



Caracterización teórica de nanomateriales bidimensionales sobre sustratos

Claudia Pereyra Huelmo

Tesis de Doctorado en Química

Tutor:

Dr. Pablo A. Denis

Universidad de la República

Facultad de Química

Área Matemática – DETEMA

Montevideo

2021

Para Fede

AGRADECIMIENTOS

En primer término, mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Pablo Denis, por su invaluable apoyo profesional, paciencia, comprensión y fundamentalmente, por haber depositado en mí su confianza, para iniciar este proyecto.

Además quisiera agradecer el apoyo financiero brindado por las siguientes agencias y programas: Comisión Académica de Posgrado (CAP) UdelaR, Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) MEC-UdelaR y la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII). En particular, este trabajo ha sido posible gracias a becas de maestría y doctorado concedidas por la CAP.

Mi más profundo y sentido agradecimiento a Federico, por ser parte fundamental en el logro de esta meta profesional. Por su apoyo incondicional y amor, por acompañarme y ser mi soporte en cada cada etapa de este proyecto. Gracias por guiarme y cuidarme durante este recorrido, que hemos atravesado juntos, a la par. No podría haber hecho esto sin ti.

Pero por encima de todo, me gustaría darle las gracias a mi familia, porque si no fuese por ella no estaría escribiendo estas palabras. Estar separada de mis seres queridos todos estos años ha sido, sin duda, el trabajo más duro de esta tesis.

LISTA DE ILUSTRACIONES

<u>Figura 2.1.1</u> Vectores de red.....	6
<u>Figura 2.1.2</u> Índice de Miller para algunos planos comunes.....	8
<u>Figura 2.1.3</u> Construcción de la celda de Wigner-Seitz.....	11
<u>Figura 2.1.4</u> Primera zona de Brillouin para una red cuadrada.....	12
<u>Figura 2.1.5</u> Formación de banda de orbitales moleculares.....	15
<u>Figura 2.1.6</u> Magnitud del <i>band gap</i> en los distintos tipos de sólidos.....	18
<u>Figura 2.3.1</u> Fullerenos C ₆₀	48
<u>Figura 2.3.2</u> Nanotubo de carbono.....	49
<u>Figura 2.3.3</u> Tipos de nanotubos: armchair, zigzag y chiral.....	50
<u>Figura 2.3.4</u> Estructura del grafeno.....	52
<u>Figura 2.3.5</u> Posibles apilamientos de capas de grafeno: Bernal o romboédrico.....	54
<u>Figura 2.3.6</u> Estructura de bandas de una monocapa de grafeno.....	56
<u>Figura 2.3.7</u> Politipos de SiC.....	64
<u>Figura 2.3.8</u> Diagramas de fases de la superficie SiC(0001).....	66
<u>Figura 2.3.9</u> Reconstrucción (3×3) de SiC(0001).....	67
<u>Figura 2.3.10</u> Grafeno sobre 6H-SiC ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°.....	68
<u>Figura 2.3.11</u> Zonas de valles y crestas en el grafeno sobre SiC(0001).....	69
<u>Figura 2.3.12</u> Vacancias en el grafeno.....	70
<u>Figura 2.3.13</u> Defecto Stone-Wales.....	71
<u>Figura 2.3.14</u> Esquema de bandas del grafeno dopado con B y N.....	72
<u>Figura 4.3.1</u> Diferentes formas de <i>stacking</i> de la BL sobre SiC.....	94
<u>Figura 4.3.2</u> Iso-superficies de densidad de spin para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL.....	97
<u>Figura 4.3.3</u> Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL en la configuración $M = 4 \mu_B$	101
<u>Figura 4.3.4</u> Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL en la configuración $M = 2 \mu_B$	102
<u>Figura 4.3.5</u> Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL en la configuración $M = 1 \mu_B$	103
<u>Figura 4.3.6</u> Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL en la configuración antiferromagnética.....	104

Figura 4.3.7 Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL en la configuración no magnética.....	105
Figura 4.3.8 Sitios de cicloadición considerados para la reacción entre C ₆ H ₄ y la BL sobre SiC.....	109
Figura 4.3.9 Producto de la cicloadición 1,3 para la reacción entre el C ₆ H ₄ y la BL sobre SiC.....	110
Figura 4.3.10 Diferentes configuraciones para la adsorción de O ₂ en el sistema SiC-BL.....	112
Figura 4.3.11 Vista lateral y superior del sistema SiC-BL-EG optimizado.....	115
Figura 4.3.12 Iso-superficies de densidad de spin para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL-EG.....	117
Figura 4.3.13 Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración antiferromagnética.....	120
Figura 4.3.14 Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración M = 0.23 μ _B	121
Figura 4.3.15 Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración M = 4 μ _B	122
Figura 5.3.1 Celdas unitarias optimizadas para la BL con una única vacancia sobre SiC.....	133
Figura 5.3.2 Celdas unitarias optimizadas para la BL con dos vacancias sobre SiC.....	135
Figura 5.3.3 Celdas unitarias optimizadas para la BL con un defecto Stone-Wales sobre SiC.....	137
Figura 5.3.4 Gráficos relacionando el magnetismo con parámetros estructurales de la interfaz SiC-BL, por la distorsión de Jahn-Teller en una monovacancia.....	142
Figura 5.3.5 Iso-superficies de densidad de spin para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL con una monovacancia en la BL.....	143
Figura 5.3.6 Iso-superficies de densidad de spin para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL.....	148
Figura 5.3.7 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL con una monovacancia en la BL, en las configuraciones: aniferromagnética, M = 1 μ _B y no magnética.....	149
Figura 5.3.8 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL con una divacancia en la BL, en las configuraciones: no magnética y M = 1 μ _B	152

Figura 5.3.9 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL, en las configuraciones: $M = 2 \mu_B$ y antiferromagnética.....	154
Figura 5.3.10 Densidad de estados proyectada (PDOS) para las configuraciones más estables de los sistemas SiC-BL defectuosos.....	156
Figura 5.3.11 Vistas laterales y superiores de los sistemas SiC-BL-EG defectuosos optimizados.....	162
Figura 5.3.12 Iso-superficies de densidad de spin para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL-EG con una monovacancia o un defecto StoneWales en la BL.....	165
Figura 5.3.13 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL-EG con una monovacancia en la BL, en las configuraciones: antiferromagnética y $M = 1 \mu_B$	168
Figura 5.3.14 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL-EG con una monovacancia en la BL, en las configuraciones: $M = -1.7 \mu_B$ y $M = 2 \mu_B$	169
Figura 5.3.15 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL-EG con una monovacancia en la BL, en la configuración $M = 4 \mu_B$	170
Figura 5.3.16 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL-EG con una divacancia en la BL, en la configuración no magnética.....	171
Figura 5.3.17 Estructura de bandas determinadas para el sistema SiC-BL-EG con un defecto Stone-Wales en la BL, en las configuraciones: $M = 2 \mu_B$ y antiferromagnética.....	172
Figura 5.3.18 Conos de Dirac esquemáticos de la capa de grafeno epitaxial en sistemas SiC-BL-EG con una monovacancia en la BL, en diferentes configuraciones magnéticas.....	173
Figura 5.3.19 Celdas unitarias optimizadas para la BL con una monovacancia sobre SiC con una molécula de O_2 fisisorbida.....	176
Figura 5.3.20 Celdas unitarias optimizadas para la BL con una divacancia sobre SiC con una molécula de O_2 fisisorbida.....	177
Figura 5.3.21 Celdas unitarias optimizadas para la BL con una monovacancia sobre SiC con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente.....	178
Figura 5.3.22 Átomos de carbono más importantes alrededor de la monovacancia y átomos de oxígeno quimisorbidos en la BL.....	180
Figura 5.3.23 Rutas de reacción para la adsorción de O_2 en una monovacancia en la BL.....	183

<u>Figura 5.3.24</u> Rutas de reacción para la adsorción de O ₂ en una divacancia en la BL.....	184
<u>Figura 5.3.25</u> Diferencia de densidad de carga promediada en el plano e isosuperficies de diferencia de densidad de carga 3D, para la BL con una monovacancia y una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente.....	185
<u>Figura 5.3.26</u> Diferencia de densidad de carga promediada en el plano e isosuperficies de diferencia de densidad de carga 3D, para la BL con una divacancia con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente.....	186
<u>Figura 5.3.27</u> Densidad de estados total y proyectada para la BL con una monovacancia y una divacancia con y sin una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente.....	189
<u>Figura 5.3.28</u> Densidad de estados total y proyectada y las correspondientes estructuras de bandas determinadas para la BL con una monovacancia y una divacancia con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente.....	190
<u>Figura 5.3.29</u> Celdas unitarias optimizadas para los sistemas SiC-BL-EG con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente en una monovacancia y una divacancia de la BL.....	191
<u>Figura 5.3.30</u> Estructura de bandas determinadas para los sistemas SiC-BL-EG con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente en una monovacancia de la BL.....	194
<u>Figura 5.3.31</u> Estructura de bandas determinadas para los sistemas SiC-BL-EG con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente en una divacancia de la BL.....	195
<u>Figura 6.3.1</u> Celdas unitarias optimizadas para los diferentes modelos de la BL dopada con un átomo de Si.....	208
<u>Figura 6.3.2</u> Celdas unitarias optimizadas para los diferentes modelos de la BL dopada con dos átomos de Si.....	210
<u>Figura 6.3.3</u> Vista superior y lateral del sistema SiC-siligráfico optimizado.....	211
<u>Figura 6.3.4</u> Estructura de banda esquemática del SiC, superpuesta con el esquema de las bandas de conducción y valencia del grafeno dopado <i>free-standing</i> ; comparado con la estructura de bandas del sistema SiC-BL dopado.....	216
<u>Figura 6.3.5</u> Vista superior y lateral de la capa de siligráfico <i>quasi-freestanding</i> desacoplada del SiC por intercalación de átomos de Ar.....	217
<u>Figura 6.3.6</u> Estructura de bandas y densidad de estados determinadas para el siligráfico sobre SiC con átomos de Ar intercalados.....	218

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.3.1 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de la BL sobre tres y seis bicapas de SiC.....	98
Tabla 4.3.2 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de la BL sobre tres bicapas SiC, con los métodos: LSDA, LSDA+U, PBE, PBE-D2 y vdW-DF/DZP.....	98
Tabla 4.3.3 <i>Band gaps</i> para diferentes configuraciones magnéticas de la BL sobre SiC.....	100
Tabla 4.3.4 Energías de reacción determinadas para la cicloadición de C ₆ H ₄ en la BL sobre SiC.....	108
Tabla 4.3.5 Energías relativas entre las configuraciones consideradas para la adsorción de O ₂ en el sistema SiC-BL y energías de adsorción.....	113
Tabla 4.3.6 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL-EG.....	116
Tabla 5.3.1 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de la BL con una vacancia sobre SiC.....	139
Tabla 5.3.2 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de la BL con dos vacancias sobre SiC.....	147
Tabla 5.3.3 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de la BL con un defecto StoneWales sobre SiC.....	148
Tabla 5.3.4 <i>Band gaps</i> para diferentes configuraciones magnéticas de la BL defectuosa sobre SiC.....	155
Tabla 5.3.5 Masas efectivas de electrones (m_e^*) y huecos (m_h^*) determinadas para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL con una vacancia en la BL.....	158
Tabla 5.3.6 Masas efectivas de electrones (m_e^*) y huecos (m_h^*) determinadas para diferentes configuraciones magnéticas del sistema SiC-BL con una divacancia o un defecto Stone-Wales en la BL.....	159
Tabla 5.3.7 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas de los sistemas SiC-BL-EG defectuosos.....	164

Tabla 5.3.8 Parámetros geométricos, energías de adsorción, energías relativas y de unión de la interfaz calculadas para modelos SiC-BL defectuosos con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente, al nivel vdW-DF/DZP.....	179
Tabla 5.3.9 Parámetros geométricos, energías de adsorción, energías relativas y de unión de la interfaz calculadas para modelos SiC-BL defectuosos con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente, al nivel PBE-D3.....	180
Tabla 5.3.10 Parámetros geométricos, energías de adsorción, energías relativas y de unión de la interfaz calculadas para modelos SiC-BL-EG con una molécula de O ₂ quimisorbida disociativamente en una monovacancia y en una divacancia de la BL....	192
Tabla 5.3.11 Tipos de contacto, alturas de barrera Schottky tipo- <i>n</i> y tipo- <i>p</i> y diferencias de energía correspondientes entre los puntos de Dirac y el nivel de Fermi en la zona de Brillouin para los sistemas SiC-BL-EG defectuosos y oxidados.....	197
Tabla 6.3.1 Energías relativas entre diferentes modelos de la BL dopada con un átomo de Si.....	209
Tabla 6.3.2 Energías relativas entre diferentes configuraciones magnéticas del siligrafo sobre SiC.....	214
Tabla 6.3.3 <i>Band gaps</i> para las configuraciones magnéticas más estables de diferentes modelos de la BL dopada con un átomo de Si.....	214
Tabla 6.3.4 <i>Band gaps</i> para diferentes configuraciones magnéticas del siligrafo sobre SiC.....	215

LISTA DE ABREVIATURAS

- AF: Antiferromagnética (*Antiferromagnetic*)
- BL: Capa buffer de grafeno (*Graphene buffer layer*)
- CB: Banda de conducción (*Conduction band*)
- CVD: Deposición química de vapor (*Chemical vapor deposition*)
- DB: Enlace libre (*Dangling bond*)
- DFT: Teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*)
- DFT-D: DFT con corrección de la dispersión por Grimme (*Density functional dispersion correction*)
- DLM: Momento local desordenado (*Disordered local moment*)
- DOS: Densidad de estados (*Density of states*)
- DV: Sistema SiC-BL con una divacancia en la BL
- DZP: Doble-zeta con funciones de polarización (*Double-zeta plus polarization functions*)
- EG: Capa de grafeno epitaxial (*Epitaxial graphene layer*)
- E_{ads} : Energía de adsorción (*Adsorption energy*)
- E_F : Energía de Fermi (*Fermi energy*)
- E_{ib} : Energía de unión de la interfaz (*Interface binding energy*)
- E_r : Energía de reacción (*Reaction energy*)
- FE: Energía de formación (*Formation Energy*)
- FET: Transistores de efecto de campo (*Field-effect transistors*)
- GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)
- GTO: Orbitales de tipo gaussianos (*Gaussian type orbitals*)
- HF: Hartree-Fock
- HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado (*High Oriented Pyrolytic Graphite*)
- LCAO: Combinación lineal de orbitales atómicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)
- LDA: Aproximación local de la densidad (*Local density approximation*)

LED: Diodo emisor de luz (*Light-emitting diode*)

LEED: Difracción de electrones de baja energía (*Low energy electron diffraction*)

LSDA: Aproximación local de la densidad de spin (*Local Spin-Density Approximation*)

LSDA+U: LSDA más un término de corrección de Hubbard (*LSDA+ Hubbard correction term*)

MEP: Camino de mínima energía (*Minimum energy path*)

MWCNT: Nantoubos de carbono de paredes múltiples (*Multi-walled carbon nanotubes*)

M06-L: Funcional local de Minnesota Familia '06 (*Minnesota '06 family local functional*)

NEB: Banda elástica empujada (*Nudged Elastic Band*)

NM: No magnética (*Non magnetic*)

PAW: Proyector de onda aumentada (*Projector-augmented wave*)

PBE: Funcional de intercambio-correlación Perdew Burke Ernzerhof (*Perdew Burke Ernzerhof exchange-correlation functional*)

PBL: Sistema SiC-BL perfecto

PBL-EG: Sistema PBL acoplado a la capa EG

PDOS: Densidad de estados proyectada (*Projected Density of States*)

SBH: Altura de la barrera Schottky (*Schottky barrier height*)

SCF: Campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*)

SiC: Carburo de silicio (*Silicon carbide*)

SIESTA: Iniciativa Española de Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)

SQUID: Dispositivo de interferencia cuántica superconductora (*Superconducting quantum interference device*)

STO: Orbitales de tipo Slater (*Slater type orbitals*)

SV: Sistema SiC-BL con una vacancia en la BL

SV-EG: Sistema SV acoplado a la capa EG

SW: Sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL

SW-EG: Sistema SW acoplado a la capa EG

SWCNT: Nanotubos de carbono de una sola pared (*Single-walled carbon nanotubes*)

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission electron microscopy*)

VASP: Paquete de simulación *ab initio* de Vienna (*Vienna Ab initio Simulation Package*)

VB: Banda de valencia (*Valence band*)

vdW-DF: Funcional van der Waals de la densidad (*Density functional van der Waals*)

WS: Wigner-Seitz

RESUMEN

Dentro de los métodos rutinarios disponibles para la fabricación del grafeno, ha llamado nuestra atención el crecimiento epitaxial del mismo sobre carburo de silicio (SiC), en particular en 6H-SiC(0001), debido a su excelente capacidad de proporcionar muestras de grafeno a gran escala con una superficie homogénea y ordenada. La técnica se caracteriza por la presencia de una capa buffer de grafeno (BL), unida parcialmente y de forma covalente a átomos de silicio de la capa superior del SiC, ubicada inmediatamente debajo de la capa de grafeno epitaxial (EG). Nuestro proyecto de tesis busca explicar cuál es el rol del SiC sobre la reactividad química, propiedades eléctricas y magnéticas de las capas de grafeno ulteriores. Esta interacción es modelada con el uso de cálculos *ab initio*, en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Primeramente se consideró el sistema SiC-BL perfecto, ya que a pesar de ser una estructura muy estudiada, se ha notado que existe heterogeneidad en los resultados publicados. En una segunda etapa se estudió el sistema SiC-BL con defectos estructurales intrínsecos, a saber, monovacancias, divacancias y defectos Stone-Wales. Finalmente se consideró la presencia de impurezas de Si en ese mismo sistema, ya que como resultado de la síntesis basada en SiC, estos átomos podrían terminar integrando la red de carbono bidimensional al llenar las vacancias existentes en la capa de grafeno. En las tres etapas se analizó detalladamente la estructura y estabilidad energética, propiedades magnéticas, eléctricas y la reactividad de cada sistema, considerando diferentes enfoques. Uno de los resultados más relevantes de este trabajo tiene que ver con la demostración de que la existencia de átomos de Si de la capa superior del sustrato no unidos a la BL genera un estado antiferromagnético estable que se mantiene con la presencia de defectos intrínsecos e impurezas de Si en la BL, siendo la excepción los defectos de tipo divacancias. Sumado a esto, reportamos la importancia del funcional vdW-DF para reproducir con precisión las interacciones complejas de la interfaz, la configuración magnética y en última instancia el carácter semiconductor observado experimentalmente. Evidenciamos también que el tradicional dopaje tipo-*n* medido en la capa EG de los sistemas SiC-BL-EG, que se deriva de la transferencia de carga en la interfaz SiC-BL, puede compensarse completamente oxidando la BL con una divacancia. Finalmente, se debe mencionar que nuestro trabajo abre las puertas a la síntesis de grafeno con una disposición específica de los dopantes, sugiriendo que una lámina de siligrafeno podría ser un modelo razonable para la BL sobre SiC, la cual

podría desacoplarse del sustrato mediante la intercalación de átomos de argón en la interfaz. Así, las propiedades sobresalientes del siligrafeno podrían hacerse accesibles a gran escala para aplicaciones tecnológicas novedosas.

Palabras clave: DFT, grafeno, carburo de silicio, crecimiento epitaxial, defectos

ABSTRACT

Amongst the different approaches routinely applied to the synthesis of graphene, the epitaxial growth on silicon carbide (SiC), in particular on 6H-SiC (0001), has drawn our attention due to the excellent ability to provide large-scale graphene samples with a well-ordered homogeneous surface. This technique is characterized by the presence of a graphene buffer layer (BL), partially and covalently bound to silicon atoms from the top SiC layer, located immediately below the epitaxial graphene layer (EG). Our thesis project seeks to explain the role of SiC on the chemical reactivity, electrical and magnetic properties of the subsequent graphene layers. This interaction is modeled with the use of *ab initio* calculations, within the framework of the Density Functional Theory (DFT). First, the perfect SiC-BL system was considered, since despite being a highly studied structure, it has been noted that there is some heterogeneity in the published results. In a second stage, we studied the SiC-BL system with structural intrinsic defects, namely, monovacancies, divacancies and Stone-Wales defects. Finally, the same system with Si impurities was considered since, as a result of the synthesis based on SiC, these atoms could end up integrating the two-dimensional carbon network by filling the existing vacancies in the graphene layer. In the three stages, the structure and energetical stability, magnetic and electrical properties and the reactivity of each system were analyzed in detail, considering different approaches. In this work, we show that the existence of Si atoms in the top layer of the substrate not bound to the BL generates a stable antiferromagnetic state that is maintained with the presence of intrinsic defects and Si impurities in the BL, the only exception being divacancy defects. In addition, we report on the importance of the functional vdW-DF to accurately reproduce the complex interactions of the interface, the magnetic configuration and ultimately the experimentally observed semiconductor character. We show that the traditional *n*-type doping measured in the EG layer of SiC-BL-EG systems, which stems from the charge transfer at the SiC-BL interface, can be fully compensated by oxidizing the BL with a divacancy. Finally, our work gives clues for the synthesis of graphene with a specific arrangement of dopants, suggesting that a siligraphene sheet could be a reasonable model for the BL on SiC, with the decoupling from the substrate being achieved by the intercalation of argon atoms in the interface. Therefore, the outstanding properties of siligraphene could be made accessible on large-scale for novel technological applications.

Keywords: DFT, graphene, silicon carbide, epitaxial growth, defects

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	<u>iii</u>
LISTA DE ILUSTRACIONES	<u>iv</u>
LISTA DE TABLAS	<u>viii</u>
LISTA DE ABREVIATURAS	<u>x</u>
RESUMEN	<u>xiii</u>
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	<u>1</u>
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO	<u>4</u>
2.1 Teoría del estado sólido.....	<u>5</u>
2.1.1 Estructura cristalina.....	<u>5</u>
2.1.2 El espacio recíproco.....	<u>8</u>
2.1.3 Teoría de bandas energéticas.....	<u>13</u>
2.1.4 Densidad de Estados.....	<u>18</u>
2.1.5 Propiedades magnéticas de la materia.....	<u>19</u>
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad.....	<u>20</u>
2.2.1 Métodos <i>ab initio</i>	<u>20</u>
2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad.....	<u>21</u>
2.2.3 Conjuntos de funciones de base.....	<u>28</u>
2.2.4 Ondas planas.....	<u>31</u>
2.2.5 Pseudopotenciales.....	<u>34</u>
2.2.6 El método PAW.....	<u>35</u>
2.2.7 Optimización de geometría.....	<u>36</u>
2.2.8 Método <i>Nudged Elastic Band</i>	<u>42</u>
2.3 Nanotecnología y nanomateriales.....	<u>44</u>
2.3.1 Nanomateriales basados en carbono.....	<u>46</u>
2.3.1.1 Grafeno.....	<u>51</u>
2.3.1.1.1 Crecimiento epitaxial sobre SiC(0001).....	<u>65</u>
2.3.1.1.2 Defectos intrínsecos e impurezas.....	<u>69</u>
Referencias.....	<u>73</u>
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	<u>79</u>
3.1 Cálculos con SIESTA.....	<u>80</u>
3.2 Cálculos con Gaussian.....	<u>81</u>
3.3 Cálculos con VASP.....	<u>81</u>

3.4 Formulación matemática.....	82
3.5 Construcción de modelos.....	87
Referencias.....	88
CAPÍTULO 4: SISTEMA SiC-BL PERFECTO.....	90
4.1 Introducción.....	91
4.2 Métodos.....	92
4.3 Resultados y Discusión.....	92
4.3.1 Caracterización estructural y energética.....	92
4.3.2 Propiedades magnéticas.....	95
4.3.3 Propiedades eléctricas.....	99
4.3.4 Estudio de la reactividad.....	105
4.3.4.1 Reacciones de cicloadición de C ₆ H ₄	107
4.3.4.2 Adsorción y disociación de O ₂	111
4.3.5 Estudio del sistema SiC-BL-EG.....	114
4.3.5.1 Caracterización estructural y energética.....	114
4.3.5.2 Propiedades magnéticas.....	116
4.3.5.3 Propiedades eléctricas.....	117
4.4 Conclusiones.....	123
Referencias.....	125
CAPÍTULO 5: SISTEMA SiC-BL CON DEFECTOS.....	129
5.1 Introducción.....	130
5.2 Métodos.....	132
5.3 Resultados y Discusión.....	132
5.3.1 Caracterización estructural y energética.....	132
5.3.2 Propiedades magnéticas.....	139
5.3.3 Propiedades eléctricas.....	148
5.3.4 Estudio del sistema SiC-BL-EG con defectos.....	161
5.3.4.1 Caracterización estructural y energética.....	161
5.3.4.2 Propiedades magnéticas.....	163
5.3.4.3 Propiedades eléctricas.....	167
5.3.5 Estudio de la reactividad.....	174
5.3.5.1 Adsorción y disociación de O ₂	175
5.3.5.1.1 Estudio del sistema SiC-BL-O-EG con defectos.....	191
5.3.5.1.1.1 Caracterización estructural y energética.....	191

5.3.5.1.1.2 Propiedades eléctricas.....	193
5.4 Conclusiones.....	198
Referencias.....	201
CAPÍTULO 6: SISTEMA SIC-BL DOPADO.....	204
6.1 Introducción.....	205
6.2 Métodos.....	207
6.3 Resultados y Discusión.....	207
6.3.1 Caracterización estructural y energética.....	207
6.3.2 Propiedades magnéticas.....	212
6.3.3 Propiedades eléctricas.....	214
6.3.4 Intercalación con argón.....	217
6.4 Conclusiones.....	219
Referencias.....	221
CAPÍTULO 7: CONSIDERACIONES FINALES.....	223
Referencias.....	228
PUBLICACIONES.....	229

1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En esta tesis se describen las investigaciones realizadas durante los últimos años en el laboratorio de Nanotecnología Computacional del Área Matemática de la Facultad de Química de la Universidad de la República, bajo la dirección del Dr. Pablo Denis. El trabajo estuvo enfocado en el estudio de la estructura, reactividad y propiedades magnéticas y eléctricas del grafeno crecido epitaxialmente sobre 6H-SiC(0001), mediante simulaciones computacionales basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El objetivo general del proyecto de tesis fue revelar el rol del sustrato sobre la reactividad química y propiedades eléctricas y magnéticas del grafeno y sus derivados. En el presente manuscrito, se recopilan y discuten los hallazgos más relevantes obtenidos durante el trabajo de tesis.

El manuscrito está dividido en 7 capítulos. El presente capítulo introductorio está seguido por un capítulo donde se describen los antecedentes y el marco conceptual que sustentan la investigación y el diseño del estudio. En dicho apartado se define la nanotecnología y en particular los nanomateriales basados en el carbono, haciendo especial hincapié en el grafeno. Se recopila el estado del arte del grafeno crecido epitaxialmente sobre carburo de silicio (SiC) en la cara Si, la formación de la capa interfacial o buffer de grafeno (BL) y el efecto de la misma en la monocapa de grafeno epitaxial (EG) posicionada por encima, desde el punto de vista teórico y experimental. Sumado a esto, se describe en detalle la teoría (DFT) que sustenta los cálculos computacionales llevados a cabo, así como también los conceptos fundamentales de la física de la materia condensada necesarios para la interpretación de lo observado, incluyendo los tipos de sólidos cristalinos (aislante, semiconductor, semimetal, etc.), características electrónicas (estructura de bandas, densidad de estados, masa efectiva, etc), fenómenos magnéticos (antiferromagnetismo, ferromagnetismo, etc.), entre otros.

El tercer capítulo comprende la metodología elegida en cada uno de los tres códigos empleados: Gaussian 09, SIESTA y VASP, los modelos utilizados para representar los complejos de grafeno y la formulación matemática aplicada al cálculo de parámetros/propiedades de los materiales nanoestructurados.

A continuación, se encuentran descritos en detalle los resultados originales del trabajo de tesis, su análisis y discusión, teniendo en cuenta resultados previamente reportados.

Esta parte del documento se divide en tres capítulos bien diferenciados, de acuerdo a los sistemas SiC-BL estudiados: perfecto (capítulo cuarto), con defectos estructurales intrínsecos (capítulo quinto) y dopado con silicio (capítulo sexto).

La fundamentación de la separación antes mencionada surge naturalmente al tener en cuenta la progresiva complejidad de los sistemas bajo estudio y la necesidad de comprender cabalmente las características y propiedades de los más simples para luego pasar al estudio de los más complejos. En efecto, debido a la descomposición térmica del carburo de silicio a altas temperaturas y bajo una atmósfera de argón, se generan capas de grafeno de alta calidad. Se aspira a que las mismas sean perfectas (sin defectos ni impurezas). Sin embargo, es sabido que existen defectos intrínsecos a la síntesis. A su vez se ha visto que la irradiación con haz de iones o electrones introduce también defectos estructurales en la red, como ser monovacancias. Las mismas migran fácilmente a través del plano del grafeno y se estabilizan cuando se fusionan para producir un defecto de divacancia. Además, como resultado de la descomposición térmica del SiC, algunos átomos de silicio podrían terminar llenando las vacancias existentes en la capa interfacial, produciendo un dopaje en la lámina de grafeno. De esta manera, los temas descritos en estos tres capítulos se pueden integrar de forma razonable y natural. Para cada uno de los sistemas estudiados, se analiza detalladamente la estructura y estabilidad energética, propiedades magnéticas, eléctricas y la reactividad de cada sistema, considerando procesos de adsorción de moléculas.

En el séptimo y último capítulo se destacan los hallazgos y las conclusiones más relevantes, así como también las perspectivas a futuro de las investigaciones realizadas. El manuscrito culmina con una sección dedicada a recopilar todas las publicaciones fruto del presente trabajo original de investigación.

2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Teoría del estado sólido

Un cuerpo sólido es uno de los cuatro estados de agregación de la materia observables (además de gas, líquido y plasma), sin contar los estados que no se producen de manera natural como el condensado de Bose-einstein o el condensado fermiónico. Un sólido se caracteriza por ser rígido o semi-rígido. Está constituido por átomos densamente empaquetados con intensas fuerzas de interacción entre ellos. Los efectos de interacción son responsables de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas de los sólidos. Una característica importante de la mayoría de los sólidos es su estructura cristalina. En efecto, los átomos tienen una gran cohesión y están distribuidos en posiciones regulares que se repiten de manera geométrica, dando lugar a un patrón.

La Física del Estado Sólido es la rama científica que estudia las propiedades físicas de los sólidos de manera experimental y teórica, utilizando disciplinas tales como la Mecánica Cuántica, Mecánica Estadística, la Cristalografía, el Electromagnetismo y la Química. El marco de la mayoría de la teoría en la física del estado sólido es la formulación (de la onda) de Schrödinger de la mecánica cuántica no relativista. Lógicamente, dada la naturaleza estructural de los sólidos, la mayor parte de la investigación en la teoría de la física del estado sólido se centra en los cristales. Además, la periodicidad de los átomos en un cristal, su característica definitoria, facilita el modelado matemático.

2.1.1 Estructura cristalina

Red, celdas e índices de Miller

En un cristal, los átomos pueden ser de un solo tipo o la repetición de un arreglo más complejo de varios tipos distintos de átomos. Para simplificar, podemos pensar en un cristal como la composición de dos partes separadas: la red (*lattice*) y la base. La red consiste en un arreglo ordenado de puntos del espacio tridimensional mientras que la base es el arreglo más simple de átomos que se repite en cada punto de la red de forma de construir la estructura cristalina.

Los puntos de la red o puntos reticulares se especifican mediante vectores. Estos vectores de red corresponden a las distancias a los puntos vecinos más cercanos en la red y se denotan convencionalmente como a , b y c . Los ángulos entre estos vectores se representan por α , β y γ . Cualquier par de puntos de la red pueden obtenerse mediante una combinación lineal de los vectores a y b . En tres dimensiones, hará falta además el vector c .

El caso de un cristal bidimensional se ilustra en la [Figura 2.1.1](#).

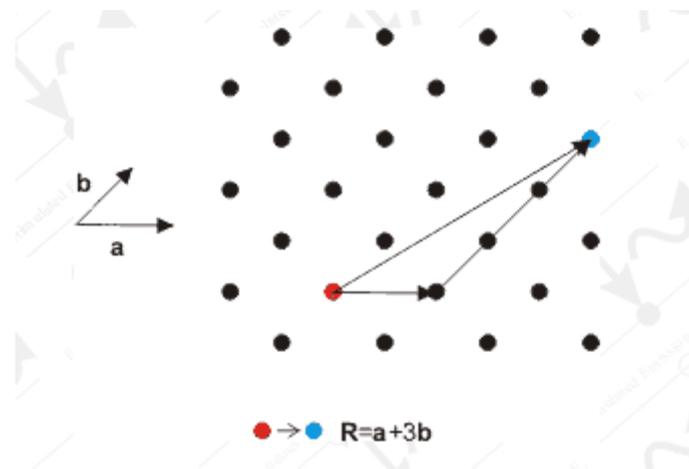


Figura 2.1.1 Los vectores base son combinaciones lineales de los vectores de red.

Para este ejemplo, un vector base r que une dos puntos de la red, se define como una combinación lineal de los vectores a y b :

$$r = n_1 a + n_2 b \quad (2.1)$$

Si se trata de un cristal en tres dimensiones, la expresión de un vector base será:

$$r = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (2.2)$$

siendo n_1 , n_2 y n_3 escalares.

Puesto que la red es invariante al moverse de un punto a otro, se dice que el cristal posee simetría traslacional.

Celda unitaria

La estructura cristalina de un material (la disposición de los átomos dentro de un tipo dado de cristal) se puede describir en términos de su celda unitaria. Se define la celda unitaria o celda unidad como la porción más pequeña del cristal que al repetirse genera la estructura cristalina completa.

Las formas en las que se puede especificar los puntos de la red en el espacio conservando la simetría traslacional son limitadas. A mediados del siglo XIX, A. Bravais demostró que existen en realidad solamente 14 formas de red tridimensionales [1]. En honor a su nombre, las redes de puntos de los cristales se conocen como redes de Bravais. Las 14 formas posibles de red se obtienen a partir de los 7 tipos de sistemas cristalinos que son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico, trigonal y hexagonal. A su vez, las celdas pueden clasificarse según el número de puntos reticulares que contienen y la disposición de los mismo, en cuatro diferentes: la celda unitaria primitiva (tiene un punto en cada vértice), centrada en el cuerpo, centrada en las caras y centrada en un lado. Cuando estos cuatro tipos se combinan con las siete formas de celda posibles, y además con todos los posibles elementos de simetría de estas redes, se obtienen 230 grupos espaciales tridimensionales, o sea 230 patrones diferentes de ocupación espacial.

Los puntos reticulares no representan a los átomos, sino a posiciones equivalentes en una red cristalina. En un cristal real, el lugar de un punto reticular puede estar ocupado por un átomo, un ion complejo, una molécula, un grupo de moléculas, o simplemente no estar ocupado. Los puntos reticulares sirven para representar la periodicidad de patrones repetitivos en una estructura, pero no dicen nada sobre las posiciones atómicas particulares, ni sobre la química o el enlace dentro del cristal. Para la mayoría de los metales, sin embargo, se puede suponer que cada punto reticular coincide con un átomo de la red.

Planos cristalinos: índices de Miller

Los índices de Miller son ternas de números enteros que se utilizan para identificar planos atómicos dentro de la estructura cristalina. Para calcular los índices de Miller, primero se obtienen los valores inversos de las intersecciones del plano que representan con los ejes cartesianos (x, y, z) . Además, luego de obtener los inversos,

estos se multiplican por su mínimo común múltiplo. El formato de los índices es de tres dígitos encerrados entre paréntesis, por ejemplo: (100) y de manera genérica (hkl). Se puede deducir fácilmente que si un plano es paralelo a uno de los ejes, el correspondiente punto de corte será en el infinito. En consecuencia, el índice de Miller respectivo será igual a cero. Si la intersección se da en la parte negativa del eje, el índice será negativo, notando esta situación por medio de un guión encima del índice.

El lector atento puede haberse dado cuenta que, debido a la simetría de la celda unidad del cristal, ciertos planos son equivalentes. Por ejemplo, en la red cúbica mostrada en la [Figura 2.1.2](#), el plano denotado por los índices (100) es equivalente a los planos (010), (001), (100), (010), (001), (200).

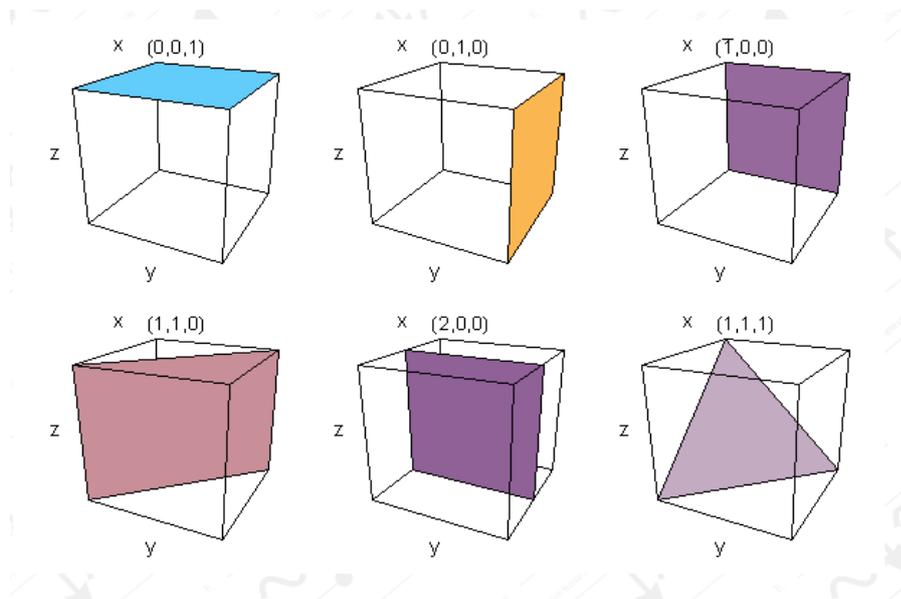


Figura 2.1.2 Índice de Miller para algunos planos comunes.

Teniendo en cuenta esto, el conjunto de dichos planos se escribe $\{(100)\}$ y se dice que estos planos son equivalentes por simetría. De esta forma, planos similares pueden ser identificados en cualquier red de Bravais.

2.1.2 El espacio recíproco

Todo sistema físico puede ser descrito, alternativamente, en términos de las posiciones de sus partículas o de los momentos de las mismas. Ambas representaciones proveen la misma información sobre el sistema. El conjunto de todos los vectores de

posición (vectores r) del sistema conforman lo que se conoce como el espacio de las posiciones, también denominado el espacio de las coordenadas o el espacio real. En este espacio, los vectores representan puntos del espacio y se expresan en unidades de longitud. Al mismo tiempo, el conjunto de los vectores de momento (vectores p) del sistema conforman lo que se conoce como el espacio de los momentos. En este caso, los vectores también representan puntos del espacio pero sus unidades corresponden al producto de la masa, la longitud y el inverso del tiempo. Estos dos espacios están conectados uno con el otro mediante la transformada de Fourier. Esto implica que, dada una función $f(r)$ en el espacio de las posiciones, la transformada de Fourier de dicha función rinde una función $g(p)$ en el espacio de los momentos y viceversa.

En el contexto de la mecánica ondulatoria, el caso de las ondas planas, se define otra magnitud útil llamada vector de onda k , o simplemente vector k . El conjunto de estos vectores definen colectivamente lo que se conoce como espacio K . Las unidades de los vectores k son inversas a la longitud, lo que implica que pueden ser considerados como análogos de la frecuencia angular de la onda, cuyas unidades son inversas al tiempo. Cuando una partícula esta confinada a un cristal (el caso de un sólido), su vector k no se relaciona directamente con el momento lineal sino con el denominado momento cristalino. A pesar de esto, el espacio K que corresponde a un cristal sigue teniendo gran importancia, como en el resto de los sistemas. En particular, el espacio K define lo que se llama la red recíproca de un cristal.

La red recíproca está formada por el conjunto periódico de puntos (definidos por vectores) que se obtienen al aplicar la transformada de Fourier a una red cristalina (red de Bravais). En este contexto, la red de Bravais se denota red directa y existe en el espacio real o espacio de las posiciones; se trata de una red física. En contrapartida, la red recíproca existe en el espacio K (en este contexto también denominado espacio recíproco) y no es un objeto de la realidad. Entonces, al igual que ocurría entre el espacio de las posiciones y el espacio de los momentos, la transformada de Fourier conecta el espacio real y el recíproco. Siendo que pertenecen al espacio K , los puntos de la red recíproca son llamados puntos k .

Matemáticamente, un punto o vector k , que corresponde a un vector r del sistema físico, debe cumplir con la ecuación:

$$f(r) = \int d^3 k f(k) \frac{e^{ikr}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.3)$$

donde $f(k)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$. Para el caso de un segundo punto k asociado ahora a un punto $r + R$ en el cristal tenemos que:

$$f(r + R) = \int d^3k f(k) \frac{e^{ik \cdot (r+R)}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.4)$$

Dado que el cristal es periódico, se espera que dos puntos del mismo en el espacio real retornen el mismo valor de k en el espacio recíproco. Con esto en mente, las dos ecuaciones anteriores arrojan el siguiente resultado:

$$e^{ik \cdot R} = 1 \quad (2.5)$$

Los vectores k que cumplen con la ecuación anterior están dados por:

$$k \cdot R = 2\pi n \quad (2.6)$$

Los vectores k pueden escribirse convencionalmente, denotándolos con la letra G , como:

$$G = da^* + eb^* + fc^* \quad (2.7)$$

en donde d, e, f son escalares y a^*, b^* y c^* están dados por:

$$a^* = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}, \quad b^* = 2\pi \frac{c \times a}{b \cdot c \times a}, \quad c^* = 2\pi \frac{a \times b}{c \cdot a \times b} \quad (2.8)$$

Los valores de a, b y c en estas últimas ecuaciones corresponden a las dimensiones de la celda unidad en el espacio físico. Usando estas relaciones, es posible realizar la transformación entre la red cristalina real y la red recíproca.

La zona de Brillouin

En un cristal, se puede construir una celda primitiva que represente toda la simetría del cristal. Esta celda se conoce como celda de *Wigner-Seitz* (WS) y su construcción se ilustra en la [Figura 2.1.3](#). Se puede considerar que cualquier cristal de Bravais está compuesto por un conjunto de celdas de WS. Una de las mayores utilidades

de esta celda es que su volumen, en el espacio recíproco, define lo que se denomina zona de Brillouin, en honor a A. Brillouin quien fuera el que introdujera la noción en los inicios del siglo XX [2]. La zona de Brillouin es una estructura fundamental en el estudio de las propiedades de los sólidos. Esta zona puede definirse como el volumen, en el espacio recíproco, que contiene todos los vectores k únicos que representan la periodicidad de las ondas (tanto clásicas como cuánticas) que están permitidas en una estructura periódica. En otras palabras, el comportamiento de cualquier onda en una estructura cristalina queda completamente caracterizado por su comportamiento en la zona de Brillouin. Esta afirmación está apoyada en la noción de onda de Bloch, propuesta por F. Bloch [3], que describe el movimiento de los electrones en un ambiente cristalino y está en la base de teoría de bandas que se verá más adelante en este capítulo.

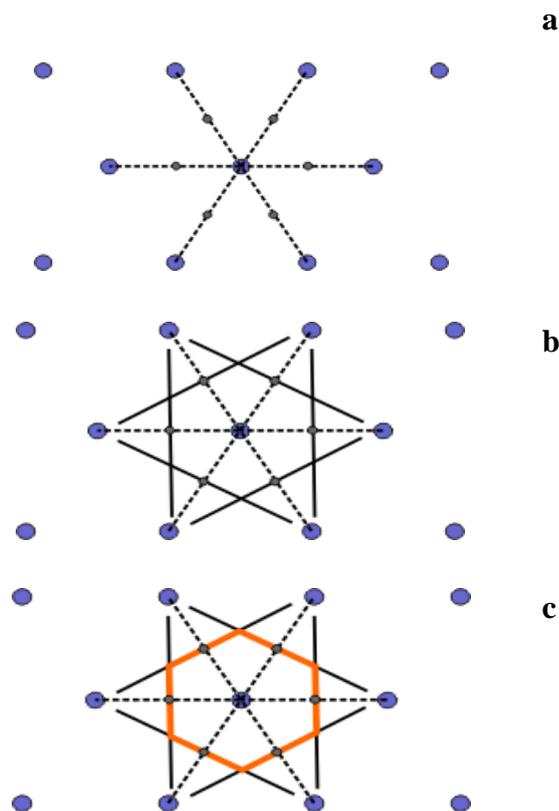


Figura 2.1.3 Construcción de la celda de Wigner-Seitz. A partir de un punto del cristal, se trazan líneas de construcción hacia los puntos vecinos más cercanos (a). Luego, se trazan líneas perpendiculares que bisectan las líneas de construcción (b). Finalmente, el área más pequeña incluida (en color naranja) entre todas las líneas es la celda de Wigner-Seitz (c).

Del mismo modo que la red directa se puede descomponer en celdas de WS, la red recíproca se descompone en zonas de Brillouin, las cuales también pueden ser consideradas celdas de WS.

En general, el interés está en la llamada primera zona de Brillouin que es aquella que cumple que sus puntos en el espacio recíproco están más cerca del origen de la red recíproca que de cualquier otro punto de dicho red ([Figura 2.1.4](#)). Existen también otras zonas de Brillouin (denominadas segunda, tercera, etc.), del mismo volumen al de la primera y disjuntas entre sí que se ubican a distancias cada vez más lejanas del origen, pero que tienen poco uso. Como resultado, lo que comúnmente se denomina zona de Brillouin, corresponde a la primera de las zonas existentes. En los límites de la zona de Brillouin, la ley de Bragg para la difracción debe cumplirse. En el espacio recíproco, dicha ley adquiere la siguiente expresión:

$$k' = k + G \quad (2.9)$$

donde k' es el vector de la onda difractada, k es el vector de la onda incidente y G representa un vector de la red recíproca. Elevando la ecuación anterior al cuadrado:

$$k'^2 = k^2 + 2kG + G^2 \quad (2.10)$$

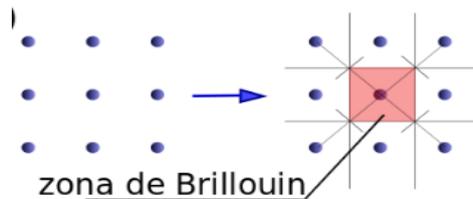


Figura 2.1.4 Primera zona de Brillouin para una red cuadrada.

Asumiendo que la onda se dispersa elásticamente, entonces:

$$(k')^2 = k^2 \quad (2.11)$$

Si además consideramos que si G es un vector de la red recíproca, $-G$ también lo es, el cuadrado de la ley de Bragg en el espacio recíproco adquiere la siguiente forma:

$$2k \cdot G = G^2 \quad (2.12)$$

La interpretación geométrica de este resultado es que la condición de difracción se satisface si el punto k yace en el plano que bisecta perpendicularmente al vector recíproco G .

De la misma forma que la red directa y la red recíproca están relacionadas, también lo están la celda de WS del espacio real y la del espacio K . Así, la celda WS definida en la red bcc del espacio real, corresponde a la celda WS (zona de Brillouin) de la red recíproca fcc y viceversa.

Dentro de la zona de Brillouin, existen algunos puntos a destacar dada su alta simetría. Estos puntos son denominados puntos críticos. El hecho es que los electrones en un sólido son perturbados por el potencial del cristal. Como se verá en secciones posteriores, la estructura de bandas del material corresponde a las energías permitidas para los electrones y estas dependen del espacio recíproco K . A este respecto, los puntos críticos de la zona de Brillouin son de especial importancia. Uno de estos puntos, quizás el más importante en aplicaciones electrónicas, es el denominado punto gama, correspondiente al punto $k = 0$ (centro de la zona de Brillouin) y representado por el símbolo Γ .

2.1.3 Teoría de bandas energéticas

Es sabido que muchos sólidos se pueden considerar como una serie de átomos unidos entre sí mediante enlaces de tipo covalente. Esta idea tiene la ventaja, desde un punto de vista químico, de tratar al sólido como una especie no muy diferente a las pequeñas moléculas covalentes. La aproximación es aceptable para describir el enlace en sólidos metálicos así como para explicar las propiedades que presentan estos compuestos como ser el brillo, la maleabilidad y las conductividades térmicas y eléctricas. Todas estas propiedades son el resultado de la contribución de los electrones de cada átomo en la formación de un "mar de electrones". En particular, las propiedades eléctricas derivan de la movilidad que poseen dichos electrones. La alta conductividad térmica observada en un metal es también una consecuencia de la movilidad electrónica porque un electrón puede colisionar con un átomo que esté vibrando y en la colisión el átomo transfiere su energía al electrón, el cual puede, a su vez, transferirla a otro átomo de cualquier parte del sólido. La facilidad con la que los metales pueden ser deformados

es otra de las consecuencias de la movilidad de los electrones, ya que este "mar de electrones" puede ajustarse fácilmente y de forma rápida a las deformaciones del sólido sin modificar el enlace entre los átomos.

La conducción electrónica es característica de los sólidos denominados metálicos o conductores y de los semiconductores. Para distinguir entre un metal y un semiconductor se tiene en cuenta la forma en la que cambia la conductividad eléctrica con la temperatura:

- a) Un conductor metálico es el material cuya conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura.
- b) Un semiconductor es el material cuya conductividad eléctrica aumenta al hacerlo la temperatura.

Por otra parte, se puede considerar un tercer caso constituido por los sólidos aislantes. Un sólido aislante es una sustancia que presenta una baja o nula conductividad eléctrica; sin embargo cuando su conductividad se puede medir, ésta aumenta con la temperatura, como ocurre en los semiconductores. Por lo tanto, a efectos prácticos se pueden considerar dos comportamientos eléctricos básicos: el metálico y el semiconductor.

La Teoría de Orbitales Moleculares (formados por combinaciones lineales de orbitales atómicos), puede emplearse para explicar las propiedades de los sólidos, no solo metálicos sino también iónicos y moleculares. Esto se cumple específicamente para la teoría de las bandas de energía o bandas electrónicas, aplicándola al caso de una molécula infinitamente larga. La descripción de la estructura electrónica del sólido se apoya en la idea de que los electrones de valencia de cada átomo se distribuyen a través de toda la estructura del sólido. Cuando estamos en presencia de un gran número de átomos, como en los metales, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es muy grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos es muy pequeña. Podemos entonces considerar que los niveles de energía conjunta formarán bandas continuas más que niveles de energía discretos como ocurre en los átomos aislados. Es decir, los orbitales moleculares se encuentran tan próximos en energía unos de otros que forman bandas. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios o brechas energéticas a las que no les corresponde ningún orbital molecular.

Para poder visualizar la formación de una banda considérese una distribución lineal de átomos (sólido unidimensional), separados todos a la misma distancia, en los que cada átomo posee un orbital de tipo s . Cada orbital de tipo s de un átomo se solapará con el orbital s del átomo vecino. Así, si sólo hubiera dos átomos en la molécula el solapamiento conduciría a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de enlace y otro de anti-enlace. Si tenemos 3 átomos, el solapamiento de los 3 orbitales de tipo s originaría la formación de 3 orbitales moleculares, de enlace, de no enlace y de anti-enlace. A medida que se van añadiendo átomos al conjunto, cada uno contribuye con su orbital molecular al solapamiento y en consecuencia se obtiene un nuevo orbital molecular. Así, cuando el conjunto está formado por N átomos se obtienen N orbitales moleculares. El orbital molecular de menor energía no presenta ningún nodo entre los átomos vecinos, mientras que el orbital molecular de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos. Los restantes orbitales van teniendo sucesivamente 1, 2, 3... nodos internucleares y sus energías están comprendidas entre la del orbital más enlazante (de menor energía) y la del más anti-enlazante (mayor energía). La diferencia de energía entre los N orbitales moleculares es tan pequeña que se forma una banda o continuo de niveles de energía ([Figura 2.1.5](#)).

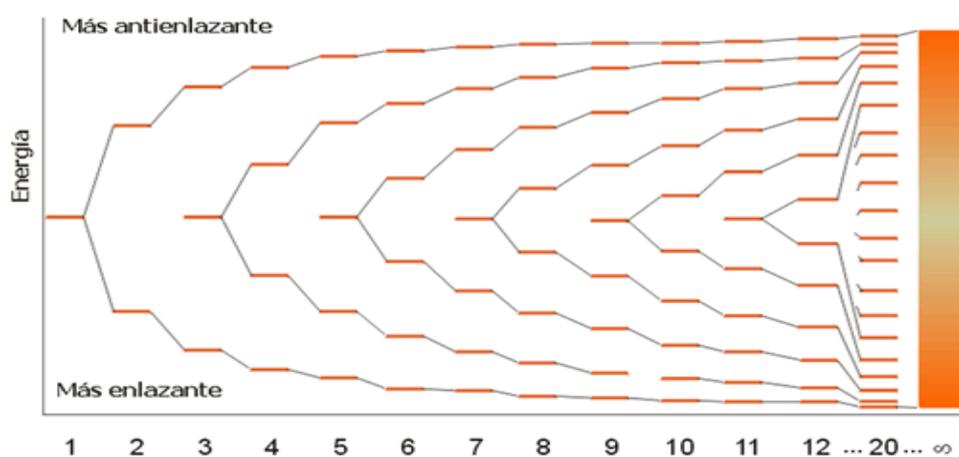


Figura 2.1.5 Formación de banda de orbitales moleculares.

El ancho total de la banda depende de la fuerza de la interacción entre los orbitales atómicos de los átomos vecinos, de forma que, cuanto mayor sea la interacción, mayor será el solapamiento entre los orbitales y mayor será el ancho de la banda resultante (o separación entre el orbital molecular más enlazante y el más antienlazante). El ancho de

una banda es, por lo general, una medida del grado de localización del enlace. Una banda estrecha representa un alto grado de localización de un enlace y a medida que se va haciendo más ancha los enlaces se hacen más deslocalizados. La banda recién descrita se formó a partir del solapamiento de orbitales s y se denomina, por tanto, banda s . Si en los átomos existen orbitales de tipo p disponibles, éstos pueden solaparse originando una banda p . Como los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales s de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda s y la banda p . Pero si las bandas son anchas y las energías de los orbitales s y p de la misma capa no difieren mucho, entonces ambas bandas se solapan. Este solapamiento es el responsable de que los elementos del grupo 2 de la tabla periódica tengan un comportamiento metálico. De la misma forma, la banda d está formada por el solapamiento de orbitales atómicos d .

A la temperatura del cero absoluto ($T = 0 \text{ K}$), los electrones ocupan los orbitales moleculares que forman cada banda siguiendo un orden de construcción. Si cada átomo contribuye a la banda s con 1 electrón entonces, a $T = 0 \text{ K}$ la mitad de los N orbitales que forman la banda estarán ocupados.

El orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como el nivel de Fermi (E_F) y, en este caso, estará situado en el centro de la banda. La banda de mayor energía que se encuentra ocupada o semi-ocupada se conoce como banda de valencia (*valence band*, VB). En ella, se encuentran los electrones de valencia que son los responsables de formar los enlaces atómicos pero no participan en la conducción eléctrica. En tanto, la banda de menor energía que se encuentra vacía se conoce como la banda de conducción (*conduction band*, CB). Esta banda está ocupada por los electrones libres, o sea, aquellos que se han separado de sus átomos y se mueven libremente. Estos son los electrones que pueden conducir la corriente eléctrica [4]. A una temperatura superior a 0 K , la población de los orbitales moleculares que forman una banda viene dada por la distribución de Fermi-Dirac, que es una variante de la distribución de Boltzmann, y que tiene en cuenta que cada nivel de energía de la banda sólo puede estar ocupado por 2 electrones como máximo. Cuando la banda no está completamente ocupada, los electrones que se encuentran próximos al nivel de Fermi pueden, fácilmente, promocionarse a niveles vacíos que se encuentran inmediatamente (contiguos en energía) por encima de éste. Como resultado, los electrones pueden moverse libremente a través del sólido cuando se aplica un campo eléctrico. Este fenómeno origina que la sustancia sea un buen conductor eléctrico. El hecho de que en

un metal la conductividad eléctrica disminuya con la temperatura se debe a las interferencias (los electrones se pueden describir como ondas) que se producen entre los electrones que se mueven por el sólido y las vibraciones de la red cristalina, provocadas por el movimiento de los átomos. Estas vibraciones aumentan a medida que aumenta la temperatura.

Entre la banda de valencia y la de conducción existe normalmente una zona denominada brecha de banda, brecha energética o banda prohibida (*band gap* en inglés), que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones [4]. Las características de este *band gap* son las que explican el comportamiento eléctrico de un sólido. En efecto, para que un material sea buen conductor (metal) de la corriente eléctrica, el *band gap* debe ser pequeño o inexistente, situándose el nivel de Fermi en la banda de conducción. En otras palabras, en principio no debe haber ninguna separación entre la banda de valencia y la de conducción (que pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas.

