig. 4. However, these O···O interactions are not structurally relaxed due to the presence of the carbon backbone of the GNR that fixes the O···O distances, establishing, for this particular case, a comparatively inferior stability. This observation is extracted from the band running that can be energetically stabilized if the band dispersion is reduced by an increase in the O···O distance, not allowed

again due to the carbon backbone of the ribbon. This could be the origin of relative softening of the mechanical properties of $X = O$ when compared with those of F.

Next, we discussed the situation of $X = Cl$. It can be interpreted as an intermediate situation between $X = F$ and $X = O$. First, because F and Cl present the same number of valence electrons, the band filling should be similar, and in fact, this is the case. The major differences between Cl- and F-ZGNR lie in the loss of magnetic ordering for Cl-ZGNR that again conducts to a metallic solution with localized states at the FL. Similar to $X = O$, $X = Cl$ presents an antibonding band, crossed by the FL close to the Γ -point. This is a double degenerated band being mainly contributed from the edge states, again from the Cl···Cl interactions, particularly from orbitals with p_x symmetry. In relation to the size of Cl, which is bigger than that of the F and O atoms, the interaction is more pronounced, as observed in the band dispersion that runs from $E = 0$ to -7 eV. This band is less dispersed for $X = O$, running from $E = 0$ to -3 eV; and totally filled for $X = F$, running from $E = -3.5$ to -6 eV.

On the one hand, this close Cl···Cl distance generated from the carbon backbone of the ZGNR contributes to interesting edge-localized bands that harden the Cl-ZGNRs as compared to those of $X = F$ and O. On the other hand, this Cl···Cl distance makes the Cl-ZGNRs relatively unstable from the formation energy point of view; this explains the abovementioned trend for E_{form} and E_{coh} .

Finally, it is important to mention that we preliminarily evaluated the effects of using a hybrid functional such as HSE06²⁵ to evaluate the eventual changes in the electronic structure of the systems and thus its consequences in the mechanical properties. In particular, we selected a ZGNR with $N = 4$, the thinnest case, since in this case, the confinement effects are stronger and the changes should be more pronounced. In the first case $X = F$, the PBE xc-functional conducts to an AFM and insulator solution with $E_{\text{gap}} = 0.3$ eV, whereas with HSE06, the energy gap increases to $E_{\text{gap}} = 1.4$ eV, retaining the AFM spin arrangement. In the case of $X = Cl$, PBE establishes a nonmagnetic metallic solution, which is also the case for HSE06 in which there are no

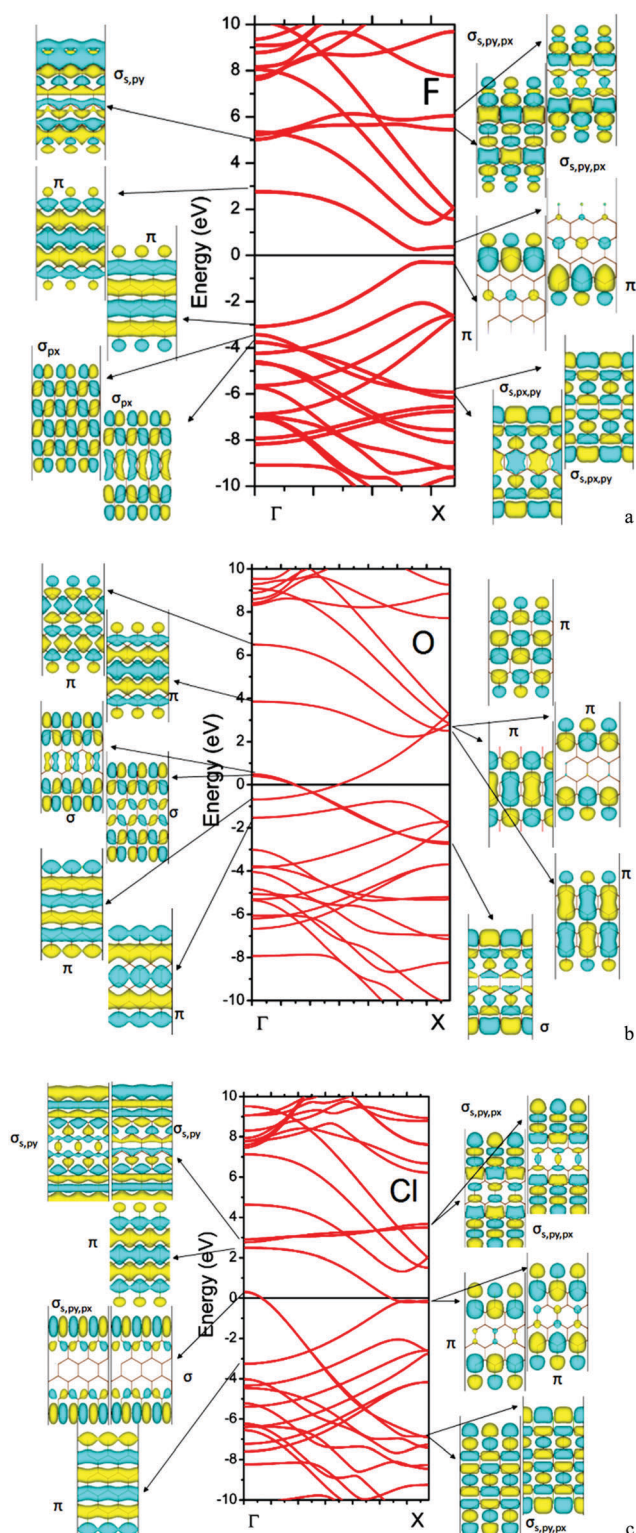


Fig. 4 Band structure and single electron pseudo-wave functions at high symmetry points for the most relevant bands close to the Fermi level for: (a) F, (b) O, and (c) Cl.