En ocasiones, la separación entre bandas (en el entorno de 1 eV) permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones, siempre que se aporte energía externa. En estos casos, el material se comportará como un semiconductor, casos típicos el silicio y el germanio. Este paso de electrones a la banda superior permite que ambas bandas queden semi-ocupadas. Al igual que en los metales, en los semiconductores la presencia de la banda de conducción parcialmente llena permite la conducción por electrones. Pero, en los semiconductores, también la banda de valencia se encuentra parcialmente vacía por el desprendimiento de electrones. Ese vacío se entiende como partículas cargadas positivamente denominadas “huecos” (los sitios que quedan vacíos cuando los electrones se desprenden) que pueden moverse por la banda de valencia dando lugar a conducción por huecos.

Cuando el *band gap* es significativamente mayor, el material se comportará como un aislante, como por ejemplo el diamante, plástico, vidrio y cerámica. En realidad, la mayoría de los sólidos se comportan como aislantes.

Tanto en los aislantes como en los semiconductores, el nivel de Fermi se sitúa en el *band gap*. La [Figura 2.1.6](#) esquematiza las distintas situaciones descritas.

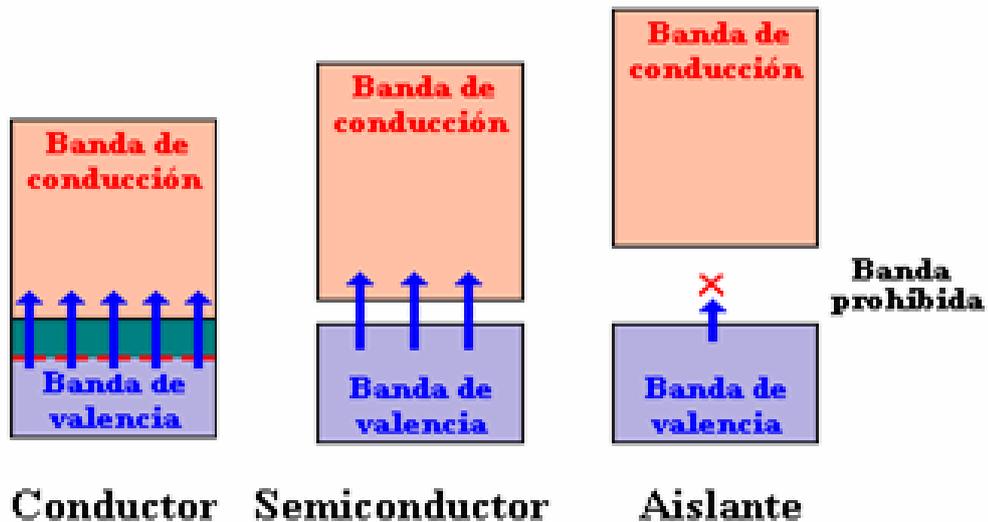


Figura 2.1.6 Magnitud del *band gap* en los distintos tipos de sólidos.

2.1.4 Densidad de estados

En un sólido, para calcular diversas propiedades como la tasa de absorción o emisión, para saber cómo los electrones y los huecos se distribuyen entre sí y en general para describir el comportamiento general del sistema, es necesario conocer el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía. A esta magnitud se le denomina densidad de estados (*density of states*, DOS). Mientras que para los sistemas cuánticos finitos existe un número discreto de posibles estados energéticos, para los sistemas infinitos las energías accesibles forman un continuo (recordar la noción de bandas energéticas recién vista) que dará lugar a una densidad de estados también continua. Por esto, la DOS en un sólido puede graficarse como una curva.

Una alta DOS para un nivel energético determinado significa que existirán muchos estados posibles de ser ocupados para dicho nivel. En cambio, una baja DOS indica justamente lo contrario. Así, habrá niveles energéticos con una gran cantidad de estados asociados y niveles energéticos con escasa cantidad de estados o incluso nula. La explicación para esta heterogeneidad es que la estructura cristalina del sólido va a permitir a los electrones propagarse en ciertas direcciones pero no en otras. Habrá entonces estados permitidos y no permitidos. Un ejemplo a este respecto lo constituyen los niveles energéticos correspondientes al *band gap* de un semiconductor, los cuales no tienen estados asociados disponibles para los electrones.

Cuando el material sólido presenta alta simetría, el cálculo de la DOS se simplifica considerablemente puesto que el mismo se limita a una zona reducida o

dominio fundamental [5]. La DOS puede expresarse en función de la energía o bien en términos de un vector k (espacio recíproco). A causa de la complejidad de la mayoría de los sistemas sólidos, el cálculo analítico de la DOS es inviable. A este respecto, existen algoritmos computacionales que evalúan la DOS de manera muy exacta. Uno de los algoritmos más utilizados es el de Wang y Landau [6]. En primer término, se debe calcular la cantidad de estados disponibles en el espacio K y luego aplicando algunas transformaciones se obtiene la densidad de estados en términos energéticos.

2.1.5 Propiedades magnéticas de la materia

Ferromagnetismo

Los materiales que tienen todos los momentos magnéticos alineados y apuntando en la misma dirección cristalina se conocen como ferromagnéticos. Un cristal ferromagnético posee una magnetización espontánea por celda unidad en ausencia de un campo magnético y cuya dirección puede ser conmutada aplicando un campo magnético externo. El ferromagnetismo persiste por debajo de cierta temperatura de transición conocida como la temperatura de Curie, por encima de la cual el cristal pasa a ser paramagnético, sin magnetización espontánea.

Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos (AF) no tienen magnetización neta, ya que todos los átomos o iones magnéticos que lo constituyen tienen momentos magnéticos que se ordenan antiparalelamente entre sí y la magnetización total por celda unidad es cero. El ordenamiento antiferromagnético ocurre por debajo de cierta temperatura conocida como temperatura de Néel. Por encima de esta temperatura el comportamiento es típicamente paramagnético, obedeciendo la ley de Curie-Weiss.

Ferrimagnetismo

Si los momentos magnéticos atómicos dispuestos antiparalelamente no son iguales, el material presenta un momento magnético neto y se denomina ferrimagnético.

Desde el punto de vista macroscópico, su comportamiento es similar al de los ferromagnéticos y también a partir de una determinada temperatura su comportamiento es paramagnético y la susceptibilidad decrece. El ferrimagnetismo se observó por primera vez en un grupo de óxidos de hierro, cuya fórmula general es $MO Fe_2O_3$ y donde M es un ión metálico divalente, a los que se llama ferritas. Estos materiales poseen, junto con las propiedades magnéticas expuestas, una importante propiedad tanto científica como tecnológica: su alta resistividad eléctrica. En otras palabras, no son conductores evitando así las corrientes de Foucault.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

2.2.1 Métodos *ab initio*

Nuestra investigación se centra en la ejecución de cálculos teóricos computacionales basados en métodos de la Química Teórica para el estudio de estructuras y propiedades moleculares. En este capítulo, se hará un breve resumen de los fundamentos teóricos básicos de los métodos más importantes utilizados para la concreción del trabajo aquí presentado.

El término *ab initio* (o primeros principios) hace referencia a cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y que emplean solamente como datos experimentales los valores de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc.). Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. Algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales, así como de proporcionar predicciones cuantitativas precisas de un amplio rango de propiedades moleculares, para lo que demandan una gran cantidad de recursos computacionales. La primera aproximación importante se introdujo de la mano de la teoría de Hartree-Fock (HF) [7-9], en la que la función de onda que describe los electrones del sistema se aproxima a un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, es decir, se considera el movimiento de cada electrón independientemente. El efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tiene en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda Ψ se expresa en la forma de un determinante de Slater [10] (producto antisimétrico de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos son orbitales atómicos y en el caso de

moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría. El conjunto de funciones monoeléctricas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este procedimiento da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, HF, en las que intervienen los orbitales atómicos/moleculares y sus energías y los operadores de Coulomb y de intercambio. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF) [11], y da como resultado un conjunto de orbitales atómicos/moleculares y energías orbitales. El método de HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que entraña gran dificultad, de manera que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Además, si bien en este método la función de onda del sistema tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el principio de exclusión de Pauli, no ocurre lo mismo con los electrones con espines opuestos (para los cuales la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula). Se dice entonces que el método HF no correlaciona el movimiento de dichos electrones y como consecuencia se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de la energía de correlación (diferencia entre la energía exacta y la energía HF). Tradicionalmente, se conocen con el nombre de métodos post-HF, ya que toman como punto de partida el modelo HF, y sobre él añaden correcciones. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacionales o perturbacionales y, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono- y multiconfiguracionales.

2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos teóricos basados en la teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) desarrollada por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 proveen una aproximación alternativa al tratamiento de la correlación electrónica en sistemas con varios electrones. Normalmente obtienen mejores resultados que los métodos *ab initio* HF (basados en orbitales moleculares) a una velocidad

significativamente mayor que estos últimos al incluir correlación o alternativamente a una velocidad similar a los métodos *ab initio* que no incluyen corrección para la correlación electrónica. En los métodos DFT, se demostró que existe una correspondencia unívoca entre la densidad de electrones de un sistema y su energía. De esta manera, no es necesario conocer el movimiento de cada electrón individualmente sino que es suficiente conocer el número promedio de electrones localizados en cualquier punto del espacio [12]. Por tanto la energía electrónica, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas completamente por la densidad electrónica $\rho(r)$, en un punto particular r del espacio. Se dice que la energía electrónica E es un funcional de $\rho(r)$, es decir, es una función de otra función. Lo podemos escribir como $E[\rho]$. Esto supone varias ventajas prácticas, como ser que la densidad de electrones sólo depende de 3 coordenadas, independientemente del número de electrones mientras que una función de onda para un sistema de n electrones contiene $3n$ coordenadas (3 para cada electrón ó 4 si se incluye el spin). En otras palabras, mientras que la complejidad de la función de onda de un sistema se incrementa con el número de electrones de este, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema. Sin embargo, existe un inconveniente: a pesar de que está demostrado que cada densidad electrónica diferente genera un estado energético diferente, el funcional que conecta estas dos magnitudes es desconocido.

Hohenberg y Kohn [13] demuestran que la energía del estado base y todas las propiedades electrónicas del estado base son determinadas únicamente por la densidad electrónica. Sin embargo, este teorema no muestra la forma de la dependencia funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, solamente demuestra la existencia de la correspondencia biunívoca entre las propiedades electrónicas del sistema y la densidad electrónica.

W. Kohn y L. Sham [14] en vez de ver el sistema como un grupo de n partículas interactuantes lo llevan a un sistema de n partículas no interactuantes, es decir que en lugar de resolver una ecuación de n partículas se resuelven n ecuaciones de una partícula.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{r_1-R_i} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_2 + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.13)$$

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \hat{V}_{e-n} + \hat{U}[\rho] + V_{xc}[\rho_1]\right\}\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (2.14)$$

Donde los orbitales espaciales $\psi_i (i = 1, \dots, n)$ son los orbitales llamados de Kohn-Sham y ε_i sus energías, \hat{V}_{e-n} es el potencial electrón-núcleo, $\hat{U}[\rho]$ representa el potencial clásico de Coulomb y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de intercambio y correlación, el cual es calculado de la energía de intercambio y correlación

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.15)$$

La densidad electrónica exacta del sistema base está dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.16)$$

donde la suma se realiza sobre todos los orbitales de Kohn-Sham.

Kohn y Sham muestran que la energía electrónica del estado base E de un sistema de n electrones se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r) \nabla_1^2 \psi_i(r) dr_1 - \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{r_1 - R_\alpha} \rho(r_1) dr_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho_1] \\ &= T_s[\rho] + \int \hat{V}_{e-n}(r_1)\rho(r_1)dr_1 + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.17)$$

El primer término es la energía cinética de los electrones $T_s[\rho]$. El segundo representa la interacción electrón-núcleo donde la suma es sobre los N núcleos. El tercer término es la interacción clásica de Coulomb $U[\rho(r)]$. El último término es la energía de correlación e intercambio del sistema, que es también un funcional de la densidad electrónica y tiene en cuenta todos los términos de interacción electrón-electrón no clásicos. Este término no se conoce exactamente.

Obsevemos que de las ecuaciones de Kohn-Sham (2.14) se puede despejar el término de la energía cinética $T_s[\rho]$ al realizar la suma sobre todos los orbitales:

$$T_s[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \hat{V}_{e-n}(r_1)\rho(r_1)dr_1 - \int \hat{U}[\rho]\rho(r)dr + \int V_{xc}\rho(r)dr \quad (2.18)$$

y reemplazando ésta expresión en la [ecuación 2.17](#), la energía se puede escribir entonces en términos de los valores propios de energía de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int [\hat{U}[\rho] - V_{xc}[\rho]]\rho(r)dr + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.19)$$

Hasta este punto el desarrollo de la DFT es exacto, pero al no conocer el término de correlación e intercambio la resolución de un sistema en particular se debe realizar de manera aproximada, es por ello que los resultados finales difieren según sea la manera de calcular esta energía E_{xc} . Entre estas aproximaciones se tiene: Aproximación Local de la Densidad (*Local Density Approximation*, LDA), Aproximación Local de la Densidad de Spin (*Local Spin Density Approximation*, LSDA), Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), entre otros.

Aproximación Local de la Densidad

Los métodos LDA o LSDA para moléculas de capa abierta, asumen que la densidad electrónica $\rho(r)$ es una función que varía muy lentamente con el cambio de posición (efectivamente se mantiene uniforme en toda la molécula) y a partir de esto obtener de manera precisa una expresión para la energía de intercambio más la de correlación. Se utiliza el modelo denominado gas electrónico uniforme. E_{xc} está dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr \quad (2.20)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo. Tomando la derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtenemos el potencial de correlación e intercambio. Finalmente

conocido este término se puede realizar un ciclo iterativo y de esta manera dar un valor autoconsistente de la energía E_0 del sistema.

El ciclo en general para todos los cálculos basados en DFT, comienza con una elección inicial para ρ , a partir de la cual se estima el potencial v_{eff} , dependiendo de la forma funcional aproximada elegida. Luego, con v_{eff} , se usan las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener las funciones orbitales de Kohn y Sham y las correspondientes energías orbitales, encontrando de esta manera la densidad correspondiente, para entrar en un ciclo auto-consistente muy similar al utilizado por los métodos *ab initio* (ecuaciones de Roothaan-Hartree-Fock) [15, 16]. Los diferentes métodos DFT existentes se diferencian en la forma funcional del potencial de correlación-intercambio que utilizan.

Los funcionales LDA han sido usados desde hace tres décadas o más en cálculos de estructura cristalina, estructura de bandas y densidad de estados, y sus resultados se ajustan mejor en sistemas metálicos con reducidas variaciones en la densidad. Sin embargo los funcionales LDA generalmente sobrestiman la energía de enlace y subestiman la separación entre átomos; además estos funcionales no describen correctamente la densidad electrónica entre átomos dado que el decaimiento de la densidad electrónica no se ajusta a los cálculos más precisos.

Aproximación de Gradiente Generalizado

En la aproximación GGA se busca mejorar la aproximación LDA para la variación de la densidad electrónica con la posición, a través de la inclusión de derivadas de la función densidad electrónica y así haciendo depender a esta función no sólo de la densidad electrónica $\rho(r)$ sino también de sus gradientes $\nabla\rho(r)$ en cada posición r . Por esta característica los funcionales GGA son llamados funcionales semi-locales, aunque este término puede ser engañoso ya que los funcionales únicamente dependen de la densidad electrónica (y sus derivadas) y no de un volumen como por ejemplo en la energía de correlación en HF. Estos funcionales son del tipo:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.21)$$

Estos funcionales caracterizan correctamente los enlaces covalentes, iónicos, metálicos y puentes de hidrógeno. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. Normalmente se modelan los términos de correlación e intercambio por separado con el fin de combinar funcionales de diferente autoría para obtener mejores resultados. Por ejemplo el funcional BLYP es una combinación del funcional de intercambio de Becke(88) [17] con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr [18]. El funcional BPW91 es combinación del funcional de intercambio de Becke(88) [17] con el funcional Perdew-Wang(91) [19-20].

Por otro lado, un funcional que produce buenos resultados es el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21]. Este funcional también separa las contribuciones energéticas de intercambio y correlación. Su componente de intercambio satisface el criterio de Lieb-Oxford [22] el cual define un límite inferior en las interacciones de Coulomb y la componente de correlación satisface los resultados de Montecarlo cuántico expandidos hasta segundo orden en el gradiente de la densidad. En particular el funcional PBE reproduce los resultados correctos de los funcionales LDA con o sin dependencia de spin, además cumple con el principio de exclusión de Pauli que es conocido como regla de suma. Este funcional contiene menos parámetros respecto de otros funcionales GGA, y estos parámetros no provienen de ajustes experimentales. Una versión mejorada de este funcional es el funcional PBE revisada [23] porque ajusta mejor la adsorción de átomos o moléculas sobre superficies, sin embargo este funcional podría no cumplir el criterio de Lieb-Oxford porque se acerca de forma asintótica al límite inferior de las interacciones de Coulomb.

Aproximación del funcional E_{XC} de mayor orden

Las funcionales LDA y GGA describen correctamente átomos, moléculas y sólidos dentro de una respectiva tolerancia. Sin embargo, con el fin de mejorar la descripción química (energías de activación, energías de formación) y física (geometría molecular, barreras de difusión, caracterización de enlaces) se implementaron otra clase de funcionales de intercambio y correlación que van más allá de las descripciones LDA y GGA; estas son las Funcionales Orbitales [24] los cuales dependen de la densidad

electrónica, de su gradiente, y de los orbitales de Kohn-Sham. Los funcionales que están en el tercer escalón de la escalera de Jacob son los funcionales meta-GGA.

Los funcionales meta-GGA usan el Laplaciano (derivada segunda) de la densidad o la densidad de energía cinética, además de la magnitud de la densidad del gradiente y la densidad misma. Estos funcionales son más eficientes que los funcionales PBE en sistemas bidimensionales o superficies, porque estos describen mejor las energías asociadas a la adsorción de átomos y energías de ionización [25]; pero generalmente no describen correctamente los parámetros geométricos del enlace [26, 27]. Por otra parte, en junio del 2016 se presentó un funcional meta-GGA que calcula la energía al punto que se pueden describir las interacciones de van der Waals [28], este funcional se llama *strongly constrained and appropriately normed* (SCAN) el cual no está diseñado con parámetros empíricos, y cumple con las restricciones físicas asociadas a los funcionales semi-locales [29].

Funcionales híbridos

Una clase de estos funcionales orbitales son los funcionales híbridos, que están compuestas por las descripciones LDA y GGA más el intercambio exacto de Hartree Fock. Estos funcionales son frecuentemente usados en la descripción generalizada de Kohn Sham de la DFT, donde cada orbital de Kohn Sham se obtiene con una ecuación particular. De forma general este funcional se escribe:

$$E_{XC}^{hib}[\{\psi\}] = a_0 E_X^{HF}[\{\psi\}] + (1 - a_0) E_X^{DFT}[\rho] + E_C^{DFT}[\rho] \quad (2.22)$$

donde a_0 es un valor específico como $\frac{1}{2}$, o se ajusta a algunas propiedades obtenidas de una base de datos de sistemas moleculares. Aquí E_C^{DFT} y E_X^{DFT} son los funcionales de correlación e intercambio, respectivamente, que pueden resultar de una combinación de las descripciones LDA y GGA. Por otra parte E_X^{HF} es el funcional de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock, la cual se obtiene únicamente a partir de los orbitales de Kohn-Sham.

El funcional híbrido más usado en química es el B3LYP (Becke, de tres parámetros, Lee-Yang-Parr) [30], uno de los funcionales más exitosos y utilizados viene definido por la ecuación:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.23)$$

donde $a_0=0.20$, $a_X=0.72$, y $a_C=0.81$.

El funcional HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [31], derivado de PBE usa una función de error basada en un potencial de Coulomb para calcular la contribución del intercambio a la energía de forma de mejorar la eficiencia computacional, especialmente para sistemas metálicos:

$$E_{XC}^{\omega PBEh} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (2.24)$$

Donde α es el parámetro de mezcla, y ω es un parámetro ajustable que controla el rango corto de la interacción. Valores de $\frac{1}{4}$ para α y 0.2 para ω han demostrado dar buenos resultados para la mayoría de los sistemas. A menudo, este tipo de funcionales son parametrizados para reproducir resultados experimentales.

2.2.3 Conjunto de funciones de base

Se llama conjunto de funciones de base al conjunto de funciones que representan a la función de onda multi-electrónica en los cálculos químico-cuánticos *ab initio*. Se puede decir que el conjunto de funciones de base es la forma en la que se implementa comúnmente la aproximación denominada combinación lineal de orbitales atómicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) [32]. Esto significa que los orbitales atómicos (y en último término los orbitales moleculares) de una molécula van a estar representados matemáticamente por un conjunto determinado de funciones: las funciones de base. Según el tipo y la cantidad de funciones existentes en el conjunto de funciones de base, la eficiencia y el grado de aproximación que tendrá el cálculo realizado. En general, se utilizan los términos función de base y orbital de manera equivalente pues normalmente una (o varias) función de base representa un orbital, pero esto no siempre es el caso. En ocasiones, las funciones de base se utilizan para describir efectos de polarización (ver más adelante).

Las primeras funciones de base que se utilizaron para representar orbitales atómicos fueron los orbitales de tipo Slater (*Slater type orbitals*, STO) que, desde el punto de vista físico, son las más adecuadas (representan soluciones de la ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides) aunque desde el punto de vista computacional son muy costosas. Para subsanar esta última desventaja es que surgen las funciones de tipo gaussianas las cuales funcionan como buenas aproximaciones de los STO. Estas funciones definen los orbitales de tipo gaussianos (*Gaussian type orbitals*, GTO). Dado que el producto de funciones GTO puede escribirse como combinación lineal de dichas funciones, el ahorro de tiempo computacional es muy considerable. Esta es la razón que explica el gran uso que ha tenido este tipo de funciones de base en cálculos computacionales. Los cálculos *ab initio* usan mayoritariamente bases de gaussianas contraídas donde las funciones se obtienen mediante la sumatoria del producto de gaussianas cartesianas normalizadas (también llamadas gaussianas primitivas) y los coeficientes de contracción. Usando como base gaussianas contraídas se ahorra mucho tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción se eligen bien.

A lo largo de las décadas, se han construido un número muy grande de conjuntos de funciones de base [33]. Típicamente, estos conjuntos pueden ordenarse en jerarquías con relación al tamaño de la base. A mayor cantidad de funciones de base en el conjunto, más exactos los resultados obtenidos en los cálculos pero también más alto el costo computacional. A continuación, repasaremos los conjuntos más importantes:

- a) conjuntos de base mínimos: en estos conjuntos, salvo algunas excepciones, se utiliza una sola función para describir un orbital atómico de cada átomo. El ejemplo más común dentro de este tipo de conjuntos de base son los conjuntos denominados STO- n G en donde la n denota la cantidad de funciones gaussianas que conforman una función base del conjunto. Valores típicos para n son 3, 4 y 6. Se utiliza la misma cantidad de gaussianas para representar orbitales del interior (*core*) y orbitales de valencia de cada átomo. Aunque los conjuntos de base mínimos dan mucha agilidad a los cálculos, los resultados obtenidos no poseen la exactitud mínima requerida en la actualidad por lo que ya no son casi utilizados.

b) conjuntos de base de valencia desdoblada (*split valence*): los electrones de valencia son los que principalmente intervienen en la formación de los enlaces entre átomos. Es lógico entonces que, dada su importancia, los orbitales de valencia estén representados por más de una función base las cuales, a su vez, estarán compuestas por una combinación determinada de funciones gaussianas. Dependiendo de la cantidad de gaussianas, se tienen conjuntos de base de valencia doble-zeta (DZ), triple-zeta (TZ), cuádruple-zeta (QZ), etc., en donde la zeta denota el exponente de una función de base de tipo STO [34]. Dado que los diferentes orbitales poseen diferentes extensiones espaciales, la combinación de los mismos permite que la densidad electrónica se ajuste a cada ambiente particular. Esto es una ventaja por sobre los conjuntos de base mínimos.

Los conjuntos de base SV más populares son los introducidos por J. Pople [35]. La notación para este conjunto de base es de la forma X-YZG, en donde la X representa la cantidad de gaussianas que se combinan para dar lugar a cada función de base del interior (*core*) atómico, la Y y la Z significan que los orbitales de valencia están compuestos cada uno de dos funciones de base, la primera formada por la combinación lineal de Y gaussianas y la segunda por Z gaussianas. Se tratan normalmente de conjuntos de base de tipo base de valencia desdoblada doble zeta (*split valence double zeta*). Ejemplos de este tipo de conjuntos de base son: 3-21G, 4-21G, 4-31G, 6-21G y el más popular de todos: 6-31G. En caso de un tipo triple zeta, la notación sería X-YZWG, con W la cantidad de gaussianas que forman la tercera función de base del orbital de valencia. La misma lógica se aplica para conjuntos con mayor cantidad de funciones de base.

c) conjuntos de base con consistencia de correlación (*correlation consistent, cc*): este tipo de conjuntos de base permite realizar cálculos más exactos que los conjuntos de tipo split valence. Están diseñados para la convergencia de los cálculos al límite de los conjuntos de base completos teóricos (que poseerían una cantidad infinita de funciones de base) por medio de extrapolación empírica. Los más utilizados son los creados por T. Dunning [36]. Para átomos en la primera y segunda fila de la tabla periódica, los conjuntos se denotan como cc-pVNZ, con cc = *correlation consistent*, N = D (doble), T (triple), Q (cuádruple), 5, 6, etc., Z = zeta y V = valencia. El rol de cada letra es análogo a lo ya visto para los

conjuntos de valencia separada. La p significa que se describen efectos de polarización, aspecto que se trata a continuación. Ejemplos de esta clase de conjuntos de base son: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z. Para átomos de la tercera fila, hace falta agregar más funciones de base, por ejemplo: cc-pVXNZ.

La representación de los orbitales vista hasta ahora resulta una aproximación muy adecuada para el átomo en fase gaseosa. Pero para describir adecuadamente un átomo que está formando parte de una molécula, se deben agregar funciones de base que den cuenta de la polarización de la densidad electrónica. A este respecto, se introdujeron las funciones de polarización. Como ejemplo, se puede considerar un conjunto de base mínimo (STO-3G) que en el caso del átomo de hidrógeno asigna una función para el único orbital atómico de valencia $1s$. Al agregar polarización (STO-3G*), el nuevo conjunto contendrá dos funciones de tipo s y una de tipo p (con tres funciones base: p_x, p_y, p_z). En el caso de orbitales de valencia p , se pueden agregar orbitales de tipo d , y así sucesivamente. El efecto de esta adición es permitir a los orbitales moleculares ser más asimétricos en relación al núcleo del átomo. Esto tiene implicancias interesantes a la hora de modelar enlaces químicos los cuales, a menudo, se encuentran polarizados. Para el caso de los conjuntos de valencia separada, en particular el conjunto 6-31G, el agregado de polarización dio lugar a la versión 6-31G*, enormemente utilizada en cálculos *ab initio*. En este conjunto de base, se agregan seis funciones gaussianas de polarización de tipo d para cada átomo entre Li y Ca y diez de dichas funciones de tipo f para cada átomo entre Sc y Zn.

Otro agregado común a los conjuntos de base tiene que ver con las funciones difusas. Se trata de gaussianas extendidas (notadas con un ‘+’ en el nombre del conjunto) con un exponente de poca magnitud, el cual confiere flexibilidad a la porción de los orbitales atómicos que se encuentran lejos del núcleo. Este efecto es importante para describir correctamente aniones y momentos dipolares, así también como para mejorar el enlazamiento intra e intermolecular.

2.2.4 Ondas Planas

Las funciones de onda también se pueden representar como una combinación lineal de ondas planas. Las ondas planas han sido un éxito por varias razones. En primer

término, no están sesgadas por la forma del sistema o los tipos de átomos que contiene. Además, permiten el uso de transformadas rápidas de Fourier para moverse entre el espacio real y el espacio k , haciendo que algunas operaciones sean mucho más veloces. Finalmente, permiten calcular las fuerzas de forma sencilla. Como las ondas planas no dependen de la posición de los átomos, el teorema de Hellman-Feynman se puede utilizar para calcular las fuerzas directamente. El uso de ondas planas está motivado por el modelo de Drude-Sommerfeld. Este muestra que los electrones en un sistema sin núcleos iónicos tendrán ondas planas como funciones propias (*eigenfunctions*). Es decir, las ondas planas son funciones propias del gas de electrones homogéneo. Por lo tanto, las funciones de onda reales producidas cuando se incluye el efecto de los núcleos, deben ser algo similar a las ondas planas, como en el modelo de electrones casi libres. La diferencia se tiene en cuenta construyendo la función de onda a partir de una gran cantidad de ondas planas utilizando el análisis de Fourier.

Periodicidad

Simular un sistema aislado que contiene pocos átomos es sencillo. Pero a menudo es necesario simular un material sólido a granel (*bulk*), lo que requeriría una gran cantidad de átomos. Sin embargo, esto se puede evitar simulando una celda unitaria del sólido y periódicamente repitiendo esto en las 3 dimensiones espaciales. Las superficies se pueden simular de una manera similar, dejando un espacio de vacío en una de las dimensiones.

Al permitir la simulación de superficies y sólidos a granel, los límites periódicos tienen además algunos beneficios computacionales. Cuando se trata un sistema periódico, el teorema de Bloch puede ser aplicado. Esto establece que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico se puede escribir como:

$$\psi_{n,k} = u_{n,k} e^{ikr} \quad (2.25)$$

donde $u_{n,k} e^{ikr}$ tiene la periodicidad de la red subyacente. Estas son las funciones propias de la ecuación de onda con un potencial periódico. La función de Bloch $u_{n,k}$ está definida teniendo el período de la red. Por lo tanto, como cualquier función periódica, puede ser expandida usando una serie de términos de Fourier que son los

vectores reticulares recíprocos. Por ejemplo, como una serie de ondas planas con vectores de onda G iguales a los vectores de la red recíproca:

$$u_{n,k} = \sum_G \tilde{u}_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (2.26)$$

Por supuesto que hay un número infinito de vectores de la red recíproca definidos por un infinito enrejado. Sin embargo, los componentes de frecuencia más alta de esta expansión de onda plana para la función de Bloch, son menos importantes debido a su mayor curvatura. En consecuencia, para una buena aproximación, la expansión se puede truncar en un cierto límite (*cut-off*). Debe tenerse en cuenta que este truncamiento es necesario y está determinado por la cantidad de potencia de procesamiento y memoria disponible para el cálculo. Entonces, solo se incluyen los componentes que cumplen:

$$|k + G|^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} < E_{Cut} \quad (2.27)$$

El efecto del cut-off es producir una función de onda menos precisa y en consecuencia una mayor energía del sistema. Se debe probar la convergencia de los sistemas para garantizar que los efectos del truncamiento no afecten a las conclusiones extraídas del cálculo. Colocando la expansión para la función periódica de Bloch en la expresión del teorema de Bloch de la [ecuación 2.25](#), resulta:

$$\psi_{n,k} = \frac{1}{\Omega} \sum_G c_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (2.28)$$

Esta expresión es simplemente una combinación lineal de las ondas planas. La función de onda original que se extendió por el espacio infinito de la red periódica se ha transformado en una función de onda localizada dentro de una de las celdas periódicas. No obstante, esta función de onda debe calcularse en un número infinito de puntos k . Esta necesidad puede ser eludida imponiendo las condiciones de frontera de Born von Karmen:

$$\psi(r + N_i a_i) = \psi(r) \quad (2.29)$$

Y utilizando el teorema de Bloch [2.25](#):

$$\psi(r + N_i a_i) = e^{(iN_i k_i \cdot a_i)} \psi(r) \quad (2.30)$$

Los únicos valores k para lo cual esto es cierto, son los que le dan al argumento de la exponencial un valor de $2n\pi$:

$$k_i = \frac{\text{Integer}_i}{N_i} g_i \quad (2.31)$$

Por lo tanto, hay un conjunto infinito de puntos k infinitamente cercanos, si el número de celdas N_i consideradas en el cálculo es infinito. Empero, la energía es una función suave (*smooth function*) del vector de onda k y las soluciones de onda de Bloch son únicas sólo hasta un vector de red recíproco. Por ende, se pueden describir completamente usando solo sus componentes en la primera zona de Brillouin y la función de onda se puede aproximar por el promedio de su valor en un número finito de k puntos dentro de este. A veces, es suficiente tomar el promedio de los dos puntos Gamma equivalentes $k = 0$ y $k = \frac{\pi}{a}$. Esta transformación del espacio real al espacio k es, en efecto, un muestreo numérico y simplifica enormemente el formalismo de onda plana. Aunque se debe tener cuidado, ya que el muestreo de puntos k es más complejo e importante cuando se trata de sistemas con superficies de Fermi muy curvadas, como un sistema casi metálico, que luego requerirá más puntos k para muestrear con precisión.

2.2.5 Pseudopotenciales

Cerca de un núcleo atómico, el potencial de Coulomb se vuelve extremadamente fuerte. Para equilibrar esto, la energía cinética de la función de onda también debe volverse muy grande y, en consecuencia, la función de onda tiene que oscilar muchas veces y requerir una gran cantidad de componentes de Fourier para ser representada con precisión. Este problema se evita utilizando un pseudopotencial. En la mayoría de las situaciones, los electrones del core no juegan un papel importante en el enlace de un átomo, ya que están muy localizados alrededor del núcleo. Solo los electrones de valencia están involucrados en la unión. Por tanto, es una buena aproximación considerar que los electrones del núcleo en cualquier sistema tienen la misma distribución que tendrían en un átomo aislado. Es decir, pueden representarse mediante soluciones de la ecuación radial de Schrödinger multiplicadas por armónicos esféricos. La interacción entre los electrones del núcleo y los electrones de valencia es

entonces aproximada por lo que se conoce como un pseudopotencial, en lugar de ser tratada exactamente. También es posible tratar esta interacción exactamente usando el método de proyector de onda aumentada (*projector augmented wave method*, PAW) [37], como se discutirá en la siguiente sección. Pero primero veamos aquí la aproximación pseudopotencial.

Hay varias ventajas en el enfoque de pseudopotencial. Primero, menos electrones deben ser considerados por el cálculo, con la consecuente reducción del costo computacional, ya que hay menos estados propios de Kohn-Sham y, entonces menos elementos de la matriz para calcular. Otra ventaja es que los electrones del núcleo constituyen una gran fracción de la energía total. Esta energía ahora se puede utilizar como línea de base en un cálculo y así la minimización de energía puede ser sensible a los cambios de energía mucho más pequeños correspondientes a los electrones de valencia. La segunda ventaja es que las creaciones de un pseudopotencial que tiene el mismo efecto en las funciones de onda de los electrones de valencia lejos del núcleo, pero les permite ser suaves (*smooth*) dentro de la región del core, da como resultado una reducción dramática en el número de ondas planas necesarias para representar esas funciones de onda.

La principal desventaja de utilizar un pseudopotencial en contraste con un enfoque *all-electron*, es que compromete la universalidad del método. Un pseudopotencial debe hacer todo lo posible para reflejar con precisión la interacción entre el núcleo y los electrones de valencia, en todos los diferentes entornos posibles en los que podría colocarse un átomo: en un sólido bulk, como parte de una molécula, cuando está en un líquido y así sucesivamente. Esta noción se conoce como la transferibilidad del pseudopotencial. En la mayoría de los casos, este proceso no es perfecto y debe comprobarse.

La transferibilidad es particularmente difícil de lograr cuando un átomo tiene muchos estados de carga posibles diferentes y, por lo tanto, diferentes números posibles de bandas. A menudo, el estado de carga correcto dependerá de la coordinación del átomo, la cual cambia según el entorno. El titanio y el manganeso son ejemplos notables de elementos importantes con los que los pseudopotenciales pueden tener dificultades.

Hay varios tipos de pseudopotenciales diferentes. Los pseudopotenciales conservadores de la norma (*norm-conserving pseudo potentials*) aseguran que la carga dentro de la región de cut-off sea igual a la carga de los electrones del core. Esto permite que la región del core de un átomo no se vea muy afectada por el entorno

circundante, lo que ayuda a la transferibilidad. Hay pseudopotenciales ultrasuaves (*ultra-soft pseudopotentials*), que dan como resultado funciones de onda de Kohn-Sham más suaves y por este motivo requieren menos ondas planas.

2.2.6 El método PAW

Anteriormente se describieron brevemente las ventajas de las implementaciones de conjuntos de bases localizadas y de ondas planas. El método PAW [37] sin embargo, combina las ventajas de ambos conjuntos de bases. Este método proporciona toda la estructura de la función de onda (ψ) y en consecuencia proporciona la estructura completa de la densidad electrónica. La estructura de ψ es diferente en distintas regiones del sistema. En la región de enlaces (entre los núcleos atómicos) la función de onda ψ es suave, por lo que es factible expandirla esta con ondas planas. Sin embargo, en la región de los núcleos, ψ tiene una estructura localizada y oscilante haciendo costosa numéricamente su expansión con ondas planas. En conclusión, se utilizan ondas planas en la región intersticial entre átomos y una base localizada cerca de los átomos.

Esto significa que el método tiene acceso a la función de onda *all-electron* y, en consecuencia, puede ser un método más transferible que una implementación de onda plana pura. Como el método PAW contiene todos los electrones del sistema, tiene al menos alguna libertad de variación en la región del core que le permite producir resultados más precisos que una aproximación de core congelado. Empero, retener las ondas planas para la mayor parte del sistema ayuda a mantener bajos los costos computacionales y conserva el atractivo de un único parámetro de convergencia, a saber, el cut-off de onda plana. Por otra parte, el método PAW también presenta el cálculo directo de las fuerzas asociado al método de pseudopotencial de onda plana.

En el método PAW se realiza una búsqueda de una función de onda suave que esté relacionada con la función de onda exacta *all-electron* a través de una transformación lineal:

$$|\psi_n\rangle = \tau|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.32)$$

Acá, $|\psi_n\rangle$ es la función de onda all-electron de oscilación rápida que es difícil de representar, mientras que $|\tilde{\psi}_n\rangle$ es la pseudo-función de onda suave que se puede construir fácilmente usando ondas planas. Se busca una transformación tal que:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R \quad (2.33)$$

donde la función S_R se define en esferas no superpuestas centradas alrededor de los átomos, es decir, en la región del core. Dentro de esta región, una base de onda parcial $|\phi_i^R\rangle$ se construye a partir de soluciones de la ecuación de Schrödinger para un átomo aislado. Para cada una de estas funciones, también hay una onda parcial "suave" correspondiente $|\tilde{\phi}_i^R\rangle$. Estas se eligen para que coincidan en el borde de la región R . Se puede derivar una forma para la función de onda:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_{R,i} (|\tilde{\phi}_i^R\rangle - |\phi_i^R\rangle) \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_i^R \rangle \quad (2.34)$$

Lo que permite expresar la transformación lineal como:

$$\tau = 1 + \sum_I (|\phi_I\rangle - |\tilde{\phi}_I\rangle) \langle \tilde{p}_I | \quad (2.35)$$

donde $I = (R, n, l, m)$

La transformación anterior se utiliza para crear una base en la que las ondas planas representan la función de onda entre los átomos, y las funciones locales (proyectores), derivada de las ondas planas, representan la función de onda cercana a los átomos. El método PAW actualmente proporciona una de las mejores combinaciones de precisión transferible y velocidad en cálculos DFT.

2.2.7 Optimización de geometría

La función de energía potencial (cualquiera sea la forma de esta y el grado de aproximación utilizado) provee la energía de una conformación particular del sistema molecular. Este dato, y su gradiente (la primera derivada con respecto a las coordenadas), constituyen la única información que aporta la minimización energética

de primer orden. Esta trata de encontrar mínimos de energía en la superficie de energía potencial. El interés de tal procedimiento es simple: los mínimos energéticos se asocian con conformaciones estables moleculares, y aunque no completamente cierto, con conformaciones con alta probabilidad de existir. Ergo, el producto de un cálculo de minimización de energía es una geometría molecular optimizada.

Casi siempre, al comenzar un trabajo de modelado molecular, no se posee el sistema molecular a estudiar en un mínimo energético. Aún en el caso que se acceda a estructuras resueltas por rayos X, ya que estas aunque muy cercanas, no están comúnmente en un mínimo del "paisaje" energético. Peor aún, existen casos donde no se conoce la estructura de una molécula dada. En estas situaciones, se puede construir una conformación razonable de la molécula y luego, usando una función potencial, minimizar su energía. Puede decirse que el método de minimización de energía básicamente usa la "topología" de la energía potencial de forma de ir descendiendo en energía, de manera similar al descenso desde una montaña al valle, cambiando las coordenadas requeridas hasta que la energía del sistema se estabiliza y no pueden alcanzarse valores menores. Entonces, se considera que el sistema se encuentra en un mínimo, no necesariamente (en realidad muy improbablemente) el mínimo global. No obstante esta limitante, la minimización de energía es una herramienta muy potente y útil. Para el caso de pequeñas moléculas orgánicas, o moléculas de mayores proporciones pero con características geométricas simples, generalmente es suficiente para encontrar la estructura más probable o, como mínimo, eliminar tensiones locales acumuladas y contactos defectuosos entre los átomos. En caso contrario, estas fuerzas pueden dar lugar a grandes tensiones no deseables que afectarán los resultados de las manipulaciones o cálculos ulteriores.

Algoritmos de optimización

Desde el punto de vista computacional, el problema de la minimización energética cae dentro del área general de los problemas de optimización no lineales. En concreto, dado un conjunto de variables independientes $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ y una función específica $V = V(x)$, la tarea es encontrar el conjunto de valores para las variables independientes (denotada como x^*) para las cuales la función tiene su valor mínimo $V(x^*) = \min(V(x))$. Para una molécula de N átomos, los $3N$ componentes de x

son las coordenadas atómicas y V es la energía interna, calculada a partir de la función de energía potencial, típicamente el Hamiltoniano del sistema.

Se han desarrollado varios procedimientos pensados en lograr una optimización no lineal. Los dos métodos más comúnmente aplicados en el modelado de moléculas con un número grande de átomos son: el método de "descenso más pronunciado" (*steepest descent*) [38] y el de "gradientes conjugados" (*conjugate gradients*) [39]. Vale aclarar que es extremadamente difícil encontrar el mínimo global de una función no lineal general con diez o más variables independientes. Aún los sistemas moleculares de tan sólo unos pocos átomos pueden poseer espacios conformacionales tan complicados que el hallazgo del mínimo absoluto es prácticamente imposible. A medida que crecen las dimensiones moleculares, más pequeña en proporción será la parte del espacio conformacional que puede ser explorada. Por lo tanto, en general, los métodos de minimización de energía son usados para refinar estructuras moleculares en el sentido de la eliminación de los conflictos estéricos más importantes y el ajuste de distancias y ángulos a los valores cercanos a los respectivos mínimos; también pueden aportar información acerca de las energías relativas de conformaciones diferentes, pero es muy improbable que produzcan estructuras demasiado diferentes de la inicial, no optimizada.

Cualquier función continua y diferenciable de la variable independiente x , puede ser expandida como una serie de Taylor alrededor del punto x_0 :

$$f(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + (x - x_0)^2 \frac{f''(x_0)}{2} + \dots \quad (2.36)$$

La generalización de esta ecuación del caso unidimensional al multidimensional, requiere el reemplazo de x por el vector \mathbf{x} y la introducción de vectores y matrices para las distintas derivadas.

Un método de optimización dado puede ser clasificado por su orden, el cual se define como el orden más alto de la derivada que es usada por el método, o el término en el cual truncan la expansión de Taylor. Se tienen, así, métodos de orden cero, uno y dos. La forma más sencilla conceptualmente de localizar un mínimo de $V(\mathbf{x})$ es barrer el espacio definido por \mathbf{x} en incrementos regulares de x_1 , x_2 y así sucesivamente, calculando la energía en cada punto. Para el caso bidimensional, esto equivale a tender una grilla sobre la superficie de potencial y elegir un punto sobre la misma (en el cual la

función tiene un mínimo). Esto es lo que hacen los métodos de orden cero. Puede plantearse un procedimiento iterativo comenzando con una grilla más bien gruesa e ir afinándola sucesivamente para examinar los alrededores del mínimo localizado por el ciclo anterior. Estos métodos pueden ser aplicados sólo para superficies con comportamiento monótono lejos del mínimo. Ya para casos con múltiple mínimos y muchos grados de libertad, estos métodos no son eficientes y convergen a mínimos falsos. Consecuentemente, no son usados en el estudio de sistemas de porte mediano o grande.

Los métodos de segundo orden (por ejemplo, Newton-Raphson) se basan en asumir que, en la región cercana al mínimo, la energía depende aproximadamente de forma cuadrática de las variables independientes. Por lo tanto, si el sistema está en el punto x y se conocen las dos primeras derivadas en ese punto, se puede localizar fácilmente el mínimo. Este razonamiento puede ser extendido al caso multidimensional sin dificultad. Existen tres razones por las cuales este algoritmo es raramente usado en problemas que involucran muchos átomos. En primer lugar, la superficie de energía es en general no cuadrática y existen múltiples mínimos locales. En segundo término, hasta no hace mucho tiempo, no existían formas de calcular analíticamente la matriz de derivadas segundas del potencial. Y, aunque esto pueda efectuarse, es necesario invertir la misma; un tercer problema realmente muy difícil para sistemas con un alto número de átomos que suponen matrices enormes.

Por lejos, los métodos más usados en el estudio de sistemas de gran porte son los de primer orden, los cuales truncan la expansión de Taylor luego del segundo término, haciendo uso de únicamente la información acerca de la pendiente local de la superficie de energía potencial (derivada primera). Físicamente, la derivada primera de la energía, con respecto a las coordenadas, representa la fuerza, dado que la fuerza es el gradiente negativo del potencial:

$$F = -\nabla V \quad (2.37)$$

Es lógico usar esta información para el refinamiento de las estructuras moleculares: la energía potencial puede ser reducida moviendo cada átomo en respuesta a la fuerza neta que actúa sobre él. Debido a que la función potencial es una función explícitamente diferenciable de las coordenadas atómicas, el cálculo de la fuerza es directo.

Los métodos de primer orden que se discuten aquí caen en la clase general de las técnicas de descenso iterativas. La configuración molecular previa a la iteración k -ésima

está especificada por el vector $3N$ dimensional x_{k-1} . Cada iteración consiste de tres partes. Primero, se elige una dirección de "descenso"; esta puede ser representada por un vector $3N$ dimensional de norma unitaria, s_k . Segundo, se determina el tamaño del paso de descenso, especificado por el escalar λ_k . Finalmente, el paso de descenso se toma de acuerdo a la relación:

$$x_k = x_{k-1} + \lambda_k s_k \quad (2.38)$$

En el método de descenso más pronunciado, la dirección de desplazamiento es paralela a la fuerza neta. Dado que este vector es paralelo al gradiente negativo de la energía, apunta directamente hacia abajo, lo que sería un valle en la hiper-superficie de potencial. De ahí el método adquiere su nombre. En principio, el método conduce al mínimo local más cercano. El método de descenso más pronunciado es un algoritmo conservativo en el sentido que trata de llegar al mínimo local más cercano sin cruzar barreras locales y por lo tanto sin buscar mínimo más profundos. Físicamente, introduce ligeras perturbaciones a la estructura de partida. Puesto que la dirección del gradiente está determinada fundamentalmente por las fuerzas inter-atómicas más importantes, este método puede eliminar los problemas estéricos mayores y llevar los enlaces y ángulos a valores estándares, pero no producirá los movimientos colectivos (debidos a fuerzas débiles) que son necesarios para generar estructuras estereoquímicas óptimas.

Una técnica generalmente más efectiva de búsqueda es el algoritmo de gradientes conjugados. En efecto, mientras que el algoritmo de descenso más pronunciado elige la dirección de descenso basado enteramente en el gradiente en cada etapa, el primero combina la información del gradiente actual con aquella aportada por los gradientes en los pasos anteriores. Al igual que lo que se vio anteriormente, gradientes conjugados también toma la primera dirección de búsqueda a lo largo del gradiente (g_1) negativo:

$$s_1 = -g_1 \quad (2.39)$$

En el siguiente paso, en vez de tomar la dirección según el gradiente en ese momento, es decir g_2 , este algoritmo determina la dirección de búsqueda como una combinación lineal del gradiente actual y la dirección de búsqueda previa. De esta manera, las direcciones de dos pasos consecutivos no son ortogonales (como en el algoritmo de

descenso más pronunciado) sino conjugadas. Precisamente, son en realidad las direcciones y no los gradientes los que se conjugan.

Para el paso k -ésimo:

$$s_k = -g_k + b_k s_{k-1} \quad (2.40)$$

donde en la variante más sencilla, el parámetro b_k es un factor de peso igual al cociente de las magnitudes al cuadrado del gradiente actual y el previo:

$$b_k = \frac{|g_k|^2}{|g_{k-1}|^2} \quad (2.41)$$

Se puede probar que, para una superficie potencial cuadrática, la dirección especificada por las últimas dos ecuaciones pasará por un mínimo en el paso n -ésimo para una superficie n dimensional. Es claro que en las minimizaciones moleculares, esto no ocurrirá dado que las superficies de potencial no serán cuadráticas. Sin embargo, el algoritmo de gradientes conjugados es mucho más eficiente que el de descenso más pronunciado, independientemente de la dimensionalidad del problema o la naturaleza de la superficie potencial, puesto que es capaz de localizar el mínimo más rápidamente. De ahí a que sea, en general, el algoritmo preferido.

2.2.8 Método *Nudged Elastic Band*

El proceso clásico en el que un sistema evoluciona de una configuración a otra está generalmente vinculado a superar una cierta energía de activación. Esta barrera corresponde al máximo de energía a lo largo del camino de mínima energía que une las dos configuraciones.

El método de la banda elástica empujada (*Nudged Elastic Band*, NEB) es muy eficiente en la búsqueda del camino de mínima energía entre un estado inicial y un estado final dados. El método ha sido usado con códigos de cálculo electrónico, en particular DFT con ondas planas como base y en combinación con potenciales empíricos.

El camino de mínima energía (*Minimum Energy Path*, MEP) se encuentra construyendo un conjunto de imágenes, típicamente del orden de 4-20, entre el estado inicial y final. La interacción tipo resorte entre imágenes adyacentes es adicionada para

asegurar la continuidad del camino, como si fuera una banda elástica. La optimización de la banda involucra la minimización de las fuerzas actuando sobre las imágenes y da como resultado el MEP. Una característica esencial del método es la proyección de la fuerza, la cual asegura que las fuerzas de resorte no interfieren en la convergencia de la banda elástica al MEP, y que la fuerza real no afecte la distribución de imágenes a lo largo del camino. Es necesario estimar la tangente del camino en cada imagen y cada iteración durante la minimización, con el objetivo de descomponer la fuerza real y la fuerza de resorte en componentes paralelas y perpendiculares al camino. En este algoritmo, sólo son incluidas la componente perpendicular de la fuerza real y la componente paralela de la fuerza de resorte. Esta componente es la que da origen al término *nudge* (empujar con el codo). Las fuerzas de resorte sólo controlan el espaciamiento de las imágenes a lo largo de la banda.

Cuando este esquema de proyección no es usado, la fuerza real a lo largo del camino provoca que las imágenes se deslicen desde las regiones de mayor energía hacia las menores, reduciendo la densidad de imágenes donde es más necesario. En el método NEB no hay una competencia entre las fuerzas reales y las de resorte; la magnitud de la constante de los resortes puede ser modificada en varios órdenes de magnitud sin afectar la posición de equilibrio de la banda.

El MEP puede ser usado para encontrar la energía de activación en transiciones entre estados iniciales y finales. Algún máximo a lo largo del camino es un punto silla (*saddle point*) sobre la superficie de energía potencial. El punto de mayor energía es el que da la energía de activación necesaria para producir la transición. Es importante asegurar que el punto sea encontrado, por lo que una información adicional del MEP es necesaria. Es común tener varios caminos con uno o más mínimos intermedios y un punto silla más cercano a la imagen inicial puede no ser el máximo punto para la transición. Mientras que el NEB es robusto y ha sido usado en forma exitosa, hay situaciones donde la banda elástica no converge bien al MEP. Cuando la fuerza paralela al MEP es grande comparada con la fuerza perpendicular al mismo y cuando muchas imágenes son usadas, pueden aparecer lo que se denominan rizos o rulos (*kinks*). Durante la minimización, los *kinks* pueden continuar oscilando dificultando la convergencia. El algoritmo NEB está implementado en el código VASP [\[40, 41\]](#)

Método de imagen escalada

La imagen de escalada (*climbing image*) [40] es una pequeña modificación del método NEB en el que la imagen de mayor energía se conduce hasta el punto silla. Esta imagen no siente las fuerzas del resorte a lo largo de la banda. En cambio, la verdadera fuerza en esta imagen a lo largo de la tangente se invierte. De esta manera, la imagen intenta maximizar su energía a lo largo de la banda y minimizarla en todas las demás direcciones. Cuando esta imagen converja, estará en el punto exacto de la silla.

Debido a que la imagen más alta se mueve al punto de silla y no siente las fuerzas del resorte, el espaciado de las imágenes a ambos lados de esta imagen será diferente. Puede ser importante realizar alguna minimización con el método NEB regular antes de utilizar este algoritmo, tanto para tener una buena estimación del camino de reacción alrededor del punto silla como para que la imagen más alta esté cerca del punto silla.

2.3 Nanotecnología y nanomateriales

El término Nanotecnología se usa extensivamente para denotar la disciplina científica que conlleva el uso de técnicas y procedimientos que se aplican al nivel de la nanoescala, (un nanómetro equivale a la mil millonésima parte de un metro) que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En un sentido más formal, podemos definir a la Nanotecnología como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades a esa misma escala.

Cuando se manipula la materia a escala nanométrica, las propiedades cambian con respecto al material original, en lo que tiene que ver con su reactividad, conductividad eléctrica, carácter magnético y distintas propiedades físicas. Por lo tanto, en principio se puede utilizar la Nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos, poco costosos y con propiedades únicas. Este campo científico es una de las áreas más prometedoras de la ciencia y tecnología moderna con un gran impacto económico y social, prueba de esto es el constante aumento en la inversión, tanto pública como privada, a nivel mundial en Nanotecnología con cifras que se cuentan en los miles y decenas de miles de millones de dólares.

Podríamos decir que el comienzo de la Nanotecnología se remonta al año 1959 cuando R. Feynman, premio Nobel de Física, se refirió al problema de la manipulación individual de objetos tan pequeños como moléculas y átomos y de las múltiples oportunidades tecnológicas que ofrecería dicha manipulación [42]. Sin embargo, Feynman, no mencionó nunca la palabra “nanotecnología”. El término fue acuñado recién en el año 1974 por el japonés N. Taniguchi en un artículo titulado “On the basic concept of Nanotechnology” [43]. En este contexto, la Nanotecnología se presenta como la tecnología que permite separar, consolidar y deformar materiales, átomo a átomo o molécula a molécula. Posteriormente, en el año 1986, E. Drexler publica un trabajo [44] en donde se describe la viabilidad de construir ordenadores y hasta máquina pesada, ensamblando molécula a molécula, ladrillo a ladrillo, mediante nanorobots (ensambladores), que funcionarían de un modo parecido a como lo hacen los ribosomas y otros agregados moleculares dentro de las células del cuerpo humano. Este conjunto de ideas, elaboradas y desarrolladas por el lapso de varias décadas, ha sido el punto de arranque de lo que hoy en día conocemos por Nanotecnología. Todos los conocimientos generados han desembocado en la puesta a punto de diferentes iniciativas (programas de investigación, nuevos centros y equipamientos, etc.) para lograr que dichos conocimientos tengan una traducción en la tecnología, generando aplicaciones reales, tangibles. La gran belleza de estos experimentos, junto con las enormes expectativas para aplicaciones que de ellos se derivan, ha conducido a la gran proliferación del prefijo nano (muchas veces un tanto abusiva). Así, oímos hablar de disciplinas como nanoquímica, nanoelectrónica, nanofotónica, nanomedicina o nanobiotecnología; o de estructuras tales como nanopartículas, nanotubos, nanoimanes o nanomotores. En definitiva, el colocar el prefijo nano delante de una palabra determinada nos indica que ese campo se va estudiar enfatizando aquellos aspectos del mismo relacionados con la nanoescala.

Los nanomateriales que se han descubierto y estudiado a lo largo de las últimas décadas, algunos de ellos ya con aplicaciones científicas y tecnológicas importantes en la actualidad, son de naturaleza bastante variada. Los nanomateriales basados en carbono, como su nombre sugiere, están compuestos mayoritariamente por carbono y adoptan distintas formas geométricas como ser esferas huecas, elipsoides, láminas y tubos. A continuación, nos centraremos en este tipo de nanomateriales.

2.3.1 Nanomateriales basados en carbono

El carbono es el elemento químico de número atómico 6 y se encuentra representado por el símbolo C. Es uno de los elementos más abundantes del universo como de la corteza terrestre, y gracias a sus propiedades únicas juega un papel fundamental en la química de los procesos biológicos, encontrándose presente en todas las formas de vida conocidas. Una de las peculiaridades que distingue al carbono del resto de los elementos es su flexibilidad para formar enlaces químicos. La configuración electrónica de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ cuando el átomo se encuentra aislado y en su estado fundamental de mínima energía. En principio, solo los dos electrones que ocupan el orbital $2p$ están disponibles para formar enlaces, por lo que el carbono sería divalente.

Sin embargo, debido a que la diferencia de energía entre el orbital $2s$ y los $2p$ es muy pequeña, distintos tipos de hibridación son posibles cuando se produce una interacción entre el átomo de carbono con otros átomos cercanos, dado que la energía total al formarse los enlaces resulta menor que la del átomo aislado. El proceso de hibridación se inicia cuando uno de los electrones del orbital $2s$ resulta promocionado a un orbital $2p$, de modo que el átomo de carbono se encuentra en un estado excitado previo a la hibridación. Por último, se produce una mezcla de orbitales puros en un estado excitado formando orbitales híbridos equivalentes. Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso de mezcla existen varios tipos de hibridación posibles, en los que los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados σ .

En la denominada hibridación sp^3 o tetragonal, se forman cuatro híbridos orientados en el espacio formando un tetraedro para minimizar la repulsión. Esta hibridación es la base de formación de compuestos alifáticos y de la estructura del diamante. A la segunda forma de hibridación se la conoce como sp^2 o trigonal, e involucra la formación de tres orbitales híbridos. Éstos se encuentran formando un plano con una separación de 120° entre sí, origen de la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales gráfiticos. El electrón p deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace π con otros átomos. La hibridación sp^2 da lugar a la estructura más estable del carbono a temperatura y presión ambiente, el grafito, siendo además la base de todas las estructuras gráfiticas y compuestos aromáticos. En un tercer tipo de hibridación, conocido como sp o diagonal,

se producen dos orbitales híbridos formando entre sí un ángulo de 180° debido a la repulsión mutua. Esto hace que las moléculas que se formen sean lineales. Aparte de los orbitales híbridos también se tienen dos orbitales deslocalizados π que no entran en el proceso de hibridación. Ejemplos de hibridación sp los encontramos en la molécula de acetileno y en los carbinos.

Formas alotrópicas

Durante mucho tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambiente, existía en dos formas alotrópicas: el grafito, constituido por láminas apiladas fáciles de separar, y el diamante, de estructura cúbica cristalina. Así, aunque compuestas únicamente de carbono, las dos formas presentan estructuras bien diferenciadas que obedecen a las diferencias en la ordenación espacial de los orbitales en los distintos tipos de hibridación. Se sabe que el grafito (hibridación sp^2) es ligeramente más estable que el diamante (hibridación sp^3). No es frecuente que existan materiales en la naturaleza con características muy distintas formados por el mismo elemento químico, como en este caso. Por esta razón, resulta sorprendente que en las últimas décadas, se hayan descubierto formas adicionales de carbono en la naturaleza.

Así es que en el año 1985, se descubrió el fullereno, un material que se puede considerar como cero-dimensional. El primer informe experimental sobre los nanotubos de carbono (materiales uni-dimensionales) se remonta a 1952, pero recién unos cuarenta años después, los nanotubos de carbono de paredes múltiples (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) en 1991 y los nanotubos de carbono de una sola pared (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) en 1993, se lograron imponer en la comunidad científica como tal. En un mundo tri-dimensional el carbono existe en la forma de grafito.

Finalmente, a principios del siglo XXI se probó que era posible aislar y manipular láminas de grafito con el espesor de un solo átomo. A este material bi-dimensional se le denominó grafeno. Este nombre fue oficializado en 1994 por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y ha reemplazado otras nociones como capas de grafito, capas de carbono o láminas de carbono. La noción de grafeno se utiliza normalmente para considerar hasta diez capas de grafeno, en determinadas circunstancias incluso puede ser más. En contraste, el grafito, está hecho de pilas de capas de grafeno que son débilmente acopladas por fuerzas de van der Waals. El

grafeno no es solo el componente básico del grafito sino también de los fullerenos y los nanotubos de carbono.

Fullerenos

Con este nombre (también *bucky-balls*) se denomina al conjunto de distintas moléculas cerradas sobre sí mismas con formulación C_n . El más conocido, por lo estable y abundante en la naturaleza es el llamado C_{60} , que está formado por 12 pentágonos y 20 hexágonos, dispuestos como en un balón de fútbol (ver [Figura 2.3.1](#)). Dada su característica forma, a esta molécula se la conoce también como buckminster fullereno, en honor al arquitecto Buckminster Fuller, pionero en el uso de la cúpula geodésica. Además del C_{60} , existen otros arreglos como ser: C_{20} , C_{26} , C_{36} , C_{50} , C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{80} , C_{82} y C_{84} .

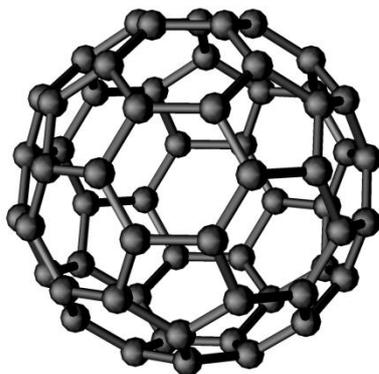


Figura 2.3.1 Fullerenos C_{60} .

La formación de este tipo de estructuras se produce más fácilmente de lo que podemos imaginar, pues se trata de unos de los principales compuestos integrantes de la carbonilla, generados abundantemente en cualquier combustión. El principal problema para su utilización es el de conseguir una síntesis controlada de fullerenos, algo que solo recientemente se está pudiendo lograr, usando un nuevo método basado en principios “nano” [\[45, 46\]](#). En términos generales, no se trata de materiales muy reactivos. Sin embargo, el carácter rectificador de los fullerenos les hace atractivos para su uso en electrónica molecular.

Nanotubos de carbono

Si el descubrimiento del C_{60} fue un hito importante para la Nanotecnología, el de los llamados nanotubos de carbono lo ha superado con creces [\[47\]](#). En 1991 Iijima

observó por microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*, TEM) esta nueva forma alotrópica del carbono. Los nanotubos de carbono ([Figura 2.3.2](#)), unas 10.000 veces más finos que un cabello humano, presentan excelentes propiedades físicas [\[48\]](#) y su fabricación resulta relativamente económica. Un cable fabricado de nanotubos de carbonos resultaría 10 veces más ligero que uno de acero con el mismo diámetro pero sería 100 veces más resistente. Así, los nanotubos son el primer material conocido por la humanidad capaz de sustentar indefinidamente su propio peso, una condición necesaria para la construcción de, por ejemplo, un ascensor espacial. A estas impresionantes propiedades mecánicas se le añaden unas interesantes propiedades eléctricas, puesto que pueden ser tanto conductores como aislantes, según la topología que presenten.

Entre las diversas posibilidades que han sido estudiadas, los SWCNTs, son los que han despertado mayor interés puesto que constituyen un tipo de material más próximo a modelos teóricos ideales y en definitiva constituyen los materiales carbonosos más simples con morfología tubular. Los SWCNT pueden considerarse como originados por el plegamiento de una lámina de grafeno en torno a un eje. La [Figura 2.3.3](#) muestra las distintas conformaciones (orientaciones de los anillos aromáticos respecto al eje del nanotubo) que pueden darse en nanotubos de carbono y que derivan del ángulo diferente en el que la lámina de grafeno se pliega alrededor del eje. Según el grado de enrollamiento del plano gráfítico y la manera como se conforma la lámina original, el resultado llevará a nanotubos de distinto diámetro y geometría, obteniéndose un material que puede conducir la corriente eléctrica, ser semiconductor o ser aislante. En el primer caso, los nanotubos de carbono son muy buenos conductores a temperatura ambiente, pudiendo transportar elevadas densidades de corriente. En el segundo, presentan propiedades rectificadoras.

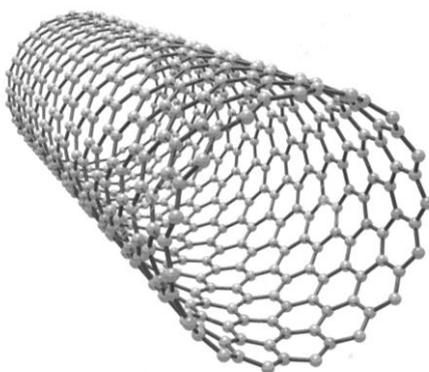


Figura 2.3.2 Nanotubo de carbono

Los SWCNT tienen tendencia a formar aglomerados de nanotubos donde las fuerzas de van der Waals a lo largo de las paredes junto con la hidrofobicidad de las interacciones π - π hacen que tanto en estado sólido como en suspensión en la mayoría de disolventes los SWCNT se encuentren formando agregados de entre 10-20 nanotubos. Este fenómeno de agregación junto con las elevadas longitudes y peso de los SWCNT hacen que estos materiales sean difíciles de dispersar en la mayoría de disolventes, siendo esta otra diferencia destacable con los fullerenos, los cuales son solubles en algunos disolventes orgánicos.

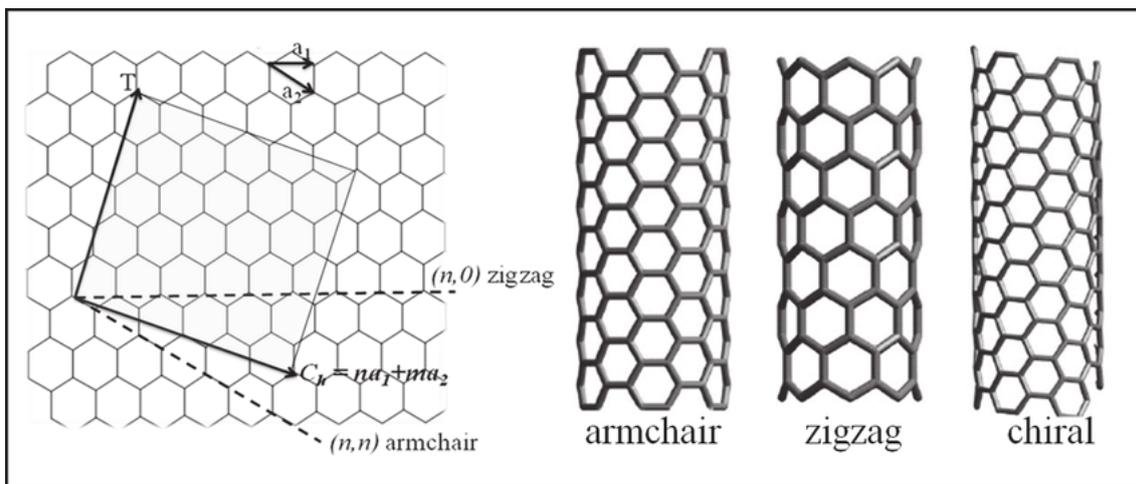


Figura 2.3.3 Una lámina de grafeno se enrolla para mostrar la formación de distintos tipos de nanotubos de carbono de una sola pared: armchair, zigzag y chiral. Imagen extraída de [49].

Por otra parte, los MWNTs son nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de muñecas mamushkas y de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados.

Varias compañías ya comercializan nanotubos con aplicación en electrónica, óptica, ciencia de materiales o nanotecnología. Hay gran interés para componentes electrónicos (semiconductores) de escala nanométrica, aunque por ahora no se puede controlar con precisión la necesaria disposición ordenada de miles de ellos. Tales componentes podrían revolucionar la construcción de ordenadores. Si se están usando en pantallas planas, microscopios de barrido y sensores. Otra área de interés es su inclusión en materiales compuestos, como refuerzo estructural de otros polímeros.

2.3.1.1 Grafeno

El grafeno, es el material nanotecnológico de moda en la actualidad dado que posee propiedades con potenciales aplicaciones tecnológicas enormes. De hecho, la revolución tecnológica basada en grafeno ya ha comenzado. Cabe destacar que la producción y el aislamiento del grafeno tienen una historia más larga en la ciencia de lo que sugiere la reciente exageración del grafeno. En verdad, años o incluso décadas antes del hoy llamado "descubrimiento del grafeno" por Novoselov et al. en 2004 [50], el grafeno se sintetizó de diferentes formas. Sin embargo el potencial del grafeno no se visualizó, por lo que las muestras grafitizadas se consideraron incluso parcialmente como muestras "sucias". En ese sentido, el verdadero valor del trabajo de 2004 no es el "descubrimiento del grafeno" sino más bien la definición de un nuevo campo de investigación al presentar una manera fácil de producir e identificar grafeno, así como también acceder al increíble potencial físico y tecnológico del grafeno en las publicaciones que siguieron a las del grupo de A. Geim y del grupo de P. Kim [51, 52].

El aislamiento de grafeno de Novoselov et al. [50] se basa en la exfoliación mecánica. Casi que de casualidad, Geim y Novoselov, valiéndose de una simple cinta adhesiva lograron obtener una lámina de grafito de un solo átomo de espesor. El hallazgo fue sorprendente puesto que hasta ese momento, tanto la teoría como el experimento indicaban que no era posible la existencia de estructuras cristalinas bidimensionales desligadas del cristal volumétrico. Los cálculos indicaban que tal estructura sería inestable, y que tendría que colapsar para formar una estructura tridimensional normal. A partir del descubrimiento de Geim y Novoselov, tuvo lugar una gran explosión en los trabajos de investigación sobre el grafeno, la cual continúa en el presente.

Tanto la estructura como las propiedades del grafeno que veremos a continuación son una consecuencia directa de la hibridación sp^2 del átomo de carbono (de ahí el sufijo "eno" en su nombre).

Estructura y propiedades del grafeno

En el grafeno, cada átomo se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes (524 kJmol^{-1}) denominados σ , siendo la longitud de los enlaces carbono-carbono de aproximadamente 1.42 \AA y los ángulos planos de 120 grados (ver [Figura](#)

[2.3.4 \(a\)](#)). La hibridación sp^2 entre un orbital s y los orbitales p_x y p_y conducen a esta estructura plana hexagonal. Los enlaces σ están formados por los orbitales sp^2 en el plano. Estos enlaces son los responsables de la robustez de la estructura reticular del grafeno. Como las bandas σ están llenas debido al Principio de Pauli, forman una banda de valencia profunda lejos del nivel de Fermi. El orbital p_z no afectado está orientado de manera perpendicular a la estructura plana y forma enlaces covalentes π con los átomos de carbono vecinos. Estos enlaces dan como resultado la banda π , que está medio llena y es responsable de la conductividad en grafeno. Las propiedades eléctricas de los materiales grafiticos están en gran parte determinadas por los electrones π deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano. Debido a la ausencia de enlace químico en la dirección perpendicular al plano, las interacciones en esta dirección son muy débiles. El grafeno se podría definir entonces como una estructura bidimensional compuesta únicamente por carbono de un átomo de espesor.

La estabilización de las distintas capas de grafeno apiladas se debe a fuerzas de van der Waals e interacciones entre los orbitales π de los átomos de carbono (ver [Figura 2.3.4 \(b\)](#)). Mediante el apilamiento de dos láminas de grafeno se obtiene grafeno bicapa, con una separación de 3.4 \AA aproximadamente entre ambas capas.

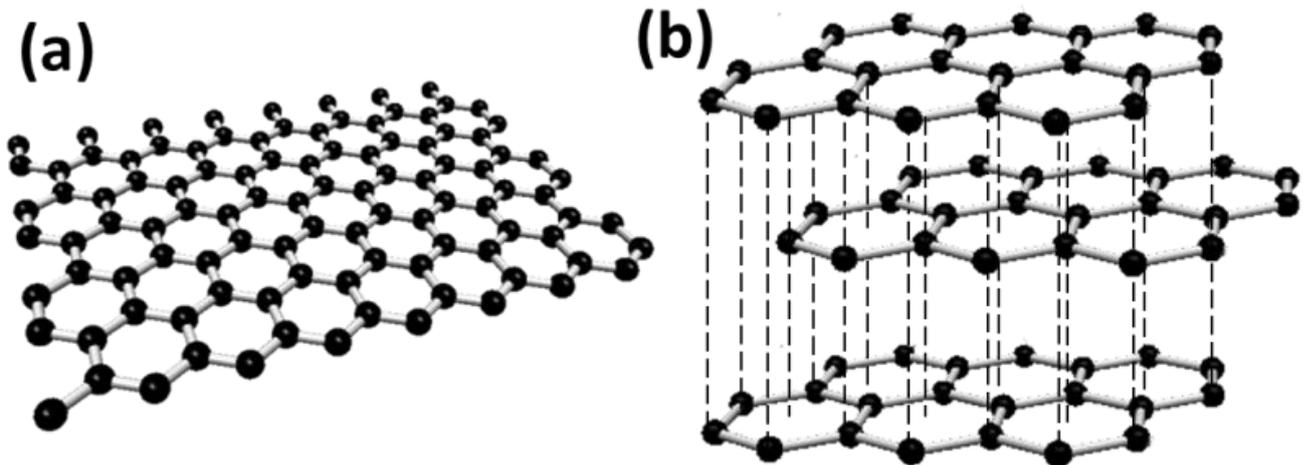


Figura 2.3.4 (a) Estructura del grafeno. (b) Capas apiladas de grafeno.

Esta separación es relativamente grande debido a que el acoplamiento entre las capas, que surge de la interacción de van der Waals entre los átomos de ambas, es comparativamente débil (7 kJmol^{-1}). Aun así, la interacción entre las bandas π y π^* de ambas láminas confieren al grafeno bicapa unas características electrónicas claramente

diferenciadas de las del grafeno monocapa. En el apilamiento de las dos láminas, los átomos de ambas no coinciden en las mismas posiciones, sino que generalmente las láminas se encuentran ligeramente desplazadas (o de manera equivalente, rotadas 60° con centro en uno de los átomos de carbono) entre sí, de modo que bajo el centro de cada uno de los hexágonos del grafeno superior se encuentra un átomo de carbono del inferior. Esto genera una asimetría entre dos posiciones diferenciadas de los átomos de carbono, puesto que únicamente la mitad de los átomos de una capa posee vecinos en la misma posición de la capa adyacente (posición α), mientras que el resto se encuentra sobre el centro de un hexágono (posición β). Dicha asimetría se manifiesta, por ejemplo, en las imágenes STM a resolución atómica de grafito, en las que por lo general solo los átomos en posiciones β resultan visibles, apareciendo en las imágenes una red triangular en vez de la red hexagonal que sería de esperar.

Si se continúa el proceso de apilamiento, caben dos posibilidades para la posición que puede ocupar la tercera capa (ver [Figura 2.3.5](#)). Si etiquetamos las dos capas existentes como A y B, la nueva capa puede ser o bien de tipo A, obteniéndose una secuencia ABA, o bien puede estar de nuevo desplazada (o, equivalentemente, rotada 60° respecto a una de las capas anteriores con centro en uno de los átomos que no presenta vecino en la otra capa) formando un nuevo tipo de capa (C), obteniéndose así una secuencia ABC (nótese que debido a la simetría de la red, una cuarta capa rotada un ángulo múltiplo de 60° sería equivalente a alguna de las capas ya existentes, de modo que no existe capa D). Estos dos tipos de secuencia dan origen a los apilamientos del grafito de tipo Bernal (ABAB), el más común y estable, y de tipo romboédrico (ABCABC).

Las propiedades de las estructuras cristalinas obtenidas mediante el apilamiento sucesivo de grafenos dependen en gran medida del número de capas, pudiendo distinguirse hasta tres tipos distintos de materiales pseudo-bidimensionales con propiedades diferenciadas: grafeno (o grafeno monocapa), grafeno bicapa y grafeno multicapa. De este modo, mientras que en el grafeno la estructura electrónica presenta bandas lineales y ausencia de un gap entre la banda de valencia y la de conducción, en el grafeno bicapa las bandas son parabólicas y resulta posible la apertura de un *band gap* mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Al aumentar el número de capas, la estructura electrónica se complica de manera sucesiva, coexistiendo diferentes portadores de carga y dando lugar a la aparición de solapamientos finitos entre las bandas de conducción y valencia. Cuando el

apilamiento alcanza aproximadamente 10 capas de grafeno, la inclusión de capas adicionales no modifica las propiedades de la estructura de un modo substancial. Es a partir de este momento cuando empezamos a hablar de grafito, es decir, de una estructura cristalina tridimensional compuesta de un apilamiento ordenado de planos de grafenos con una distancia interplanar de 3.35 Å.

El grafeno posee propiedades inigualables como ser elevada transparencia óptica (transmite alrededor del 97.7% en la zona visible), Es muy ligero y muy flexible (se puede doblar hasta un 20% sin sufrir daño alguno).

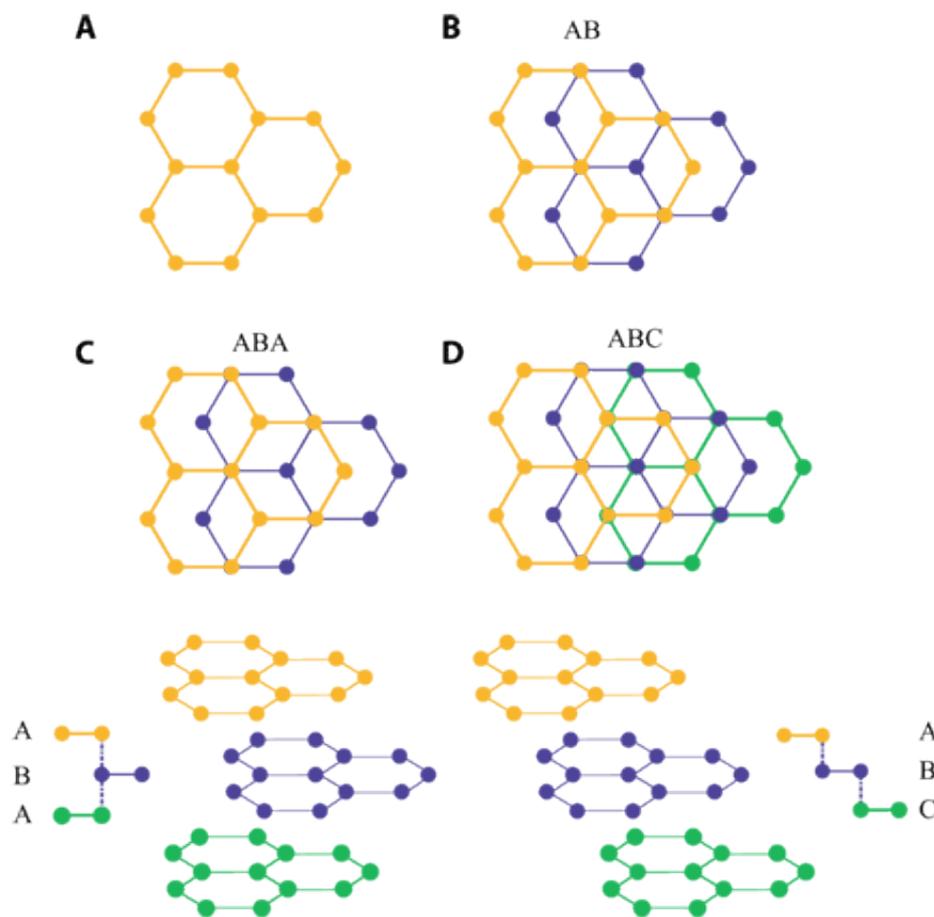


Figura 2.3.5 Apilamiento de tipo Bernal ó ABA y apilamiento ABC o romboédrico de láminas de grafeno. Imagen extraída de [53].

A la vez presenta una elevada resistencia (100 veces más fuerte que el acero) y rigidez mecánica. Adicionalmente, presenta una elevada área y también se puede decir que presenta una alta conductividad térmica y eléctrica. Gracias a sus propiedades, posee múltiples aplicaciones, entre ellas su uso en pantallas táctiles flexibles, en aviones y

naves espaciales más ligeras y resistentes. Además en sensores, tecnologías biomédicas, membranas, electrónica e incluso almacenamiento de energía.

Una de las propiedades del grafeno que más aplicaciones potenciales brinda es su gran capacidad de conducir la electricidad, lo cual efectúa de mejor manera que muchos materiales metálicos. Esta capacidad, adecuadamente explotada, permitiría fabricar componentes electrónicos altamente eficientes y de menor consumo como ser chips de computadoras [54]. Un chip de computadora construido a base de transistores de grafeno alcanzaría mayores velocidades que las que poseen los chips de silicio actuales y sería de bastante menor tamaño que estos últimos. De hecho, hace algunos años, International Business Machines Corporation (IBM) comunicó que había logrado fabricar transistores de grafeno operando a frecuencias del orden del GHz. La importancia de esto es clave dado que se calcula que para el año 2024, la nanoelectrónica basada en silicio estará cerca de llegar a su fin. Esto será cuando se alcance el límite de los 7 nanómetros de distancia entre los 10 mil millones de transistores en un chip. No podrán acomodarse más transistores a menor distancia debido al recalentamiento y la inestabilidad; esto supondrá también el fin de la ley de Moore. Este inconveniente puede ser subsanado usando transistores de grafeno pero para eso se deberán afinar algunos aspectos en su fabricación.

Propiedades eléctricas del grafeno

Para entender adecuadamente el comportamiento electrónico del grafeno es necesario analizar su estructura de bandas. La estructura de bandas del grafeno fue calculada inicialmente en 1947 por P. R. Wallace mucho antes de que este material tan intrigante fuera aislado y caracterizado.

Las bandas correspondientes a los electrones que se encuentran formando enlaces σ , al estar fuertemente enlazados, están lejos del nivel de Fermi (E_F) y no contribuyen a la conductividad eléctrica del grafeno. En cambio, las bandas de conducción y de valencia creadas por los enlaces π forman dos conos enfrentados (conos de Dirac) cuyos vértices coinciden en un punto.

Como cada orbital p puede albergar dos electrones, y cada uno tiene un solo electrón, la unión de los vértices de los conos coincidirá con nivel de Fermi. Se dice que el grafeno es un semiconductor con cero *band gap* o semimetal, porque sus bandas de

valencia y de conducción convergen en estos puntos denominados puntos de Dirac ([Figura 2.3.6](#)).

Como consecuencia de estas características, los electrones del grafeno se comportan como fermiones de Dirac quirales, sin masa efectiva que viajan a una velocidad muy rápida y que a bajas energías se describen con precisión por la ecuación de Dirac (versión relativista de la ecuación de ondas de Schrödinger) con una velocidad efectiva de la luz $v_F = 10^6 m/s$ [\[55\]](#).

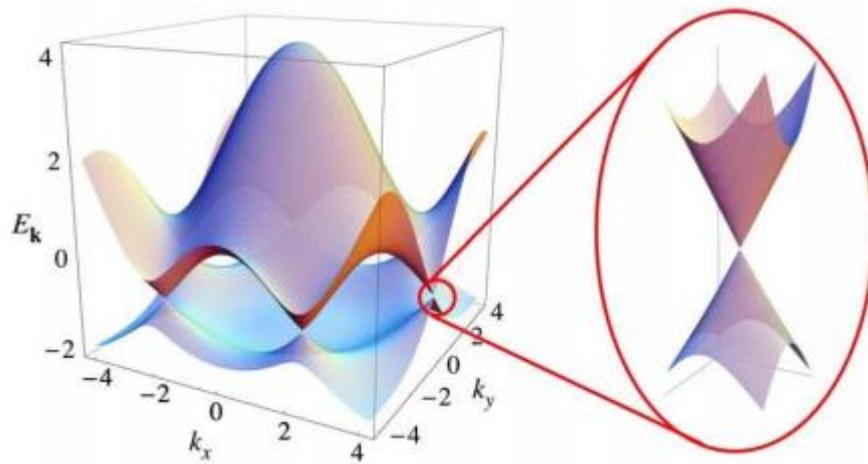


Figura 2.3.6 Estructura de bandas de una monocapa de grafeno. Se puede ver en detalle, ampliado, una de las zonas de la estructura de bandas que conforman conos de Dirac. Imagen extraída de [\[56\]](#).

Síntesis del grafeno

Los procesos de síntesis del grafeno se pueden dividir en dos grupos principales: métodos *bottom-up* (de abajo hacia arriba) y *top-down* (de arriba hacia abajo). Los métodos *bottom-up* consisten en la obtención de grafeno a partir de una estructura molecular pequeña que se va ensamblando hasta formar la estructura deseada. Dentro de estos métodos está el crecimiento epitaxial (como ser la deposición química de vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) sobre sustratos metálicos y cerámicos, la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC)) y la síntesis química (síntesis orgánica).

Los métodos *top-down* consisten en la obtención de grafeno a partir de estructuras complejas más grandes que lo contengan, como por ejemplo el grafito. Dentro de estos métodos se incluye la exfoliación micromecánica de grafito, la exfoliación de grafito en fase líquida y la exfoliación química. El resultado de estos

métodos de producción es grafeno con distintas calidades, tamaños y número de capas apiladas, y por tanto, con distintas propiedades. Por otro lado, cada método implica un orden de magnitud distinto en la posibilidad de producción industrial, lo que lleva a una variedad en precios también de distintos órdenes de magnitud.

Por ejemplo, el método de exfoliación micromecánica, de la cinta scotch de Geim y Novoselov es el que permite obtener un grafeno de mayor calidad, ya que se parte de grafito pirolítico altamente orientado (*High Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG). Por lo general, se utiliza un polvo de grafito compuesto por escamas o láminas gruesas macroscópicas en lugar de un cristal de grafito sólido. La simplicidad de esta técnica es notable y a menudo se compara con dibujar con un lápiz [57]. En un paso siguiente, las láminas de grafeno exfoliadas en la cinta adhesiva se transfieren a una superficie de SiO₂ suavemente presionando la cinta sobre una oblea de Si oxidado. Un sustrato aislante de este tipo es ideal para medidas eléctricas de transporte. El punto crítico es distinguir entre multicapas de grafeno y monocapas de grafeno, ya que es evidente que sólo un pequeño porcentaje de las láminas transferidas es de carácter monocapa.

Se ha descubierto que se puede detectar por contraste grafeno monocapa en un microscopio óptico, siempre que se utilice un espesor de SiO₂ correcto: aproximadamente 300 nm. En los últimos años se han hecho mejoras en esta técnica de preparación logrando láminas que alcanzan el tamaño milimétrico. Mientras que la exfoliación mecánica todavía se utiliza ampliamente y es la técnica de elección para la investigación básica y dispositivos de prueba, no es adecuada para aplicaciones y producción a escala industrial. En lugar de escindir el grafito manualmente, el proceso podría automatizarse. La escisión ultrasónica, por ejemplo, permite la producción a gran escala. Puede ser usado para hacer láminas de grafeno policristalino y materiales compuestos de grafeno.

Paralelamente, los enfoques químicos para la producción de grafeno parecen ser bastante prometedores. Una técnica muy utilizada es la exfoliación química, en la cual se oxida el grafito a través del método de Hummers para separar las capas mediante grupos funcionales de los dominios aromáticos que se introducen entre las capas. Así, aumenta la distancia interlaminar y disminuye la interacción de van der Waals. Este método permite el escalado industrial pero su inconveniente es que para obtener el grafeno se debe reducir el óxido de grafeno y el material obtenido posee impurezas y defectos estructurales como vacancias de carbono. Cabe señalar que en 1962 Boehm et

al. [58] ya habían presentado un procedimiento bastante similar. El espesor de las láminas de grafeno generadas se determinó por TEM y presumiblemente mostró efectivamente monocapas de grafeno. Este trabajo, sin atraer demasiada atención, puede ser considerado probablemente como el primer aislamiento del grafeno. De paso, vale aclarar que las bases del método de exfoliación del grafito son incluso mucho más antiguas y se remontan al siglo XIX [59].

En cuanto a los métodos *bottom-up*, uno de los procedimientos más empleados para sintetizar el grafeno es el crecimiento epitaxial en varios sustratos metálicos mediante la CVD de hidrocarburos. El método consiste en colocar una capa de metal catalítico dentro de una cámara, calentar dicha cámara e inyectar gas de un hidrocarburo; esto provoca que el gas se descomponga y queden libres los átomos de carbono que se adhieren al metal catalítico que se colocó. Este enfoque se ha conocido mucho antes de descubrir su potencial para la producción de grafeno y subsecuentemente se ha ido redescubriendo. En particular, el grafeno puede ser crecido sobre Pt (111) [60-62], Ir(111) [62-64], Ni(111) [65-67], Rh(111) [62], Ru(0001) [62,68], TiC(111) [69], Co(0001) [70] y sobre Cu [71]. Esta técnica es en la actualidad el que permite obtener mayor cantidad de grafeno aunque a un coste muy elevado (por la naturaleza de los compuestos que entran en juego y el gasto de energía). Este método produce láminas de grafeno de grandes dimensiones (centímetros), de elevada pureza y calidad cristalina, y muy selectivo en monocapa, pero precisa de la misma superficie de láminas metálicas que de grafeno a producir y de un sistema a vacío controlado, lo que implica una limitada capacidad de producción en masa. Para aplicaciones tecnológicas, este método no se puede utilizar de manera sencilla ya que el sustrato es conductor. Los primeros intentos para hacer crecer el metal en un sustrato aislante y barato (como MgO) están recién comenzando. Después del crecimiento de una capa de grafeno en la película metálica, el metal se desacopla de manera que las propiedades electrónicas sean accesibles a través del sustrato aislante [72,73].

Una de las estrategias más prometedoras para la producción de grandes áreas de grafeno sobre un sustrato (semi) aislante es el crecimiento epitaxial de grafeno mediante el calentamiento a alta temperatura de obleas de carburo de silicio (SiC). Debido a la mayor presión de vapor del silicio, el mismo se evapora y deja por su paso capas de grafeno. Las obleas de SiC están disponibles en grandes cantidades y la fabricación de dispositivos puede basarse en procesos industriales ya existentes. Mientras que las láminas de grafeno exfoliados desde HOPG ya son comercialmente

disponibles, el precio por 1 cm^2 , sin embargo, equivaldría a 100 millones de dólares. El precio de 1 cm^2 del grafeno crecido epitaxialmente sobre SiC [74,75], por el contrario, puede ser estimado en unos 200 dólares. Mientras tanto, la homogeneidad del grafeno epitaxial en SiC ha aumentado enormemente y el tamaño de un dominio está solo ligeramente por debajo del tamaño de las láminas de grafeno exfoliadas. Debido a la necesidad de optimización de las condiciones de preparación y a cierta incertidumbre sobre la influencia del sustrato en las capas de grafeno, la investigación sobre el grafeno en SiC está un poco atrasada con respecto a la del grafeno exfoliado, pero la distancia se reduce constantemente. Además tiene que considerarse que las propiedades del grafeno y el modo de crecimiento son completamente diferentes para distintos sustratos de SiC, como ser SiC(0001) y SiC(000 $\bar{1}$). Se puede crecer grafeno epitaxial en SiC(000 $\bar{1}$) solo con desorden rotacional y control de espesor limitado. Mientras que la estructura de la banda monocapa se conserva incluso para películas multicapa, un campo eléctrico externo se apantalla en solo un par de capas cercanas a la superficie, lo que limita el potencial de aplicaciones electrónicas.

Por el contrario, el grafeno epitaxial sobre SiC(0001), se puede producir a gran escala con un número bien definido de capas y un orden estructural alto, por lo que es ideal para aplicaciones en electrónica. En términos de historia de grafeno epitaxial sobre SiC, los primeros trabajos pioneros con respecto a la grafitización de cristales de SiC se remontan a 1962 por D.V. Badami [76] y a 1975 con respecto a las superficies de SiC por van Bommel et al. [77]. Sin embargo, debe mencionarse que fue E. Acheson, quien patentó el primer método para la producción de SiC ("*carborundum*") en 1893, y que en 1896 ya se dio cuenta que el sobrecalentamiento del SiC conducía a la formación de grafito [78]. El potencial de la nanoelectrónica basada en grafeno ha sido reconocido por W.A. de Heer [79], quien dio lugar a las primeras publicaciones sobre grafeno epitaxial sobre SiC (0001) y SiC (000 $\bar{1}$) en 2004 y 2006 [80, 81]. Este trabajo se realizó de forma independiente de la técnica de exfoliación publicada por primera vez por Novoselov et al. en 2004 y 2005 [50, 51].

Carburo de silicio como plantilla para el grafeno epitaxial

El SiC es un semiconductor compuesto de silicio y carbono en igual proporción estequiométrica. Aunque ambos elementos están disponibles en grandes cantidades en la tierra, el SiC desarrollado naturalmente solo se puede encontrar en cantidades muy

pequeñas, ya sea en algunas inclusiones en minerales y diamantes o en meteoritos. H. Moissan fue el primero en identificar SiC en un meteorito encontrado en 1893 [82], por lo que este mineral se llamó Moissanita. No obstante, el SiC se puede observar en otras partes del universo en cantidades mucho mayores, como en gigantes rojas, en las que los elementos ligeros ya se ha agotado en los procesos de fusión. La primera observación de la formación artificial de SiC se remonta a 1824 por parte de J.J. Berzelius [83], el descubridor del silicio. En las siguientes décadas, se reportaron solo estudios no sistemáticos de síntesis de SiC en pequeñas cantidades y a escala de laboratorio (Despretz, 1849; Marsden, 1880; Colson, 1882 [84]). La primera producción de SiC a escala industrial fue iniciada por E.G. Acheson en 1893 [85]. Mediante calentamiento en horno, transformó arena de cuarzo (SiO_2) y carbono en SiC, al que llamó "*carborundum*". Este compuesto era inicialmente utilizado para producir piedras afiladoras y abrasivos en polvo.

El conocimiento sobre el potencial del SiC para la electrónica se remonta al descubrimiento de electroluminiscencia en 1907 mediante el uso de SiC [86], lo que puede ser visto como una versión temprana de un diodo emisor de luz (*light-emitting diode*, LED). Es necesaria la producción confiable de alta calidad de cristales de SiC para su aplicación en electrónica. Hitos importantes fueron el proceso de crecimiento de Lely de cristales de SiC en 1955 [87], el crecimiento sembrado por sublimación por Tairov y Tsvetkov en 1978 [88], la posibilidad de crecer SiC monocristalino sobre sustratos de Si inventados por Matsunami et al. en 1981 [89] y el crecimiento epitaxial de alta calidad a bajas temperaturas sobre sustratos de SiC fuera de eje en 1987 [90]. El estado del arte del tamaño de las obleas de SiC comercialmente disponibles es de 100 mm de diámetro y se espera que pronto se llegue a obleas de 150 mm.

A pesar del éxito en las últimas décadas, el SiC nunca ha alcanzado la importancia que tiene el Si para la tecnología de dispositivos. Esto se puede atribuir principalmente a dificultades en el crecimiento de cristales y una baja calidad de la interfaz SiC/SiO₂, que es importante para el rendimiento del dispositivo. Sin embargo, el SiC ha encontrado su nicho de mercado en áreas específicas, donde otros materiales como el Si alcanzan su límites. El SiC es químicamente inerte, físicamente robusto, exhibe alta movilidad de portadores, un *band gap* grande (2.2 eV - 3.3 eV), un alto voltaje de ruptura y una alta conductividad térmica. Como consecuencia, el SiC se utiliza en aplicaciones de dispositivos de alta potencia, alta frecuencia y alta temperatura. Aparte de esta área de operaciones, el SiC se utiliza como sustrato para

LEDs hechos de GaN, que constituye en realidad el mercado más grande para productos comerciales de SiC. Otras aplicaciones se refieren a herramientas abrasivas y de corte, frenos de disco en automóviles y piedras preciosas en joyería. Muy recientemente, se ha descubierto que el SiC muestra perspectivas prometedoras en biocompatibilidad. Se utiliza ya como material base para implantes médicos. Se espera que una de las futuras aplicaciones comerciales pudiera ser el crecimiento epitaxial de grafeno en obleas de SiC.

Estructura cristalina del SiC

En el SiC, cada átomo está unido a cuatro átomos del otro elemento respectivo en la estructura tetraédrica. Como en el caso del diamante o el silicio, los electrones de valencia en el SiC poseen hibridación sp^3 . La longitud del enlace Si-C asciende a 1.89 Å, que está ligeramente por debajo del promedio entre la longitud del enlace Si-Si (2.35 Å) y la longitud del enlace C-C (1.54 Å) en los materiales puros. Debido a la mayor electronegatividad del C, los enlaces covalentes tienen una contribución iónica de alrededor de 12%.

Al unir los tetraedros se forma una capa de simetría hexagonal plana, en la que cada elemento se coloca exclusivamente en la subcapa superior o inferior. Esta bicapa de SiC es el bloque de construcción básico de su estructura cristalina. La estructura a granel se construye apilando las bicapas de SiC, una encima de la otra en dirección perpendicular. La distancia entre capas es de 1.89 Å, igual a la distancia de enlace Si-C. La distancia de la bicapa de SiC determinada como la distancia entre dos átomos de silicio (o carbono) proyectados a lo largo del eje perpendicular ("eje c") asciende a 2.52 Å.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que hay dos formas de organizar dos bicapas una con respecto a la otra: la orientación de los tetraedros Si-C en la capa inferior coincide con la orientación de los tetraedros en la capa superior o bien los tetraedros de Si-C de la capa inferior se rotan 60° en relación a la capa superior. El primer tipo de apilamiento conduce a la estructura cúbica ZnS y el último a la estructura hexagonal de wurtzita. Mientras que los compuestos iónicos a menudo cristalizan en la estructura de wurtzita como ZnO o en la estructura de NaCl como PbS, compuestos covalentes muestran una tendencia a la estructura de ZnS como GaAs o la estructura de diamante como C, Si o Ge. De la misma manera que observamos que el enlace Si-C

tiene contribuciones tanto covalentes como iónicas, decimos que no existe una estructura cristalina preferencial para el SiC. De hecho, diferentes tipos de apilamientos bicapa son prácticamente energéticamente degeneradas de modo que se pueden mezclar secuencias hexagonales y cúbicas a lo largo del eje c . Este fenómeno se llama "politipismo", la forma unidimensional del polimorfismo. En el caso del SiC el politipismo es muy pronunciado, se conocen alrededor de 170 politipos [91]. Preferentemente en la literatura más antigua, la estructura cristalina cúbica de SiC también se llama β -SiC, mientras que todas las demás configuraciones, estructuras hexagonales y romboédricas, se denominan como α -SiC.

Para distinguir diferentes tipos de politipos, existen diferentes notaciones, entre las cuales la más común es la notación de Ramsdell [92]. Esta notación se basa en la elección de una celda unitaria hexagonal independientemente de la simetría de celda verdadera. El número de bicapas dentro de esta celda unitaria hexagonal y una letra que indica la verdadera simetría de celosía ("C" para cúbica, "H" para hexagonal o "R" para romboédrica) son los dos parámetros necesarios para identificar diferentes politipos. A este respecto, la [Figura 2.3.7](#) muestra una estructura cúbica con tres bicapas por celda unitaria (3C-SiC), una estructura hexagonal con cuatro bicapas por celda unitaria (4H-SiC) y una estructura hexagonal con seis bicapas por celda unitaria (6H-SiC). Para mayor claridad, cada bicapa se puede indicar con una letra de acuerdo con la posición lateral de sus átomos superiores con respecto al mismo tipo de átomos en una bicapa de referencia denominada A, que se elige para ser la bicapa superior de la superficie.

Los diferentes politipos exhiben diferentes propiedades físicas. Más importante aún, la secuencia de apilamiento afecta el *band gap* de SiC, que puede ir desde 2.2 eV para 3C-SiC a 3.26 eV para 4H-SiC. En principio, esto ofrecería la posibilidad única de fabricar estructuras en capas con un *band gap* que cambia periódicamente. A pesar de la menor movilidad de electrones en comparación con el Si y GaAs, todos los politipos de SiC tienen ventajas considerables en términos de voltaje de ruptura, conductividad térmica y temperatura máxima de funcionamiento.

Superficies del SiC

La estructura bulk del SiC tiene implicaciones importantes para las superficies de los cristales de este material. Las superficies más comunes de SiC son las llamadas superficies de plano basal (*basal plane surfaces*) que se desarrollan cortando el cristal

hexagonal de SiC a lo largo del plano (0001), es decir, perpendicular al eje c . Como se indica en la [Figura 2.3.7](#) son posibles dos terminaciones de superficie diferentes: la superficie de SiC(0001) terminada en Si, a menudo llamada "cara Si", y la superficie de SiC(000 $\bar{1}$) terminada en C, a menudo denominada "cara C". Las superficies del plano basal son por lo tanto superficies polares. Debe tenerse en mente que 3C-SiC orientado (111) corresponde a la orientación (0001) en los politipos hexagonales.

Los átomos de Si o C en la capa superior tienen tres enlaces a los átomos subyacentes dentro de la bicapa de SiC, mientras que el cuarto enlace, que apunta hacia arriba, tiene un solo electrón. Un enlace insaturado de este tipo se denomina "enlace libre" o *dangling bond* (DB) en inglés. Los DBs hacen que la formación de tal superficie sea energéticamente desfavorable. Como consecuencia, estas superficies no se pueden observar experimentalmente. Para sortear esta situación desfavorable hay en principio dos posibilidades. La primera es saturar los DBs con átomos de hidrógeno por ejemplo, lo cual de hecho ha sido demostrado por Seyller [\[93\]](#). La segunda, que es elegida por la naturaleza en ausencia de átomos extraños, es el reordenamiento atómico de las capas superficiales cercanas.

Como tal reorganización va acompañada por la formación de nuevos enlaces, se denomina "reconstrucción". Una reconstrucción de la superficie o la adsorción de átomos extraños puede inducir una periodicidad diferente, que puede identificarse fácilmente por difracción de electrones de baja energía (*low energy electron diffraction*, LEED). En la mayoría de los casos, las reconstrucciones de superficies pueden ser descritas con la notación de Wood que indica la relación de los vectores unitarios de la superficie reconstruida con los vectores de celdas unitarias primitivas de la superficie de SiC terminada en (100). Para los vectores unitarios de sustrato \vec{a}_1 y \vec{a}_2 y los vectores unitarios de reconstrucción \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , la superficie reconstruida es usualmente denotada por $(p \times q)R\Phi$, donde $p = \frac{b_1}{a_1}$, $q = \frac{b_2}{a_2}$ y Φ es el ángulo entre los vectores unitarios de reconstrucción y sustrato. Si $\Phi = 0$, el ángulo se omite. Un ejemplo típico de una superficie de reconstrucción muy compleja es la estructura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$.

Se debe enfatizar que las superficies de SiC(0001) y SiC(000 $\bar{1}$) son superficies completamente diferentes con diferentes características. El comportamiento en cuanto al crecimiento, oxidación, reconstrucción de la superficie y grafitización es diferente para las dos polaridades. Los cálculos *ab initio* que permiten la relajación de las bicapas de SiC muestran diferentes distancias entre capas e intra capas.

Por su parte, las densidades de carga de los DBs muestran una localización más fuerte para la cara terminada en C que para la cara terminada en Si. Por lo tanto, la asimetría de los enlaces Si-C, ya presentes en la estructura en bulk como se mencionó anteriormente, se potencia en la superficie. Las diferentes reconstrucciones de superficie existentes tanto para SiC(0001) y SiC(000 $\bar{1}$) se comprenden bastante bien. El análisis de estas fases superficiales es de fundamental importancia para el crecimiento de cristales de SiC, para la estabilidad con respecto a la descomposición a altas temperaturas y para la comprensión física de las interfaces óxido/SiC y metal/SiC en dispositivos electrónicos. Resulta que la naturaleza de la reconstrucción no depende del politipo (4H, 6H, 3C) sino solamente de la orientación de la superficie (“cara Si” o “cara C”).

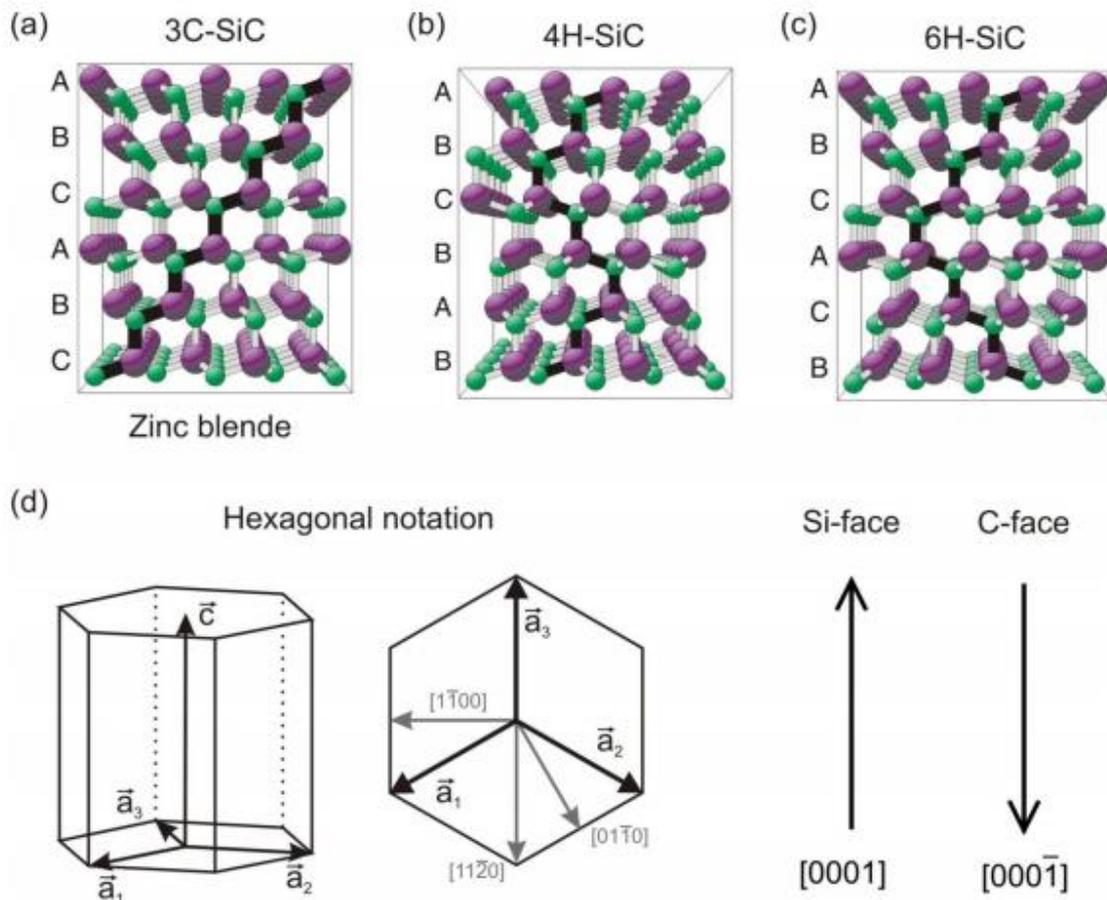


Figura 2.3.7 Estructuras cristalinas de diferentes politipos de SiC: (a) 3C-SiC, (b) 4H-SiC, (c) 6H-SiC. (d) Notación cristalográfica hexagonal, que se utiliza para los cristales SiC independientemente de la verdadera simetría de la celda. La vista superior esquemática denota las diferentes orientaciones cristalinas. Las direcciones (0001) y (000 $\bar{1}$) están resaltadas a la derecha. Los nombres “cara Si” y “cara C”, respectivamente, están dadas con respecto al panel (a)-(c). Imagen extraída de [57].

En la “cara Si”, el crecimiento es lento, lo que facilita la fabricación de una sola monocapa. Las capas C posteriores se organizan en un apilamiento común AB Bernal. En la “cara C”, el crecimiento es mucho más rápido y generalmente produce pilas multicapa de capas C rotadas mutuamente.

La rotación es muy importante ya que desacopla las capas individuales electrónicamente, de modo que toda la pila se comporta efectivamente como una sola hoja de grafeno. La movilidad de electrones en el grafeno crecido en la “cara Si” es muy inferior. Junto con la preferencia por el apilamiento de Bernal, esto indica un acoplamiento más fuerte al sustrato.

2.3.1.1.1 Crecimiento epitaxial sobre SiC(0001)

El crecimiento epitaxial en la superficie de SiC(0001) se basa en la sublimación térmica del silicio a temperaturas que pueden llegar a superar 1300 °C, a la vez que el carbono se reordena para formar una capa de grafeno. Se producen así láminas de una gran calidad estructural, aunque de nuevo la necesidad de trabajar en ultra alto vacío y la gran temperatura necesaria para producir la sublimación del silicio limitan enormemente su aplicación a gran escala. A pesar de esto, recientes estudios realizados a presión atmosférica en Ar parecen indicar que es posible obtener láminas de una calidad estructural mejor incluso que la de las láminas obtenidas en vacío. Para SiC(0001), el crecimiento de grafeno está caracterizado por la presencia de una capa interfacial, llamada capa buffer de grafeno (BL), que se compone de átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 ; estos últimos (ubicados en posición *para* de los hexágonos) unidos covalentemente a los átomos de silicio de la capa superior del SiC, favoreciendo la formación de sextetos Clar. Los átomos de silicio de la capa superior del SiC, que no están unidos a la BL, poseen DBs, los cuales juegan un papel crucial en la reactividad del sistema.

Las fases estables formadas en la superficie de SiC(0001) terminado en Si (ver [Figura 2.3.8](#)) se describieron por primera vez por R. Kaplan en 1989 [94]. Se desarrolla primeramente una reconstrucción (3×3) que se puede obtener calentando la muestra a aproximadamente 800 °C bajo deposición simultánea de Si con un flujo de 1ML/min.

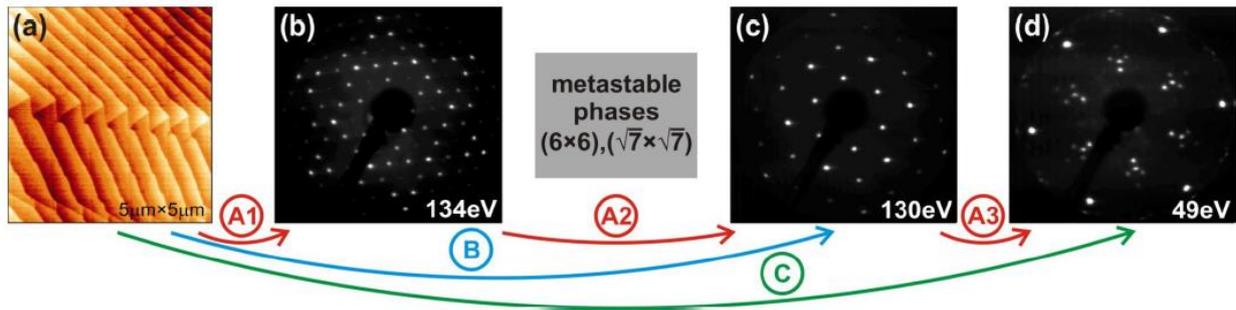


Figura 2.3.8 Diagramas de fases de la superficie SiC(0001): (a) micrografía AFM de 4H-SiC(0001) luego del grabado con hidrógeno. Imágenes LEED de las reconstrucciones (b) (3×3) , (c) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (d) $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ de 4H-SiC(0001). Flechas de distintos colores indican etapas de preparación diferentes. Imagen extraída de [95, 96].

La deposición de Si es una herramienta útil para limpiar las muestras del oxígeno o, en cierta medida, incluso de la contaminación metálica. Un análisis previo de estructura mediante un esfuerzo combinado de LEED y cálculos DFT reveló que esta fase se caracteriza por una capa adicional de Si con un *cluster* de Si agregado [97, 98] (Figura 2.3.9).

Es decir, en esta fase, el sustrato de SiC se cubre con una capa de Si casi plana donde la coordinación de cada enlace de Si es de tipo sp^2 (la capa tiene menos de 0.27 \AA de curvatura) y por encima de la misma existe un *cluster* adicional de Si de periodicidad (3×3) . De esta manera, tres átomos de Si sostienen un átomo de Si adicional en una coordinación triple [97, 98].

Cuando se calienta esta superficie a aproximadamente $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 30 min (con o sin flujo de Si) se produce una fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Durante este procedimiento, la superficie pasa por una complicada transformación con el desarrollo de varias fases metaestables [99], hasta que aparece que un patrón agudo en LEED con una reconstrucción $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. La estrecha coordinación con átomos de carbono en la subcapa inferior de esta bicapa de SiC conduce a una curvatura significativa en el sustrato. Cabe señalar que las muestras grabadas con hidrógeno, directamente después de la inserción en el sistema UHV, también exhiben una periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Una etapa de calentamiento adicional a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, sin deposición adicional de Si, lleva a una reconstrucción $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, con un patrón LEED mostrado en la Figura 2.3.8.

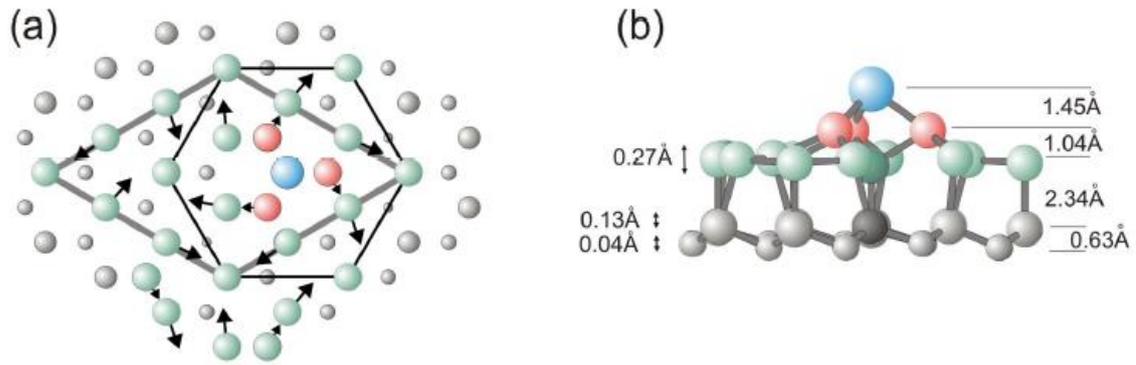


Figura 2.3.9 Vista superior y lateral de la reconstrucción (3×3) de SiC(0001) terminada en Si. Imagen extraída de [53].