important changes. Finally, for $X = O$, the original nonmagnetic and metallic solution obtained with the PBE xc-functional changes to an AFM insulator solution with a band gap opening

of 0.33 eV, see the ESI.† This is the only case in which there exists an important change from a metallic to an insulator solution. In any case, this gap opening is clearly low as compared to that for $X = F$ and rapidly reduces for higher N values. For all these reasons, we consider that our original PBE results are still valid for our main conclusions in reference to the mechanical properties of the studied systems.

4. Conclusions

In this study, we presented a comprehensive analysis of the structural, electronic, and mechanical properties of a X-ZGNR modified at the edge positions with $X = F, O,$ and Cl atoms. The simulations indicate that Cl - and F -doped ZGNRs present equivalent 2-dimensional Young's modulus E^{2D} values, larger than those of graphene and H -doped ZGNRs. This is a consequence of the electronic structure of the system, particularly originating from strong interactions between the dopant atoms localized at the edges. The interaction between dopant atoms at the edges is higher for Cl and lower for F and O and can be understood in terms of their electronic structures. This behavior explains the observed trend in the mechanical properties, establishing that $E_{Cl}^{2D} > E_F^{2D} > E_O^{2D}$ for the whole set of ZGNRs with different widths.

Acknowledgements

The authors thank ANII, PEDECIBA, and CSIC – Uruguayan organizations – for the financial support. SP thanks ANII for the financial support of a scholarship ANII-POSNAC-2013-1-11169. PJ is member of CONICET. We acknowledge the financial support received from SGCyT-UNS, ANPCyT-PICT 2014-1351, and CONICET – PIP 2014-2016 GI 11220130100436CO.

References

- 1 A. Tabarraei, S. Shadalou and J.-H. Song, *Comput. Mater. Sci.*, 2015, **96**(Part A), 10–19.
- 2 M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier and H. Terrones, *Nano Today*, 2010, **5**, 351–372.
- 3 O. V. Yazyev, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2319–2328.
- 4 Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nature*, 2006, **444**, 347–349.
- 5 Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 216803.
- 6 J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith and Y. Okuno, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2773–2778.
- 7 T. Makarova and F. Palacio, *Carbon based magnetism: an overview of the magnetism of metal free carbon-based compounds and materials*, Elsevier, 2006.
- 8 Y. Miyamoto, K. Nakada and M. Fujita, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 9858.

- 9 L. Pisani, J. Chan, B. Montanari and N. Harrison, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 064418.
- 10 S. F. Braga and D. S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **419**, 394–399.
- 11 V. Coluci, S. Dantas, A. Jorio and D. Galvao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 075417.
- 12 E. W. S. Caetano, V. N. Freire, S. G. d. Santos, D. S. Galvão and F. Sato, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 164719.
- 13 Y.-Z. Tan, B. Yang, K. Parvez, A. Narita, S. Osella, D. Beljonne, X. Feng and K. Müllen, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2646.
- 14 G. A. Nemnes, C. Visan and A. Manolescu, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4435–4441.
- 15 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- 16 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 17 P. Ordejón, *Comput. Mater. Sci.*, 1998, **12**, 157–191.
- 18 P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **53**, R10441.
- 19 D. Sánchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **65**, 453–461.
- 20 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745.
- 21 N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **43**, 1993.
- 22 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 23 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 24 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1976, **13**, 5188.
- 25 A. V. Krugau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 224106.
- 26 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 27 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 28 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561.
- 29 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **49**, 14251–14269.
- 30 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 31 R. Faccio, P. A. Denis, H. Pardo, C. Goyenola and Á. W. Mombrú, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 285304.
- 32 O. Blakslée, D. Proctor, E. Seldin, G. Spence and T. Weng, *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 3373–3382.
- 33 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385–388.
- 34 K. N. Kudin, G. E. Scuseria and B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **64**, 235406.
- 35 G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren and P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **326**, 181–185.
- 36 R. Khare, S. L. Mielke, J. T. Paci, S. Zhang, R. Ballarini, G. C. Schatz and T. Belytschko, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 075412.
- 37 F. Liu, P. Ming and J. Li, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 064120.
- 38 R. Faccio, H. Pardo, P. Denis, R. Y. Oeiras, F. Araújo-Moreira, M. Verissimo-Alves and A. Mombrú, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 035416.
- 39 L. E. Forslund and N. Kaltsoyannis, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1108–1114.
- 40 S. Keisuke, I. Fumiyuki and S. Mineo, *Appl. Phys. Express*, 2008, **1**, 064004.