La compleja apariencia de la estructura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ solo se comprende parcialmente hasta ahora y diferentes explicaciones del patrón LEED se han dado en este tiempo [77, 80, 95, 100-111]. En la literatura incluso existen varios modelos que no consideran la estructura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ como una reconstrucción superficial inherente de SiC(0001). Owman y Mårtensson propusieron la coexistencia de una fase (6×6) y una fase incommensurable $(\sqrt{2.1} \times \sqrt{2.1})R30^\circ$. A menudo se ha argumentado que la imagen de difracción LEED muestra también un patrón Moiré de grafito con el sustrato (1×1) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ o (6×6) . Además, las imágenes de microscopio de efecto túnel (STM), evidencian adicionalmente una modulación (6×6) del plano de grafeno en lugar de la característica $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. Esto en particular se puede explicar por la morfología de la capa buffer de grafeno de la interfaz.

Sin embargo, por todos los datos experimentales brindados por las imágenes STM, la difracción de rayos X y las mediciones de estructura de banda por medio de espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), parece coherente considerar que se desarrolla una primera capa de grafito por encima de la estructura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. El problema es que a pesar de que se considere a esta celda unitaria como la “estándar”, resulta computacionalmente muy costoso modelar esta estructura por medio de cálculos DFT. Considerar una sola capa de carbono commensurable por encima del sustrato, implicaría modelar periódicamente 1648 átomos. Por ello, es habitual modelar una celda simplificada: una supercelda (4×4) de grafeno estirada al 8% sobre 6H-SiC $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, sumando un total de 116 átomos (Figura 2.3.10).

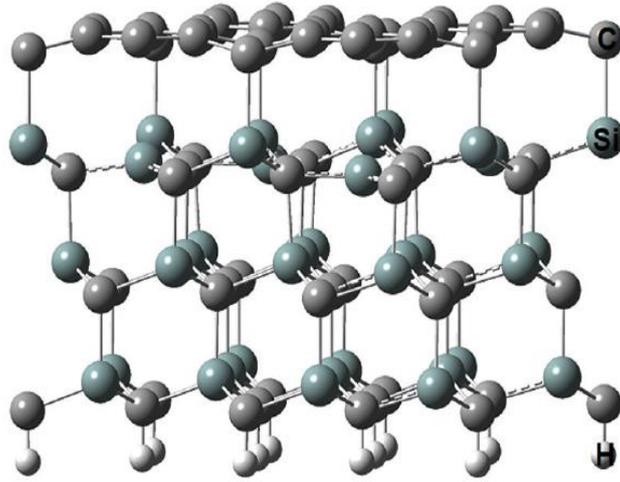


Figura 2.3.10 Celda simplificada de la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001): celda unitaria 4×4 de grafeno sobre 6H-SiC ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$. Esferas grises: átomos de carbono. Esferas verdes: átomos de silicio. Esferas blancas: átomos de hidrógeno. Imagen extraída de [112].

Pese a ser una simplificación, se ha demostrado que la tensión generada por la inconmensurabilidad del grafeno y el SiC no tiene efecto cualitativo sobre las propiedades del primero. Se ha verificado que este modelo es estable y proporciona una imagen consistente de la unión en la zona de interfaz. Como se muestra en la [Figura 2.3.11](#), la celda estándar presenta un ondulado característico y por tanto zonas de crestas (más iluminadas) y zonas de valles (más oscuras). El modelo simplificado sólo es representativo en las zonas de valles del modelo estándar [113].

La BL no muestra el típico cono de Dirac en su estructura de bandas [108]. Han transcurrido más de 10 años de debate entre los grupos teóricos y experimentales sobre las propiedades eléctricas de la BL. Mientras que la mayoría de los resultados experimentales mostraban que la densidad local de estados desaparece en el nivel de Fermi y que existe un band gap superior a 0.5eV [115], los cálculos teóricos predecían un estado fundamental metálico para dicha capa [107, 116]. Una estructura de banda similar al grafeno (*graphene-like*) se vuelve a recuperar en la segunda capa de carbono crecida sobre la BL, conocida como capa de grafeno epitaxial (EG). No obstante, por la transferencia electrónica que surge desde el sustrato, la estructura de bandas posee un característico dopaje tipo-*n*, provocando una movilidad sustancialmente menor que el grafeno *free-standing* [117].

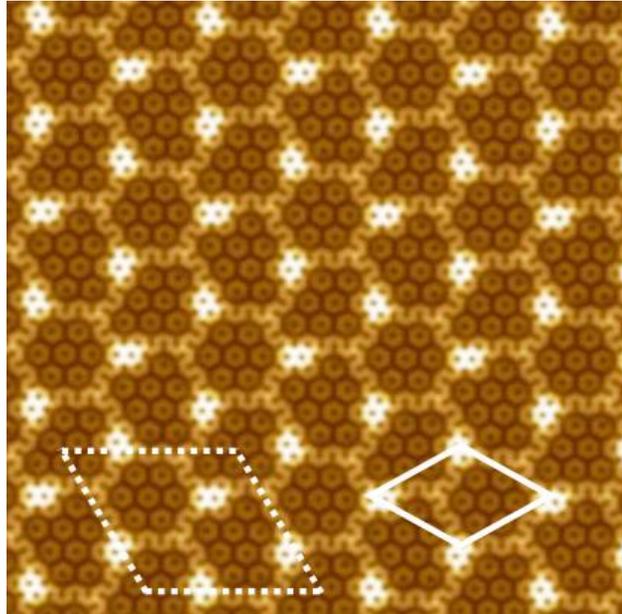


Figura 2.3.11 Imagen de $11 \times 11 \text{ nm}^2$ de la densidad de carga *ab initio* total de la capa buffer corrugada por encima de la superficie de SiC terminada en Si. Las dos celdas no se ajustan perfectamente una a la otra. La celda estándar: grafeno 13×13 sobre $6\text{H-SiC}(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, se define en línea punteada blanca. La línea blanca completa muestra la celda SiC 6×6 . Zonas más oscuras de la imagen son los valles, zonas más claras de la imagen son las crestas. El patrón $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ es visible como pequeñas características hexagonales en los valles y es donde la celda del SiC y la celda de panal de abeja del grafeno se superponen. En esta zona se forman los enlaces Si-C en la interfaz. Imagen extraída de [114].

2.3.1.1.2 Defectos intrínsecos e impurezas

Como cualquier material, el grafeno puede presentar pequeños defectos topológicos en su composición. Desde el punto de vista de las redes cristalinas, estos defectos rompen la invariancia traslacional del sólido cristalino. En materiales convencionales, se denominan defectos intrínsecos a aquellos en los que se altera el orden cristalino pero sin la presencia de átomos de otro tipo al que está formado el cristal. Los que sí incluyen átomos diferentes se denominan defectos extrínsecos o impurezas. En el grafeno podemos hacer esta misma clasificación. Los ejemplos más comunes de defectos intrínsecos se describen a continuación.

Vacancias

Este defecto implica la inexistencia de átomos en lugares que debían ocupar, es decir, la red grafénica no está completa. Una monovacancia consiste en eliminar un único átomo de la red. Los primeros vecinos del átomo extraído pueden reorganizarse,

de manera que dos de ellos forman un enlace, quedando el tercero con un enlace libre (*dangling bond*). La ausencia de dos átomos adyacentes en la red de grafeno se denomina divacancia; cuando faltan más de dos átomos adyacentes los defectos pasan a denominarse multivacancias. Las vacancias aumentan la reactividad del grafeno y actúan también como centros de dispersión de electrones. La gran ventaja de este tipo de defecto es que se pueden crear con una densidad controlada y homogénea y de tamaño también controlado mediante bombardeo iónico. Esto se consigue variando el tamaño del ion que impacta, su energía, y/o ángulo de incidencia. Cuando el grafeno sufre algún tipo de bombardeo iónico o electrónico donde se transfiere una energía superior a 20 eV a un átomo de carbono, éste abandona su posición en la red, resultando en una vacancia [118].

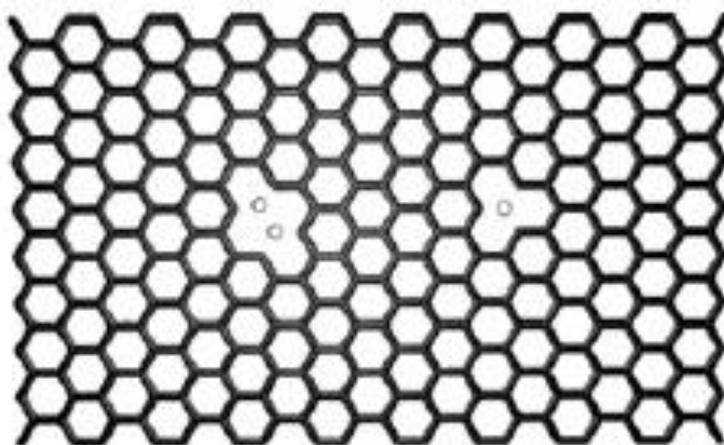


Figura 2.3.12 Vacancias en el grafeno

Defecto Stone-Wales

En este defecto, se crea una disposición especial de átomos de carbono en forma de par heptágono-pentágono (en vez de los habituales hexágonos). Como se observa en la [Figura 2.3.13](#) este tipo de defectos son causados por una rotación de 90° de uno de los enlaces carbono-carbono. Por ende, se trata de un defecto en el que el número de átomos del grafeno se mantiene constante.

Las propiedades eléctricas también se pueden ver afectadas por la presencia de defectos que suelen producir una disminución de la conductividad del grafeno, aunque también se pueden encontrar efectos de magnetismo.

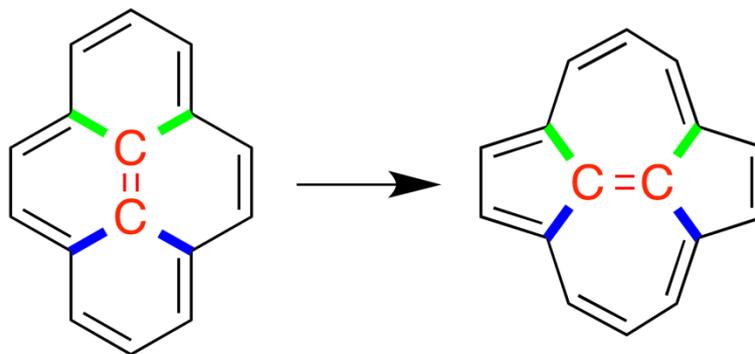


Figura 2.3.13 Defecto Stone-Wales

Impurezas

Dentro de los defectos extrínsecos se encuentran los átomos sustitucionales, heteroátomos que reemplazan a uno o varios átomos de carbono en la red, también llamados dopantes. El dopaje consiste en sustituir algunos átomos del semiconductor por átomos de otros elementos a los que se les conoce con el nombre de impurezas. Fue desarrollado originalmente por J. Woodyard durante la segunda guerra mundial [119]. Pero fue recién en la época de la posguerra que se generó una gran demanda por dicho proceso al conocerse su importante aplicación en la fabricación de transistores. Entonces, el dopaje consiste en sustituir algunos átomos del semiconductor por átomos de otros elementos. A estos últimos se les conoce con el nombre de impurezas.

Dependiendo del tipo de impureza con el que se dope al semiconductor puro aparecen dos clases de semiconductores: semiconductor de tipo-*n* y semiconductor de tipo-*p*. Al semiconductor no dopado se le llama semiconductor puro o intrínseco, para diferenciarlo del semiconductor luego del dopado (ya sea de tipo-*p* o de tipo-*n*) el cual se conoce como semiconductor extrínseco. El nivel de dopado debe ser bajo (1 átomo por cada 10^8 o 10^9 átomos del material semiconductor) para que sea más efectivo. Los estudios más numerosos están asociados al nitrógeno (dopado de tipo-*n*) y al boro (dopado de tipo-*p*) dado que estos átomos tienen un tamaño similar al del carbono y pueden insertarse fácilmente en la red gráfenica sin alterar la estructura del material y prácticamente preservando las distancias interatómicas con los átomos de carbono vecinos. Otros heteroátomos que han sido utilizados para el dopado son: aluminio, silicio, fósforo, azufre, cromo, litio, potasio, sodio, cesio y manganeso [120-123]. Cálculos teóricos DFT sobre grafeno dopado con N y con B revelaron que no existen prácticamente cambios en la linealidad de la dispersión de las bandas electrónicas que se encuentran a menos de 1 eV del nivel de Fermi [124]. Aun así, es posible abrir un

band gap desplazando al nivel de Fermi hacia la banda de valencia (dopado tipo-*p* con boro) o hacia la banda de conducción (dopado tipo-*n* con nitrógeno) como se aprecia en la [Figura 2.3.14](#).

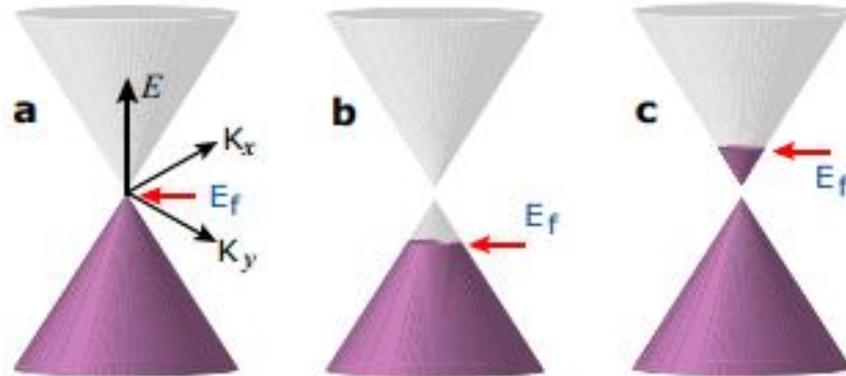


Figura 2.3.14 Esquema de las bandas en el grafeno: a) grafeno puro; b) grafeno dopado con boro; c) grafeno dopado con nitrógeno. El nivel de Fermi (E_F) se indica con una flecha roja. La banda de valencia se encuentra coloreada en violeta y la de conducción en gris. Imagen extraída de [\[125\]](#).

Existen indicios fuertes de que el doble dopado de grafeno puede expandir los beneficios del mono-dopado [\[126\]](#). Por ejemplo, para el caso de la lámina de grafeno dopada con N y S, se observó que la misma poseía extraordinarias propiedades como catalizadora de reacciones de reducción de oxígeno [\[127-131\]](#).

El interés del dopado es establecer un mejor control de la conductividad con la temperatura, de manera que permita el diseño de dispositivos electrónicos en los que se pueda mantener las señales eléctricas en un margen de temperaturas aceptables para los equipos electrónicos. Con un dopaje tipo-*n* se aumenta la conductividad del semiconductor debido al aumento del número de electrones disponibles, mientras que en un dopaje tipo-*p* se incrementa la conductividad al proporcionar huecos como portadores de carga libre.

Referencias

- [1] J. McKelvey, Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row Pub., N. Y., 1966.
- [2] L. Brillouin, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. 1930, 191, 292.
- [3] F. Bloch, Z. Phys., 1928, 52, 555.
- [4] H. Myers, Introductory Solid State Physics, 2nd ed., Taylor & Francis, 1997.
- [5] W. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover Publications, 1989.
- [6] F. Wang, D. Landau, Phys. Rev. Lett., 2001, 86, 2050.
- [7] V. Fock, Physik, 1930, 61, 126.
- [8] D. Hartree, Repts. Prog. Phys., 1948, 11, 113.
- [9] D. Hartree, Revs. Mod. Phys., 1951, 23, 69.
- [10] J. Slater, J. Phys. Rev., 1929, 34, 1293.
- [11] A. Szabo, N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry. McGraw Hill, New York, 1989.
- [12] R. Parr, W. Yang, Oxford University Press, New York, 1989.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136, 864.
- [14] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, 1133.
- [15] C. Roothan, Revs. Mod. Phys., 1951, 23, 69.
- [16] C. Roothan, Revs. Mod. Phys., 1960, 32, 179.
- [17] A. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098.
- [18] C. Lee, W. Yang, R. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [19] J. Perdew, Y. Wang; Phys. Rev. B, 1992, 45, 13244-13249.
- [20] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 1992, 46, 6671.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
- [22] E. H. Lieb, S. Oxford, International Journal of Quantum Chemistry, 1981, 19, 427.
- [23] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. B, 1999, 59, 7413-7421.
- [24] K. Capelle, eprint arXiv:condmat/0211443, 2002.
- [25] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quantum Chem., 1999, 75, 889-909.
- [26] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys., 2000, 112, 6.

- [27] J. P. Perdew, S. Kurth, A. C. V. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 2544-2547.
- [28] J. Sun, R. C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M. L. Klein, J. P. Perdew, *Nat. Chem.*, 2016, 8, 831-836.
- [29] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 2014, 140, 18A533.
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-5652.
- [31] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 8207.
- [32] R. Mulliken, *Science*, 1967, 157, 13.
- [33] F. Jensen, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2013, 3, 273.
- [34] E. Davidson, D. Ernest, D. Feller, *Chem. Rev.*, 1986, 86, 681.
- [35] R. Ditchfield, W. Hehre, J. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 724.
- [36] T. Dunning, H. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 1007.
- [37] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 17953.
- [38] P. Debye, *Mathematische Annalen*, 1909, 67, 535.
- [39] M. Hestenes, E. Stiefel, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1952, 49, 6.
- [40] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9901-9904.
- [41] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113, 9978-9985 (2000).
- [42] R. Feynmann, *Engineering and Science*, 1960, 23, 22.
- [43] N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
- [44] K. Drexler. *Engines of creation. The coming era of nanotechnology*, Anchor Books, 1986.
- [45] B. Gomez-Lor, O. de Frutos, A. Echavarren, *Chem. Commun.*, 1999, 0, 2431.
- [46] G. Otero, G. Biddau, C. Sanchez, R. Caillard, M.F. Lopez, C. Rogero, F. Palomares, N. Cabello, M. Basanta, J. Ortega, J. Mendez, A. Echavarren, R. Perez, B. Gomez-Lor, J. Martin-Gago, *Nature*, 2008, 454, 65.
- [47] S. Iijima, *Nature*, 1991, 345, 56.
- [48] M. O'Connell. *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, 2006.
- [49] V. Choudhary, A. Gupta. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. Cap 4.
- [50] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666.

- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morosov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature*, 2005, 438, 197.
- [52] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 2005, 438, 201.
- [53] Y. Shan, Y. Li, D. Huang, Q. Tong, W. Yao, W.-T. Liu, S. Wu., *Sci. Adv.*, 2018, 4, eaat0074.
- [54] P. Collins, M. Arnold, P. Avouris, *Science*, 2001, 292, 706.
- [55] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 183-191.
- [56] A. H. Castro Neto, et al., *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81, 109-162.
- [57] C. Riedl, *Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces: Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation*, 2010.
- [58] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturforschg*, 17g, 1962, 150.
- [59] C. Schafhaeutl, *Phil. Mag.*, 1840, 16, 570.
- [60] H. Zi-Pu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 1987, 180, 433.
- [61] M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu, S. Yamamoto, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 155653.
- [62] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B*, 2008, 78, 073401.
- [63] N.A. Kholin, E.V. Rut'kov, A.Y. Tontegode, *Surf. Sci.*, 1984, 139, 155.
- [64] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102, 056808.
- [65] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti, *Phys. Rev. B*, 1983, 28, 1161.
- [66] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 13202.
- [67] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, 157601.
- [68] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. Sutter, *Nature Mater.*, 2008, 7, 406.
- [69] A. Nagashima, K. Nuka, K. Sato, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, *Surf. Sci.*, 1993, 291, 93.
- [70] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckoll, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz, G.W. Flynn, *Nano Lett.*, 2009, 9, 2844.
- [71] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruo, *Science*, 2009, 324, 1312.

- [72] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.*, 2009, 9, 30.
- [73] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, *Nature*, 2009, 457, 706.
- [74] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nature Mater.*, 2009, 8, 203.
- [75] C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L.I. Johansson, A. A. Zakharov, T. Balasubramanian, *Phys. Rev. B*, 2008, 78, 245403.
- [76] D.V. Badami, *Nature*, 1962, 193, 569.
- [77] A. J. van Bommel, J.E. Crombeen, A. van Tooren, *Surf. Sci.*, 1975, 48, 463.
- [78] E.G. Acheson, *Amer. Pat.*, 1896, 568323.
- [79] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, *Solid State Commun.*, 2007, 143, 92.
- [80] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science*, 2006, 312, 1191.
- [81] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 19912.
- [82] H. Moissan, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1905, 140, 405.
- [83] J. J. Berzelius, *Annalen d. Physik*, 1824, 77, 169.
- [84] P. J. Guichelaar, A.W. Weimer, Springer, 1997, 115, Acheson process.
- [85] E. G. Acheson, *Chem. News*, 1893, 68, 179.
- [86] H. J. Round, *Electrical World*, 1907, 19, 309.
- [87] J.A. Lely, *Berichte der deutschen Keramischen Gesellschaft e.V.* 32, 229 (1955).
- [88] Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*, 1978, 43, 209.
- [89] H. Matsunami, S. Nishino, H. Ono, *IEEE Trans. Electron Devices ED-28*, 1981, 1235.
- [90] N. Kuroda, K. Shibahara, W.S. Yoo, S. Nishino, H. Matsunami, *Extended Abstracts of the 19th Conference on Solid State Devices and Materials*, 1987, 227.
- [91] G. Pensl, R. Helbig, *Silicon Carbide (SiC)-Recent Results in Physics and in Technology*, Band 30 von *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics*, Vieweg Verlag, 1990.

- [92] L.S. Ramsdell, *Amer. Mineralogist*, 1947, 32, 64.
- [93] T. Seyller, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, 16, S1755.
- [94] R. Kaplan, *Surf. Sci.*, 1989, 215, 111.
- [95] U. Starke, *Silicon Carbide, Recent Major Advances*, W.J. Choyke, H. Matsunami and G. Pensl, Springer, 2004, 281-316.
- [96] U. Starke, C. Riedl, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21, 134016.
- [97] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Reuter, H. Wedler, K. Heinz, J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80, 758.
- [98] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, K. Heinz, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 10335.
- [99] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 2107.
- [100] P. Mårtensson, F. Owman, L.I. Johansson, *Phys. Status Solidi B*, 1997, 202, 501.
- [101] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, *Appl. Phys. A*, 1997, 65, 587.
- [102] U. Starke, M. Franke, J. Bernhardt, J. Schardt, K. Reuter, K. Heinz, *Mater.Sci. Forum*, 1998, 264-268, 321.
- [103] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 16396.
- [104] L. Simon, J.L. Bischo, L. Kubler, *Phys. Rev. B*, 1999, 60, 11653.
- [105] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themlin, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92, 2479.
- [106] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S.C. Tan, Y. Feng, K. P. Loh, A.T.S. Wee, *Surf. Sci.* 596, 176 (2005).
- [107] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* 2007, 99, 076802.
- [108] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 126805.
- [109] P. Lauffer, K.V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H.B. Weber, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 155426.
- [110] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, J.D. Riley, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 155303.
- [111] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, K. Heinz, *Phys. Rev. B*, 2007, 76, 245406.
- [112] P. A. Denis, C. P. Huelmo, F. Iribarne, *New J. Chem.*, 2019, 43, 11251-11257.
- [113] C. P. Huelmo, P. A. Denis, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 30341-30350.

- [114] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veullen, L. Magaud, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 235412.
- [115] S. Nie, R. M. Feenstra, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2009, 27, 1052.
- [116] A. Ramasubramaniam, N. V. Medhekar, V. B. Shenoy, *Nanotechnology*, 2009, 20, 275705.
- [117] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 176802-176805.
- [118] P.A. Denis, R. Faccio, F. Iribarne, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 995, 1-7.
- [119] P. Morton et al., John Robert Woodyard, *Electrical Engineering: Berkeley, University of California: In Memorium*, 1985.
- [120] K. Chan, B. Neaton, M. Cohen, *Physical Review B*, 2008, 77, 235430.
- [121] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 232105.
- [122] J. Dai, J. Yuan, *Physical Review B*, 2010, 81, 165414.
- [123] Y. Zhang, Y. Chen, K. Zhou, C. Liu, J. Zeng, H. Zhang, Y. Peng, *Nanotechnology*, 2009, 20, 185504.
- [124] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, J. Gong, *Insciences J.*, 2011, 1, 80-89.
- [125] H. Maksudul. Metal Oxide Semiconductor/Graphene Heterojunction Based Sensors, 2017, *Materials Science*.
- [126] P. Denis, C. P. Huelmo, *Carbon*, 2015, 87, 106-115.
- [127] P. Denis, C. P. Huelmo, F. Iribarne, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, 1049, 13-19.
- [128] J. Paraknowitsch, B. Wienert, Y. Zhang, A. Thomas, *Chemistry-An European Journal*, 2012, 18, 15416.
- [129] L. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 11496.
- [130] J. Xu, G. Dong, C. Jin, M. Huan, L. Guan, *ChemSusChem*, 2013, 6, 493.
- [131] S. Wohlgemuth, F. Vilela, M. Titirici, M. Antonietti, *Green Chemistry*. 2012, 14, 741.

3

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

A lo largo de este trabajo de tesis, la caracterización estructural de los sistemas basados en grafeno sobre SiC(0001) y el estudio de sus distintas propiedades se llevaron a cabo empleando simulaciones computacionales de primeros principios basados en la Teoría del Funcional Densidad. Los códigos computacionales utilizados fueron SIESTA (Iniciativa Española de Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos, *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [1, 2], Gaussian 09 [3] y VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [4]. Para la visualización se utilizaron los códigos XCrySDen (*X-window Crystalline Structures and Densities*) [5], GaussView [6] y VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) [7].

3.1 Cálculos con SIESTA

Se realizaron cálculos con polarización de spin utilizando el funcional de intercambio y correlación vdW-DF de Dion et al. [8] implementado en el código SIESTA. Este funcional se ha utilizado previamente de manera satisfactoria para describir las interacciones de van der Waals y los *band gaps* en el grafeno y similares, por encima de la performance de los funcionales local (LDA) y semi-local (PBE-GGA), debido a su naturaleza no localizada [9, 10]. La interacción ion-electrón fue descrita por el pseudopotencial relativístico *norm-conserving* de Troullier–Martins [11].

El espaciado de la grilla del espacio real utilizado para calcular las contribuciones Hartree y de intercambio y correlación a la energía total y el Hamiltoniano es equivalente a un *cut-off* de onda plana de 200 Ry.

Las optimizaciones de geometría se efectuaron utilizando un número suficiente de iteraciones SCF usando el algoritmo de gradientes conjugados hasta que todas las fuerzas residuales sobre los átomos fueran menores que 0.02 eV/Å. Durante la optimización de geometría, se empleó la base doble-zeta con funciones de polarización (DZP) con un *cut-off* (corte) de confinamiento orbital fijado en 0.01 Ry. La *split norm* utilizada fue 0.15. En estudios previos [12-14] se realizó la calibración de la metodología contra valores de *mesh cut-off* y de *cut-off* de confinamiento orbital.

Los parámetros de celda se optimizaron completamente para todos los sistemas. Se incluyó en las celdas un espacio de vacío de 20 Å aproximadamente, en la

dirección z, de forma de eliminar las pseudo-interacciones espúreas entre imágenes periódicas adyacentes. Durante la optimización, se consideraron tanto momentos magnéticos fijos como variables. Se calcularon los momentos magnéticos atómicos a partir del análisis de población de Mulliken (*Mulliken population analysis*) para los sistemas más importantes.

La zona de Brillouin se muestreó en el espacio recíproco utilizando el esquema de muestreo Monkhorst–Pack, con $30 \times 30 \times 1$ puntos k. Un incremento en la densidad de puntos k no cambió los resultados. Las estructuras de bandas se calcularon a través del camino Γ –M–K– Γ –M'–K'– Γ –M''–K''– Γ , empleado inicialmente por Ervasti et al. [15]. En todos los casos, se verificó que los *band gaps* obtenidos con las estructuras de bandas fueran similares a los obtenidos en las densidades de estados correspondientes.

Todos estos parámetros permitieron la convergencia de fuerzas y energías totales, en todos los sistemas estudiados.

3.2 Cálculos con Gaussian

El código Gaussian 09 se usó para llevar a cabo cálculos periódicos con el funcional M06-L de Truhlar [16, 17]. Se seleccionó la base 6-31G* de Pople [18]. Las celdas unidad se muestrearon utilizando 1000 puntos k y se empleó una grilla ultrafina.

Se realizaron puntualmente cálculos estáticos *single point* con el funcional HSEH1PBE [19, 20] para corroborar los resultados de estructura electrónica obtenidos con el de Minnesota.

3.3 Cálculos con VASP

Se ejecutaron cálculos con polarización de spin utilizando el paquete VASP, de forma de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de forma iterativa, mediante un conjunto de ondas planas. Se estableció un *cut-off* de onda plana en 500 eV para la energía cinética. También se realizaron cálculos de referencia con 520 eV. La interacción entre los cores atómicos y los electrones de valencia se describen con el enfoque de Blöch *projector-augmented wave* (PAW) [21, 22].

El funcional de intercambio y correlación se aproximó de diferentes formas: LSDA [23], LSDA+U ($U_{\text{eff}} = 3$ eV, $U_{\text{eff}} = 4$ eV y $U_{\text{eff}} = 5$ eV) [24], GGA/PBE [25],

PBE-D2 (Grimme) [26], PBE-D3 (Grimme con amortiguación de Becke-Johnson) [27, 28] y optB88-vdW [29]; dependiendo del sistema y las propiedades a estudiar. Las optimizaciones de los parámetros de celda y las coordenadas atómicas se realizaron minimizando la energía total con el algoritmo gradientes conjugados. Las estructuras se separan más de 20 Å en el eje z para evitar las interacciones entre imágenes.

Las ocupaciones parciales se trataron usando la metodología de tetraedro con correcciones de Blöchl, con un ancho de *smearing* de 0.05 eV.

La zona de Brillouin fue sampleada con una grilla de 9×9×1 puntos k, centrada en el punto gamma (Γ). En la [sección 5.3.5.1.1](#) se consideró una grilla de 4×4×1 puntos k, que verificó la convergencia energética en todos los casos.

Para las optimizaciones de geometría, todas las coordenadas internas se relajaron hasta que las fuerzas atómicas Hellmann-Feynman sean inferiores a 0.001 eV Å⁻¹. Durante la optimización, se consideraron momentos magnéticos fijos y variables.

En la [sección 5.3.5.1](#) los caminos de mínima energía y las barreras de energía para la disociación del oxígeno se obtuvieron mediante el método *climb image nudged elastic band* (NEB) [30, 31] en el paquete VASP. Se utilizaron tres o cuatro imágenes intermedias para samplear el camino de reacción entre el estado de adsorción inicial y el estado disociado final. En estos cálculos se eligió una grilla centrada en el punto Γ de 3×3×1 para el muestreo de la zona de Brillouin.

La información detallada sobre diferentes casos se explica a lo largo del texto.

3.4 Formulación matemática

Energía de unión de la interfaz (interface binding energy)

La energía de unión de la interfaz (E_{ib}) en eV se puede definir como:

$$E_{ib} = E_{A+B} - E_A - E_B \quad (3.1)$$

donde E_{A+B} es la energía del sistema total optimizado y E_A y E_B son las energías totales de los componentes parciales del sistema optimizados en la celda del sistema total. Una explicación detallada de esta formulación se encuentra en la [sección 4.3.1](#).

También se puede medir la energía de unión de la interfaz por átomo, por ejemplo, por número de átomos (Nat) de carbonos en la capa buffer de grafeno. De esta forma se puede cuantificar la contribución de alguna zona en particular de la interfaz, para ver su influencia en la energía total:

$$E_{ib} = \frac{E_{A+B} - E_A - E_B}{Nat} \quad (3.2)$$

Finalmente se puede calcular la energía de unión en $eV/\text{Å}^2$ con la ecuación:

$$E_{ib} = \frac{E_{A+B} - E_A - E_B}{\text{Å}} \quad (3.3)$$

Siendo Å el área de la interfaz. Este cálculo es singularmente útil cuando se comparan sistemas cuyas celdas unitarias no son exactamente iguales (en particular los ejes a y b); considerando que la interfaz está en el mismo plano ab , su tamaño podría afectar el valor neto de la energía. Dividiendo la energía de unión entre el área correspondiente al sistema, se elimina este efecto en el cálculo.

Estas tres expresiones para la energía de unión de la interfaz, son solo algunas formas de medir la unión en una interfaz. Para los sistemas considerados en esta tesis, las tres expresiones dan resultados equivalentes en cuanto al orden de las energías de manera comparativa y la estabilidad de los mismos, por lo tanto se usarán indistintamente con previa aclaración de la unidad utilizada.

Energía de formación

La energía de formación de una sola vacancia (FE_{SV}) en la capa buffer ([sección 5.3.1](#)) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$FE_{SV} = E_{SV} + E_1 - E_{SiC-BL} \quad (3.4)$$

donde E_{SV} es la energía total del sistema SiC-BL con una sola vacancia en la capa BL (denominado sistema SV), E_1 es la energía total por átomo de grafeno *free-standing* y E_{SiC-BL} es la energía total del sistema SiC-BL.

Se puede proponer un enfoque similar para calcular la energía de formación (FE_{DV}) para una capa buffer de grafeno con dos vacancias:

$$FE_{DV} = E_{DV} + 2E_1 - E_{SiC-BL} \quad (3.5)$$

donde E_{DV} es la energía total del sistema SiC-BL con dos vacancias en la BL (denominado sistema DV).

Finalmente, la energía de formación del defecto Stone-Wales (FE_{SW}) en la BL se definió como:

$$FE_{SW} = E_{SW} - E_{SiC-BL} \quad (3.6)$$

donde E_{SW} denota la energía total del sistema SiC-BL defectuoso correspondiente.

En la [sección 6.3.1](#) se calculó la energía de formación de los complejos dopados con silicio considerando las diferencias entre las energías totales y las contribuciones de los potenciales químicos, mediante la siguiente ecuación:

$$FE_{Si-n-doped-SiC-BL} = E_{Si-n-doped-SiC-BL} + n\mu_C - n\mu_{Si} - E_{SiC-BL} \quad (3.7)$$

En esta ecuación, Si-n-doped-SiC-BL representa el complejo de SiC-BL dopado con Si, μ_C y μ_{Si} son los potenciales químicos de C y Si, respectivamente, y n es el número total de sustituciones de dopaje (1 o 2). Para μ_{Si} seleccionamos la energía de un átomo de Si aislado, mientras que μ_C se obtuvo dividiendo la energía potencial total del grafeno entre el número de átomos de la capa. Aquí, solo nos interesan los valores relativos de energía de formación, por lo que las contribuciones de $n\mu_C$ y $n\mu_{Si}$ se cancelan, considerando que μ_C y μ_{Si} mantienen el mismo valor para todos los casos. Por lo tanto, no es necesario tener en cuenta estas magnitudes, pudiéndose sacar conclusiones independientemente de μ , como lo hemos demostrado previamente para el grafeno *free-standing* doblemente dopado [\[32\]](#).

Masas efectivas

Una forma de estudiar cuantitativamente las propiedades eléctricas de un material y más específicamente la movilidad electrónica en el mismo, es el cálculo de las masas efectivas. En efecto, ambas magnitudes están relacionadas de manera inversamente proporcional. Un electrón en un cristal puede comportarse como si tuviera una masa diferente a la masa del electrón libre m_0 . Hay cristales en los que la masa efectiva de los portadores es mucho mayor o mucho menor que m_0 . La masa efectiva puede ser anisotrópica e incluso negativa. El punto importante es que el electrón en un potencial periódico se acelera en relación con la red como si su masa fuera igual a una masa efectiva al aplicar un campo eléctrico o magnético.

La masa efectiva (m^*) de un semiconductor se puede calcular ajustando el diagrama E vs k alrededor del mínimo de la banda de conducción (CB) o el máximo de la banda de valencia (VB) a una curva parabólica [33]. En esta aproximación, se espera que los electrones y los huecos se comporten como partículas libres con energías relativamente bajas y pueden tratarse usando la llamada aproximación de banda parabólica dada por la ecuación:

$$m^* = \hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

En la mayoría de los semiconductores el mínimo de la CB se alcanza en un solo punto, al igual que el máximo en la VB. En contraposición, en ocasiones puede ocurrir que el mínimo de la CB se alcance en diferentes puntos de la zona de Brillouin. Se dice que existen múltiples valles en la estructura de la banda. En la [sección 5.3.3](#) se calculan las masas efectivas siguiendo la fórmula [3.8](#).

Energía de adsorción

Las energías de adsorción de O_2 en los sistemas SiC-BL en las [secciones 4.3.4.2](#) y [5.3.5.1](#) se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$E_{ads}(O_2) = E_{*O_2} - E_* - E_{O_2} \quad (3.9)$$

donde E_{*O_2} es la energía total del sistema optimizado con O_2 adsorbida, E_* se corresponde a la energía total del sistema SiC-BL optimizado previo a la adsorción y E_{O_2} representa la misma propiedad para la molécula de oxígeno aislada en fase gas.

Diferencia de densidad de carga (charge density difference)

Para estudiar cómo se transfieren y localizan los electrones entre el SiC y la capa BL oxidada defectuosa ([sección 5.3.5.1](#)), calculamos la diferencia de densidad de carga de la siguiente manera:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{SiC-BL} + O_2} - \rho_{\text{SiC}} - \rho_{\text{BL} + O_2} \quad (3.10)$$

siendo $\rho_{\text{SiC-BL} + O_2}$ la densidad de carga del complejo de SiC-BL defectuoso y oxidado, $\rho_{\text{BL} + O_2}$ la densidad de carga de la BL aislada defectuosa y oxidada y ρ_{SiC} la densidad de carga del sustrato SiC.

Altura de barrera Schottky (Schottky barrier height, SBH)

La altura de la barrera Schottky de un contacto tipo- n ($\phi_{B,n}$) se define como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi de la heterounión y el mínimo de la CB del semiconductor [\[34\]](#), a saber

$$\phi_{B,n} = E_{CBM} - E_F. \quad (3.11)$$

Esto significa que la E_F se encuentra por encima del *midgap* ($E_{gap}/2$), que es una barrera de energía para la transmisión electrónica. Por lo tanto, una barrera más baja es beneficiosa para el transporte de electrones en transistores de efecto de campo (*field-effect transistors*, FET). De la misma manera, el SBH de un contacto Schottky tipo- p ($\phi_{B,p}$) se define como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi de la heterounión y el máximo de la VB del semiconductor, es decir:

$$\phi_{B,p} = E_F - E_{VBM}. \quad (3.12)$$

Esto implica que la E_F está situada debajo del *midgap*, que es una barrera para el transporte de huecos. Además, se puede definir un contacto óhmico de tipo-*n* o tipo-*p* si $\phi_{B,n} < 0$ o $\phi_{B,p} < 0$, respectivamente. Se calcularon las SBH en la [sección 5.3.5.1.1.2](#).

3.5 Construcción de modelos

La capa buffer de grafeno (BL) se modeló como una celda unitaria de grafeno 4×4 estirada al 8% sobre una celda unitaria $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rotada 30° de 6H-SiC terminada en Si. El sustrato fue construido colocando seis ó tres bicapas de SiC y los átomos de C en la parte inferior fueron saturados con átomos de H. De acuerdo a Ridene et al. [35] la tensión en la celda no tiene un efecto cualitativo sobre las propiedades del grafeno. A pesar que este modelo es una simplificación de la celda unitaria $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ de 6H-SiC girada 30° , más frecuentemente observada experimentalmente, se ha demostrado que este modelo es estable y proporciona una imagen consistente de la unión en la zona de interfaz [36], captura correctamente el patrón de sextetos de Clar y es válido en las regiones de los valles del BL [37, 38]. En la misma línea, se ha informado del uso de una celda unitaria 4×4 de grafeno para estudiar con éxito una y dos vacancias [39]. Por último, pero no menos importante, el uso de una celda más pequeña permite utilizar el funcional vdW-DF y considerar la polarización de espín, que es esencial para estudiar las propiedades magnéticas observadas de la BL [40, 41].

La segunda capa de grafeno (EG), que también fue modelada con una celda de grafeno 4×4 , se agregó en un apilamiento Bernal con la BL, y se relajó sobre el sistema SiC-BL optimizado, de acuerdo a resultados DFT anteriores [35].

Referencias

- [1] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Phys. Rev. B*, 1996, 53, R10441-R10444.
- [2] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14, 2745–2779.
- [3] M. J. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, Jr., J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, O. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, D. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 558(R).
- [5] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling*, 1999, 17, 176-179.
- [6] GaussView, Version 3.0, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park – Building 6, Pittsburgh PA, 15106.
- [7] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, 41, 653-658.
- [8] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92, 246401-246404.
- [9] C. Wang, W. Pickett, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 51, 597.
- [10] M. Chan, G. Ceder, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 196403.
- [11] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, 1991, 43, 1993–2006.
- [12] P.A. Denis, R. Faccio, A.W. Mombru, *ChemPhysChem*, 2009, 10, 715.
- [13] P.A. Denis, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 5612.
- [14] P.A. Denis, F. Iribarne, *J. Mol. Struct. Theochem*, 2009, 907, 93.
- [15] M. Ervasti, Z. Fan, A. Uppstu, A. Krashennnikov, A. Harju, *Phys. Rev. B*, 2015, 92, 235412.
- [16] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J Chem Phys*, 2006, 125, 194101.
- [17] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor Chem Account*, 2008, 120, 215–241.

- [18] W. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [19] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J Chem Phys*, 2004, 120, 7274–7280.
- [20] V. Barone, G. E. Scuseria, *J Chem Phys*, 2004, 121, 10376–10379.
- [21] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, 59, 1758.
- [22] P. E. Blochl, *Physical review B*, 1994, 50, 17953.
- [23] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys Rev. Lett.*, 1980, 45, 566.
- [24] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B*, 1998, 57, 1505.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865–3868.
- [26] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, 27, 1787.
- [27] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 154104-154122.
- [28] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.*, 2011, 32, 1456-1465.
- [29] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2010, 22, 022201.
- [30] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9901-9904.
- [31] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9978-9985.
- [32] P. A. Denis, C. P. Huelmo, A. S. Martins, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 7103–7112.
- [33] M. Lannoo, J. Bourgoin, Springer, Berlin, Heidelberg, 1981, 22, 36-67.
- [34] V. V. Tuan, T. Dao, M. Idrees, H. Phuc, N. N. Hieu, N. T.T. Binh, H. Bui Dinh, B. Amin, C. Nguyen, *Phys. Chem. Chem.Phys.*, 2020, 22, 7952-7961.
- [35] M. Ridene, C. S. Kha, C. F. J. Flipse, *Nanotechnology*, 2016, 27, 125705-125711.
- [36] T. Jayasekera, B. D. Kong, K.W. Kim, M. B. Nardelli, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104, 146801-146804.
- [37] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, L. Magaud, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 23412.
- [38] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, Y. W. Son, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 176802.
- [39] P. A. Denis, R. Faccio, F. Iribarne, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 995 1-7.
- [40] A. J. M. Giesbers, K. Uhlířová, M. Konečný, E. C. Peters, M. Burghard, J. Aarts, C. F. J. Flipse, *Phys Rev. Lett.*, 2013, 111 166101.
- [41] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Status Solidi B*, 2008, 245, 1425–1435.

4

SISTEMA SIC-BL PERFECTO

4. SISTEMA SiC-BL PERFECTO

4.1 Introducción

Como se estableció en el capítulo 2, se aplican diferentes enfoques para la fabricación de grafeno. Dentro de todos los métodos disponibles a esos efectos, ha llamado nuestra atención el crecimiento epitaxial del grafeno en 6H-SiC (0001), debido a su excelente capacidad de proporcionar una capa de grafeno de alta calidad a gran escala. Este método se caracteriza por la presencia de una capa interfacial, la llamada capa buffer de grafeno (BL), que se compone de átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 ; estos últimos (ubicados en posición *para* de los hexágonos) están unidos covalentemente a los átomos de silicio de la capa superior del SiC. En esta última, los átomos de Si no unidos a la BL exhiben enlaces libres (*dangling bonds*, DB), los cuales se cree que juegan un papel crucial en la interfaz SiC-BL.

Como primera etapa de esta parte del trabajo, estudiamos diferentes rearrreglos (SiC-BL) de forma de analizar la estabilidad del complejo con el grafeno pristino, es decir, el grafeno en su condición perfecta, sin defectos.

Las propiedades eléctricas del grafeno *free-standing* (aislado, sin sustrato) se conocen desde hace mucho tiempo, incluso su estructura de bandas se calculó inicialmente mucho antes de que este material tan intrigante fuera aislado y caracterizado. La banda superior π^* y la banda inferior π comparten una dependencia lineal en los puntos K de Dirac en el espacio recíproco. Como consecuencia de estas características, los electrones del grafeno se comportan como fermiones de Dirac quirales y sin masa, que viajan a una velocidad muy rápida.

A pesar de todo el conocimiento acumulado, han transcurrido más de 10 años de debate entre los grupos teóricos y experimentales sobre las propiedades eléctricas de la BL. Mientras que la mayoría de los resultados experimentales mostraban que la densidad local de estados desaparece en el nivel de Fermi y que existe un band gap superior a 0.5eV [1], los cálculos teóricos predecían un estado fundamental metálico para dicha capa [2, 3]. En este contexto, nuestro objetivo fue intentar comprender el comportamiento electrónico de la BL desde el punto de vista teórico e intentar aportar a este debate.

Sumado a esto, experimentos de dispositivo de interferencia cuántica superconductor (superconducting quantum interference device, SQUID) a baja

temperatura y para un campo magnético alto, muestran la presencia de una señal paramagnética característica en la BL [4]. Esta señal es consistente con cálculos *ab initio* [3, 5]. Sin embargo, el origen de este comportamiento magnético en la BL todavía no es claro. Debido a esto, realizamos un estudio multifuncional con la intención de desentrañar el origen de las propiedades magnéticas en la BL.

También se investigó el rol del sustrato en la reactividad de la BL, y específicamente en reacciones de adsorción de oxígeno y de cicloadición (1,3 cicloadiciones dipolares y cicloadiciones [2 + 2] y [2 + 1]).

Finalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema acoplado a la segunda capa de carbono crecida sobre la BL, conocida como capa de grafeno epitaxial (EG). En esta capa, a pesar de que se recupera el típico cono de Dirac del grafeno en la estructura de bandas, se observa un característico dopaje tipo-*n* debido a la transferencia electrónica desde el sustrato. Por lo tanto, es de suma importancia identificar la configuración de la interfaz para la cual se minimizan las interacciones con las capas de grafeno superiores, de forma de garantizar que las propiedades eléctricas características del grafeno *free-standing* se mantengan o mejoren en presencia del SiC.

4.2 Métodos

Se realizaron cálculos spin polarizados vdW-DF/DZP con SIESTA, cálculos MO6-L/G-31G* con Gaussian 09 y se utilizaron cuatro aproximaciones para las energías de intercambio y correlación con VASP: LSDA, LSDA+U, GGA/PBE, PBE-D2, y optB88-vdW. Durante la optimización, se consideraron tanto momentos magnéticos fijos como variables.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización estructural y energética

En primer lugar, tomamos en cuenta dos configuraciones, denominadas “S” y “V”, de apilamiento (*stacking*) diferentes de la capa buffer de grafeno (BL) 4×4 sobre tres bicapas de carburo de silicio (SiC). Las Figuras 4.3.1 (a) y (b) se corresponden al modelo “S”, que se considera la estructura estándar de la supercelda y se ha reportado

anteriormente en varios estudios teóricos [3, 5, 6, 7]. En este modelo, la BL está organizada en unidades de tipo-benceno cuyos centros son átomos de silicio del sustrato subyacente (se pueden ver cuatro de ellas en la [Figura 4.3.1 \(a\)](#), los cuales presentan enlaces libres (*dangling bonds*, DB). Esto da como resultado que los restantes ocho átomos de silicio de la bicapa superior del SiC estén unidos covalentemente a átomos de carbono de la BL (marcas X en la vista superior). Los resultados del fuerte impacto de estos enlaces covalentes en la interfaz se pueden ver en la vista lateral del modelo “S”, ([Figura 4.3.1 \(b\)](#)) donde se representa una clara curvatura de la BL. La longitud promedio de enlace C-Si interfacial es de aproximadamente 2.066 Å.

Por otro lado, el modelo "V" alternativo se presenta en las [Figuras 4.3.1 \(c\) y \(d\)](#). En esta configuración de apilamiento, el 31% de los átomos de carbono de la BL están unidos a la bicapa superior del SiC (en contraste con el 25% obtenido para el modelo "S"). Como hay una mayor cantidad de enlaces covalentes en la interfaz (un total de diez) se observa una mayor corrugación en la BL. La menor longitud de enlace C-Si se corresponde con 2.027 Å y la distancia promedio desde la BL a la capa superior del SiC es de 2.070 Å. A diferencia del modelo “S”, en el modelo “V” los átomos de carbono de la primera y segunda bicapas del SiC son los centros de las unidades deformadas de tipo-benceno que se observan en la vista superior (ver [Figura 4.3.1\(c\)](#)), distantes del dodecágono perfecto advertido en el apilamiento estándar. Las diferencias de energías relativas de ambos modelos muestran que el modelo “S” tiene una energía más baja (una diferencia de 1.14 eV), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Por lo tanto, la configuración de apilamiento "S" se eligió como representante del modelo SiC-BL.

Para analizar la estabilidad relativa del modelo SiC-BL con respecto a los modelos aislados del SiC y la BL, calculamos la energía de unión de la interfaz (E_{ib}) mediante la [ecuación 3.1](#). Para este caso queda específicamente:

$$E_{ib} = E_{SiC-BL} - E_{SiC} - E_{BL} \quad (4.1)$$

Para ello se emplearon dos enfoques:

- a) Optimizar el SiC y la BL por separado y luego comparar sus energías con la energía del sistema total SiC-BL optimizado.

b) Hacer cálculos *single point* para la BL y el SiC utilizando en ambos las conformaciones correspondientes a la celda optimizada del sistema SiC-BL y luego medir la diferencia energética con la del sistema completo optimizado.

Para los dos niveles de teoría considerados, M06-L/6-31G* y vdW-DF/DZP, los valores de E_{ib} son dramáticamente diferentes según el enfoque.

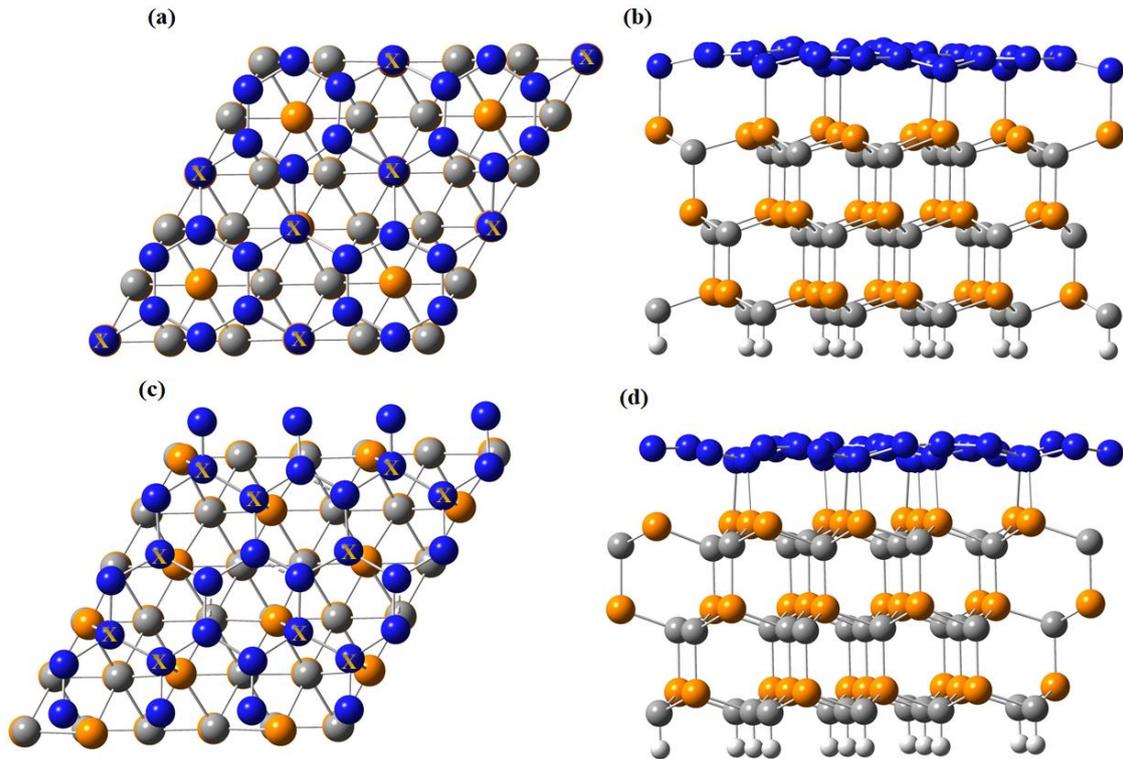


Figura 4.3.1 Diferentes formas de *stacking* de la capa buffer de grafeno 4×4 sobre 6H-SiC(0001). (a) y (b) son las vistas superior y lateral para el modelo “S”, mientras que (c) y (d) corresponden al modelo “V”. Las marcas X en las vistas superior de los modelos se adjudican a átomos de carbono de la BL unidos a átomos de silicio de la bicapa superior del SiC. La configuración “S” es la estructura más estable con el 25% de los átomos de carbono de BL unidos a átomos de Si del SiC. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono de la BL están pintados en color azul.

A saber: +1.50 eV y -17.20 eV, para los enfoques a) y b), respectivamente, en el nivel M06-L/6-31G* y +2.15 eV y -11.03 eV para los enfoques a) y b), correspondientemente, en el nivel vdW-DF/DZP. Los valores positivos dados para el enfoque a) con ambos métodos estarían indicando que la unión no es favorable. Sin

embargo, lo correcto de concluir es que al utilizar este enfoque se consideran otros fenómenos que eclipsan el verdadero valor de la energía de unión en la interfaz. Podemos comenzar diciendo que el enfoque a) no es una representación real de la forma en que las láminas de grafeno se obtienen experimentalmente. Esencialmente, el grafeno crece sobre carburo de silicio siguiendo un procedimiento de abajo hacia arriba (*bottom-up approach*), lo cual difiere en la manera en que se simuló por el enfoque a), que sería equivalente a colocar cuidadosamente la capa del grafeno relajada sobre la superficie del sustrato. Por diferencias en los parámetros de celda (*lattice mismatch*) del SiC y el grafeno, este último tendría que estirarse casi 1 Å para ajustarse a la celda más grande del SiC para formar el complejo SiC-BL, lo cual requiere un gran gasto energético (14.12 eV para el nivel de teoría vdW-DF/DZP), que redundaría en el valor positivo de las E_{ib} .

Por el contrario, la energía de unión de la interfaz obtenida mediante el enfoque b) (en el cual siempre se utiliza la misma celda) no se ve afectada por la tensión de la lámina de grafeno en el complejo SiC-BL, ya que el cálculo *single point* para la BL aislada también se realiza con la estructura del grafeno estirado. En definitiva, el resultado energético obtenido con la ruta b) es el que se debe considerar para medir la estabilidad del complejo con respecto a los sistemas individuales y el mismo sugiere una unión estable con ambos niveles de teoría. Esto ha sido señalado en previos estudios [8].

4.3.2 Propiedades magnéticas

Para estudiar las propiedades magnéticas de la BL, consideramos diferentes configuraciones del sistema, a saber, $M = 4 \mu_B$, $M = 2 \mu_B$, $M = 1 \mu_B$, $M = 0 \mu_B$ y momentos magnéticos libres, empleando los métodos vdW-DF/DZP, M06-L/6-31G*, LSDA, LSDA + U, PBE y PBE-D2.

Después de la optimización con el funcional PBE, resultó evidente que las configuraciones magnéticas $M = 4 \mu_B$, $M = 2 \mu_B$ y $M = 1 \mu_B$ eran mucho más estables que el estado no magnético (NM). La alta estabilidad de la configuración magnética $M = 4 \mu_B$, nos impulsó a intentar probar la existencia de un estado antiferromagnético (AF).

En la [Figura 4.3.2](#), se muestran las iso-superficies de densidad de spin para el sistema SiC-BL a un nivel de $\pm 0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$, optimizadas con vdW-DF/DZP. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. Como se puede observar en esta figura, la principal contribución al comportamiento magnético es atribuida a los DB de los átomos de silicio no unidos a la BL, como se ha reportado anteriormente [\[3, 4, 9\]](#).

El análisis de Mulliken para el ordenamiento AF ([Figuras 4.3.2 \(g\) y \(h\)](#)) en la BL muestra un momento magnético neto de $0.55 \mu_B$ por DB de Si. Estos resultados indican un momento magnético mayor que lo reportado por Ramasubramaniam et al. [\[3\]](#), quien predijo un momento magnético neto de $0.2 \mu_B$ por Si DB. La densidad de spin para la configuración $M = 1 \mu_B$ ([Figuras 4.3.2 \(e\) y \(f\)](#)) es muy similar a la correspondiente AF. Además, los átomos de Si con DB tienen un momento magnético neto de $0.55 \mu_B$ y $0.41 \mu_B$. Mientras tanto, en la disposición $M = 2 \mu_B$ ([Figuras 4.3.2 \(c\) y \(d\)](#)) hay una gran concentración de densidad de spin up sobre la bicapa superior de SiC, centrada en los átomos de Si con DB. El análisis de Mulliken arrojó un momento magnético neto de $0.53 \mu_B$ y $0.20 \mu_B$ para los átomos de silicio con DB. En cambio, los átomos de C en la BL muestran pequeñas densidades spin down. Finalmente para la configuración $M = 4 \mu_B$ ([Figuras 4.3.2 \(a\) y \(b\)](#)), la iso-superficie spin up se distribuye por todo el sistema, con más de la mitad del momento magnético neto centrado en los enlaces libres de Si. De hecho, cada uno de los cuatro átomos de Si con DB tiene, al igual que para el estado AF, un momento magnético de $0.55 \mu_B$. Por otra parte, para el resto de los átomos de la bicapa superior de SiC el momento magnético total asciende a $0.54 \mu_B$. Sumado a esto, el 18% del momento magnético se centra en los átomos de la segunda bicapa del SiC, mientras que el 10% de la magnetización neta se localiza en la BL. El momento magnético medido aquí para la BL es consistente con resultados experimentales previos. En efecto, la presencia de estados similares ferromagnéticos localizados en la BL se sugirió a partir de experimentos de transporte de spin en monocapas de grafeno epitaxial [\[9\]](#). En la misma línea, utilizando experimentos SQUID, Giesbers et al. [\[7\]](#) encontraron un fuerte ferromagnetismo en el grafeno epitaxial hidrogenado. Estos autores argumentaron que el origen de tal fenómeno estaba gobernado tanto por la cobertura de hidrógeno como por los enlaces libres en la capa buffer.

En la [Tabla 4.3.1](#), se presentan las energías relativas calculadas para diferentes configuraciones de la BL con tres y seis bicapas de SiC. Al nivel vdW-DF/DZP, la configuración AF es la más estable, tanto en tres como en seis bicapas. Este estado es

casi degenerado con el ferromagnético $M = 4 \mu_B$. Además, la configuración NM es la menos estable.

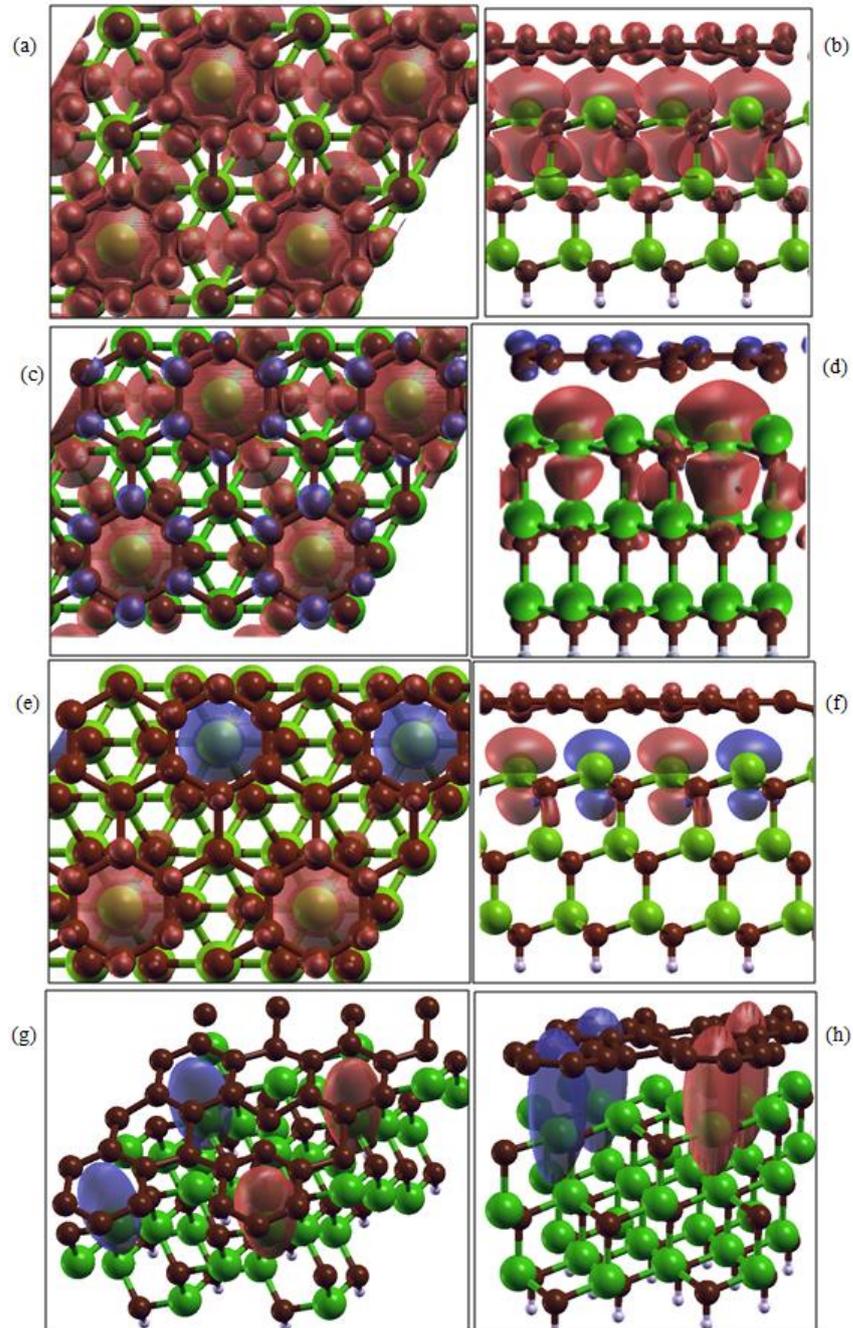


Figura 4.3.2 Vistas superior (izquierda) y lateral (derecha) de las iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.001 e/\text{\AA}^3$) para la capa buffer sobre 6H-SiC(0001). (a) y (b) se corresponden con la configuración $M = 4 \mu_B$, (c) y (d) con $M = 2 \mu_B$, (e) y (f) con $M = 1 \mu_B$ y (g) y (h) antiferromagnética. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. Las esferas marrones denotan átomos de carbono, las verdes representan átomos de Si y las esferas blancas átomos de H.

La [Tabla 4.3.2](#) lista las energías relativas calculadas con los niveles de teoría LSDA, LSDA + U, PBE, PBE-D2 y vdW-DF para las dos configuraciones magnéticas más estables y la configuración NM.

Recientemente, Ridene et al. [\[5\]](#) enfatizaron la importancia del término Hubbard-U en los cálculos de aproximación de la densidad de spin local al predecir una respuesta magnética de la capa buffer de grafeno.

Tabla 4.3.1 Energías relativas (eV) entre diferentes configuraciones magnéticas de la capa buffer de grafeno sobre tres y seis bicapas de 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo, se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable. AF: antiferromagnético, NM: no magnético

	Tres bicapas de SiC	Seis bicapas de SiC
M = 4 μ_B	0.002	0.060
M = 2 μ_B	0.278	0.010
M = 1 μ_B	0.140	
AF	0.000	0.000
NM	0.517	0.350

Tabla 4.3.2 Energías relativas (eV) entre diferentes configuraciones de la capa buffer sobre tres bicapas de 6H-SiC (0001), calculadas con los métodos: LSDA, LSDA+U ($U_{\text{eff}}=3\text{eV}$), PBE, PBE-D2 y vdW-DF. Para cada funcional se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable.

	Energía relativa (eV)
LSDA+U	
M = 4 μ_B	0.192
AF	0.287
NM	0.000
PBE	
M = 4 μ_B	0.000
AF	0.020
NM	0.291
PBE-D2	
M = 4 μ_B	0.000
AF	0.462
NM	0.249
VDW-DF	
M = 4 μ_B	0.002
AF	0.000
NM	0.517

En base a estos resultados, realizamos simulaciones LSDA+U. La interacción de Coulomb en el sitio se parametrizó según $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$, $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$ y $U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$. A diferencia de los resultados obtenidos por los mencionados autores, la configuración NM parece ser la más estable. Las energías relativas de la configuración $M = 4\mu_B$ en comparación con la no polarizada son 0.19 eV para $U_{\text{eff}} = 3\text{eV}$ y 0.10 eV tanto para $U_{\text{eff}} = 4\text{eV}$ como $U_{\text{eff}} = 5\text{eV}$. En el caso de LSDA, se verifica un comportamiento similar. Empero, debe tenerse en cuenta que LSDA subestima las interacciones de la interfaz, lo que genera en principio una descripción pobre de los resultados experimentales. Por el contrario, los cálculos utilizando el funcional PBE muestran una configuración magnética clara, como se observa experimentalmente. Para ambos métodos, PBE y PBE-D2, se obtiene un momento magnético neto de 4 para las estructuras más estables. El estado antiferromagnético en el nivel de teoría de PBE es solo 0.02 eV menos estable que la configuración $M = 4\mu_B$, lo cual está de acuerdo con los cálculos de vdW-DF.

Por último, conviene hacer una salvedad. Es bien sabido que a bajas temperaturas (por ejemplo, cero absoluto), un material magnético tiene una polarización de spin fija. A medida que aumenta la temperatura, se producen fluctuaciones de spin que eventualmente alteran el orden magnético y, en consecuencia, la polarización general del spin. A su vez, la estructura electrónica subyacente también se ve afectada. Como resultado de la interacción entre los rápidos movimientos electrónicos y las lentas fluctuaciones de spin, se establecen los llamados momentos locales. Para la mayoría de las temperaturas finitas, los promedios de ensamblados sobre estos momentos locales son esenciales para una descripción más precisa de las propiedades eléctricas y magnéticas de los sistemas. Tal descripción requeriría enfoques de momento local desordenado (*disordered local moment*, DLM), implementados por cálculos de primeros principios o similares [10, 11], un esquema que estaba más allá del objetivo de este trabajo.

4.3.3 Propiedades eléctricas

Los *band gaps* determinados para el nivel de teoría vdW-DF/DZP se presentan en la [Tabla 4.3.3](#), mientras que las estructuras de banda y la densidad de estados (DOS) de las cuatro configuraciones magnéticas diferentes y el estado no polarizado se muestran en las [Figuras 4.3.3-4.3.7](#).

Constatamos que la BL es un verdadero semiconductor, como se informó anteriormente en trabajos experimentales y cálculos *ab initio* recientes [8, 12, 13]. Efectivamente, los canales spin up y spin down en el estado antiferromagnético están casi degenerados y este estado exhibe un *band gap* indirecto de aproximadamente 0.2 eV. Por otro lado, la configuración $M = 4\mu_B$ muestra un *band gap* de 0.12 eV en el punto Γ para el canal spin up. Para el canal spin down, el *band gap* es mucho mayor (2.09 eV), también medido en el punto Γ . Por el contrario, el estado NM presenta un carácter metálico.

Tabla 4.3.3 *Band gaps* (eV) calculados para diferentes configuraciones magnéticas de la capa buffer de grafeno sobre tres bicapas de 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP.

		Gap (eV)
AF	spin up	0.19
	spin down	0.19
$M = 4 \mu_B$	spin up	0.12
	spin down	2.09
$M = 2 \mu_B$	spin up	0.00
	spin down	M*
$M = 1 \mu_B$	spin up	M*
	spin down	0.24
NM		M*

*M denota carácter metálico.

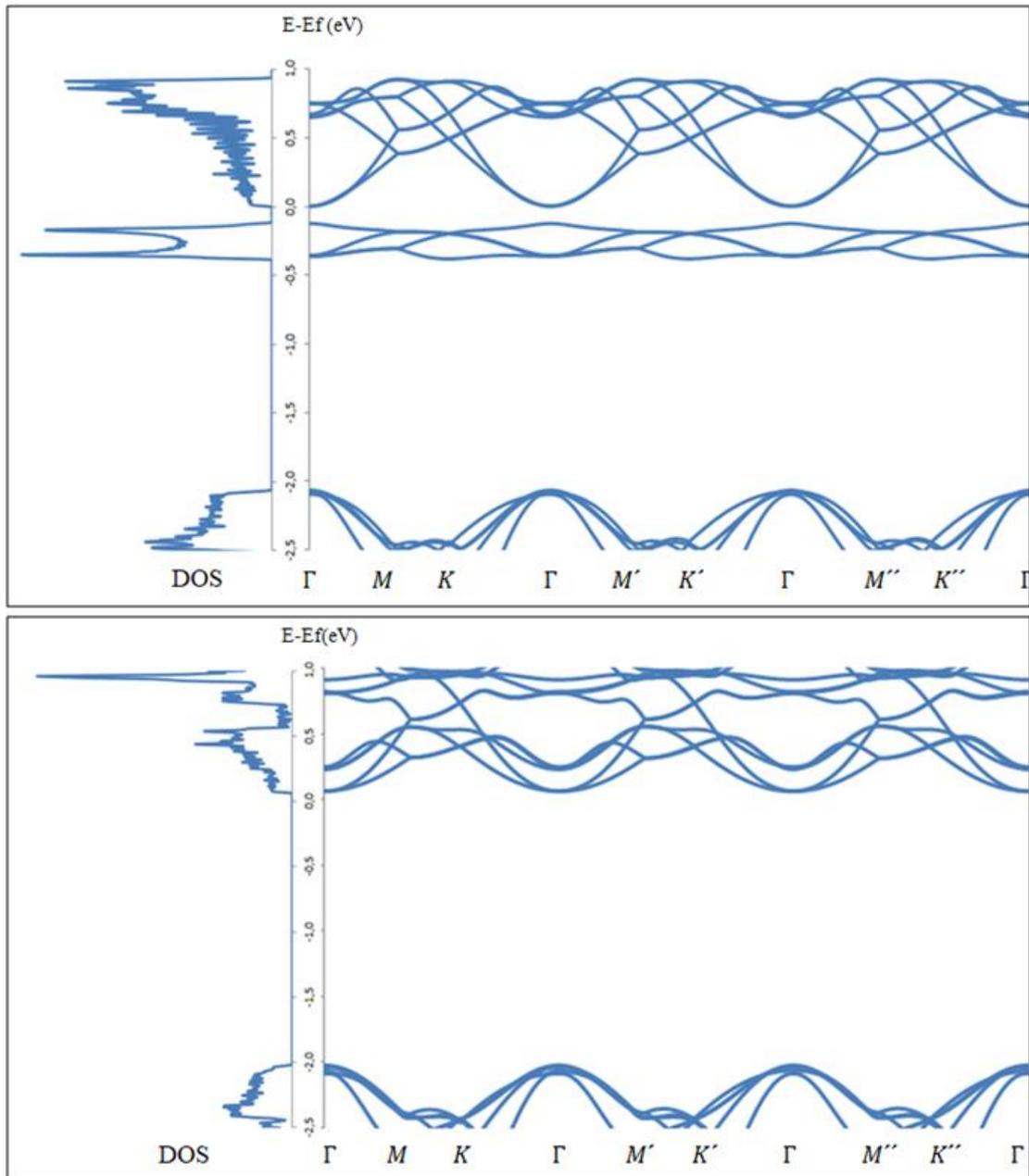


Figura 4.3.3 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinadas para la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001) con momento magnético $M = 4 \mu_B$, para el nivel de teoría vdW/DZP. La figura superior se corresponde al canal spin up y la inferior al canal spin down.

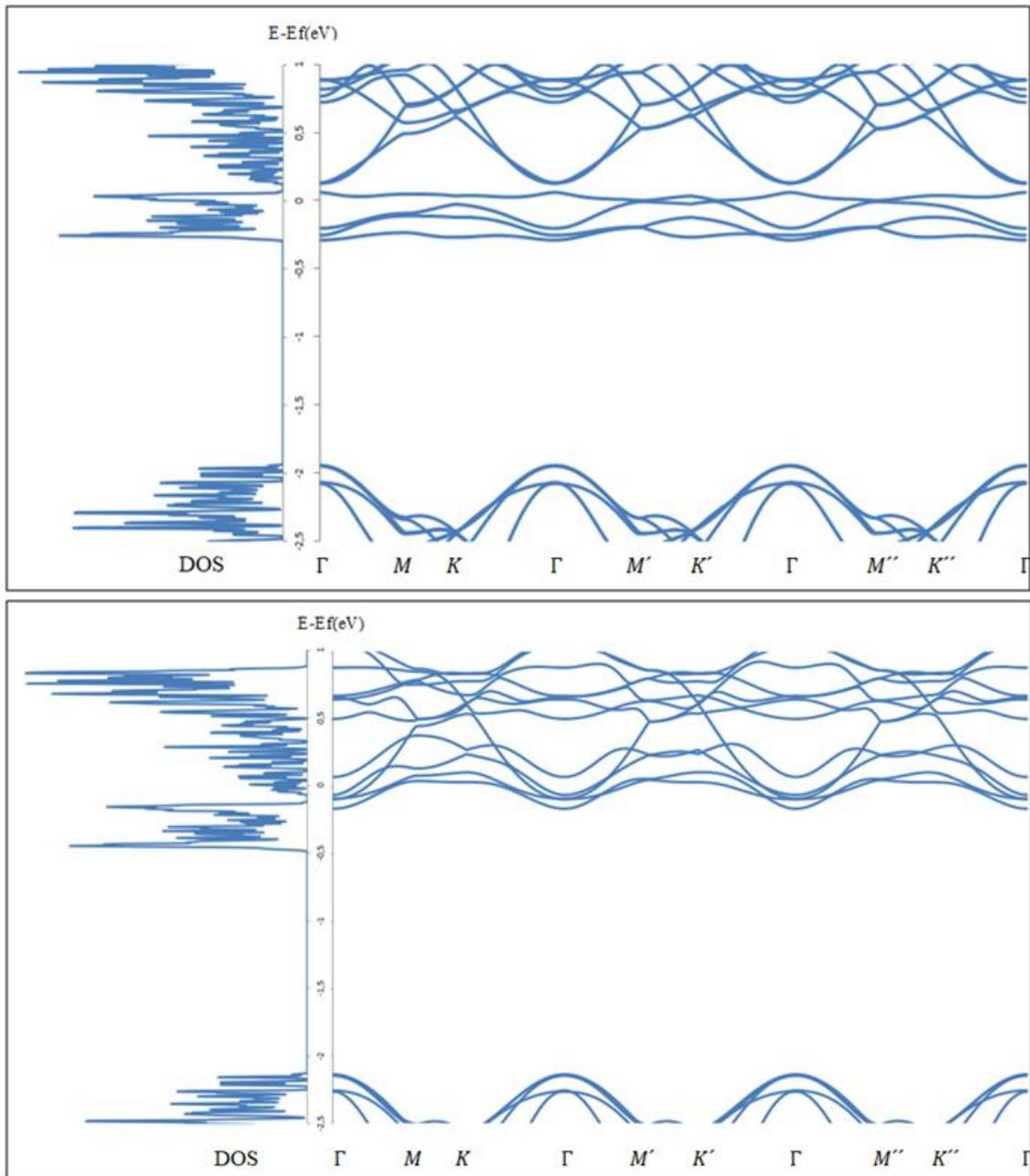


Figura 4.3.4 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinadas para la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001) con momento magnético $M = 2 \mu_B$, para el nivel de teoría vdW/DZP. La figura superior se corresponde al canal spin up y la inferior al canal spin down.

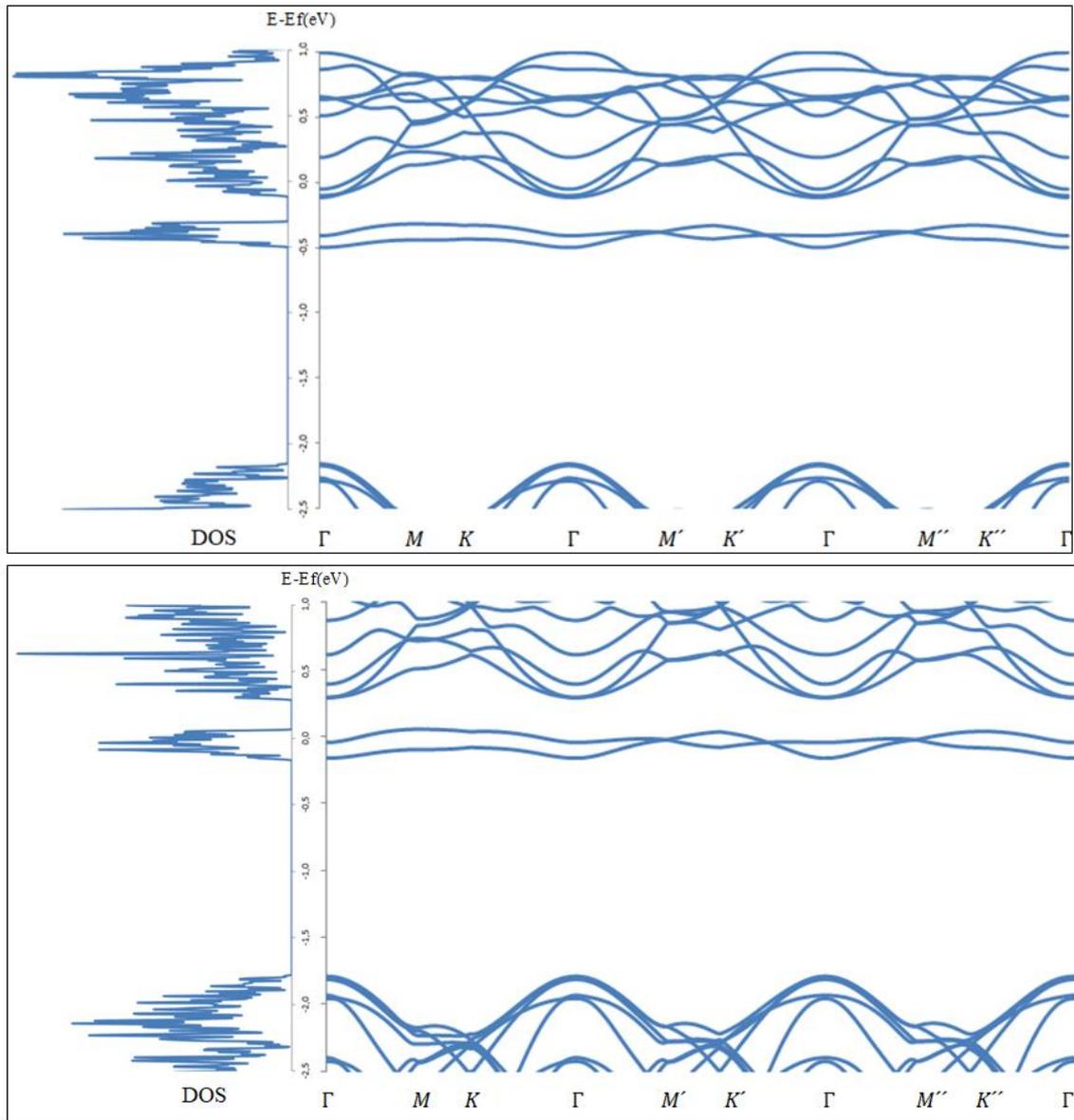


Figura 4.3.5 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinadas para la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001) con momento magnético $M = 1 \mu_B$, para el nivel de teoría vdW/DZP. La figura superior se corresponde al canal spin up y la inferior al canal spin down.

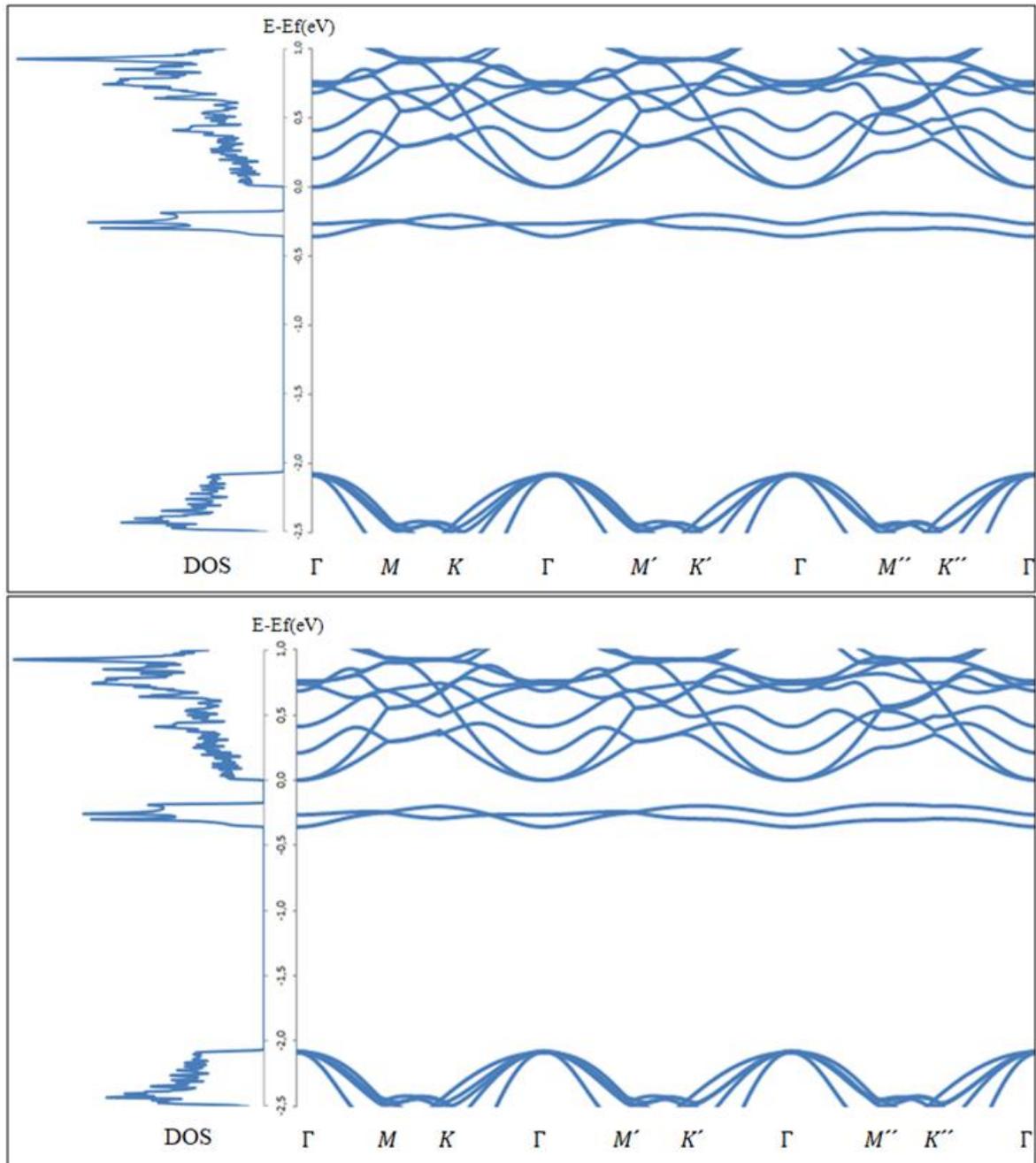


Figura 4.3.6 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinadas para configuración antiferromagnética de la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW/DZP. La figura superior se corresponde al canal spin up y la inferior al canal spin down.

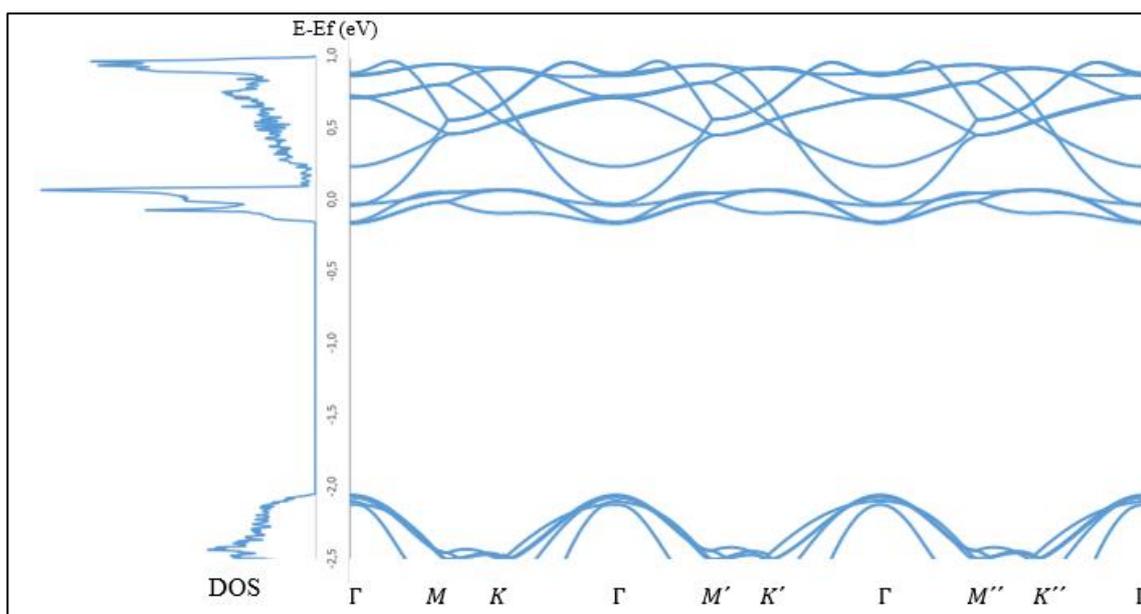


Figura 4.3.7 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinada para la configuración no magnética de la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW/DZP.

4.3.4 Estudio de la reactividad

Es sabido que aunque una lámina de grafeno perfecta es altamente inerte, la presencia de un sustrato puede alterar radicalmente la reactividad química del material e incluso incrementarla. En este sentido, una investigación de Wang et al. [14] muestra que cuando el grafeno está soportado sobre SiO₂ o Al₂O₃, la adición de sales de diazonio [15-17] procede rápidamente, y por el contrario es insignificante en superficies de nitruro de boro. Cálculos teóricos previos han confirmado también que el sustrato juega un papel clave dirigiendo la reactividad química del grafeno. Por ejemplo, Ambrosetti y Silvestrelli [18] demostraron que cuando el grafeno es depositado sobre Ni(111) se verifica una mejora de la reactividad química, ya que el CO se quemisorbe en grafeno/Ni(111) mientras que se produce una fisorción sobre el grafeno *free-standing*. Adicionalmente, Lee et al. [19] demostraron que el carburo de silicio influye fuertemente en la reactividad de la capa buffer de grafeno. En el caso del 6H-SiC (0001), se encontró que los sitios más reactivos de la BL son los átomos de carbono sp², es decir aquellos C unidos a carbonos que a su vez se unen al sustrato. Las energías de enlace C-H pueden ser tan grandes como -88.1 kcal mol⁻¹, cuando C posee una hibridación sp².

Recientemente, las reacciones de cicloadición han atraído la atención de la comunidad del grafeno como un medio para alterar sistemáticamente las propiedades del mismo. Los ejemplos más populares son: 1,3 cicloadiciones dipolares [20-27], cicloadiciones [2+2] [28-31], cicloadiciones [2+1] [32-34], y el caso particular de los procesos Diels-Alder [35-48], que son el primer foco de la presente investigación.

El estudio de las reacciones de cicloadición en el grafeno se ha beneficiado de una fuerte interacción entre experimento y teoría. Como resultado, parece estar claro que el dopaje con heteroátomos facilita las reacciones Diels-Alder [38]. De la misma manera, la funcionalización [39, 40], el uso de maleimidias específicas [41-43], la presencia de defectos [36, 44], procesos acelerados por fuerza [45], curvatura [46] y calentamiento [47], contribuyen a la viabilidad de dicho tipo de reacciones. Curiosamente, el efecto del sustrato sobre las reacciones de cicloadición sobre el grafeno ha recibido menos atención. El mejor ejemplo que conocemos es el trabajo experimental de Altenburg et al. [48], en el cual demostraron que es posible una cicloadición no clásica de Fe ftalocianina cuando el grafeno se dispone sobre Ir(111). En las áreas cercanas al sitio de adición, se encontró que el grafeno se unía covalentemente al sustrato. Por tanto, como se ha observado para la adición de hidrógeno a una capa buffer de grafeno, los enlaces químicos formados entre el grafeno y el sustrato parece ser la razón detrás de la mejora reactividad de la lámina. Sin embargo, no está claro qué productos de cicloadición pueden verse favorecidos cuando el grafeno está unido covalentemente a un sustrato. Para arrojar luz sobre el papel de los sustratos en la química del grafeno, hemos realizado una investigación preliminar basada en métodos *ab-initio* acerca de las potenciales reacciones de cicloadición cuando se deposita grafeno sobre carburo de silicio.

Asimismo, en una segunda etapa, nos centramos en otro enfoque para estudiar los efectos del sustrato en la reactividad del grafeno, que es la interacción de la BL con el oxígeno. El oxígeno es uno de los adsorbatos más importantes debido a su alta reactividad y abundancia en la atmósfera. En general, a temperatura ambiente, las moléculas de O₂ se adsorben disociativamente en superficies de metal formando enlaces químicos con los átomos de la superficie [49-51]. El oxígeno puede adsorberse molecularmente a través de fuerzas van der Waals a temperaturas suficientemente bajas [51-54]. La adsorción molecular, sin embargo, puede ser observada a una temperatura relativamente alta en algunos casos excepcionales. Por ejemplo, una pequeña cantidad de oxígeno puede adsorberse en forma molecular en ciertas superficies de Si a

temperatura ambiente en la que el oxígeno sirve como precursor de la quimisorción disociativa durante el proceso de formación de SiO₂ completamente oxidado [55] o como especie minoritaria después de la formación inicial de un óxido de superficie [56].

Por otro lado, las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) son un proceso importante en celdas de combustible y en el cátodo de baterías metal-aire (MABs). A pesar de lo mucho que prometen, el desarrollo y la comercialización de las MABs han sido desafiados debido a la falta de un electrodo de aire de superficie específica alta, bajo costo, buena conductividad y estabilidad [57]. En este sentido, la funcionalización de electrocatalizadores a base de carbono para mejorar la actividad catalítica y de esta forma producir más sitios activos para la ORR y la reacción de evolución del oxígeno (OER), aumentar la conducción electrónica, e incluso reducir la corrosión del carbono, mejorando la estabilidad y durabilidad, es un área de investigación en auge [57-62].

Se espera que la interacción del grafeno con un sustrato como el carburo de silicio tenga un alto impacto en la adsorción y disociación del oxígeno en la BL.

4.3.4.1 Reacciones de cicloadición de C₆H₄

Para el caso del grafeno *free-standing*, el C₆H₄ prefiere un patrón de cicloadición [2+2] por sobre los caminos [4+2] ó 1,3. Las energías de reacción son -12.6, -9.6 y 16.8 kcal/mol para las rutas [2+2], [4+2] y 1,3, respectivamente, para el nivel de teoría M06-L/6-31G*. Estas tres cicloadiciones fueron consideradas para el sistema de la capa buffer de grafeno sobre el carburo de silicio. En la [Tabla 4.3.4](#), se listan las energías de reacción calculadas. En la [Figura 4.3.8](#), mostramos los patrones de cicloadición empleados para la reacción con C₆H₄. Las energías de reacción más bajas obtenidas para cada ruta son: -60.9, -71.6 y -81.3 kcal/mol para las rutas [2 + 2], [4 + 2] y 1,3, respectivamente, para el nivel de teoría M06- L/6-31G*. Estos resultados son marcadamente diferentes a aquellos mencionados anteriormente para el grafeno *free-standing*. En efecto, la BL prefiere un patrón de adición 1,3, pero este proceso es altamente desfavorable en ausencia del sustrato. El producto de cicloadición 1,3 se estudió en dos lugares diferentes, como se muestra en la [Figura 4.3.8](#). La estructura más estable se presenta en la [Figura 4.3.9](#). No se consideraron como sitios de adición los átomos de carbono unidos al sustrato. En cambio, tratamos de incluir los átomos de carbono más reactivos, que son, como se mencionó anteriormente, los átomos de

carbono sp^2 que están unidos a un átomo de carbono que a su vez está unido al sustrato. La energía de reacción para el canal 1,3-2 es -77,7 kcal/mol, sólo 3.56 kcal/mol menos exergónicas que para el producto 1,3-1.

Tabla 4.3.4 Energías de reacción (kcal/mol) determinadas para la cicloadición de C_6H_4 en la capa buffer de grafeno sobre 6H-SiC(0001).*

	M06-L/6-31G*
1,3-1	-81.3
1,3-2	-77.7
[4+2]-1	-71.6
[4+2]-2	-50.4
[2+2]	-60.9

* Las energías de reacción calculadas para las cicloadiciones [2+2], [4+2] y 1,3 del C_6H_4 sobre grafeno libre son -12.8, -9.6 y 16.8 kcal/mol respectivamente, para el nivel de teoría M06-L/6-31G*.

La cicloadición [2+2] puede tener lugar en un solo tipo de enlace C-C, ya que no se consideran los átomos de C unidos al sustrato. Para completar el análisis, realizamos la cicloadición [2+2] utilizando uno de los átomos de carbono unidos al sustrato. Se encontró que esta cicloadición es inestable puesto que el cálculo convergió al producto de cicloadición 1,3.

Finalmente, también investigamos la otra ruta [4+2], que llamamos [4+2]-2, como se muestra en la [Figura 4.3.8](#). Sin embargo, la misma fue significativamente menos estable, ya que la energía de reacción es de -50.4 kcal/mol, aproximadamente 21.2 kcal/mol por encima del valor determinado para [4+2]-1. La pregunta que obviamente surge es: ¿por qué se prefiere el producto de cicloadición 1,3? Se puede decir que la preferencia de la ruta 1,3 se debe a la presencia del sustrato y que la existencia de 8 enlaces interfaciales Si-C juegan un papel clave. En el caso de las rutas 1,3 y [4+2], cada átomo de carbono que participa en el proceso forma 3 enlaces C-C con los otros átomos de carbono de la BL. Entre estos 6 enlaces C-C, dos de ellos son átomos de carbono que están unidos a átomos de carbono que a su vez están unidos al sustrato, mientras que los 4 enlaces C-C restantes se forman con átomos de carbono que están en posición *beta* con respecto a los enlaces interfaciales C-Si.

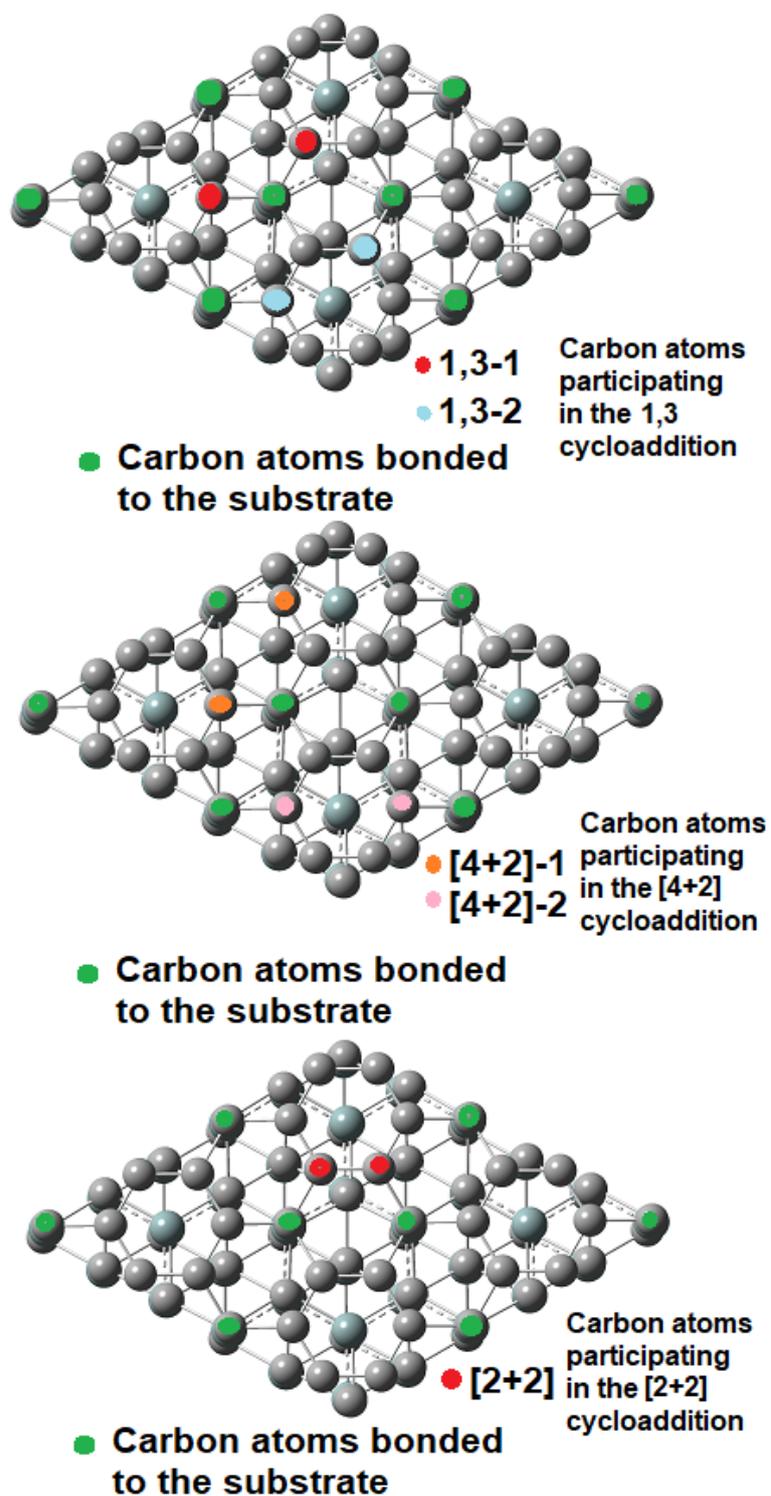


Figura 4.3.8 Sitios de cicloadición considerados para la reacción entre C_6H_4 y la BL sobre 6H-SiC(0001).

Los átomos de carbono y silicio se representan con esferas de color gris y verde, respectivamente.

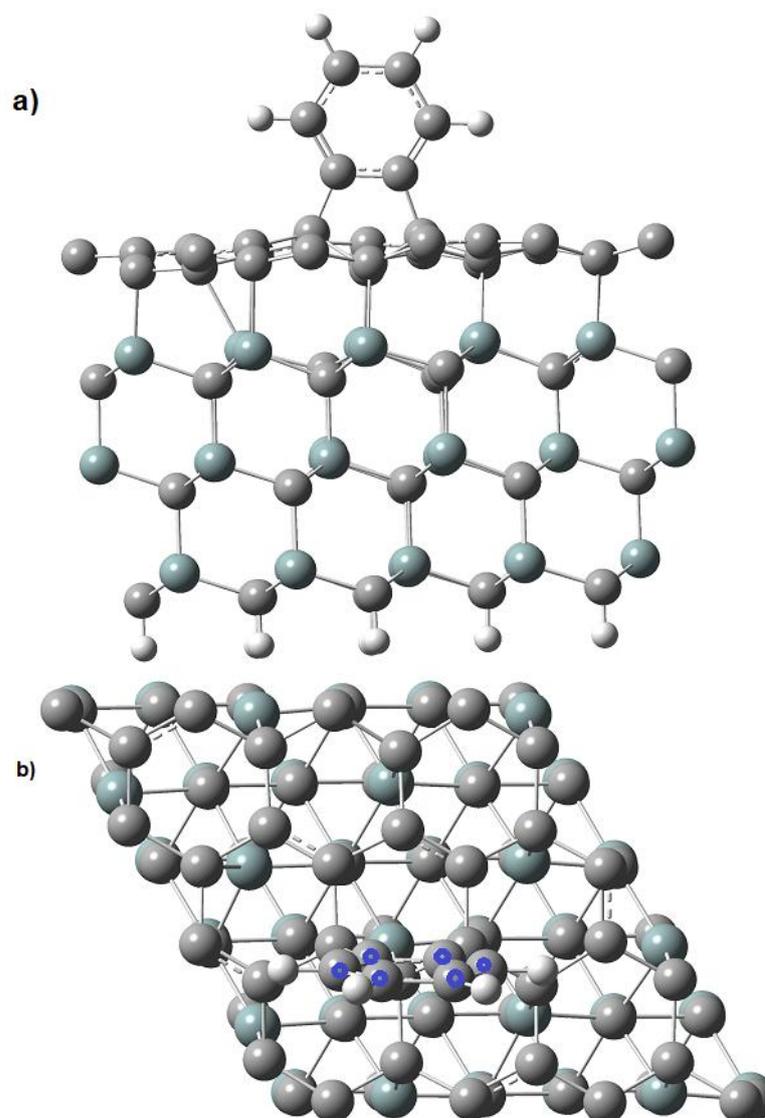


Figura 4.3.9 Vistas lateral (a) y superior (b) del producto de la cicloadición 1,3 para la reacción entre el C_6H_4 y la capa buffer de grafeno sobre $6H-SiC(0001)$. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno se representan con esferas de color gris, verde y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono del C_6H_4 se marcan con un círculo azul.

Por lo tanto, se pueden esperar reactividades similares para los procesos 1,3 y [4+2]. Aunque hay una pequeña diferencia entre ambos caminos: el producto de cicloadición 1,3 forma los 6 enlaces C-C con cinco átomos de carbono, ya que uno de los átomos de carbono unidos al sustrato está unido a ambos átomos de C que participan en la cicloadición, como se puede apreciar en la [Figura 4.3.8](#). En contraste, para el camino [4+2], los seis átomos de carbono que forman los enlaces C-C intracapa con los dos átomos de carbono que participan en la cicloadición, son diferentes. Como consecuencia, la energía de deformación experimentada por la BL una vez que tiene lugar la reacción 1,3 es menor que la correspondiente a la ruta [4+2]. En efecto, determinamos que la deformación experimentada por la BL es 10.5 kcal/mol más

pequeña para el producto de cicloadición 1,3, en comparación con la [4+2]. Curiosamente, este valor es casi idéntico a la diferencia entre las energías de reacción calculadas para ambas rutas, es decir, 9.7 kcal/mol, en el nivel de teoría M06-L/6-31G*.

4.3.4.2 Adsorción y disociación de O₂

Se estudiaron diferentes configuraciones para la fisisorción, quemisorción y posterior disociación de una molécula de oxígeno sobre la BL crecida en SiC. Los modelos energéticamente más relevantes se muestran en la [Figura 4.3.10](#).

Las energías relativas entre estas configuraciones y las energías de adsorción se resumen en la [Tabla 4.3.5](#). Las energías de adsorción de una molécula de O₂ ($E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$) en el sistema SiC-BL perfecto se calcularon a partir de la [ecuación 3.9](#).

En concordancia con los resultados observados para las reacciones de cicloadición, los cálculos vdW-DF/DZP predicen que los carbonos con hibridación sp² poseen la mayor reactividad asociada a la adsorción del oxígeno. En particular, la configuración más estable ((f) en la [Figura 4.3.10](#)) se caracteriza por elongar los enlaces C-C, entre los carbonos enlazados a los oxígenos y los átomos de carbonos con hibridación sp³ que se unen a ese C. Como resultado, esos dos carbonos se unen más fuertemente al sustrato, ubicándose más abajo que el resto de los carbonos de la BL, en promedio. La adsorción disociativa de una molécula de oxígeno en la BL es de -2.36 eV para el nivel de teoría estudiado.

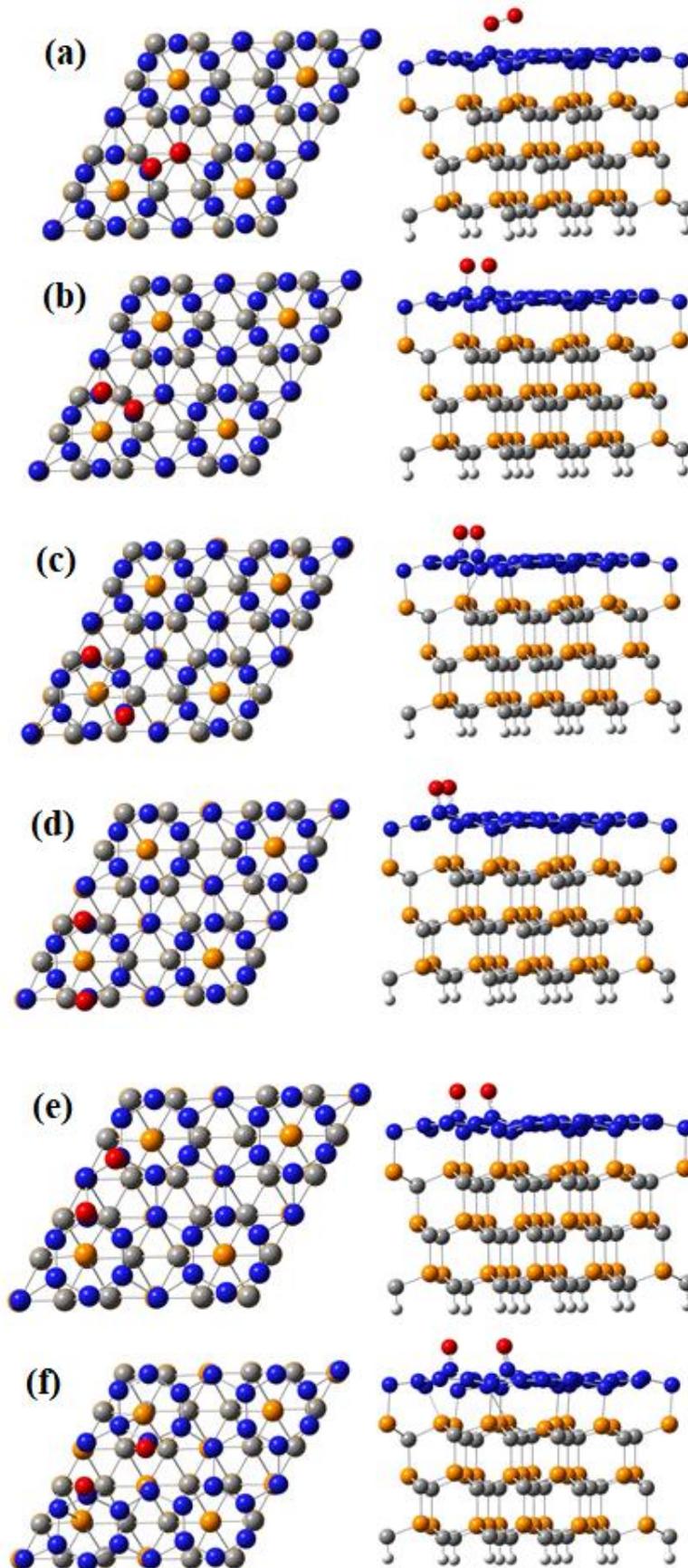


Figura 4.3.10 Vistas superiores y laterales de diferentes configuraciones ((a) - (f)) para la adsorción de O_2 en un sistema SiC-BL perfecto. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL están coloreados en azul. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

Tabla 4.3.5 Energías relativas entre las configuraciones mostradas en la Figura 10, tomando como referencia la configuración más estable y energías de adsorción de una molécula de oxígeno ($E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$) calculadas al nivel de teoría vdW-DF/ DZP.

	Energía relativa (eV)	$E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ (eV)
(a)	1.91	-0.45
(b)	1.43	-0.93
(c)	0.74	-1.62
(d)	0.68	-1.68
(e)	0.67	-1.69
(f)	0.00	-2.36

4.3.5 Estudio del sistema SiC-BL-EG

Anteriormente vimos como el crecimiento epitaxial del grafeno sobre el carburo de silicio está caracterizado por la presencia de una capa buffer de grafeno covalentemente unida al SiC, la cual posee un magnetismo intrínseco y cuyas propiedades electrónicas distan del grafeno perfecto. Sin embargo, la segunda capa de carbono, conocida como la capa epitaxial de grafeno (EG), que crece inmediatamente encima de la BL, interactúa débilmente con la estructura subyacente. La BL desacopla físicamente la EG del sustrato generando en esta última una estructura de banda similar al grafeno (*graphene-like*) [66]. Diferencias con la estructura de banda de grafeno *free-standing*, como la apertura de un pequeño *band gap* [67], se deben a la fuerte unión interfacial en la BL. La transferencia de electrones desde el sustrato induce un dopaje tipo-*n* significativo en la EG, terminando con una movilidad electrónica sustancialmente menor que la del grafeno *free-standing* [66, 67]. Por lo tanto, y a pesar de las enormes ventajas del crecimiento del grafeno por la descomposición térmica del SiC, este método tiene su propio cuello de botella: las propiedades eléctricas del grafeno se ven afectadas por el sustrato. Debido a esto, mucho esfuerzo reciente de investigación teórica y experimental se ha llevado a cabo para manipular las propiedades estructurales y electrónicas del BL con el objetivo de poder revertir este efecto [68-72]. Sin embargo, hasta el momento, no se ha analizado en detalle el efecto de las propiedades magnéticas intrínsecas del sistema SiC-BL sobre las propiedades eléctricas de la capa EG. Como estudiamos en la secciones anteriores, el momento magnético en particular de los átomos de Si con DB, y de la interfaz en general, afecta drásticamente las propiedades electrónicas de la BL y por tanto, es de esperar un efecto subsecuente en la EG.

4.3.5.1 Caracterización estructural y energética

En la [Figura 4.3.11](#) se muestra la estructura optimizada del sistema SiC-BL perfecto acoplado con la capa EG, al cual notaremos como SiC-BL-EG, de aquí en adelante.

Como se puede advertir en la vista superior de la [Figura 4.3.11](#), las capas de EG y BL interaccionan no covalentemente mediante un *stacking* AB o Bernal, es decir, con un defasaje en la ubicación de los hexágonos de carbono. La capa EG adopta una

configuración plana, ubicándose a una distancia promedio de 3.47 Å del sistema SiC-BL, para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Este número es algo mayor que el espaciado reportado para las láminas de carbono en el grafito (3.35 Å).

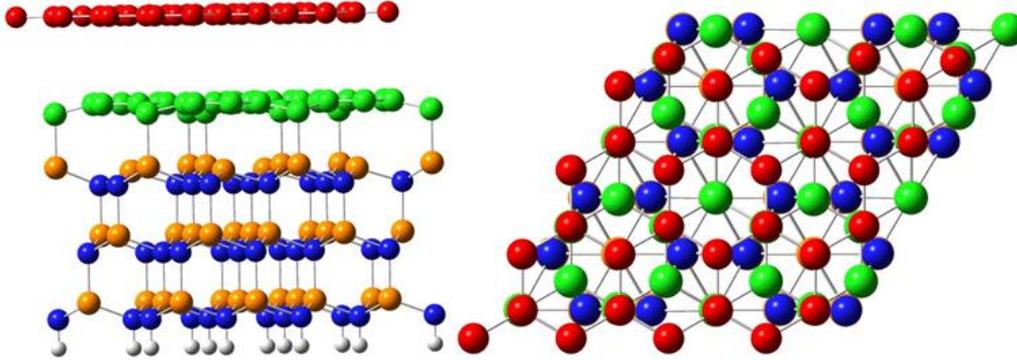


Figura 4.3.11 Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) del sistema SiC-BL-EG optimizado al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados en azul, amarillo y blanco, respectivamente. Átomos de carbono en la BL y la EG están coloreados en verde y rojo, correspondientemente.

En la vista lateral del sistema SiC-BL-EG en la [Figura 4.3.11](#) se nota que el fuerte impacto que habíamos visto anteriormente de la unión covalente en la interfaz SiC-BL produciendo una clara curvatura en la BL, no se ve afectado por la presencia de la EG. La correspondiente longitud de enlace interfacial C-Si (que es aproximadamente 2.06 Å, en promedio) tiene el mismo valor que el encontrado en ausencia de la capa EG (ver [sección 4.3.1](#)). Se podría decir que debido a las interacciones débiles de van der Waals, la variación de los parámetros estructurales en la interfaz SiC-BL después del acoplamiento con la capa EG es prácticamente insignificante.

Para analizar la estabilidad relativa del modelo SiC-BL-EG con respecto a los correspondientes modelos aislados de SiC-BL y de la EG, calculamos la energía de unión de la interfaz (E_{ib}) en $\text{meV}/\text{Å}^2$, basándonos en la [ecuación 3.3](#). Para estos modelos queda:

$$E_{ib} = \frac{E_{\text{SiC-BL-EG}} - E_{\text{SiC-BL}} - E_{\text{EG}}}{A} \quad (4.2)$$

Siendo $E_{\text{SiC-BL-EG}}$ la energía total del sistema SiC-BL-EG optimizado y $E_{\text{SiC-BL}}$ y E_{EG} las energías totales de los sistemas SiC-BL y EG aislados, respectivamente. A es el área

de la interfaz. Las energías para los sistemas aislados se obtuvieron a partir de cálculos *single point* utilizando en ambos casos la celda optimizada del sistema SiC-BL-EG. La E_{ib} para este sistema es de $-27.57 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. El signo negativo avala la idea de que el acoplamiento de la capa EG al sistema SiC-BL es favorable.

4.3.5.2 Propiedades magnéticas

Alentados por las propiedades magnéticas previamente observadas para el sistema SiC-BL (ver [sección 4.3.2](#)), decidimos evaluar el efecto sobre el magnetismo al acoplar la capa EG a dicho sistema. Para ello, se estudiaron distintas configuraciones (momentos magnéticos fijos y libres), utilizando el método vdW-DF/DZP.

En la [Tabla 4.3.6](#) se muestran las energías relativas tomando como referencia la configuración más estable. Es dable señalar que en términos de estabilidad para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, el estado AF es el que se destaca. No obstante, se encontró un nuevo estado $M = 0.23 \mu_B$, solo 3 meV menos estable que la configuración AF. También, en línea con los resultados obtenidos para el sistema SiC-BL (sin la capa EG), la diferencia de energía entre las configuraciones AF y $M = 4 \mu_B$ (18 meV) es muy cercana a la energía térmica a temperatura ambiente y por tanto estas conformaciones son casi degeneradas.

Tabla 4.3.6 Energías relativas (eV) calculadas para diferentes configuraciones del sistema SiC-BL-EG para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Las diferencias de energías se calcularon tomando como referencia el estado magnético más estable. NM: no magnético. AF: antiferromagnético. Valores para el sistema SiC-BL se muestran con fines comparativos.

	NM	AF	$M = 0.23 \mu_B$	$M = 1 \mu_B$	$M = 2 \mu_B$	$M = 4 \mu_B$
SiC-BL-EG	0.476	0.000	0.003		0.230	0.018
SiC-BL	0.517	0.000	-	0.140	0.278	0.002

Sumado a esto, en la [Figura 4.3.12](#) se exhiben las iso-superficies de densidad de spin al nivel $\pm 0.0005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ para las configuraciones magnéticas más relevantes. De acuerdo a lo observado en la misma, la mayor contribución al comportamiento magnético es generada tanto por la capa superior del SiC (especialmente debido a la presencia de átomos de silicio con DB en la interfaz) como por la BL. Paralelamente, en la configuración $M = 4 \mu_B$ se verifica un pequeño magnetismo en la capa EG.

Los átomos de carbono en la EG contribuyen en total con $0.23 \mu_B$ al momento magnético absoluto del sistema. En contraste, el magnetismo de la EG es cancelado totalmente en el estado AF. El análisis de Mulliken demuestra que en la configuración AF cada átomo de Si con DB tiene un momento magnético neto de $0.51 \mu_B$, mientras que $0.52 \mu_B$ fue el valor medido para la configuración $M = 4 \mu_B$. Este resultado muestra una disminución del valor del momento magnético medido previamente en el sistema SiC-BL ($0.55 \mu_B$) sin la EG. Los cálculos para la configuración $M = 0.23 \mu_B$ revelan que dos de los cuatro átomos de Si con DB tienen un momento magnético neto de $0.54 \mu_B$, mientras que los otros dos átomos portan un momento magnético de $-0.48 \mu_B$.

Consecuentemente, se puede inferir que la presencia de la EG no altera las configuraciones magnéticas más estables verificadas para el sistema SiC-BL (AF y $M = 4 \mu_B$) pero a la vez causa la formación de un estado magnético nuevo ($M = 0.23 \mu_B$), casi degenerado con los otros dos.

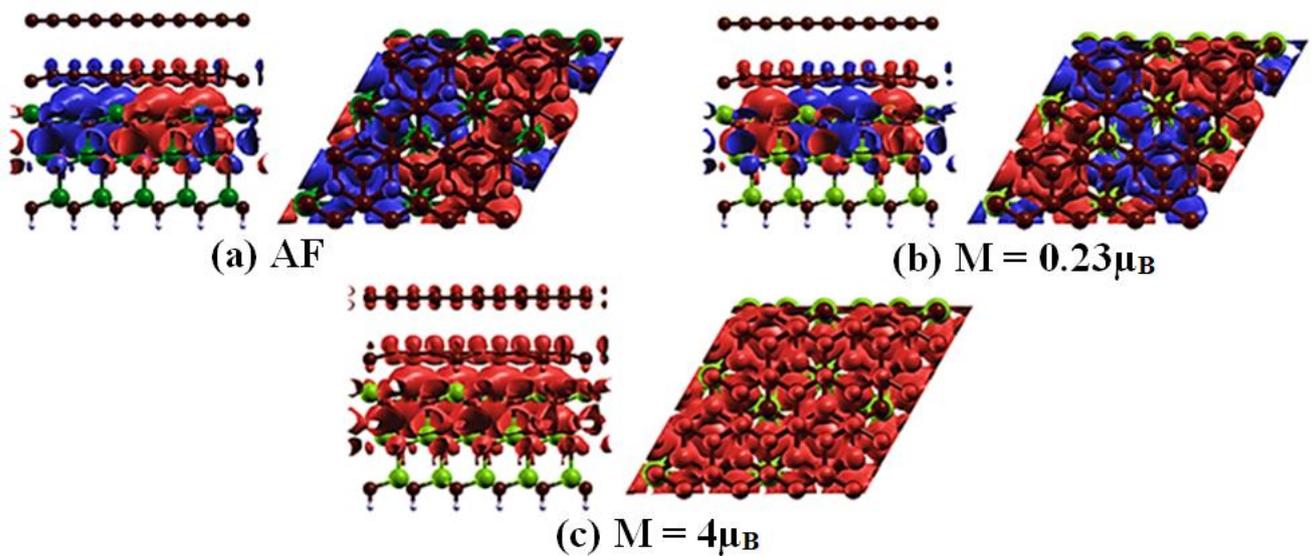


Figura 4.3.12 Vistas laterales y superiores de las iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.0005 e/\text{\AA}^3$) para el sistema SiC-BL-EG en las configuraciones (a) antiferromagnética (AF), (b) $M = 0.23 \mu_B$ y (c) $M = 4 \mu_B$. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. Las esferas verdes denotan átomos de silicio, las marrones átomos de carbono y las blancas átomos de hidrógeno.

4.3.5.3 Propiedades eléctricas

Ya vimos como las propiedades magnéticas de un sistema pueden alterar drásticamente sus propiedades eléctricas. En vista de esto, estudiamos las propiedades eléctricas del sistema SiC-BL-EG para el nivel de teoría vdW-DF/DZP.

Según lo analizado para el sistema SiC-BL, el funcional semi-empírico vdW-DF es clave para reproducir con precisión la interacción compleja de la interfaz, incluida la configuración magnética y los estados electrónicos que se ven fuertemente afectados por las interacciones no enlazantes que surgen de los DBs de silicio. Aun así, su utilización podría implicar una subestimación de la energía de *band gap*. De hecho, una descripción precisa del *band gap* requeriría enfoques computacionalmente muy costosos como los funcionales híbridos o una aproximación GW [73, 74], un esquema que estaba más allá del objetivo de este trabajo. En particular, Oda et al. demostraron que el funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) con el parámetro de *screening* de 0.15 \AA^{-1} supera a los funcionales convencionales de intercambio-correlación y otros funcionales híbridos populares con respecto a la descripción de estructuras de bandas del SiC [74]. Sin embargo, se espera que los estados ocupados, la dispersión de la banda y las características de las estructuras de banda, así como la tendencia correcta en la variación del *band gap*, sean cualitativamente razonables y confiables. Con esto en mente, creemos que el método vdW-DF es adecuado para describir las propiedades electrónicas en sistemas SiC-BL-EG.

En las Figuras 4.3.13 - 4.3.15 se muestran las estructuras de banda junto con la DOS de estos sistemas.

En cuanto a las estructuras de banda de las configuraciones más estables del sistema SiC-BL-EG (AF y $M = 0.23 \mu_B$), se detectó un carácter metálico en los dos canales (Figuras 4.3.13 y 4.3.14, respectivamente). En ambos estados, el característico *graphene-like* cono de Dirac, aportado por la capa EG, aparece solo en la línea $M-K'$.

La razón de la existencia de un solo cono de Dirac es que el efecto del sustrato en la capa EG solo es filtrado parcialmente por la BL. Como resultado, se mejora la interacción intracapa y se rompe la simetría entre los tres puntos de Dirac. Por lo tanto, de acuerdo con resultados anteriores [66, 67], la transferencia de carga del sistema SiC-BL a la capa EG produce un dopaje tipo-*n* en esta última. En efecto, los conos de Dirac se encuentran aproximadamente 0.44 eV por debajo del nivel de Fermi, para ambas configuraciones.

En contraste, un comportamiento *half-metal* es evidente en la configuración $M = 4 \mu_B$ (ver Figura 4.3.15). Para esta configuración, el nivel de Fermi coincide con el

punto de Dirac, lo que significa que se logra la neutralidad de carga (*charge neutrality*) en la capa EG, en el canal spin down. La reducción del *scattering* de las ondas de electrones en ambos canales y la eliminación de la transferencia de carga a través de la capa BL hacia la capa EG en el canal spin down, da como resultado tres conos de Dirac en los caminos MK, M'K' y M''K'' de la zona de Brillouin. En el canal spin-up, el dopaje tipo-*n* se deduce claramente de la ubicación de los conos aproximadamente 0.57 eV por debajo del nivel de Fermi.

Poder modificar las propiedades electrónicas del grafeno crecido en SiC(0001) es enormemente beneficioso para su utilización en futuras aplicaciones electrónicas. Considerar el magnetismo intrínseco en la interfaz SiC-BL en lugar de recurrir a agentes externos (como átomos intercalados, moléculas funcionalizantes, etc.) es un paso prometedor hacia este objetivo.

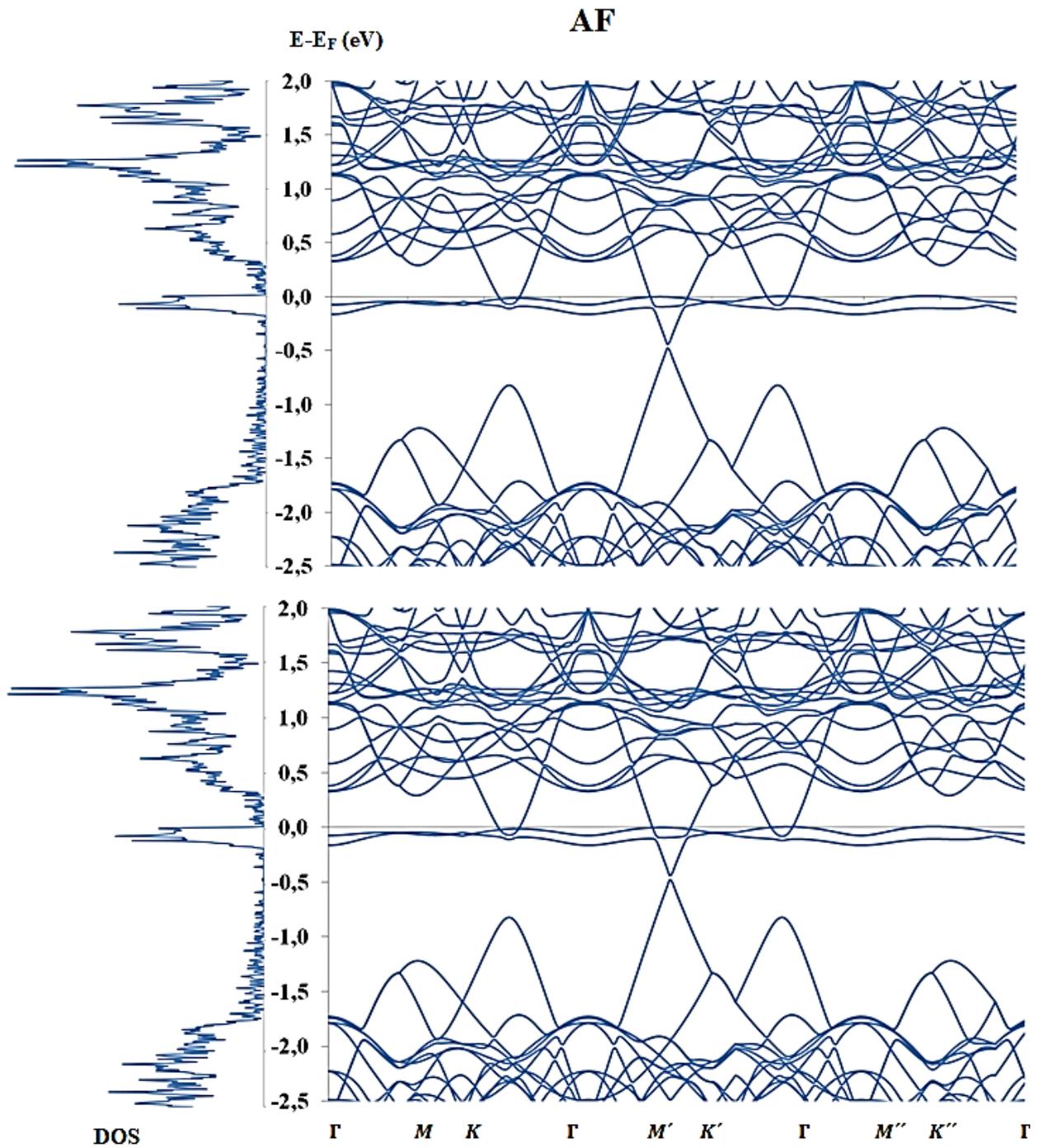


Figura 4.3.13 Estructuras de bandas y densidad de estados (DOS) de los canales spin up (figura superior) y spin down (figura inferior) determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración antiferromagnética (AF).

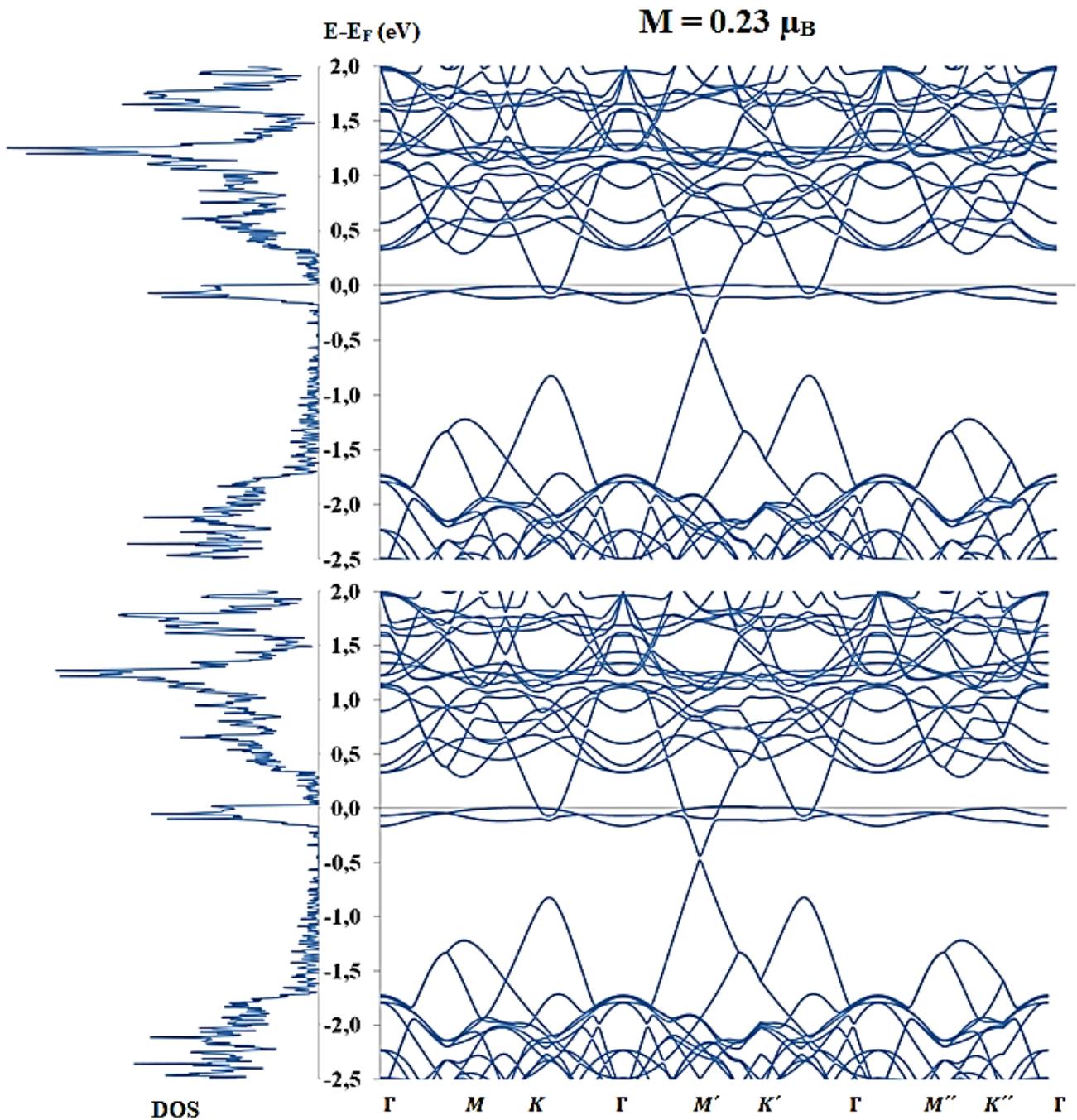


Figura 4.3.14 Estructuras de bandas y densidad de estados (DOS) de los canales spin up (figura superior) y spin down (figura inferior) determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración $M = 0.23 \mu_B$.

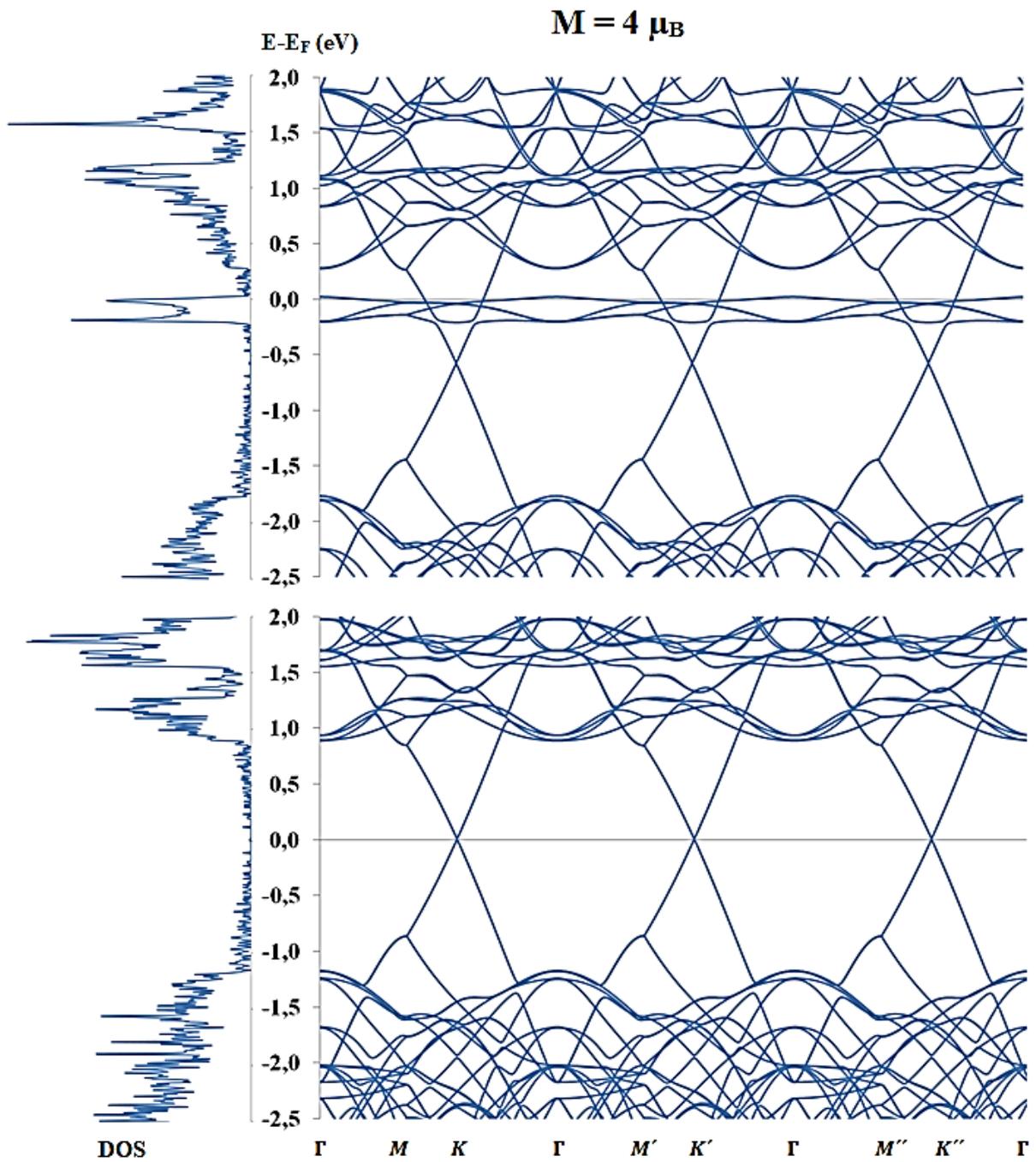


Figura 4.3.15 Estructuras de bandas y densidad de estados (DOS) de los canales spin up (figura superior) y spin down (figura inferior) determinadas para el sistema SiC-BL-EG en la configuración $M = 4 \mu_B$.

4.4 Conclusiones

En este capítulo, se presentaron y discutieron los resultados del estudio teórico utilizando cálculos de DFT para caracterizar la capa buffer de grafeno (BL) sobre 6H-SiC(0001). Las principales conclusiones de esta parte del trabajo son las siguientes:

- 1) La presencia de átomos de Si no unidos a la BL en la interfaz SiC-BL genera un estado antiferromagnético estable. Esta configuración está casi degenerada con el estado ferromagnético más alto del sistema ($M = 4 \mu_B$ para nuestra celda unitaria con 4 enlaces libres de silicio). Por otra parte, la configuración no magnética es la menos estable. En el caso de los estados AF y el ferromagnético $M = 4 \mu_B$, se encontró un momento magnético neto de $0.55 \mu_B$ por enlace libre de Si. Sin embargo, sólo para el último, los átomos de carbono de la BL exhibieron momentos magnéticos.
- 2) El funcional vdW-DF reproduce con precisión las interacciones complejas de la interfaz y, por tanto, la configuración magnética del modelo SiC-BL. Al mismo tiempo, los cálculos apuntan a los enlaces libres de los átomos de Si de la capa superior del SiC, en lugar de la contribución U de Coulomb en el sitio, como el origen de las propiedades magnéticas de la BL.
- 3) Con respecto a las propiedades electrónicas del sistema, los cálculos de estructura de banda muestran que la BL posee un *band gap* intrínseco. En este contexto, se podría inducir un gap de hasta 2 eV (canal spin down en la configuración $M = 4 \mu_B$). En el caso del estado antiferromagnético, el *band gap* obtenido fue de 0.19 eV.
- 4) En cuanto a la reactividad química de la BL sobre SiC, nuestros resultados indican que existe una fuerte correlación entre el número y la posición de los enlaces de la interfaz con las energías de reacción. Los cálculos al nivel de teoría vdW-DF/DZP predicen que los carbonos con hibridación sp^2 poseen la mayor reactividad asociada a la adsorción de moléculas. En particular para el sistema SiC-BL, encontramos que se prefiere la inusual cicloadición 1,3 del C_6H_4 sobre las rutas $[4 + 2]$ y $[2 + 2]$. Esto sugiere que es de esperar que cualquier sustrato capaz de formar enlaces covalentes con

grafeno pueda alterar su reactividad química de tal manera que las reacciones preferidas puedan ser notablemente diferentes a las observadas para el grafeno *free-standing*.

5) En lo que respecta a los complejos que incluyen la capa EG, los resultados muestran un nuevo estado magnético altamente estable. Además, se observó que se pudo cancelar la transferencia electrónica desde el sustrato, logrando entonces la neutralidad de carga (*charge neutrality*) en la EG en la configuración ferromagnética *half-metal*. Debido a la débil interacción de van der Waals, la variación de los parámetros estructurales en la interfaz SiC-BL después del acoplamiento con la capa EG es casi insignificante. En particular, puede ignorarse la variación de la distancia de enlace promedio entre los átomos de carbono en la BL y los átomos de Si del SiC.

Referencias

- [1] S. Nie S, R. M. Feenstra, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2009, 27, 1052.
- [2] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 076802.
- [3] A. Ramasubramaniam, N. V. Medhekar, V. B. Shenoy, *Nanotechnology*, 2009, 20, 275705.
- [4] A. J. M. Giesbers, K. Uhlířová, M. Konečný, E. C. Peters, M. Burghard, J. Aarts, C. F. J. Flipse, *Phys Rev. Lett.*, 2013, 111, 166101.
- [5] M. Ridene, C. S. Kha, C. F. J. Flipse, *Nanotechnology*, 2016, 27, 125705.
- [6] B. Lee, S. Han, Y.-S. Kim, *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 075432.
- [7] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Status Solidi B*, 2008, 245, 1425-1435.
- [8] T. Cavallucci, V. Tozzini, *Sci. Rep.*, 2018, 813097.
- [9] T. Maassen, J. J. van den Berg, E. H. Huisman, H. Dijkstra, F. Fromm, T. Seyller, B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 067209.
- [10] J. Hubbard, *Phys. Rev. B*, 1979, 20, 4584.
- [11] B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, H. Winter, *J. Phys. F:Met. Phys.*, 1985, 15, 1337.
- [12] M. S. Nevius, M. Conrad, F. Wang, A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, A. Tejada, E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115, 136802.
- [13] M. N. Nair et al., *Nano Lett.*, 2017, 17, 2681-2689.
- [14] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C. J. Shih, M. H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. J. Kong, P. Jarillo Herrero, M. S. Strano, *Nat. Chem.*, 2012, 4, 724-732.
- [15] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1336.
- [16] R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Lett.*, 2010, 10, 398.
- [17] P. A. Denis, *ChemPhysChem*, 2013, 14, 3271–3277.
- [18] A. Ambrosetti, P. L. Silvestrelli, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 111101.
- [19] B. Lee, S. Han, Y. S. Kim, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, 81, 075432.
- [20] V. Georgakilas, A. B. Bourlnos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos, C. Trapalis, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1766.

- [21] M. Quintana, K. Spyrous, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano*, 2010, 4, 3527.
- [22] P. A. Denis, F. Iribarne, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, 110, 1764.
- [23] P. A. Denis, F. Iribarne, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 550, 111-117.
- [24] Y. Cao, K. N. Houk, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1503.
- [25] G. Neri, A. Scala, E. Fazio, P. G. Mineo, A. Rescifina, A. Piperno, G. Grassi, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 6961-6970.
- [26] Y. Yuan, P. Chen, X. Ren, H. A. Wang, *ChemPhysChem*, 2012, 13, 741-750.
- [27] H. Ren, E. Cunha, Q. Sun, Z. Li, I. A. Kinloch, R. J. Young, Z. Fan, *Nanoscale Adv.*, 2019, 1, 1432-1441.
- [28] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7340.
- [29] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 5470-5477.
- [30] M. V. Sulleiro, S. Quiroga, D. Peña, E. Guitian, A. Criado, M. Prato, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 2086-2089.
- [31] I. V. Magedov, L. V. Frolova, M. Ovezmyradov, D. Bethke, E. A. Shaner, N. G. Kalugin, *Carbon*, 2013, 54, 192-200.
- [32] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 195.
- [33] K. Suggs, D. Reuven, X.-Q. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 3313.
- [34] I. K. Petrushenko, *Monatsh. Chem.*, 2014, 145, 891.
- [35] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 3324-3327.
- [36] P. A. Denis, *Chem. – Eur. J.*, 2013, 19, 15719-15725.
- [37] S. Tang, W. Wu, L. Liu, Z. Cao, X. Wei, Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 11142-11151.
- [38] P. A. Denis, *ChemistrySelect*, 2016, 1, 5497-5500.
- [39] P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 684, 79-85.
- [40] P. B. Brisebois, C. Kuss, S. B. Schougaard, R. Izquierdo, M. Siaj, *Chem. – Eur. J.*, 2016, 22, 5849-5852.
- [41] L. Daukiya, C. Mattioli, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau, F. Vonau, E. Denys, G. Reiter, J. Fransson, E. Perrin, M.-L. Bocquet, A. C. Bena, L. Simon, *ACS Nano*, 2017, 11, 627-634.
- [42] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 13218-13222.

- [43] I. M. Lazar, A. M. Rostas, P. S. Straub, E. Schleicher, S. Weber, R. Mulhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, 218, 1700050.
- [44] Y. Cao, S. Osuna, Y. Liang, R. C. Haddon, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 17643-17649.
- [45] S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 9240-9243.
- [46] B. Willocq, V. Lemaire, M. El Garah, A. Ciesielski, P. Samorí, J.-M. Raquez, P. Dubois, J. Cornil, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 7608.
- [47] Z. Ji, J. Chen, L. Huang, G. Shi, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 2806.
- [48] S. J. Altenburg, M. Lattelais, B. Wang, M.-L. Bocquet, R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 9452-9458.
- [49] D. Schmeisser, K. Jacobi, *Surf. Sci.*, 1981, 108, 421-34.
- [50] J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, *Surf. Sci.*, 1980, 95, 587-602.
- [51] L. D. Sun, M. Hohage, R. Denk, P. Zeppenfeld, *Phys. Rev. B*, 2007, 76, 245412.
- [52] Y. G. Ptushinskiĭ, *Low Temp. Phys.*, 2004, 30, 1-26.
- [53] C. T. Campbell, *Surf. Sci.*, 1985, 157, 43-60.
- [54] P. G. Niklowitz, Z. Y. Li, A. P. Jardine, M. F. Luo, W. Allison, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 10225-30.
- [55] H. Ibach, H. D. Bruchmann, H. Wagner, *Appl. Phys. A*, 1982, 29, 113-24.
- [56] Y. Akitaka, Y. Yoichi, T. Ryo, O. Shuichi, T. Yuji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, 55, 100307.
- [57] Y.-J. Wang et al., *Chem. Eng. J.*, 2018, 348, 416-437.
- [58] Y. Huang, Y. Wang, C. Tang, J. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, Y., J. Zhang, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1803800.
- [59] P. Wang et al., *Nat Commun*, 2020, 11, 1576.
- [60] J. Pan, X. L. Tian, S. Zaman, Z. Dong, H. Liu, H. S. Park, B. Y. Xia, *Batter. Supercaps*, 2019, 2, 336-347.
- [61] Y. Bu, G. Nam, S. Kim, K. Choi, Q. Zhong, J. Lee, Y. Qin, J. Cho, G. Kim, *Small*, 2018, 14, 1802767.
- [62] K. A. Novčić et al., *Electrochim. Acta*, 2020, 354, 136735.
- [63] F. Zheng, H. Dong, Y. Ji, Y. Li, *J. Power Sources*, 2019, 436, 226845.
- [64] H. Dong, Y. Ji, T. Hou, Y. Li, *Carbon*, 2017, 126, 580-587.
- [65] J. S. Hummelshøj et al., *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 071101.

- [66] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 176802-176805.
- [67] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 770-775.
- [68] X. Luo, X. Sun, Y. Li, F. Yu, L. Sun, X. Cheng, X. Zhao, *Carbon*, 2020, 161, 323-330.
- [69] X. Luo, G. Liang, X. Sun, Y. Li, F. Yu, L. Wei, X. Cheng, L. Sun, X. Zhao, *Carbon*, 2020, 156, 187-193.
- [70] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, K. Kern, *Nano Lett.*, 2008, 8, 4603-4607.
- [71] N. M. Caffrey, R. Armiento, R. Yakimova, I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, 2015, 92, 081409-081413.
- [72] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 246804-246807.
- [73] S. Pari, A. Cuéllar, B. M. Wong, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 18871-18877.
- [74] T. Oda, Y. Zhang, W. J. Weber, *Chem. Phys. Lett*, 2013, 579, 58-63.

5

SISTEMA SIC-BL CON DEFECTOS

5. SISTEMA SIC-BL CON DEFECTOS

5.1 Introducción

Las propiedades electrónicas de los materiales basados en grafeno pueden enriquecerse considerablemente mediante modificaciones químicas, incluida la sustitución [1] y el dopaje molecular [2], así como la funcionalización [3]. Otro enfoque para ajustar las propiedades del grafeno lo proporciona la irradiación con haz de iones o electrones, que introduce defectos estructurales en la red [4, 5]. Como vimos en el capítulo 3, se pueden distinguir impurezas, defectos topológicos y defectos por vacancias [6-8]. Mientras que una impureza surge cuando un átomo de carbono es reemplazado por otro átomo de un elemento diferente, en un defecto topológico no se elimina ningún átomo de la red, pero se rotan los ángulos de enlace entre los átomos de carbono (ver [sección 2.3.1.1.2](#)). Por ejemplo, el ya referido defecto de Stone-Wales que consiste en una rotación de 90 grados de un enlace carbono-carbono, provocando la formación de dos heptágonos conectados con dos pentágonos. Finalmente, las vacancias implican la remoción de uno o más átomos de la red. No obstante, las vacancias en el grafeno no ocurren fácilmente. La energía requerida para quitar un solo átomo de la red se encuentra entre 18 - 20 eV [9] y la energía de formación de una sola vacancia en el grafeno *free-standing* está en el rango de 7.2 - 8.6 eV [8, 10, 11]. Las monovacancias (*single vacancies*) migran fácilmente a través del plano del grafeno y se estabilizan cuando se fusionan para producir un defecto de divacancia [6, 12, 13].

No es sorprendente que se hayan observado cantidades apreciables de defectos en el grafeno epitaxial crecido en SiC(0001) [14-17]. Ugeda et al. [16] generaron divacancias en la monocapa y bicapa de grafeno sobre SiC(0001) mediante irradiación de Ar⁺ en UHV. Según Guisinger et al., todos estos defectos se encuentran por debajo de la capa de grafeno epitaxial superior (EG) y este fenómeno podría originarse por la evaporación y nucleación de carbono causada por el recubrimiento de la superficie, lo que conduce a la formación de defectos durante el crecimiento de las capas de grafeno posteriores [17]. De esta manera, la capa EG sería la de más alta calidad, mientras que las capas inferiores más cercanas a la interfaz contendrían una mayor densidad de defectos. En particular, Huang et al. [18] predijeron mediante cálculos LSDA que las vacancias prefieren emerger en la BL.

Lejos de percibirse todavía como meras imperfecciones que podrían degradar las propiedades de los materiales, en la actualidad los defectos de celda se están diseñando para nuevas funcionalidades. Como resultado, ahora sabemos que la ingeniería de defectos a nivel atómico promete inducir magnetismo [16, 19-22], cambiar la configuración local y la curvatura [20, 21], proporcionar canales de difusión que faciliten la intercalación de átomos en la interfaz [23-25], mejorar la adsorción [26] y el ensamblaje de moléculas en la superficie [27], aumentar la reactividad [28], mejorar las propiedades eléctricas [29, 30], etc. Estas increíbles aplicaciones solo se lograrían si la densidad, la ubicación y el tipo de defecto pudieran controlarse selectivamente. Por ejemplo, Hu et al. [25] produjeron defectos, tanto dentro del plano (*in-plane*) como fuera del mismo (*off-plane*), en el grafeno epitaxial sobre SiC al introducir átomos de Bi durante el proceso de crecimiento del grafeno. Asimismo, se ha estudiado teóricamente el proceso de penetración de átomos de Li, H, Si y Cu a través de diferentes defectos en el grafeno epitaxial sobre SiC (0001) [31-34].

De lo anterior se deduce que la caracterización de los sistemas SiC-BL defectuosos es un primer paso obligatorio en la investigación del desprendimiento de la BL mediado por la intercalación de átomos. De la misma manera, la BL defectuosa constituye un caso de estudio interesante en sí mismo dado que se espera que los atributos moleculares habituales del grafeno cambien debido a la estrecha interacción con el sustrato. Hasta donde sabemos, prácticamente no se han publicado investigaciones teóricas sistemáticas centradas en evaluar el papel de las interacciones con el sustrato en la estabilidad y morfología de la BL defectuosa. Estos y otros resultados y consideraciones anteriores sugieren que una descripción detallada de los defectos en la BL y su papel en la modificación de las propiedades físicas y químicas de la superficie sería importante para proporcionar pistas para la construcción de dispositivos a nanoescala de manera controlada.

Por lo tanto, en esta parte de nuestro trabajo de tesis, hemos utilizado enfoques de primeros principios para investigar las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, así también como la reactividad, de defectos puntuales en la BL crecida en SiC(0001); en particular, una y dos vacancias y defectos Stone-Wales. Se llevó a cabo en simultáneo una comparación con los resultados vistos en la [sección 4.3](#) para el sistema SiC-BL perfecto, al que denominaremos sistema PBL, de aquí en adelante.

5.2 Métodos

Se realizaron cálculos spin polarizados vdW-DF/DZP con el código SIESTA y cálculos PBE-D3 con VASP para estudiar los distintos sistemas que se presentan a continuación. Las trayectorias de energía mínima y las barreras de energía para la disociación del oxígeno ([sección 5.3.5.1](#)) se obtuvieron mediante el método de *climb image nudged elastic band* (NEB) en el paquete VASP.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Caracterización estructural y energética

Inicialmente, basándonos en la simetría del sistema, hemos investigado dos posibles arreglos de monovacancias en la BL: la configuración *1a*, creada al eliminar un átomo de carbono originalmente unido a un átomo de Si del sustrato y la configuración *1b*, donde está ausente un átomo de carbono sp^2 . Los sistemas SiC-BL con una monovacancia en la BL se abreviarán como sistemas SV de aquí en adelante. Como se puede apreciar en la [Figura 5.3.1](#), los cambios estructurales causados por la vacancia son significativos en todo el sistema SV. Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, se prefiere la configuración *1a* por 0.796 eV, una cifra casi idéntica al resultado obtenido para el nivel de teoría PBE-D3 utilizando el código VASP (0.806 eV).

Cuando un átomo de carbono inicialmente unido a SiC (modelo *1a*) se elimina de la red, tres electrones σ de los átomos de carbono sp^2 vecinos en la BL, y un electrón sp^3 del átomo de silicio en SiC, desaparecen. Además, se elimina un electrón π de la BL, aparte de los cuatro átomos de Si originales con DB por celda unitaria, típico de esta estructura. Después de la optimización del modelo *1a*, el átomo de silicio de la bicapa superior del SiC que ahora tiene un *dangling bond* (DB) adicional se mueve hacia la BL y se une a los tres carbonos vecinos. En consecuencia, este átomo de Si queda hexacoordinado ([Figura 5.3.1 \(c\)](#)). Algunas de las distancias de los enlaces Si-C (que van de 2.02 a 2.32 Å) están ligeramente alargadas y permiten un ángulo C-Si-C de 77.6°, lo que indica una desviación de una geometría octaédrica ideal. Además, uno de los átomos de carbono sp^2 vecinos adquiere una hibridación sp^3 al formar un enlace

extra con otro átomo del sustrato. Los otros dos átomos de carbono también sobresalen levemente y sufren pequeñas rehibridaciones.

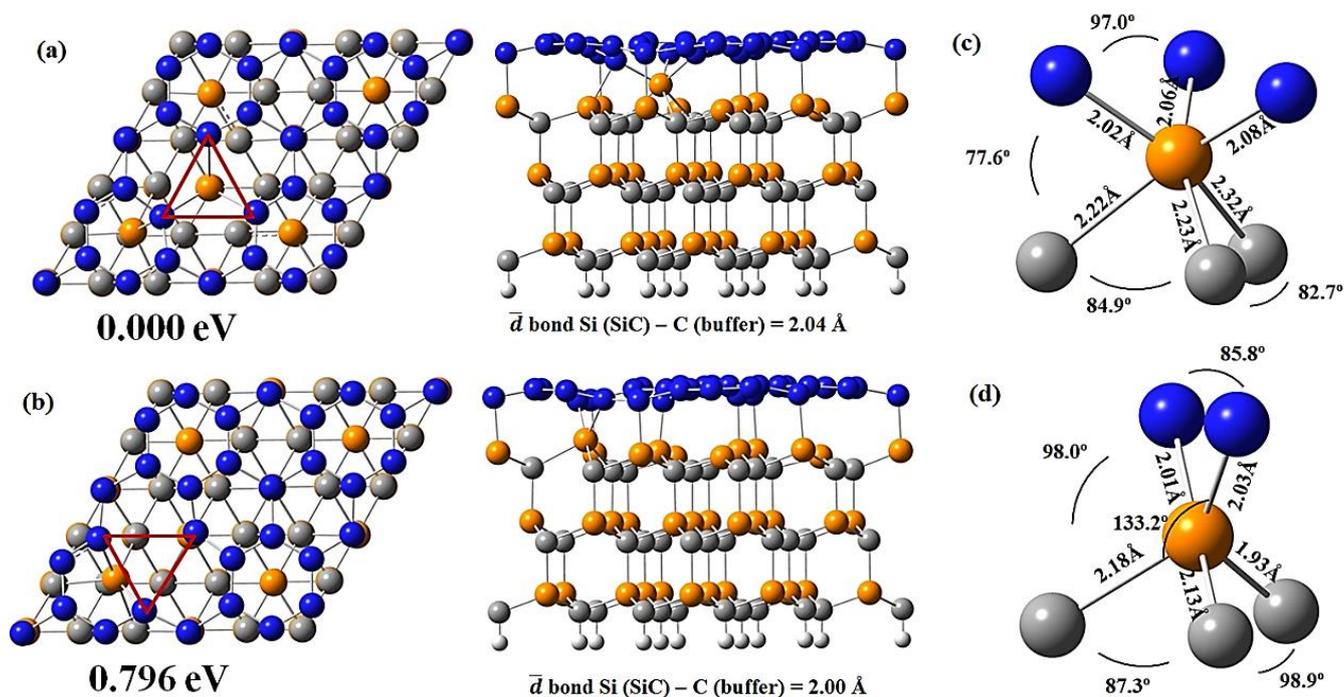


Figura 5.3.1 Celdas unitarias optimizadas para la capa buffer de grafeno 4×4 con una sola vacancia sobre 6H-SiC(0001). (a) vistas superior y lateral del modelo *1a*, (b) vistas superior y lateral del modelo *1b* (ver texto), (c) átomo de silicio hexacoordinado del modelo *1a*, (d) átomo de silicio pentacoordinado del modelo *1b*. Se incluyen las energías relativas (eV) considerando la configuración magnética más estable en cada caso, calculadas al nivel de teoría vdW-DF/DZP. El centro de vacancias se representa con un triángulo rojo. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL están coloreados en azul.

Por el contrario, en el caso del modelo *1b*, el átomo de silicio más cercano a la vacancia que posee un DB, se une a los dos átomos de carbono con electrones σ libres. En el proceso, el átomo de silicio sobresale de la bicapa superior del SiC y los átomos de carbono de la BL hacen lo mismo, sufriendo una pequeña rehibridación. El átomo de Si que sobresale en este caso está pentacoordinado y sus enlaces Si-C varían de 1.93 a 2.18 Å ([Figura 5.3.1 \(d\)](#)). Se observa una geometría trigonal-bipiramidal distorsionada. Obsérvese que el tercer átomo de carbono vecino, que ya estaba unido a un átomo de silicio, debilita uno de los enlaces C-C, estirándolo hasta 1.67 Å. Esto podría explicar la mayor energía total observada en esta configuración.

Con el objetivo de comprender el papel de una vacancia adicional en la estructura y las propiedades magnéticas del sistema SiC-BL defectuoso, tomamos en

cuenta todas las combinaciones posibles para dar cabida a dos vacancias en una supercelda 4×4 de grafeno. Así, se produjeron un total de 17 arreglos estructurales diferentes (que se muestran en la [Figura 5.3.2](#)). Las vacancias en la estructura más estable, denominada *2e* en la [Figura 5.3.2](#), se generan por la ausencia de dos carbonos sp^2 vecinos, por lo que se puede considerar como una vacancia doble o divacancia. El sistema SiC-BL con una divacancia en la BL se abreviará como sistema DV, de aquí en adelante. En consecuencia, solo es necesario romper cinco enlaces C-C para la formación de vacancias en esta estructura, en contraste con el resto de las estructuras estudiadas para las que se rompen seis, siete o incluso ocho enlaces. De manera similar a lo que sucedió en las estructuras con una vacancia, al menos un átomo de silicio hipercoordinado se detecta en la mayoría de las estructuras con divacancias.

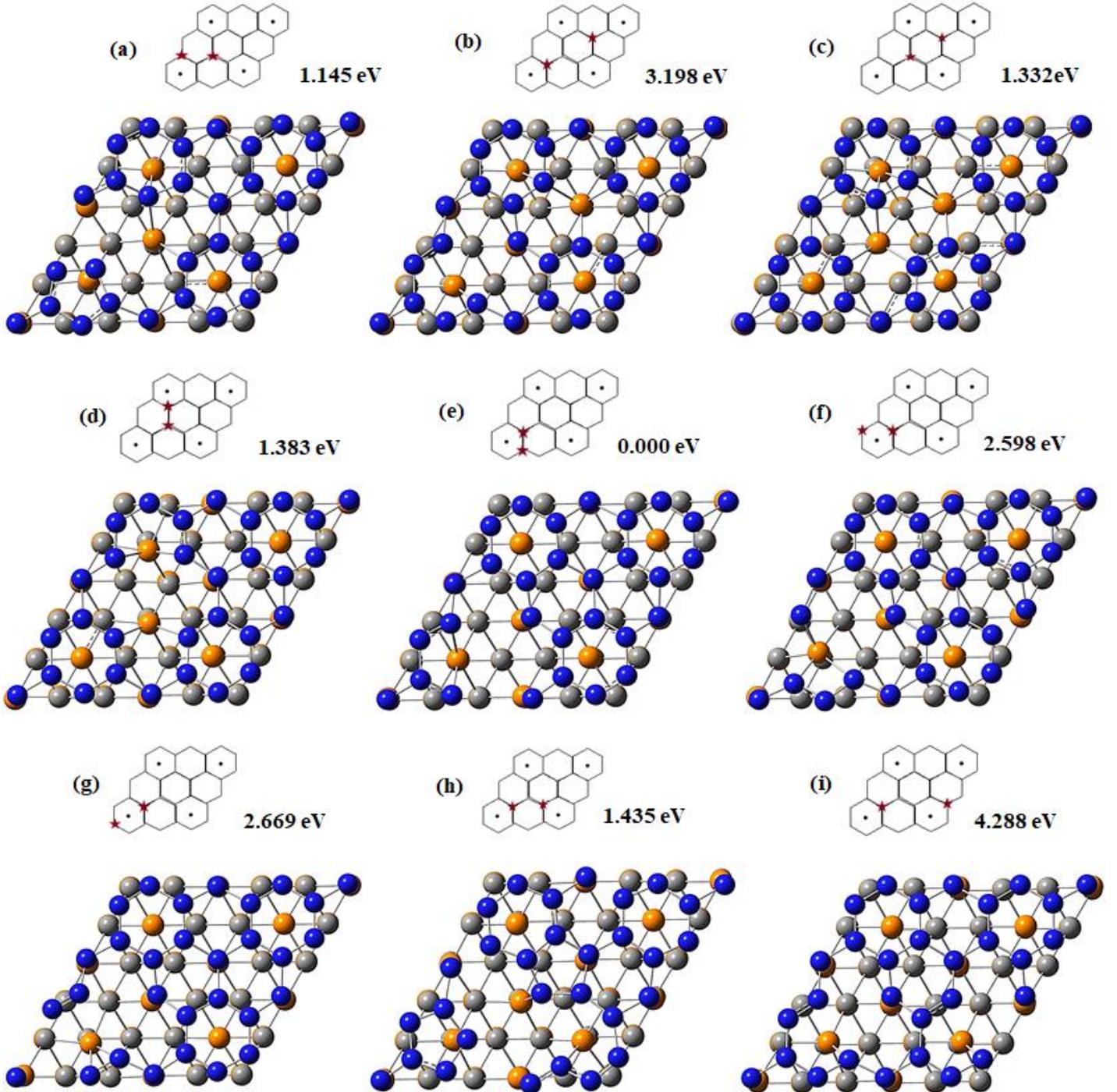
Las energías relativas en relación con la estructura *2e* se muestran en la [Figura 5.3.2](#). Una mirada rápida a los datos, evidencia una gran brecha de energía entre la estructura *2e* y el resto. Efectivamente, la segunda estructura más estable, *2a* en la [Figura 5.3.2](#), es 1.1 eV menos estable que el modelo *2e*. En general, las energías relativas aumentan a medida que aumenta la distancia entre las posiciones de las vacancias. Sin embargo, no se puede establecer una correlación directa. De hecho, excepciones como la estructura *2a* (ver [Figura 5.3.2](#)), que no es una divacancia pero tiene menor energía que algunas estructuras con divacancias, sugieren que la estabilidad de una determinada estructura es el resultado de una interacción muy compleja que involucra otros varios factores tales como la unión al sustrato, número de átomos con DB resultantes y otros no mencionados aquí [\[35\]](#).

Para el estudio de la estabilidad del sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL (sistema SW), se consideraron dos posibilidades diferentes, dependiendo de la interacción con el sustrato (ver [Figura 5.3.3](#)). Para el modelo *SW1*, uno de los cuatro Si con DB presente en el sistema PBL se encuentra debajo de un heptágono de carbono, mientras que en el modelo *SW2*, uno de los cuatro átomos de Si con DB se encuentra debajo de un pentágono de átomos de carbono. Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, el modelo *SW1* es 1.342 eV menos estable que el *SW2*.

Para analizar la estabilidad relativa de los sistemas SiC-BL defectuosos con respecto a los modelos aislados de SiC y BL defectuosa, calculamos la energía de unión de la interfaz (E_{ib}) por átomo, utilizando la formulación de la [ecuación 3.2](#) (ver [sección 3.4](#)). Para este sistema, la ecuación queda:

$$E_{ib} = \frac{E_{SiC-BL-defect} - E_{BL-defect} - E_{SiC}}{Nat} \quad (5.1)$$

donde $E_{SiC-BL-defect}$ es la energía total del sistema SiC-BL optimizado con defectos, Nat es el número total de átomos en el sistema y $E_{BL-defect}$ y E_{SiC} son las energías totales de la BL defectuosa aislada y del sustrato SiC aislado, respectivamente.



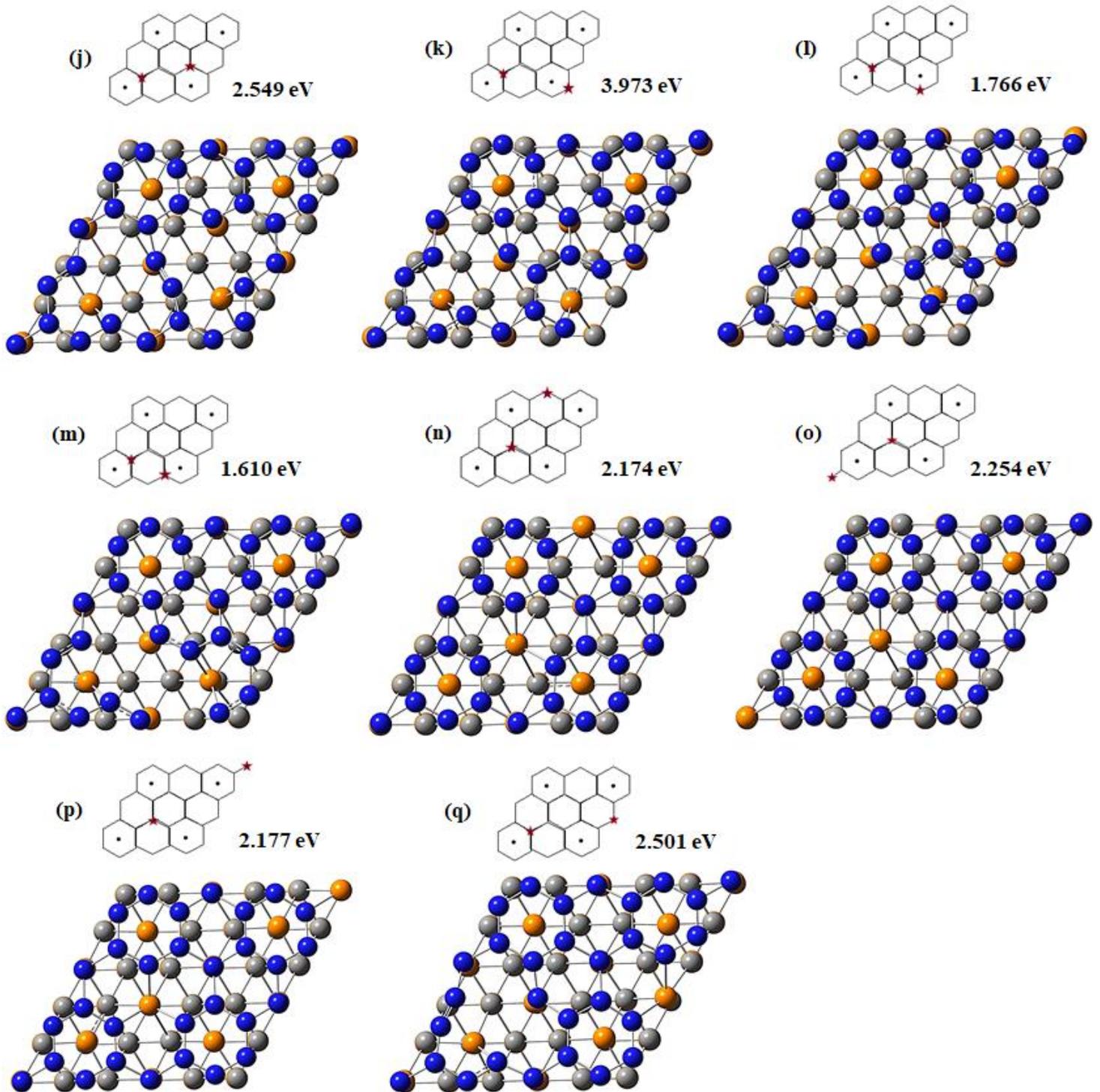


Figura 5.3.2 Celdas unitarias optimizadas para la capa buffer de grafeno 4×4 con dos vacancias sobre 6H-SiC(0001). Se incluyen las energías relativas (eV) considerando la configuración magnética más estable en cada caso, calculadas al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo, las estrellas rojas en los esquemas estructurales marcan las posiciones de los átomos de carbono eliminados en la BL. Los átomos de carbono y silicio del SiC están coloreados en gris y amarillo, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL están coloreados en azul.

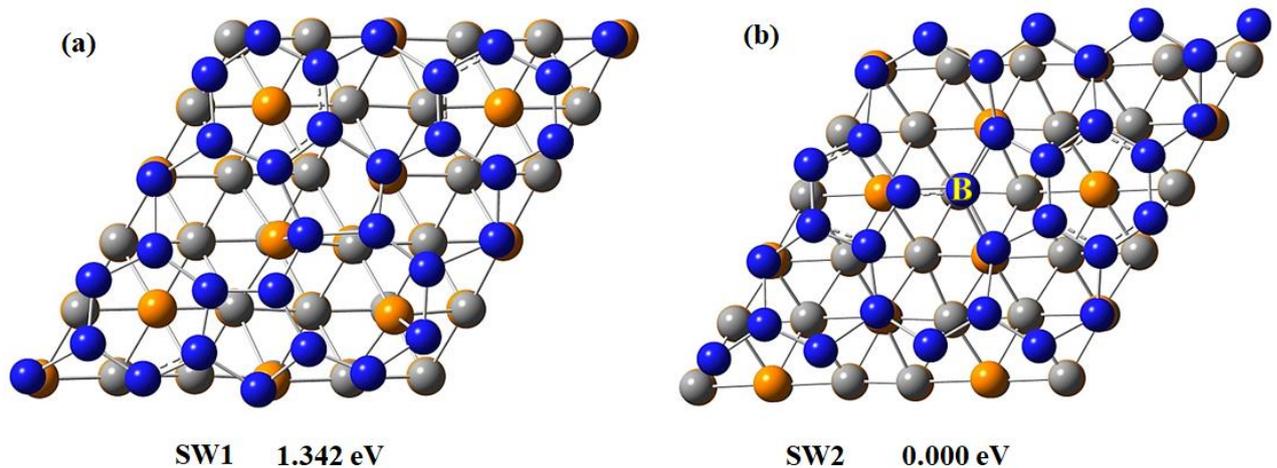


Figura 5.3.3 Vista superior de los sistemas optimizados de SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL en los modelos (a) *SW1* y (b) *SW2*. Se incluyen las energías relativas computadas en el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los átomos de carbono y silicio en el SiC se colorean de gris y amarillo, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL se colorean de azul.

Considerando los modelos más estables en cada caso, obtuvimos $E_{ib} = -0.25$ y -0.18 eV/átomo para los sistemas SV y DV, respectivamente, al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para el sistema SW, el valor fue -0.15 eV/átomo. Estos resultados sugieren una unión estable para todos los sistemas defectuosos. De hecho, es incluso más estable que la de la BL perfecta (-0.14 eV/átomo) ([sección 4.3.1](#)), lo que sugiere que las vacancias aumentan la adhesión entre el grafeno y el sustrato.

Los resultados de una y dos vacancias en los sistemas SiC-BL refuerzan la suposición de que la E_{ib} dependería, al menos hasta cierto punto, de la concentración de defectos por área de unidad de interfaz. En ese sentido, parece que la máxima estabilización se alcanza cuando se introduce una sola vacancia en la celda unitaria. Como se mencionó en el capítulo 2, aunque no se espera que la deformación ejercida por la celda simple $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rotada 30° altere las propiedades fundamentales del grafeno, probablemente plantea una limitación para la concentración de defectos. Si bien se pueden acomodar fácilmente dos vacancias por celda unitaria, la eliminación de un átomo adicional hace que los defectos estén demasiado cerca uno del otro. Teniendo esto en cuenta, medimos la E_{ib} para los sistemas SiC-BL defectuosos que comprenden tres vacancias. El modelo en el que se eliminaron tres átomos de carbono vecinos de la red (una trivacancia) resultó ser el más estable de todas las posibilidades ensayadas (datos no mostrados). Se calculó un valor de -0.20 eV/átomo para la energía de enlace de la interfaz.

Esto refleja una vinculación ligeramente más estable que el sistema de dos vacancias, pero nuevamente menos estable en comparación con el caso de la monovacancia. Estos resultados confirmarían que la monovacancia entre todos los modelos defectuosos estudiados, es la que logra la máxima adhesión al sustrato.

Como vimos en la [sección 3.4](#), la energía de formación de una sola vacancia (FE_{SV}) generalmente se calcula mediante la [ecuación 3.4](#). Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, $FE_{SV} = 2.2$ eV para el modelo más estable. Esto es aproximadamente tres veces menor que los valores encontrados para el grafeno *free-standing* con una vacancia, los cuales están entre 7.2 y 8.6 eV [\[8, 10, 11\]](#). Nuestro número también es menor que el proporcionado por Huang et al. para su modelo de la BL con una vacancia [\[18\]](#). Para calcular la energía de formación para la BL con dos vacancias (FE_{DV}) se utiliza la [ecuación 3.5](#). Para el modelo más estable con dos vacancias ($2e$), FE_{DV} es aproximadamente 2.5 eV.

Por otro lado, la formación de dos vacancias puede concebirse como un proceso de dos pasos en el que las vacancias se generan una tras otra. En este caso, la [ecuación 3.4](#) se puede utilizar sucesivamente para calcular las energías de formación en cada paso. Usando este método, la energía de formación de dos vacancias es ahora algo más alta que la calculada anteriormente: 2.7 eV en el nivel teoría vdW-DF/DZP.

Para aplicar el enfoque de dos pasos, se eligió la estructura de monovacancia más estable: *1a*. Al hacerlo, la energía de formación para la segunda vacancia resultó ser solo 0.5 eV, por lo tanto, mucho más baja que la energía de formación de la primera vacancia (2.2 eV). Es importante mencionar que los modelos *1a* y *2e* no comparten posiciones de las vacancias. Aun así, decidimos hacer los cálculos con los modelos más estables, ya que el fenómeno de migración de vacancias [\[12\]](#) permitiría que el modelo *1a* estuviera en el camino que conduce al modelo *2e*. Las energías de formación sugieren que en caso de que el proceso siguiera un camino de dos pasos, la ocurrencia del primer paso allanaría el camino para que prosiga el segundo. En otras palabras, la introducción de una segunda vacancia es el paso que requiere menos energía. No obstante, para describir con precisión este fenómeno, y determinar si existen barreras de energía para la migración de la primera vacancia, se requerirían cálculos del camino implementados por el método *Nudged elastic band* (NEB) o similar [\[36\]](#).

Los datos presentados anteriormente nos permiten comparar la energía de formación de una divacancia (representada por el modelo *2e*) con el doble de la energía de formación de una sola vacancia. Esta comparación es muy interesante ya que nos

daría una idea de la tendencia a la agrupación de las vacancias (*vacancy clustering*), un fenómeno que también se observa en el grafeno *free-standing*. En este caso, el valor energético de una divacancia (ya sea 2.5 o 2.7 eV) es mucho menor al doble del valor de una sola vacancia (4.4 eV). Este resultado sugiere fuertemente que existe una marcada preferencia por la agrupación de vacancias en el BL defectuoso.

Finalmente, se utilizó la [ecuación 3.6](#) para calcular la energía de formación del defecto Stone-Wales (FE_{SW}) en la BL. Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP el valor obtenido (2.1 eV) es la mitad del valor verificado para el grafeno *free-standing* con ese defecto [8]. Por lo tanto, el sustrato también actúa como un fuerte estabilizador para los defectos Stone-Wales.

5.3.2 Propiedades magnéticas

Para estudiar las propiedades magnéticas del BL con una sola vacancia, se consideraron diferentes configuraciones magnéticas del sistema, a saber, $M = 4 \mu_B$, $M = 3 \mu_B$, $M = 2 \mu_B$, $M = 1 \mu_B$, utilizando el método vdW-DF/DZP. Además, los momentos magnéticos libres se midieron con los métodos PBE-D3 y vdW-DF/DZP. A la luz de la existencia de una configuración AF estable en el sistema PBL (ver [sección 4.3.2](#)), decidimos investigar también esta configuración magnética en nuestro sistema defectuoso. Las energías relativas se recopilan en la [Tabla 5.3.1](#), donde para los dos modelos, *1a* y *1b*, se calcularon las diferencias de energía con respecto a la disposición magnética más estable.

Tabla 5.3.1 Energías relativas (eV) calculadas para diferentes configuraciones magnéticas de los modelos *1a* y *1b* de la BL con una vacancia sobre 6H-SiC(0001) para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo, se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable. NM: no magnético, AF: antiferromagnético.

Model	NM	AF	$M= 1 \mu_B$	$M= 2 \mu_B$	$M= 3 \mu_B$	$M= 4 \mu_B$
<i>1a</i>	0.034	0.000	0.028	0.064	0.760	1.310
<i>1b</i>	0.000	-	0.160	0.109	0.246	0.399

Es justo decir que para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, el modelo más estable (*1a*) muestra una configuración AF.

Debe tenerse en cuenta que las diferencias de energía entre esta configuración y las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y la no magnética (NM) (28 y 34 meV, respectivamente)

son muy cercanas a la energía térmica a temperatura ambiente (26 meV), por lo que están casi degeneradas. Asimismo, las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y NM están prácticamente degeneradas con la configuración $M = 2 \mu_B$, mientras que la configuración $M = 4 \mu_B$ se distingue claramente de las demás, con una energía superior a 1.0 eV. Estos resultados contrastan con la situación reportada para el sistema PBL donde la configuración $M = 4 \mu_B$ estaba degenerada con el estado de AF más estable. En cuanto al modelo *Ib*, la configuración más estable es NM y todas las configuraciones son indudablemente distintas entre sí a temperatura ambiente (ver [Tabla 5.3.1](#)). Nuevamente, la configuración $M = 4 \mu_B$ muestra la energía más alta. En este punto, es importante no perder de vista el hecho de que las medidas experimentales se toman a bajas temperaturas. Por esta razón, la energía térmica cae significativamente, lo que resulta en una pequeña posibilidad de degeneración entre los estados magnéticos. De ahora en adelante, todos los resultados harán referencia al modelo energéticamente más estable *Ia*.

La eliminación de un solo átomo de carbono en el grafeno *free-standing* introduce estados cuasilocalizados para los electrones σ y π . Se ha reportado que las interacciones entre los electrones π cuasilocalizados y los σ DB localizados de una monovacancia en el grafeno controlan su magnetismo [\[21\]](#). Esta estructura sufre una distorsión espontánea de Jahn-Teller donde dos de los átomos vecinos se unen débilmente, dejando un átomo con DB. Además, esta estructura puede cambiar entre tres estructuras equivalentes debido a distorsiones *out-of-plane*. Se ha observado que las distorsiones de celda inducidas por vacancias y el magnetismo en el grafeno están estrechamente relacionados entre sí [\[20, 21\]](#). En el caso específico de la BL, se presumiría un escenario más complejo debido a la presencia del SiC, ya que la distorsión alrededor de la vacancia podría ser controlada por la interacción con el sustrato. De hecho, nuestros cálculos muestran que la distorsión da como resultado enlaces reconstruidos débiles y pequeños desplazamientos atómicos. En la [Figura 5.3.4](#), el magnetismo y la energía relativa de una sola vacancia en la BL se grafican en función de la deformación de la red.

La monovacancia se puede representar de una manera simple como un triángulo (ABC en la [Figura 5.3.4 \(a\)](#)), cuyos vértices representan los átomos de carbono previamente enlazados al átomo de carbono sp^3 faltante. Tras la formación de la vacancia, el triángulo se distorsiona de su forma equilátera original, ya que uno de los átomos de carbono que forman el triángulo (denominado A en la [Figura 5.3.4 \(a\)](#)) se

une al átomo de silicio más cercano de la capa superior del SiC que tiene un DB. Esta es también una distorsión de Jahn-Teller, ya que tal enlace podría haber ocurrido también en los vértices B o C. Como resultado, la longitud promedio de los lados del triángulo, que inicialmente era igual a 273 pm para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, cambia en presencia de la vacancia. La [Figura 5.3.4 \(b\)](#) grafica los momentos magnéticos frente a la longitud promedio de los lados del triángulo ABC.

La configuración magnética $M = 2 \mu_B$ presenta la menor deformación triangular manteniendo la geometría equilátera con una longitud lateral de 298 pm. Por el contrario, para las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y AF, las longitudes de los lados están aún más estiradas con una longitud promedio de 301 pm y la pérdida concomitante de la simetría equilátera. Como se anticipó, los lados AB y AC (ver [Figura 5.3.4 \(a\)](#)) son los más significativamente alargados como consecuencia de la nueva disposición de enlace del carbono A. Sin embargo, la mayor distorsión está asociada al estado NM con una longitud de lado promedio de 303 pm y una ruptura aún más acentuada de la simetría equilátera (el lado AB tiene una longitud de 308 pm). Alternativamente, las energías relativas de las configuraciones magnéticas graficadas en la [Figura 5.3.4 \(c\)](#) versus las distancias de longitud lateral promedio, demuestran que a medida que aumenta esta longitud, disminuye el momento magnético del sistema. El mínimo de energía se produce a las 301 pm, donde se encuentra la configuración AF. Más allá de ese punto, la deformación eventualmente hace que el magnetismo desaparezca a las 303 pm, alcanzando la configuración NM.

Finalmente, el momento magnético versus los desplazamientos verticales (*out-of-plane*) del átomo de Si en el sustrato se grafican en la [Figura 5.3.4 \(d\)](#). Se encontró una tendencia opuesta para el desplazamiento del átomo de Si dependiendo del magnetismo del sistema; los desplazamientos más pequeños están asociados a un menor magnetismo. Vale la pena notar que, a pesar de todas las distorsiones estructurales descritas anteriormente, el tamaño total de la supercelda simulada permanece incambiado.

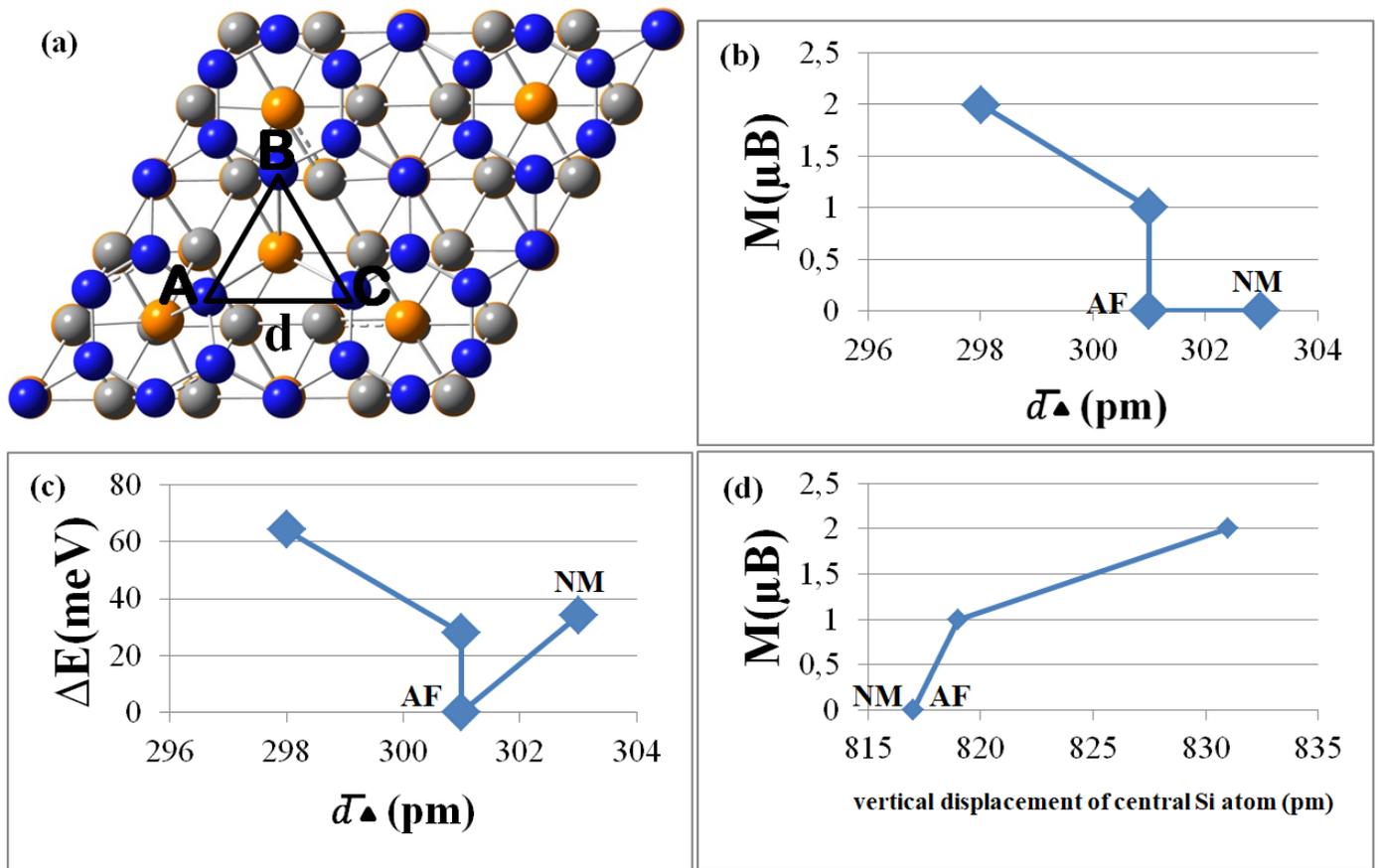
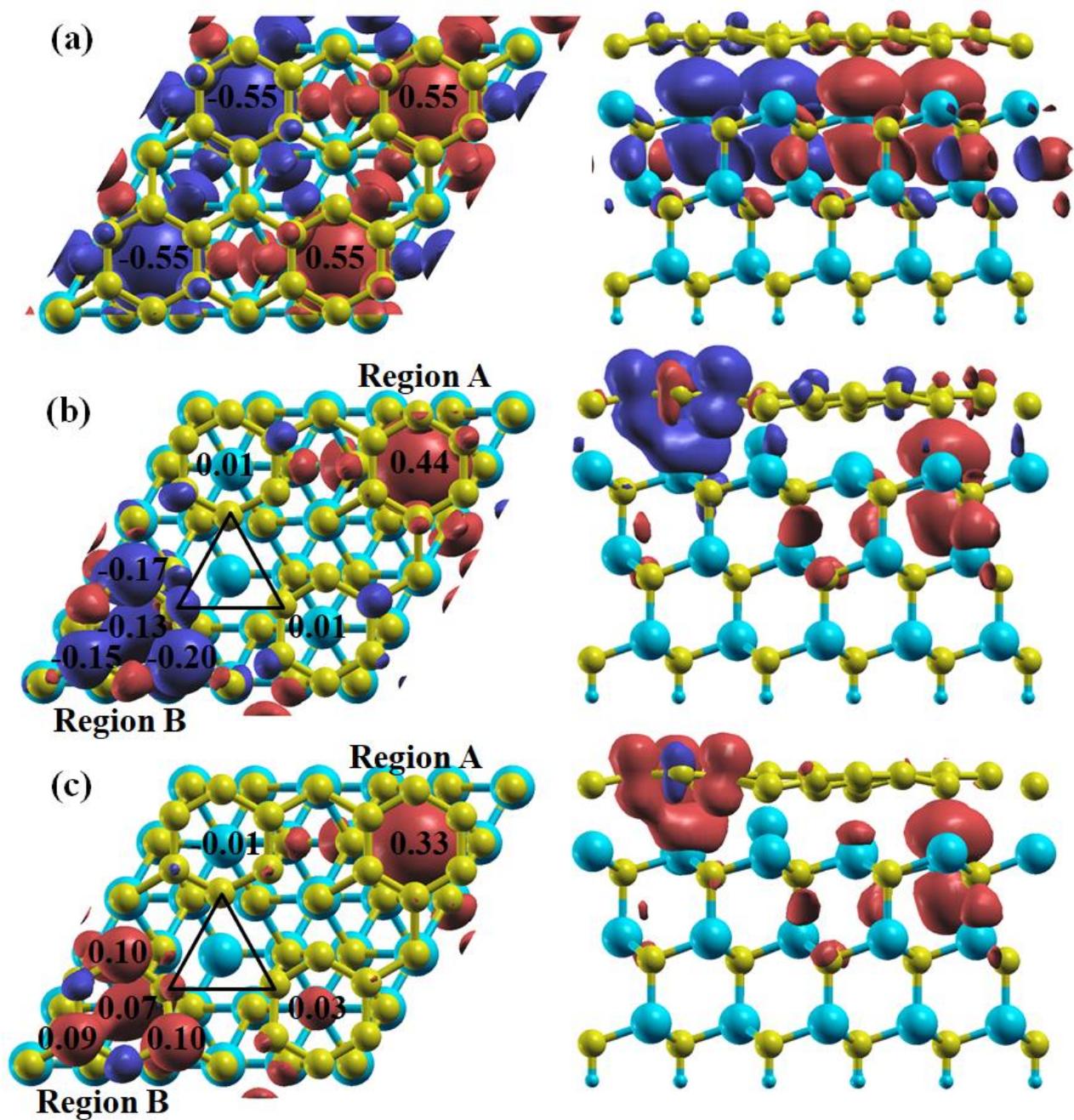
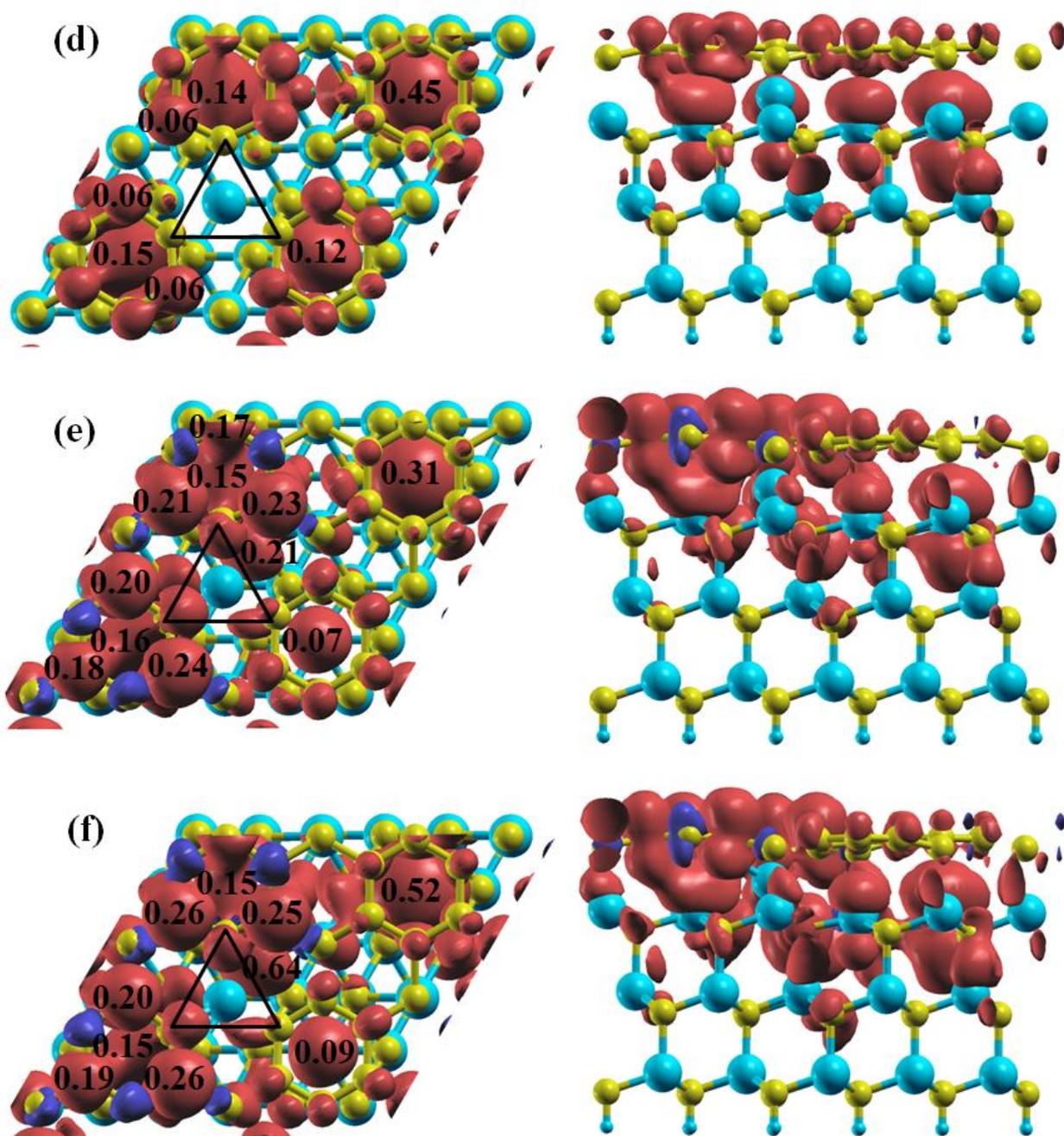


Figura 5.3.4 (a) Representación del centro de la vacancia como un triángulo (ABC). Azul: átomos de carbono en la BL. Gris: átomos de carbono en el SiC. Amarillo: átomos de Si. (b) Gráfica de momentos magnéticos versus la longitud promedio de los lados del triángulo ABC. (c) Gráfico de energías relativas de configuraciones magnéticas versus la longitud lateral promedio. (d) Gráfico de momentos magnéticos versus desplazamientos verticales del átomo de Si central.

Para estudiar la contribución magnética de los átomos individuales al momento magnético neto del sistema, después de la formación de una vacancia (modelo *1a*), se graficaron las iso-superficies de densidad de espín para el nivel $\pm 0.001 e/\text{\AA}^3$ junto con los resultados del análisis de Mulliken (Figura 5.3.5). También se graficaron para su comparación las iso-superficies de densidad de spin del sistema PBL en la configuración AF, del grafeno *free-standing* en la configuración $M = 1.1 \mu_B$ y de la BL aislada con una monovacancia con la misma configuración estructural que tendría en presencia del sustrato ($M = 2 \mu_B$). Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y spin down, respectivamente.





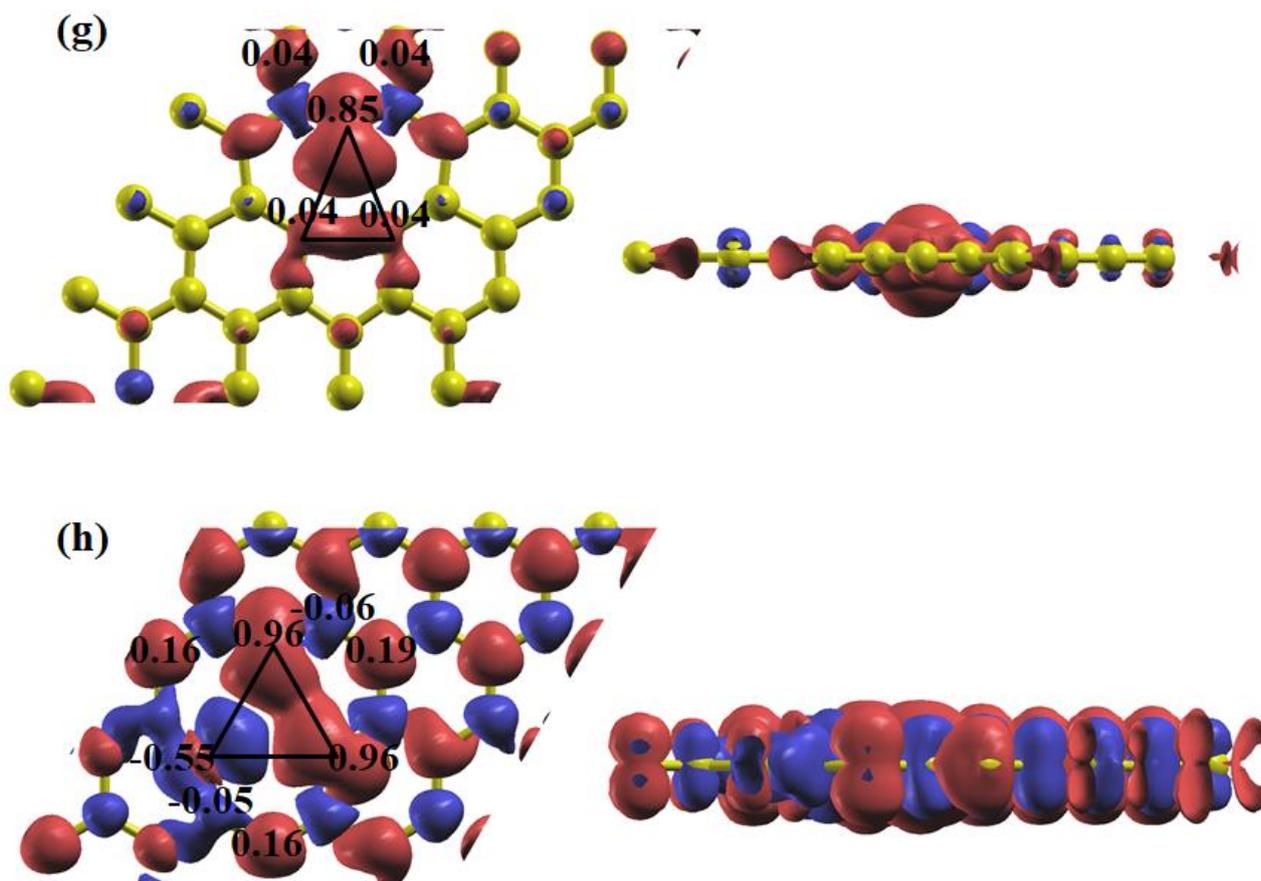


Figura 5.3.5 Vistas superior (izquierda) y lateral (derecha) de las iso-superficies de densidades de spin (*iso-value* $\pm 0,001 e/\text{\AA}^3$) para el sistema SiC-BL perfecto (PBL) (a) y para diferentes sistemas con una vacancia ((b) - (h)). ((b) - (f)) BL sobre 6H-SiC(0001) (modelo *1a*), (g) grafeno *free-standing* y (h) BL aislada. Configuraciones: (a) y (b) antiferromagnética, (c) $M = 1 \mu_B$, (d) $M = 3 \mu_B$, (f) $M = 4 \mu_B$, (g) $M = 1.1 \mu_B$ y (h) $M = 2 \mu_B$. Los valores del análisis de Mulliken están mostrados en negro. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. El centro de las vacancias se representa con un triángulo negro. Las esferas grandes de color azul claro denotan átomos de Si, las pequeñas denotan átomos de H y las esferas amarillas denotan átomos de C. Región A: comprende un solo átomo de silicio con DB. Región B: comprende el sexteto Clar ubicado en forma opuesta a la región A, junto con el átomo de silicio que se encuentra debajo.

En la [sección 4.3.2](#) se informó que la mayor contribución al comportamiento magnético en el sistema SiC-BL no defectuoso era generada por los cuatro átomos de Si con DB; cada uno de ellos con un momento magnético neto de aproximadamente $0.55 \mu_B$ en las configuraciones magnéticas AF y $M = 4 \mu_B$ ([Figura 5.3.5 \(a\)](#)). Ahora, la ausencia de un átomo de carbono sp^3 en los modelos SiC-BL, cambia drásticamente la distribución magnética en el sistema. Como puede verse en las [Figuras 5.3.5 \(b\)-\(f\)](#), la contribución de los cuatro DB al momento magnético neto es menos significativa que la observada en el sistema PBL.

Por el contrario, la contribución de los átomos de carbono del SiC y los átomos de C de los sextetos Clar en la BL, que rodean los átomos de silicio con DB en la vista superior (ver [Figura 5.3.5 \(b\)](#)), se vuelve más importante. Está claro que la distribución de la iso-superficie de densidad de spin en el estado AF del sistema defectuoso ([Figura 5.3.5 \(b\)](#)) es diferente a la obtenida para el sistema PBL. En el último caso, la densidad de spin up se concentró exclusivamente en dos átomos de Si con DB y la densidad de spin down se ubicó en los dos átomos de Si restantes con DB.

Mientras tanto, en el sistema defectuoso, la densidad de spin se distribuye principalmente en dos regiones diferentes: una que comprende un solo átomo de silicio con DB (región A) y otra que comprende el sexteto Clar opuesto junto con el átomo de silicio que se encuentra debajo (región B). La distribución de densidad de spin de la configuración $M = 1 \mu_B$ se asemeja a la de la configuración AF con también dos regiones muy distintas donde la densidad de spin se concentra casi exclusivamente. Esta vez, la región B tiene predominantemente una densidad de spin up. A diferencia del grafeno *free-standing* con una vacancia ([Figura 5.3.5 \(g\)](#)), el sistema SiC-BL con una vacancia en los estados magnéticos bajos ([Figuras 5.3.5 \(b\)–\(d\)](#)) carecen de densidad de spin sobre la vacancia en sí misma (incluido el átomo de silicio que se mueve hacia la BL tras la formación del defecto). Adicionalmente, la BL aislada presenta una interesante distribución de densidad de spin ferrimagnética con una concentración mayor en el sitio de la vacancia.

Por otra parte, para estudiar las propiedades del sistema DV, se consideraron seis estados magnéticos. En total, se llevaron a cabo 102 cálculos. En la [Tabla 5.3.2](#), las energías relativas ahora se discriminan en términos de las configuraciones magnéticas de las 17 estructuras investigadas. Los resultados muestran que el modelo más estable, *2e*, es NM. Esta es una diferencia notable en comparación con el resultado discutido anteriormente para el sistema con una monovacancia donde la configuración más estable es AF. Por tanto, se puede decir que la introducción de una divacancia en la red de carbono de la BL provoca la pérdida de magnetismo del sistema SiC-BL. Esta característica también se observa para las siguientes estructuras estables, a saber, *2a*, *2c*, *2d*, *2h* y *2m*. Además, en todos estos modelos, las energías son mayores que la energía térmica a temperatura ambiente, por lo que realmente podemos distinguir todas las fases magnéticas. Además, para los 17 modelos, con la única excepción del modelo *2a*, la configuración magnética menos estable es la $M = 4 \mu_B$.

Finalmente, al igual que hicimos con el análisis de los defectos por vacancias, se investigaron diferentes magnetizaciones para cada modelo SW. La [Tabla 5.3.3](#) resume los datos relevantes. Los cálculos arrojaron una configuración de AF estable para el modelo SW1, al igual que los resultados antes mencionados para la BL con una vacancia y los informados para la BL perfecta en la [sección 4.3.2](#).

Tabla 5.3.2 Energías relativas (eV) calculadas para el nivel de teoría vdW-DF/DZP para diferentes configuraciones magnéticas del BL con dos vacancias sobre 6H-SiC(0001). Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable. NM: no magnética, AF: antiferromagnética.

Model	NM	AF	M= 1 μ_B	M= 2 μ_B	M= 3 μ_B	M= 4 μ_B
2a	0.000	-	0.199	0.601	0.820	0.696
2b	0.149	-	0.132	0.000	0.518	0.971
2c	0.000	-	0.570	0.916	1.712	2.207
2d	0.000	-	0.235	0.335	0.374	0.720
2e	0.000	-	0.293	0.547	0.829	1.093
2f	0.109	0.000	0.098	0.028	0.390	0.710
2g	0.003	0.000	0.058	0.188	0.450	0.745
2h	0.000	-	0.341	0.637	1.073	1.487
2i	0.044	-	0.039	0.000	0.076	0.115
2j	0.042	0.014	0.026	0.000	0.279	0.538
2k	0.183	-	0.087	0.000	0.166	0.312
2l	0.046	-	0.000	2.409	2.449	2.444
2m	0.000	-	0.270	0.516	0.970	1.271
2n	0.000	-	0.721	1.348	1.916	2.452
2o	0.000	-	0.715	1.013	1.488	2.049
2p	0.000	0.324	0.395	1.243	0.819	2.450
2q	0.000	-	0.071	0.069	0.496	0.944

Esto significa que la magnetización del sistema no se ve afectada por la presencia de este defecto. Además, la configuración AF en el modelo SW1 está casi degenerada con el estado magnético $M = 2 \mu_B$, para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. En contraste, la configuración $M = 2 \mu_B$ es la más estable para el modelo SW2, situándose 0.024 eV por debajo de la configuración AF. Al mismo tiempo, las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y $M = 3 \mu_B$ son solo 0.052 y 0.076 eV menos estables que la configuración $M = 2 \mu_B$, respectivamente. La configuración NM es la menos estable para el modelo SW2.

Los análisis de densidad de spin y Mulliken para el modelo más estable, SW2, (en las configuraciones AF y $M = 2 \mu_B$) revelan que tres átomos de Si con DB y el átomo de carbono etiquetado como "B" en la [Figura 5.3.6](#) son responsables de las principales contribuciones al magnetismo del sistema ([Figuras 5.3.6 \(a\) y \(b\)](#)).

Tabla 5.3.3 Energías relativas (eV) calculadas para diferentes configuraciones magnéticas de la capa buffer de grafeno con un defecto de Stone-Wales sobre 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable. NM: no magnética, AF: antiferromagnética.

Modelo	NM	AF	M= 1 μ_B	M= 2 μ_B	M= 3 μ_B	M= 3 μ_B
SW1	0.187	0.000	0.084	0.003	0.353	0.626
SW2	0.203	0.024	0.052	0.000	0.076	0.145

En efecto, para la configuración $M = 2 \mu_B$, la iso-superficie de densidad de spin down se concentra principalmente en esos átomos de Si; cada uno de ellos contribuyendo desde 0.4 a 0.5 μ_B al momento magnético total del sistema. Simultáneamente, el átomo de carbono B proporciona la principal contribución a la iso-superficie de densidad de spin down, añadiendo 0.2 μ_B a este efecto. Para la configuración AF, los valores absolutos de los tres átomos de Si y carbono B son muy similares a los del caso anterior, aunque sus signos varían según los átomos pertenecientes a las superficies spin up o spin down ([Figura 5.3.6 \(a\)](#)).

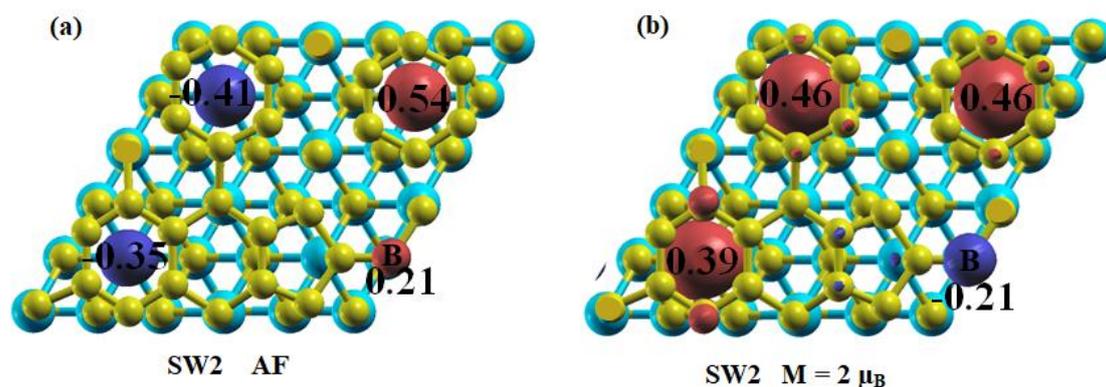


Figura 5.3.6 Vistas superiores de las iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.001 e/\text{\AA}^3$) para el modelo SW2 en las configuraciones (a) antiferromagnética (AF) y (b) $M = 2 \mu_B$, respectivamente. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. Las esferas grandes de color celeste denotan átomos de Si y las esferas amarillas denotan átomos de C. Los valores del análisis de Mulliken se muestran en negro.

5.3.3 Propiedades eléctricas

Comprender las propiedades eléctricas que surgen como consecuencia de las complejas interacciones atómicas interfaciales en el sistema SiC-BL es fundamental si queremos aprovechar al máximo el crecimiento epitaxial del grafeno en electrónica,

fotónica o catálisis. Se ha visto que los defectos estructurales modifican de forma destacada la estructura de la banda del grafeno *free-standing* [37, 38]. En efecto, pueden promover estados de resonancia localizados y agudos en el nivel de Fermi, actuar como centros de *scattering* de electrones y reducir así, de manera notable, la conductividad eléctrica [39, 40]. Aunque esta es la regla general, también hay algunas excepciones en las que los defectos pueden diseñarse en matrices regulares para generar estados metálicos o aislantes [41, 42].

En esta sección exploramos las propiedades eléctricas del sistema SiC-BL con defectos Stone-Wales, monovacancia y divacancia en la BL. A continuación, se presentan y discuten detalladamente los resultados más importantes de la investigación, enfatizando las diferencias encontradas en cuanto a la naturaleza electrónica de los sistemas BL defectuosos y perfectos.

Para evaluar las propiedades eléctricas de las interfaces defectuosas de los sistemas SV, DV y SW, se calcularon las estructuras de banda considerando diferentes configuraciones magnéticas. Los resultados se muestran en las Figuras 5.3.7-5.3.9.

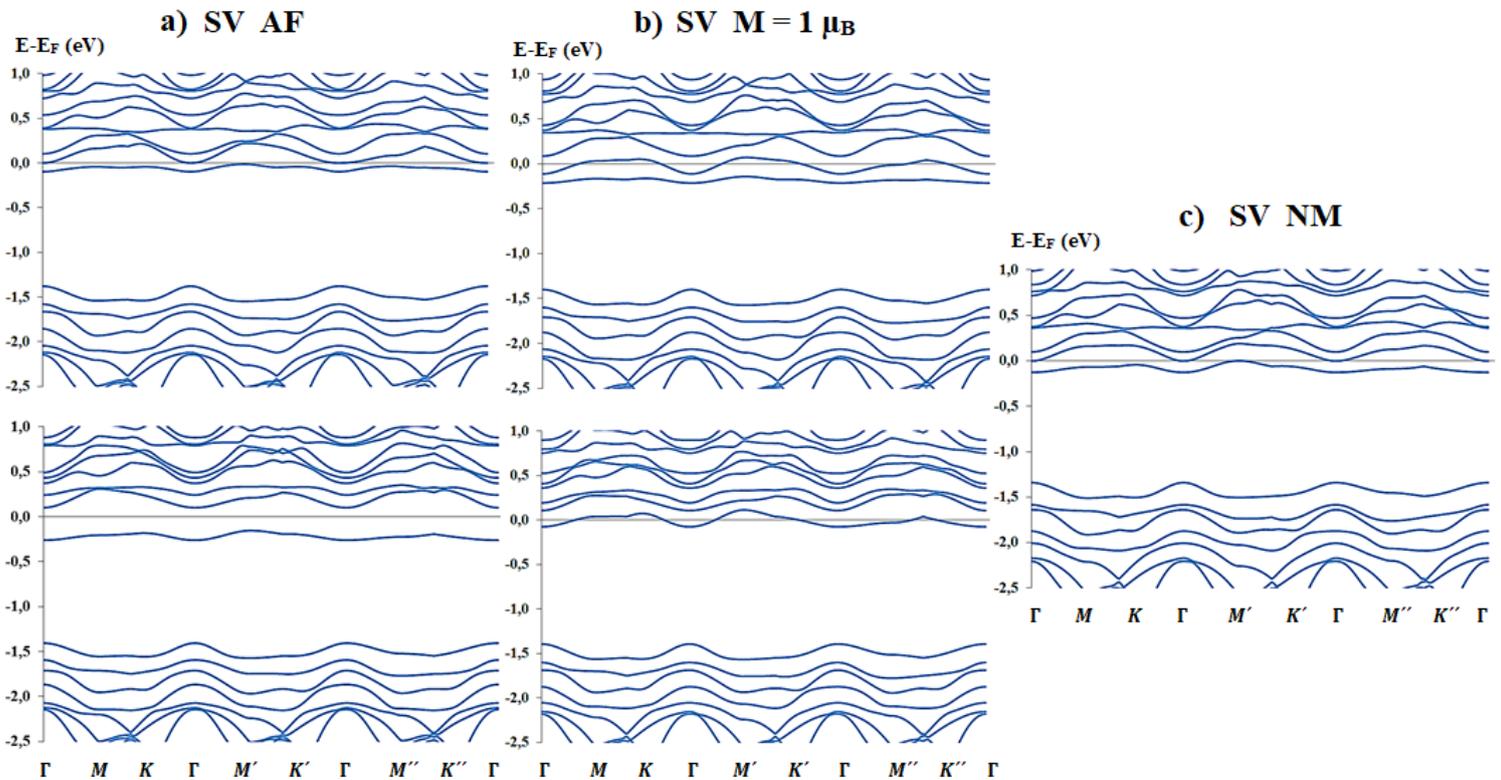


Figura 5.3.7 Estructuras de bandas determinadas para la capa buffer de grafeno con una vacancia sobre 6H-SiC(0001) (sistema SV), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. ((a) – (c)): configuraciones antiferromagnética (AF), $M = 1 \mu_B$ y no magnética (NM), respectivamente. Las figuras superior e inferior en (a) y (b) corresponden a los canales spin up y spin down, respectivamente.

Los *band gaps* calculados para el nivel de teoría vdW-DF/DZP se compilan en la [Tabla 5.3.4](#). Con fines comparativos, los datos mostrados previamente ([sección 4.3.3](#)) para el sistema PBL también se incluyen en la tabla.

Como se puede observar en la [Figura 5.3.7 \(a\)](#), el sistema SV en su configuración magnética más estable, AF, es un semiconductor con un *band gap* indirecto casi nulo en el canal spin up y un *band gap* indirecto de 0.25 eV en el canal spin down. Esto significa que la monovacancia rompe la casi degeneración existente para el sistema PBL en su configuración magnética más estable, AF, donde se exhibe un *band gap* de 0.19 eV para ambos canales (ver [sección 4.3.3](#)). En contraste, el sistema SV en el estado $M = 1 \mu_B$, casi degenerado con la configuración AF, es metálico en el canal spin down ([Figura 5.3.7 \(b\)](#)), lo que implica que el *band gap* previamente medido en el mismo canal y configuración magnética para el SiC-BL sin defectos, desapareció por completo.

Con el objetivo de comprender la contribución orbital en las bandas cercanas a la energía de Fermi, se calculó la densidad de estados proyectada (PDOS) ([Figura 5.3.10](#)) al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los análisis de PDOS indican que la banda de conducción (CB) más baja en el canal spin up de la configuración AF tiene un carácter orbital predominantemente *p*, derivado de los átomos de carbono. Simultáneamente, la banda de valencia (VB) más alta está dominada principalmente por orbitales *p* de átomos de silicio, a pesar de que la contribución de los orbitales *p* de átomos de C sigue siendo importante. En el canal de spin down, los orbitales *p* de los átomos de Si y C y también los orbitales *d* de los átomos de Si contribuyen igualmente al CB. Sin embargo, el VB está controlado por orbitales *p* de átomos de C.

En contraste, el estado $M = 1 \mu_B$, casi degenerado con la configuración AF, es metálico en el canal de spin down ([Figura 5.3.7 \(b\)](#)), lo que implica que el *band gap* previamente medido en el mismo canal y configuración magnética para el sistema PBL, desapareció por completo.

Por otro lado, para el estado $M = 1 \mu_B$ la estructura de bandas en el canal spin up también es metálica pero exhibe un *band gap* casi nulo por encima del nivel de Fermi, entre la VB que cruza el nivel de Fermi y la CB. La configuración NM, también casi degenerada con el estado AF, tiene un carácter metálico distintivo como el observado para el estado NM del PBL ([Figura 5.3.7 \(c\)](#)).

Los datos antes mencionados dejan claro que la degeneración energética entre los estados más estables, a saber, AF, NM y $M = 1 \mu_B$, da como resultado configuraciones con propiedades electrónicas muy disímiles. Este es un escenario muy diferente al verificado para el sistema PBL donde las configuraciones magnéticas degeneradas más estables (estados AF y $M = 4 \mu_B$) comparten una naturaleza semiconductora ([sección 4.3.3](#)). Lo más probable es que las distorsiones de red inducidas por la vacancia, luego controladas por la interacción con el sustrato sean el origen de este comportamiento.

Para la configuración $M = 2 \mu_B$, que está solo 0.064 eV por encima del estado AF en el nivel de teoría vdW-DF/DZP, el comportamiento semimetal verificado para el sistema PBL se convierte en un patrón *half-metal* en virtud de ambos, un patrón metálico en el canal spin up con una *band gap* indirecto casi nulo por encima del nivel de Fermi y un patrón de semiconductor claro en el canal spin down. Además, la estructura de banda spin down en la configuración $M = 2 \mu_B$ posee el *band gap* más grande de todos los sistemas defectuosos (1.64 eV).

El comportamiento metálico verificado por el sistema PBL se mantiene en el estado $M = 3 \mu_B$, a pesar de que hay un *band gap* directo (0.16 eV) por encima del nivel de Fermi en el punto K de la zona de Brillouin en el canal de spin up y un *band gap* indirecto de 0.16 eV por debajo del nivel de Fermi en el canal spin down, entre la VB y la CB parcialmente llena que cruza el nivel de Fermi.

Con respecto a la configuración $M = 4 \mu_B$, el carácter semiconductor determinado para el sistema PBL también se mantiene al eliminar un átomo en la BL, aunque el canal de spin down muestra una reducción de casi el 70% del *band gap* en la BL defectuosa. Como se informa en las [secciones 4.3.2](#) y [5.3.2](#), la distribución de la densidad de spin en los estados magnéticos altos ($M = 2 \mu_B$, $3 \mu_B$ y $4 \mu_B$) de los sistemas SV y PBL es muy similar, teniendo en cuenta que ambos, los átomos de carbono del grafeno y los átomos de Si con DB contribuyen significativamente al momento magnético general. Por lo tanto, cabría esperar propiedades electrónicas similares para estos sistemas.

Las estructuras de banda determinadas para el sistema DV, en las configuraciones NM y $M = 1 \mu_B$, se muestran en la [Figura 5.3.8](#). Como se señaló anteriormente, la introducción de dos vacancias en la red de carbono de la BL provoca la pérdida del magnetismo del sistema SiC-BL, por lo que el estado más estable para el modelo DV es el NM. Aparentemente, esta configuración es un verdadero

semiconductor con un *band gap* de 0.54 eV en el punto Γ , a diferencia del carácter metálico observado en los sistemas PBL y SV en el estado NM.

Los análisis de PDOS indican que la VB en el estado NM presenta principalmente un carácter orbital *p* causado por átomos de carbono, mientras que la CB está principalmente influenciada por orbitales *d* de átomos de Si y la suma de orbitales *p* de los átomos de silicio y carbono.

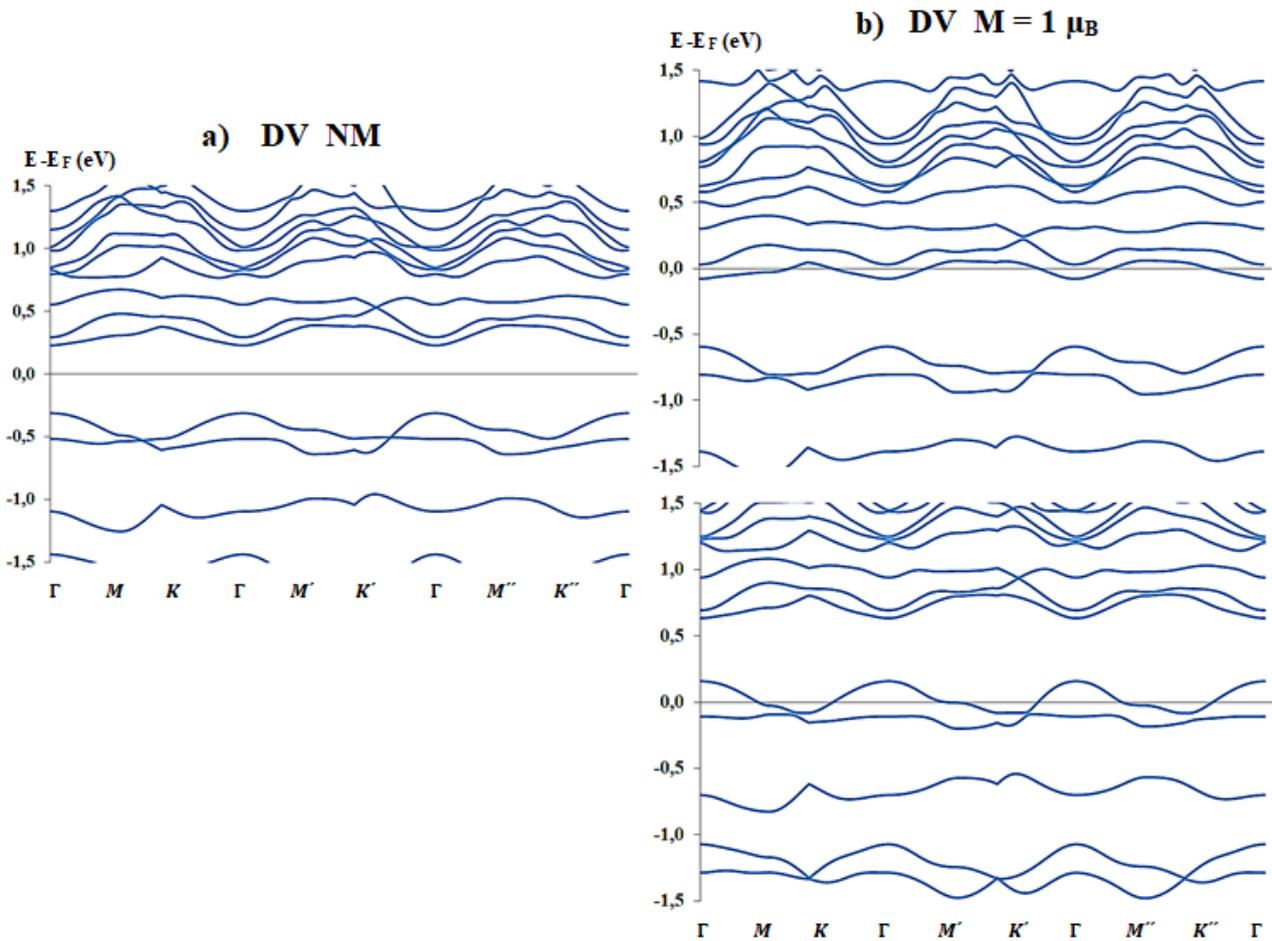


Figura 5.3.8 Estructuras de bandas determinadas para la capa buffer de grafeno con una divacancia sobre 6H-SiC(0001) (sistema DV), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. ((a) – (b)): configuraciones no magnética (NM) y $M = 1 \mu_B$, respectivamente. Los gráficos superior e inferior en (b) corresponden a los canales spin up y spin down, respectivamente.

A diferencia de la discusión presentada para el sistema SV, la conservación del carácter semiconductor en el DV no puede justificarse en términos de una configuración magnética común con respecto al sistema PBL. De hecho, como se mencionó anteriormente, la configuración magnética más estable del sistema DV es NM. Esta configuración es el resultado de una interacción compleja que involucra varios factores

como la unión al sustrato, una distorsión importante alrededor de la vacancia (en comparación con SV), la formación de átomos de silicio hipercoordinados ([sección 5.3.1](#)), la periodicidad de la vacancia y el número de DB restantes. Por tanto, es difícil establecer una correlación directa entre la naturaleza magnética y la electrónica.

Se detecta un comportamiento metálico en la configuración $M = 1 \mu_B$, al igual que para el sistema SV, con la diferencia de que la situación de ambos canales es inversa, es decir, en el canal spin up ([Figura 5.3.8 \(b\)](#)) se encontró un comportamiento metálico neto, mientras que la estructura en el canal spin down (también metálica) tiene un *band gap* indirecto de 0.01 eV por debajo del nivel de Fermi, entre la VB y la CB cruzando el nivel de Fermi.

Al mismo tiempo, la configuración $M = 2 \mu_B$ es de naturaleza *half-metal*, de manera similar al caso PBL. Es decir, en el canal de spin up se verifica un *band gap* casi nulo (0.08 eV) y en el canal de spin down se observa un carácter metálico.

En relación a la configuración $M = 3 \mu_B$, se mantiene el carácter metálico presente en los sistemas PBL y SV. No obstante, se encuentra un *band gap* directo por encima del nivel de Fermi (0.05 eV) en el canal spin up, entre la VB que cruza el nivel de Fermi y la CB, y se observa un *band gap* indirecto mayor (0.40 eV) por debajo del nivel de Fermi en el canal spin down.

En concordancia con los sistemas PBL y SV, se encuentra un carácter semiconductor en ambos canales de la configuración $M = 4 \mu_B$. También vale la pena señalar que en el canal spin up de este estado, un cono de Dirac *graphene-like* en el punto K' de la zona de Brillouin en el nivel de Fermi.

Las estructuras electrónicas de las configuraciones $M = 2 \mu_B$, $M = 3 \mu_B$ y $M = 4 \mu_B$ en el canal spin up corresponden a un dopado tipo-*n*, lo que significa que el nivel de Fermi se ha desplazado hacia arriba a la CB, en comparación con el estado NM. En este caso, el aumento del magnetismo da como resultado un carácter de dopaje de tipo-*n* más característico. Por otro lado, las estructuras electrónicas de todas las configuraciones magnéticas en el canal spin down son de tipo-*p*, con un desplazamiento de la energía de Fermi muy similar hacia la VB.

En la [Figura 5.3.9](#) se muestran las estructuras de banda para los sistemas SW. El estado magnético $M = 2 \mu_B$ es un semiconductor con un *band gap* indirecto casi nulo en el canal spin up ([Figura 5.3.9 \(a\)](#)); esto es de hecho una recurrencia para este estado magnético en casi todos los sistemas estudiados (la excepción es el sistema SV).

En este canal, la CB presenta principalmente un carácter orbital p de átomos de C, mientras que la VB está igualmente dominada por orbitales p de átomos de Si y C, aunque los orbitales d de átomos de Si también hacen una contribución significativa. Para el canal spin down, el *band gap* es mayor (0.45 eV). Ahora, la VB se encuentra muy por debajo del nivel de Fermi y se observa en dicha banda un carácter orbital p claro de los átomos de C. En cuanto a la CB en el canal spin down, los orbitales d y también p de los átomos de Si marcan esta banda.

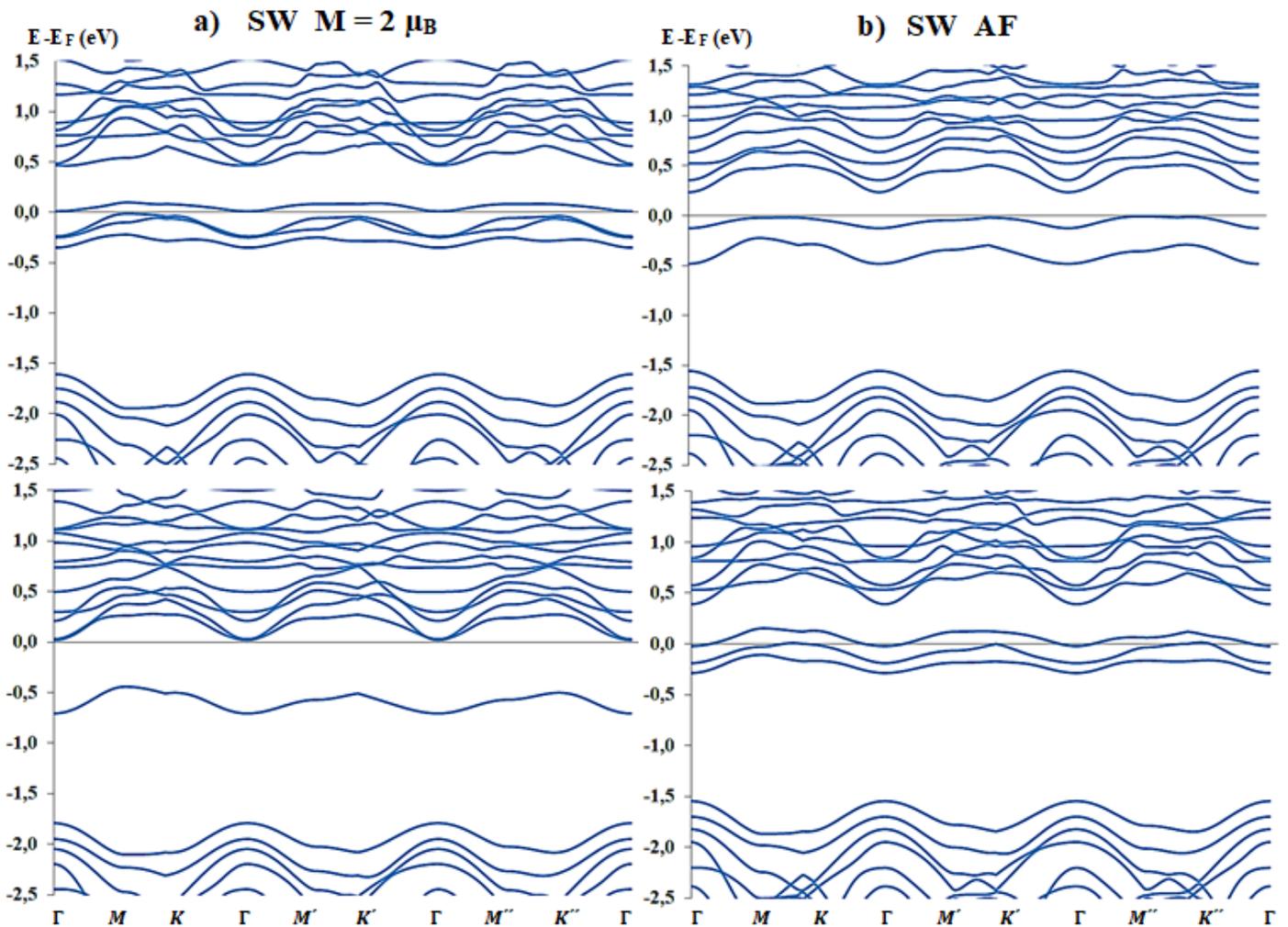


Figura 5.3.9 Estructuras de bandas determinadas para la capa buffer de grafeno con un defecto Stone-Wales sobre 6H-SiC(0001) (sistema SW), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. ((a) – (b)): configuraciones $M = 2 \mu_B$ y antiferromagnética (AF), respectivamente. Los gráficos superior e inferior corresponden a los canales spin up y spin down, respectivamente.

Cabe destacar que, según el análisis PDOS para todos los modelos, los orbitales d de los átomos de Si siempre hacen contribuciones importantes a la CB en los canales de spin down de las configuraciones magnéticas más estables.

El estado AF, casi degenerado energéticamente con el estado $M = 2 \mu_B$, muestra un *band gap* de 0.24 eV en ambos canales. A pesar de esto, las estructuras de bandas en la región del nivel de Fermi son bastante diferentes en ambos canales (ver [Figura 5.3.9 \(b\)](#)). El *band gap* está por encima del nivel de Fermi en el canal spin down (el sistema es metálico en este canal); la VB cruza el nivel de Fermi con un carácter de orbital p adquirido a partir de átomos de Si y C (principalmente átomos de C de la BL). Concomitantemente, en el canal spin up esta banda se encuentra por debajo del nivel de Fermi a través del camino estudiado en la zona de Brillouin. Se acerca a este nivel en las líneas MK, M'K', M''K'' y se caracteriza principalmente por orbitales p de átomos de Si. Por el contrario, en ambos canales la CB tiene un comportamiento similar, controlada uniformemente por orbitales p de átomos de Si y C.

Tabla 5.3.4 *Band gaps* (eV) calculados para el nivel de teoría vdW-DF/DZP para diferentes configuraciones magnéticas de la BL defectuosa sobre 6H-SiC(0001). También se incluyen los *band gaps* del sistema SiC-BL perfecto (PBL). SV: sistema SiC-BL con una vacancia en la BL, DV: sistema SiC-BL con una divacancia en la BL, SW: sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL, NM: no magnético, AF: antiferromagnético.

		PBL	SV	DV	SW
AF	spin up	0.19	0.01	-	0.24
	spin down	0.19	0.25		M*
$M = 1 \mu_B$	spin up	M*	M*	M*	M*
	spin down	0.24	M*	M*	M*
$M = 2 \mu_B$	spin up	0.01	M*	0.08	0.02
	spin down	M*	1.64	M*	0.45
$M = 3 \mu_B$	spin up	M*	M*	M*	M*
	spin down	M*	M*	M*	M*
$M = 4 \mu_B$	spin up	0.12	0.13	0.00	0.41
	spin down	2.09	0.67	0.44	1.46
NM		M*	M*	0.54	*M

*M denota carácter metálico.

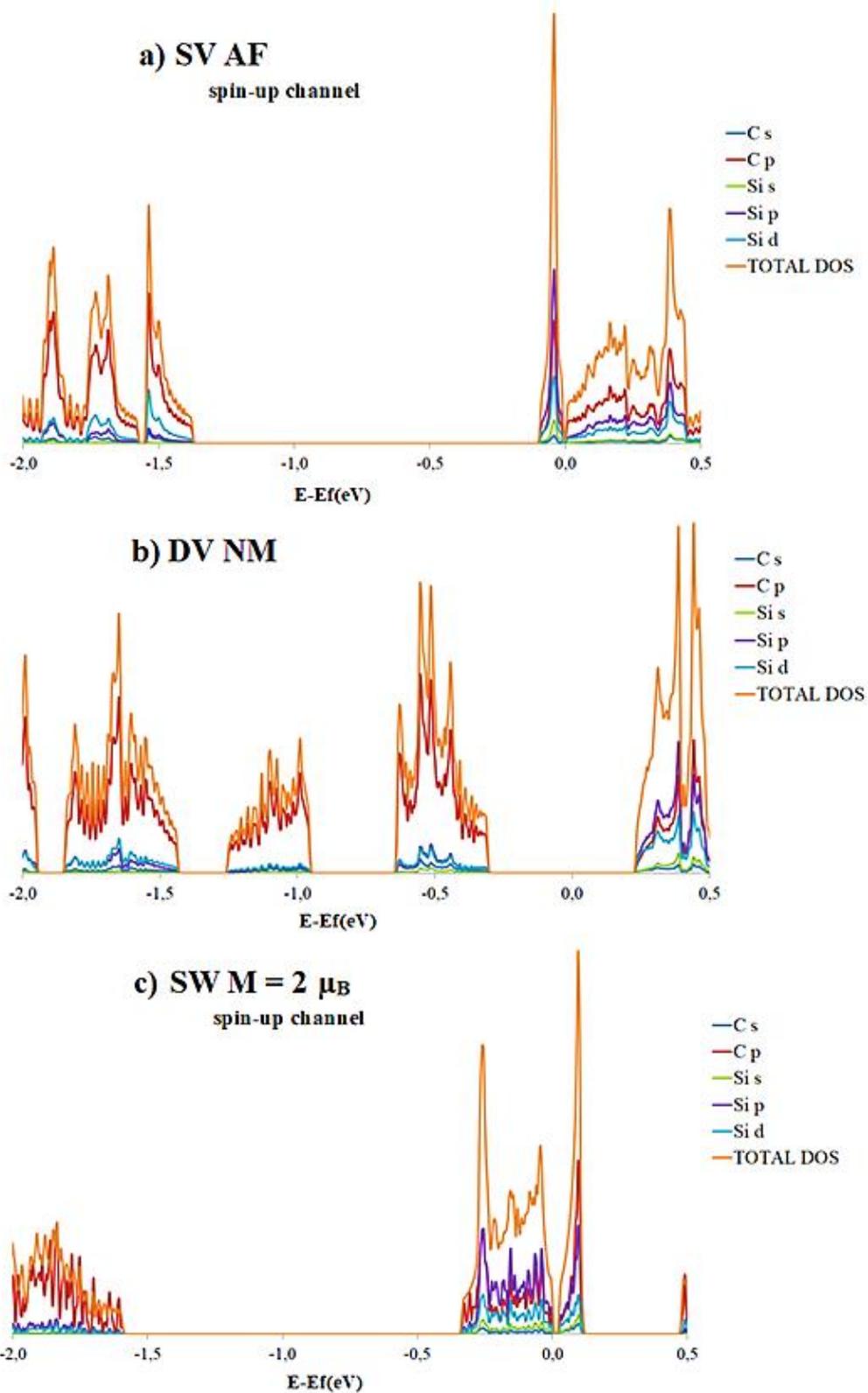


Figura 5.3.10 Densidad de estados proyectada (PDOS) para las configuraciones más estables de los sistemas SiC-BL defectuosos, al nivel de teoría vdW-DF/DZP.

Por otro lado, la configuración $M = 1 \mu_B$ es metálica. Es de destacar que todos los sistemas SV, DV y SW son metálicos en la configuración $M = 1 \mu_B$, es decir que el *band gap* detectado para el sistema PBL en la misma configuración desaparece para los sistemas defectuosos.

Un carácter metálico es aparente en el estado $M = 3 \mu_B$, al igual que las configuraciones $M = 3 \mu_B$ de los sistemas PBL, SV y DV. Sin embargo, hay una *band gap* de 0.43 eV por encima del nivel de Fermi en el canal spin up de esta configuración magnética.

Conforme con los resultados de los sistemas PBL, SV y DV, la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema SW es un semiconductor. Pese a esto, se encontró una disminución del *band gap* en el canal spin down y un aumento en el canal spin up, debido a la presencia del defecto de SW, en comparación con el sistema PBL. La disminución en el canal spin down es menor que la observada en los sistemas con una y dos vacancias. El *band gap* más grande observado entre todas las configuraciones magnéticas del sistema SW corresponde al canal spin down del estado $M = 4 \mu_B$ (1.46 eV). Por el contrario, el estado NM tiene un carácter metálico distintivo como el que se ve en el resto de los estados NM, con la excepción del sistema defectuoso DV.

El cálculo de masas efectivas de electrones (m^*_e) y huecos (m^*_h) de los sistemas SV, DV, SW se recogen en las [Tablas 5.3.5](#) y [5.3.6](#). Por comparación, se realizaron también los cálculos del sistema PBL. Hasta el momento, no hay datos experimentales disponibles para cortejar resultados. Debido a la simetría de estos modelos, no solo se observan múltiples valles energéticamente equivalentes, sino también crestas equivalentes. En el caso que el mínimo o el máximo se alcanzó en varios puntos a lo largo de las líneas ΓM , $K\Gamma M'$, $K'\Gamma M''$ y $K''\Gamma$, se efectuó un cálculo de masa efectiva individual para cada uno de ellos siguiendo la [ecuación 3.8](#).

Para el sistema PBL, solo en el caso de la configuración $M = 4 \mu_B$ los mínimos y máximos equivalentes se ubican en el mismo punto (Γ). Recordemos que las configuraciones magnéticas más estables para el sistema PBL son la AF y la $M = 4 \mu_B$. Específicamente para el estado AF, las masas efectivas de electrones ajustadas a los cuatro mínimos equivalentes son muy similares para los canales spin up and spin down: los valores oscilan entre 1.21 y 1.32 m_0 ($m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$ kg). Por el contrario, el máximo se alcanza en un solo punto de la VB y presenta una masa efectiva de hueco muy alta de $m^*_h = 10.8 m_0$, en ambos canales. Esto es razonable porque los canales de spin up y spin down en el estado antiferromagnético están casi degenerados (las

estructuras de bandas son muy similares (ver [Figura 4.3.6](#)) y presentan un *band gap* indirecto de aproximadamente 0.2 eV, al nivel de teoría vdW-DF).

Con respecto a la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema PBL, el menor *band gap* observado en el canal spin up (en comparación con el *band gap* del canal spin up del estado AF) se refleja en masas efectivas de electrones más pequeñas.

Tabla 5.3.5 Masas efectivas de electrones (m_e^*) y huecos (m_h^*) en unidades de m_0 determinadas para diferentes configuraciones magnéticas del SiC-BL con una vacancia en la BL (SV) y para el sistema SiC-BL perfecto (PBL), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, a lo largo de los caminos ΓM , $\Gamma M'$, $K'\Gamma M''$ y $K''\Gamma$ en la zona de Brillouin.

			$m_e^* \Gamma M$	$m_e^* K\Gamma M'$	$m_e^* K'\Gamma M''$	$m_e^* K''\Gamma$	$m_h^* \Gamma M$	$m_h^* K\Gamma M'$	$m_h^* K'\Gamma M''$	$m_h^* K''\Gamma$
PBL	AF	spin up	1.31	1.26	1.21	1.32			10.78	
		spin down	1.31	1.26	1.26	1.32			10.86	
	$M = 1 \mu_B$	spin up					-			
		spin down	0.88	1.30	1.31	0.83			7.22	
	$M = 2 \mu_B$	spin up			1.11				1.06	
		spin down					-			
	$M = 3 \mu_B$	spin up					-			
		spin down					-			
	$M = 4 \mu_B$	spin up	0.84	0.71	0.81	0.79	1.52	1.43	1.51	1.51
		spin down	1.10	1.44	1.53	1.11	0.86	0.71	0.67	0.83
	NM								-	
SV	AF	spin up	1.05	0.92	2.04	1.57			2.61	
		spin down	0.99	1.49	1.11	0.84			2.18	
	$M = 1 \mu_B$	spin up					-			
		spin down					-			
	$M = 2 \mu_B$	spin up					-			
		spin down	1.01	1.01	1.81	1.50	0.79	0.65	1.23	1.23
	$M = 3 \mu_B$	spin up					-			
		spin down					-			
	$M = 4 \mu_B$	spin up	1.78	2.89	1.20	1.14			1.13	
		spin down			1.09		1.01	0.67	1.05	1.40
	NM								-	

Tabla 5.3.6 Masas efectivas de electrones (m_e^*) y huecos (m_h^*) en unidades de m_0 determinadas para diferentes configuraciones magnéticas del SiC-BL con una divacancia en la BL (DV) y para el sistema SiC-BL con un defecto Stone-Wales en la BL (SW), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, a lo largo de los caminos ΓM , $\Gamma M'$, $K'\Gamma M''$ y $K''\Gamma$ en la zona de Brillouin.

		$m_e^* \Gamma M$	$m_e^* K\Gamma M'$	$m_e^* K'\Gamma M''$	$m_e^* K''\Gamma$	$m_h^* \Gamma M$	$m_h^* K\Gamma M'$	$m_h^* K'\Gamma M''$	$m_h^* K''\Gamma$	
AF										
DV	M = 1 μ_B	spin up								
		spin down								
	M = 2 μ_B	spin up	1.79	1.02	0.82	1.46		2.31		
		spin down								
	M = 3 μ_B	spin up								
		spin down								
	M = 4 μ_B	spin up		0.06				0.06		
		spin down		1.00				0.44		
NM		1.54	1.12	0.91	1.34	1.84	1.36	1.06	1.58	
SW	AF	spin up	0.63	0.47	0.69	0.79		7.84		
		spin down								
	M = 1 μ_B	spin up								
		spin down								
	M = 2 μ_B	spin up	2.47	1.88	1.61	2.25		2.23		
		spin down	0.64	0.51	0.40	0.73		1.05		
	M = 3 μ_B	spin up								
		spin down								
	M = 4 μ_B	spin up	8.05	2.19	1.15	3.00		9.80		
		spin down	0.76	1.04	1.38	0.88	0.92	1.01	1.09	1.00
	NM									

De la misma manera, el mayor *band gap* en el canal spin down se traduce en un aumento de las masas efectivas de los electrones. En contraste, las masas efectivas de los huecos en la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema PBL no siguen directamente la línea de relación con el tamaño del *band gap*, probablemente debido al efecto *spin-orbit splitting* detectado en las bandas de valencia. Este efecto se pierde en la estructura de bandas de los sistemas defectuosos. Sumado a esto, el aumento del momento magnético en el sistema PBL puede relacionarse directamente con unas masas efectivas de huecos más pequeñas.

La remoción de un átomo de carbono en la BL genera distorsiones estructurales en todo el sistema, resultando en una clara anisotropía (según la trayectoria estudiada en la zona de Brillouin) en las estructuras de bandas del sistema SV, que se refleja en las masas efectivas. Efectivamente, mientras que en la configuración AF todos los valles ocurren en el punto gamma, los valores de m_e^* varían desde 0.92 a $2.04 m_0$ en el canal spin up y desde 0.84 a $1.49 m_0$ en el canal spin down. En cuanto al CB, el máximo se alcanza en un solo punto del camino, pero el valor de m_h^* se reduce en un 76-80% en el estado magnético AF del sistema PBL. De esta manera, hay una caída en los valores de las masas efectivas de huecos desde el sistema PBL al SV. La falta de un enlace C-Si en la interfaz en este último sistema, que reduciría el efecto de *scattering*, podría explicar esta distinción.

En cuanto a la configuración más estable (NM) del sistema DV, se calcularon cuatro m_e^* y cuatro m_h^* al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Se obtuvieron masas efectivas de electrones muy similares para las configuraciones $M = 2 \mu_B$ y NM, aunque los *band gaps* son muy diferentes en ambas configuraciones (véanse las [Tablas 5.3.4](#) y [5.3.6](#)). En la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema DV, el máximo y el mínimo se alcanzan en un solo punto del camino (K'). En el canal spin up (que comprende el cono de Dirac *graphene-like* mencionado anteriormente) se verifica la masa efectiva más pequeña de todos los sistemas defectuosos ($0.06 m_0$ para las masas efectivas de electrones y huecos).

También se midieron masas efectivas más pequeñas (m_e^* que varían de 0.47 a $0.79 m_0$ y un valor de $7.84 m_0$ para m_h^*) para el estado AF del sistema SW en comparación con el mismo estado del sistema PBL. Para el estado magnético más estable sistema SW, $M = 2 \mu_B$, los valores de m_e^* varían desde 1.61 a $2.47 m_0$ en el canal spin up y se encontraron masas efectivas más pequeñas en el canal spin down

(desde 0.40 a 0.73 m_0). También, la m_h^* en los canales spin up y down vale 2.23 y 1.05 m_0 , respectivamente. La masa efectiva de huecos más grande entre todos los sistemas estudiados corresponde al canal spin up de la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema SW. Es probable que esto se deba a la VB plana, lo que hace que la aproximación parabólica no sea ideal para este modelo. Las masas efectivas en el canal de spin down de la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema SW son en general menores que las obtenidas para la misma configuración magnética del sistemas PBL.

En definitiva, los resultados muestran que las masas efectivas de los huecos decaen al eliminar uno y dos átomos de carbono de los sistemas SiC-BL, teniendo en cuenta los estados magnéticos más estables. Es bien sabido que el tamaño de la masa efectiva afecta directamente a la movilidad de los electrones, ya que ambas magnitudes son inversamente proporcionales. Basándonos en nuestros resultados, sugerimos que las direcciones de corriente se seleccionen cuidadosamente en estos modelos. De lo contrario, se producirán movilidades de electrones demasiado pequeñas.

5.3.4 Estudio del sistema SiC-BL-EG con defectos

En esta sección, nos centraremos en el estudio de la estructura, estabilidad energética y propiedades magnéticas y eléctricas de la capa epitaxial de grafeno (EG) crecida sobre SiC, en la presencia de una capa buffer defectuosa subyacente. La motivación para este estudio es doble: a) obtener conocimiento sobre el efecto de las interacciones de *stacking* en las propiedades magnéticas previamente estudiadas en el sistema SiC-BL defectuosos y b) estudiar el efecto de los defectos en la BL en las propiedades eléctricas de la EG.

5.3.4.1 Caracterización estructural y energética

Las geometrías optimizadas de los modelos correspondientes SV, DV y SW acoplados con la capa EG por encima (denominados SV-EG, DV-EG y SW-EG, respectivamente), se compilan en la [Figura 5.3.11](#). Para todos los modelos defectuosos, el apilamiento AB entre las capas BL y EG, así como la conformación planar de la capa EG, se mantienen en términos generales; solo se encontró una pequeña desviación de del apilamiento AB exacto en el modelo DV-EG. Como se indica en las [Figuras 5.3.11](#)

(a) – (c), la distancia promedio entre las capas BL y EG en los modelos defectuosos varía aproximadamente desde 3.45 Å a 3.47 Å y la distancia promedio de enlace de los átomos de carbono de la BL a la bicapa superior de SiC va desde 2.00 Å a 2.03 Å.

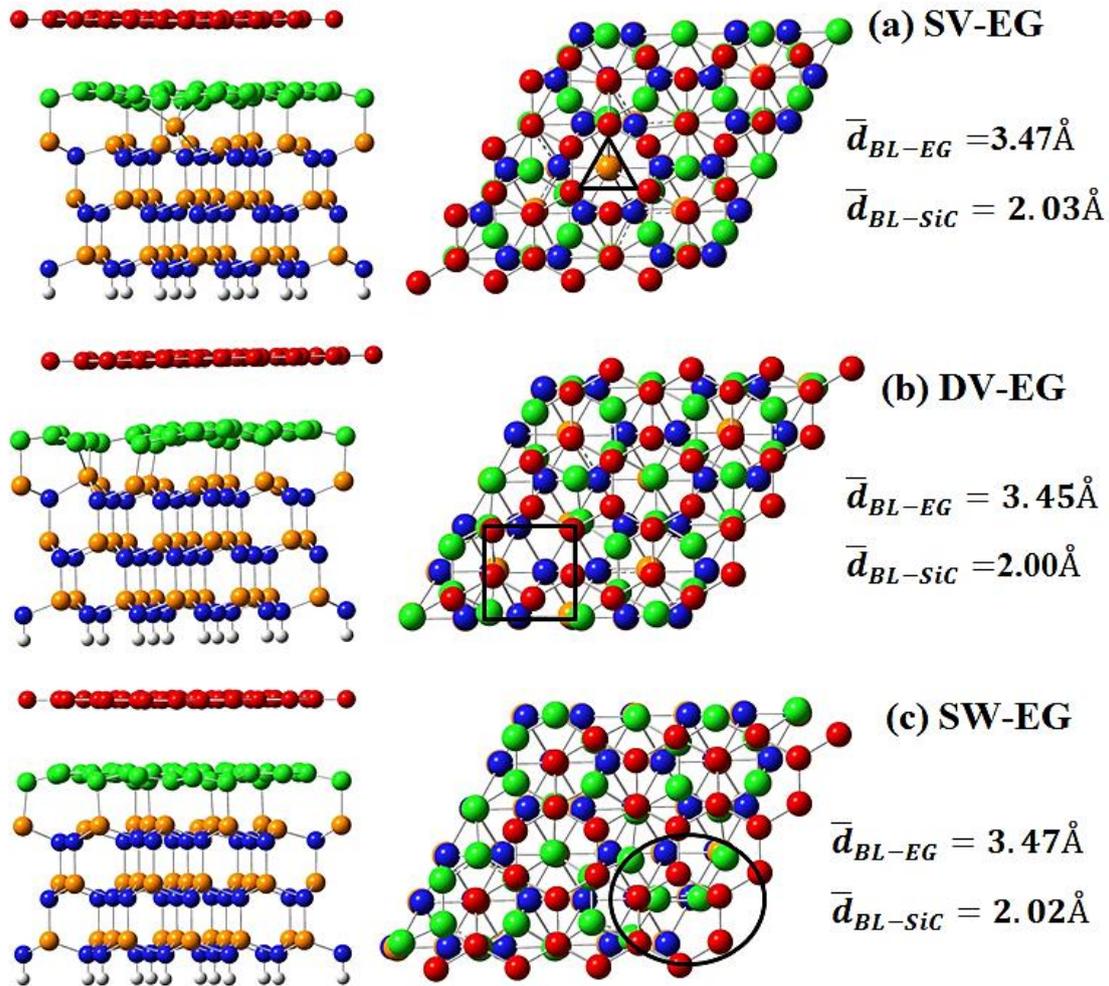


Figura 5.3.11 Celdas unitarias optimizadas para la capa buffer de grafeno 4×4 defectuosa sobre 6H-SiC(0001) con la capa de grafeno epitaxial (EG) por encima. Las figuras izquierda y derecha corresponden a vistas lateral y superior de: (a) sistema con una vacancia (SV-EG), (b) sistema con una divacancia (DV-EG) y (c) sistema con un defecto Stone-Wales (SW-EG). Los parámetros estructurales fueron calculados para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno del SiC están coloreados en azul, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono de la BL están coloreados en verde y los átomos de carbono de la EG están coloreados en rojo. La región central de los defectos se representa con una forma geométrica negra en las correspondientes vistas superiores.

De manera similar a los resultados obtenidos para el sistema SiC-BL-EG perfecto (PBL-EG), la distancia promedio de enlace de los átomos de carbono en la BL a los átomos de Si en SiC no se ve afectada por la presencia de la capa EG en todos los

modelos defectuosos. La distancia BL-EG más corta se encuentra en el modelo DV-EG (incluso más corta que en el sistema SiC-BL-EG). Esto podría explicarse por la curvatura adicional causada por la formación de las vacancias, en comparación con el no defectuoso. Como se describió anteriormente, las distorsiones estructurales causadas por la vacancia son significativas, incluida la formación de átomos de silicio hipercoordinados en el sustrato.

Las E_{ib} para los modelos SV-EG, DV-EG y SW-EG en sus configuraciones más estables son: -27.54 meV/\AA^2 , -25.95 meV/\AA^2 y -29.48 meV/\AA^2 , indicando que todos los acoplamientos de la EG son favorables. Nótese que incluso el modelo SW-EG es más estable que el modelo PBL-EG. Salvo el sistema DV-EG, los valores de E_{ib} son algo mayores (en valor absoluto) que los del *bilayer graphene* (-25.96 meV/\AA^2), al mismo nivel de teoría.

Por otra parte, como una forma de evaluar sugerencias previas derivadas de hallazgos experimentales en cuanto a que la BL es la capa preferida para la formación de vacancias, consideramos también la formación de una monovacancia en la EG. El resultado respalda los datos experimentales: para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, la presencia de vacancias en la BL es más estable por 4.3 eV.

5.3.4.2 Propiedades magnéticas

En la [Tabla 5.3.7](#), se muestran las energías relativas con respecto a las configuraciones magnéticas más estables para los arreglos SV-EG, DV-EG y SW-EG. Complementando esta información, en la [Figura 5.3.12](#), se exhiben las iso-superficies de densidad de spin al nivel $\pm 0.0005 \text{ e/\AA}^3$ para algunas configuraciones magnéticas de los mismos sistemas.

Para el sistema SV-EG, el arreglo AF emerge como la configuración más estable. Esta es la misma situación encontrada anteriormente para el modelo simple SV (es decir, sin la capa EG). Además, se hizo evidente un estado ferrimagnético ($M = -1.7 \mu_B$) sólo 2 meV menos estable, que no se había observado en el modelo SV simple ([Figura 5.3.12 \(e\)](#)). El gráfico de iso-superficies de densidad de spin para el estado AF sugiere una distribución magnética idéntica en la interfaz SiC-BL entre los modelos con y sin la capa EG (comparar con [Figura 4.3.5 \(b\)](#)). Como se muestra en la [Figura 5.3.12 \(d\)](#), la densidad de spin se concentra casi exclusivamente en dos regiones muy distintas,

donde cada uno de los átomos de Si con DB lleva un momento magnético neto de: $0.41 \mu_B$, $-0.13 \mu_B$, $-0.01 \mu_B$ y $0.01 \mu_B$.

Tabla 5.3.7 Energías relativas (eV) calculadas para diferentes configuraciones magnéticas de los sistemas SiC-BL-EG para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. SV-EG: modelo con una vacancia. DV-EG: modelo con una divacancia SW-EG: modelo con un defecto Stone-Wales. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado magnético más estable. NM: no magnético, AF: antiferromagnético. También se muestran los datos correspondientes para los sistemas SiC-BL.

	$M = -1.7 \mu_B$	NM	AF	$M = 1 \mu_B$	$M = 2 \mu_B$	$M = 4 \mu_B$
SV-EG	0.002	0.047	0.000	0.010	0.034	1.353
SV	-	0.034	0.000	0.028	0.064	1.310
DV-EG	-	0.000	-	-	-	-
DV	-	0.000	-	0.293	0.547	1.093
SW-EG	-	0.186	0.022	0.034	0.000	
SW		0.203	0.024	0.052	0.000	0.145

En cuanto al nuevo estado ferrimagnético ($M = -1.7 \mu_B$), la contribución magnética asociada a los cuatro Si DBs también es desigual, siendo cada uno de ellos: $-0.47 \mu_B$, $-0.10 \mu_B$, $-0.11 \mu_B$ y $-0.07 \mu_B$. En ambos estados, AF y $M = -1.7 \mu_B$, hay una contribución peculiar de la capa EG a la densidad de spin down, sumando $-0.02 \mu_B$ al momento magnético total.

Las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y $M = 2 \mu_B$ son solo 10 y 34 meV menos estables que la configuración AF, por lo que los cuatro estados magnéticos pueden considerarse casi degenerados (consulte la [Tabla 5.3.7](#)). En cambio, el estado NM, 47 meV menos estable que la configuración AF, es energéticamente distinto. Estos resultados difieren de los verificados previamente en el modelo SV que carece de la capa EG, ya que en ese caso la configuración $M = 2 \mu_B$ es 64 meV menos estable que la AF y la NM es sólo 34 meV menos estable (ver [sección 5.3.2](#)). Estos datos sugieren que en presencia de la capa EG, el estado $M = 2 \mu_B$ se estabiliza y el estado no magnético se vuelve menos estable. El gráfico de densidad de spin para la configuración $M = 2 \mu_B$ ([Figura 5.3.12 \(g\)](#)), pone de manifiesto la importante contribución a la densidad de spin up de la capa EG (un total de $0.26 \mu_B$ según el análisis de Mulliken), de manera similar al sistema PBL-EG en la configuración $M = 4 \mu_B$. En este estado magnético, los átomos

de Si con DB muestran un momento magnético neto de: $0.47 \mu_B$, $0.08 \mu_B$, $0.12 \mu_B$ y $0.10 \mu_B$, cada uno.

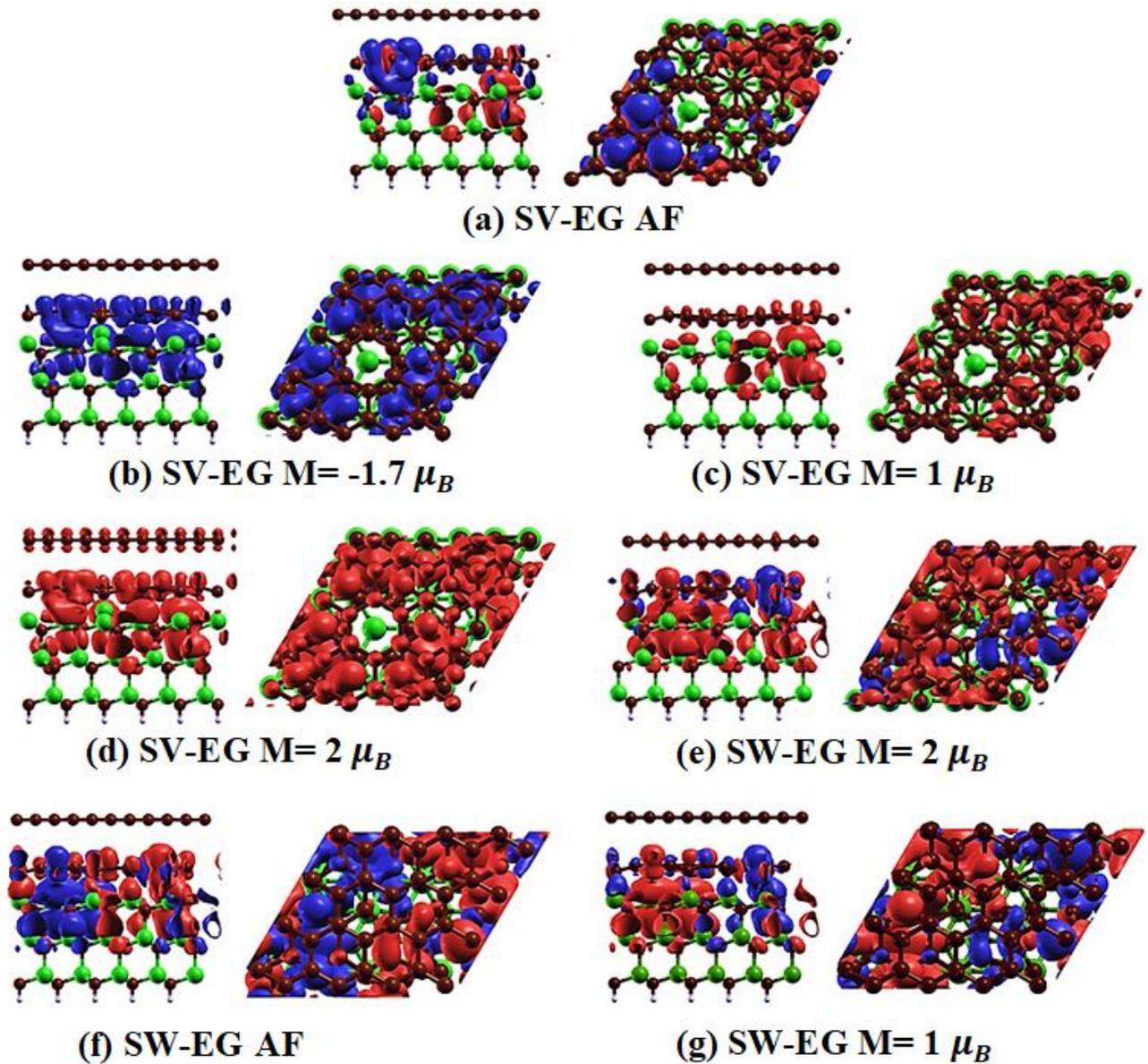


Figura 5.3.12 Vistas lateral y superior de iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.0005 e/\text{\AA}^3$) del sistema SiC-BL-EG con una vacancia (SV-EG) y del sistema con un defecto Stone-Wales (SW-EG) en diferentes configuraciones magnéticas. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. Las esferas verdes denotan átomos de Si, las esferas marrones denotan átomos de C y las esferas blancas denotan átomos de H. AF: configuración antiferromagnética.

Todos los átomos de C en la BL contribuyen con $0.42 \mu_B$ al momento magnético total que es aproximadamente lo mismo (en valor absoluto) que en el resto de los estados

magnéticos del sistema SV-EG; la única excepción es la configuración $M = 1 \mu_B$ que muestra una ausencia de momento magnético total en la BL. Así, tanto la distribución de densidad de spin en la interfaz SiC-BL como los momentos magnéticos netos asociados a los átomos de Si con DBs, permanecen prácticamente sin cambios con respecto a los modelos que carecen de la capa EG (si solo se toman en cuenta los estados magnéticos compartidos por estos sistemas).

Por otro lado, el sistema DV-EG, es NM como se encontró anteriormente para el sistema simplificado (es decir, sin la capa EG).

A su vez, para el modelo SW-EG predecimos que la configuración magnética $M = 2 \mu_B$ es la más estable, siendo esta casi degenerada con las configuraciones AF y $M = 1 \mu_B$ con una diferencia de energía 22 meV y 34 meV, respectivamente ([Tabla 5.3.7](#)). Para el modelo simple SW, las diferencias de energía encontradas previamente para las configuraciones AF y $M = 1 \mu_B$, en relación con el estado más estable $M = 2 \mu_B$, fueron 24 meV y 52 meV, respectivamente (ver [sección 5.3.2](#)). La distribución de densidad de spin en la interfaz SiC-BL de ambas configuraciones, $M = 2 \mu_B$ ([Figura 5.3.12 \(h\)](#)) y AF ([Figura 5.3.12 \(i\)](#)) no se altera por la presencia de la capa superior de EG. Para ambos estados, las gráficas son muy similares a las del modelo SV simple. Los átomos de Si con DB junto con uno de los dos átomos de carbono que pertenecen a los dos heptágonos en simultáneo y a un pentágono en la BL, ejercen la contribución más relevante a la magnetización. En la configuración $M = 2 \mu_B$, los cuatro átomos de Si con DB llevaban un momento magnético neto de: $0.42 \mu_B$, $0.45 \mu_B$, $0.42 \mu_B$ y $0.01 \mu_B$ y en la configuración AF las cifras son: $0.50 \mu_B$, $-0.40 \mu_B$, $-0.42 \mu_B$ y $0.04 \mu_B$, de manera similar a los resultados observados en el modelo simple SW.

Sumado a esto, los átomos de carbono en la capa EG en la configuración $M = 2 \mu_B$ suman una contribución total de $0.10 \mu_B$ al momento magnético absoluto. De forma análoga los resultados obtenidos para los sistemas PBL-EG y SV-EG, planteamos la hipótesis de que la existencia de un magnetismo considerable en la capa EG podría explicar la mayor estabilidad de estos estados ferromagnéticos elevados. Finalmente, la distribución de densidad de spin en la configuración $M = 1 \mu_B$ ([Figura 5.3.12 \(j\)](#)) tiene un gran parecido con la calculada para la configuración $M = 2 \mu_B$.

5.3.4.3 Propiedades eléctricas

En último término, se llevó a cabo el cálculo de las estructuras de bandas de los sistemas SV-EG, DV-EG y SW-EG ([Figuras 5.3.13 a 5.3.17](#)).

Las estructuras de banda del sistema SV-EG en diferentes configuraciones magnéticas se presentan en las [Figuras 5.3.13](#), [5.3.14](#) y [5.3.15](#). Con respecto a los estados AF, $M = 1 \mu_B$ y $M = -1.7 \mu_B$, se detectó un carácter metálico en ambos canales. En todas las configuraciones mencionadas, la capa EG posee un dopado tipo- n por la transferencia de carga desde el sistema SV. Por el contrario, e igualmente al escenario antes mencionado para el estado $M = 4 \mu_B$ del sistema PBL-EG, se verifica un comportamiento *half-metal* para la configuración $M = 2 \mu_B$ ([Figura 5.3.14 \(b\)](#)). En cuanto a la configuración $M = 4 \mu_B$ del sistema SV-EG, se detectó un carácter metálico. Aun así, la propiedad más intrigante es el dopaje de tipo- p observado en el canal spin down de este estado, que está en contradicción con los valores de dopaje de tipo- n generalmente medidos para la EG.

Se puede conjeturar que la presencia de estados ferromagnéticos altos en la capa EG podría compensar y eliminar la influencia electrónica de la interfaz SiC-BL de los sistemas con una vacancia en el canal spin down o incluso invertir el dopaje. A diferencia de la discusión anterior para el sistema PBL-EG, los conos de Dirac están ubicados en las tres líneas MK, $M'K'$ y $M''K''$ de la zona de Brillouin, independientemente del estado magnético.

Para obtener una comprensión completa de las propiedades electrónicas de la capa EG en relación al magnetismo, se realizó un esquema de conos de Dirac para el sistema SV-EG en las configuraciones $M = -1.7 \mu_B$, NM, AF, $M = 1 \mu_B$ y $M = 2 \mu_B$ (ver [Figura 5.3.18](#)). Está claro que el punto de Dirac es sensible al magnetismo del sistema. De hecho, para el canal spin up, cuanto mayor es el momento magnético, más pronunciado es el dopaje tipo- n .

La estructura de banda correspondiente al estado NM del sistema DV-EG se esquematiza en la [Figura 5.3.16](#), donde se observa un carácter metálico claro. La ausencia de dos átomos de carbono vecinos en la BL provoca cambios importantes en la interfaz SiC-BL en comparación con los sistemas PBL-EG y SV-EG, desplazando considerablemente el nivel de Dirac hacia el nivel de Fermi. Sin embargo, no se logró la neutralidad de carga (*charge neutrality*). Una distinción importante con respecto a los

sistemas PBL-EG y SV-EG es que se aprecian dos bandas planas entre los conos tipo Dirac.

El sistema SW-EG se comporta electrónicamente como un metal en todas las configuraciones magnéticas. A pesar de esto, para el estado más estable (configuración $M = 2 \mu_B$), el punto de Dirac en la línea MK en el canal spin down se desplaza ligeramente hacia los estados desocupados, ubicándose aproximadamente 0.27 eV por debajo del nivel de Fermi, como se ilustra en Figura 5.3.17 (a). La EG todavía exhibe un dopado tipo- n .

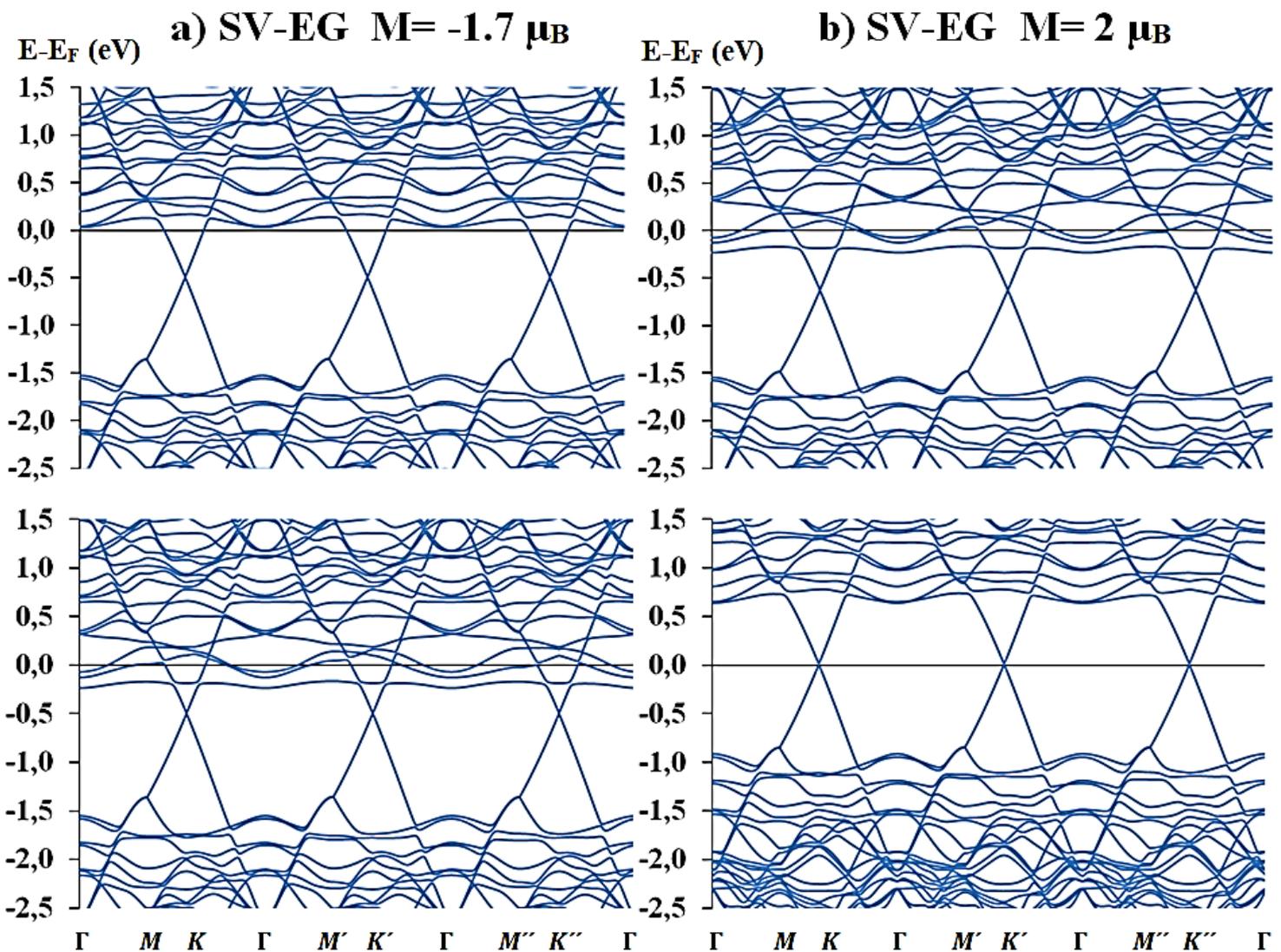


Figura 5.3.13 Estructuras de bandas de los canales spin up (arriba) y spin down (abajo) determinadas para el sistema con una vacancia (SV-EG) en las configuraciones: a) antiferromagnética (AF) y b) $M = 1 \mu_B$.

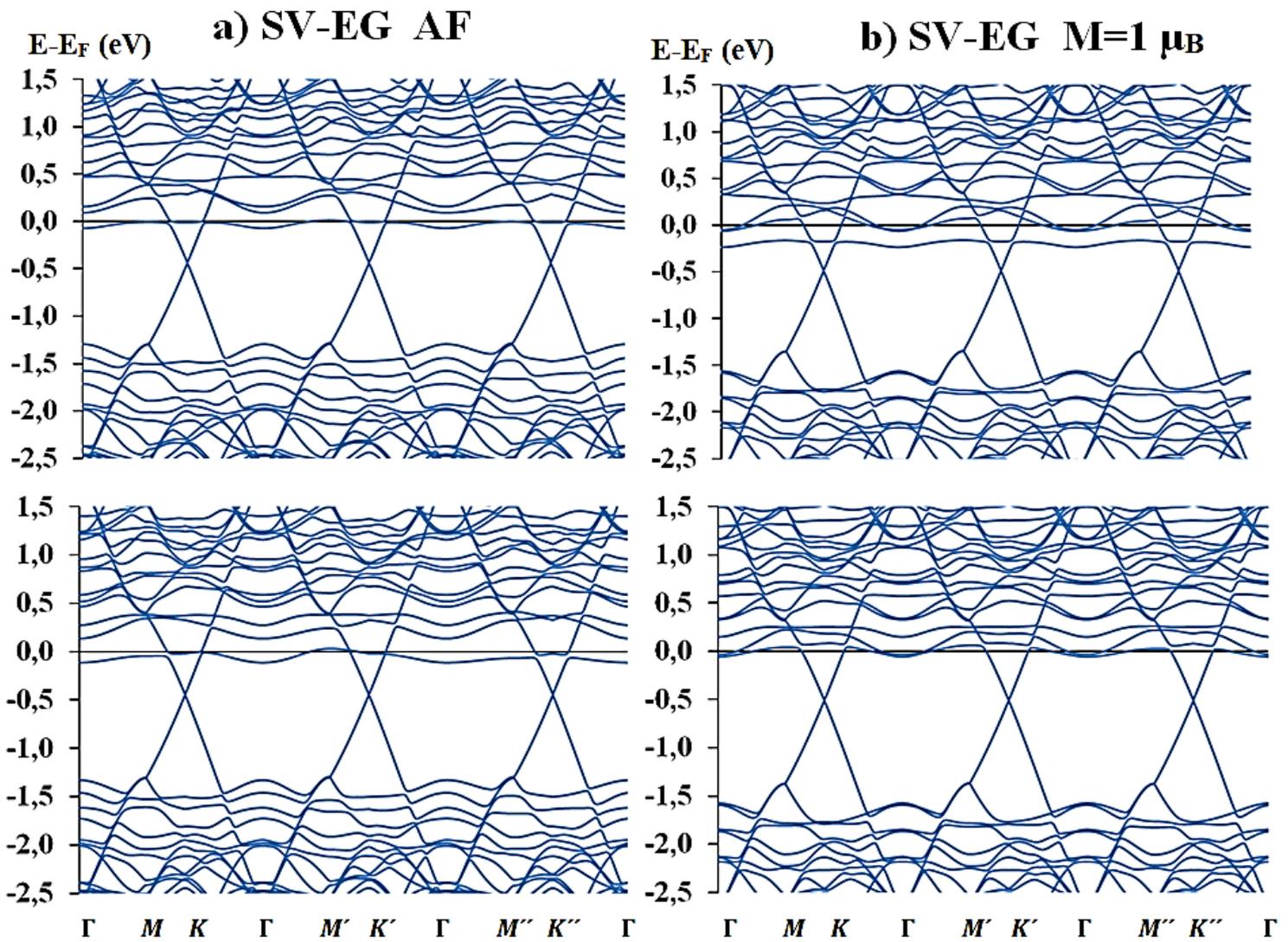


Figura 5.3.14 Estructuras de bandas de los canales spin up (arriba) y spin down (abajo) determinadas para el sistema con una vacancia (SV-EG) en las configuraciones: a) $M = -1.7 \mu_B$ y b) $M = 2 \mu_B$.

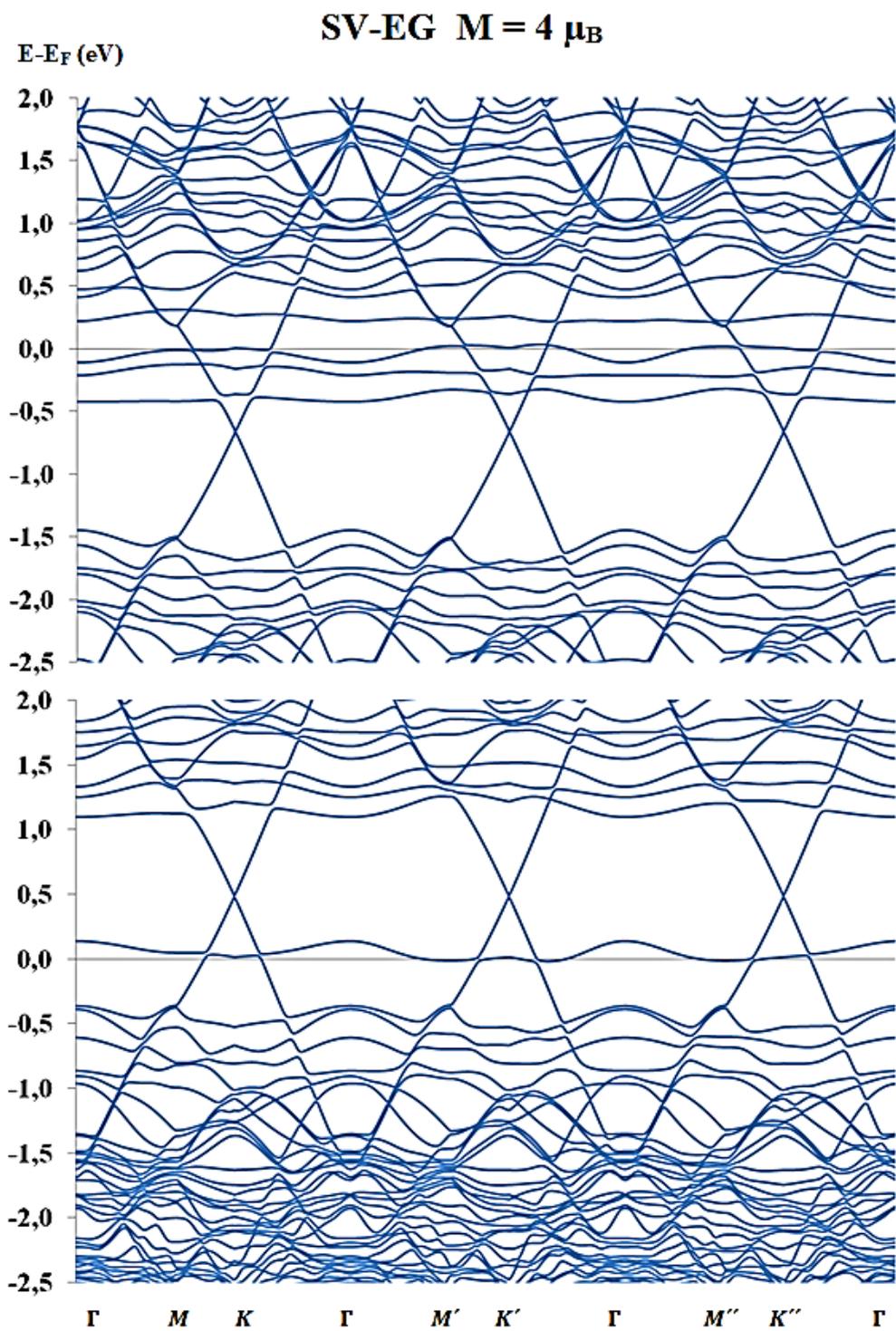


Figura 5.3.15 Estructuras de bandas de los canales spin up (arriba) y spin down (abajo) determinadas para el sistema con una vacancia (SV-EG) en la configuración $M = 4 \mu_B$.

DV-EG NM

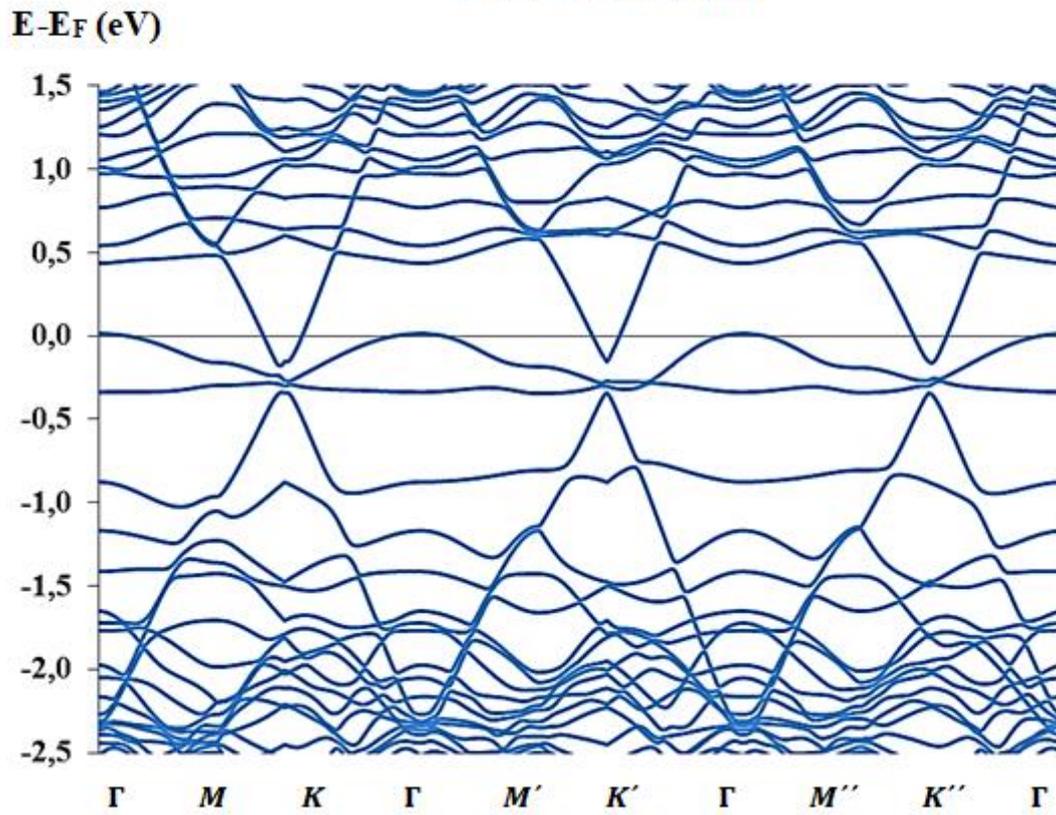


Figura 5.3.16 Estructura de bandas determinada para el sistema con una divacancia (DV-EG) en la configuración no magnética (NM).

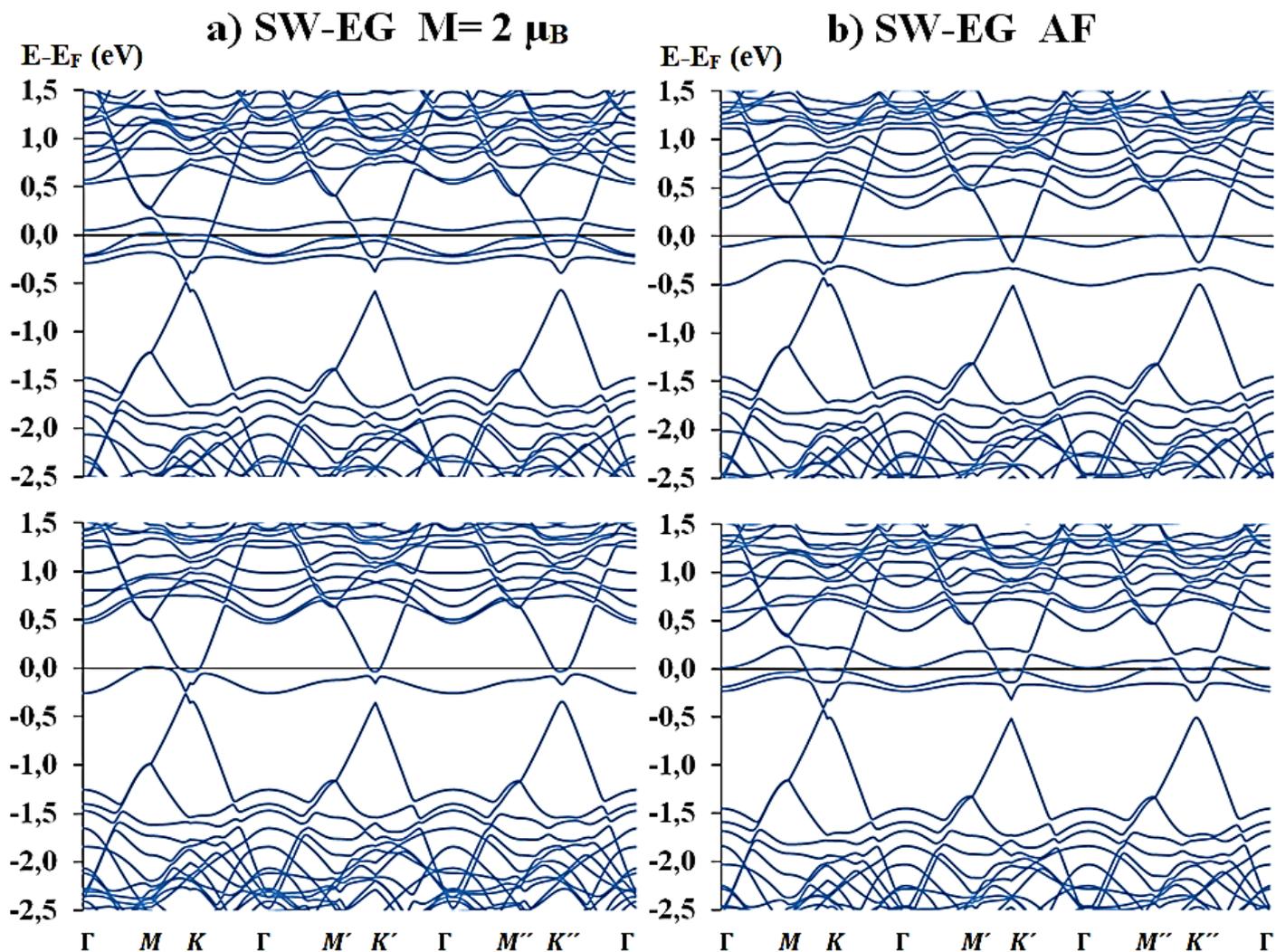


Figura 5.3.17 Estructuras de bandas de los canales spin up (arriba) y spin down (abajo) determinadas para el sistema con un defecto Stone-Wales (SW-EG) en las configuraciones a) $M = 2 \mu_B$ y b) antiferromagnética (AF).

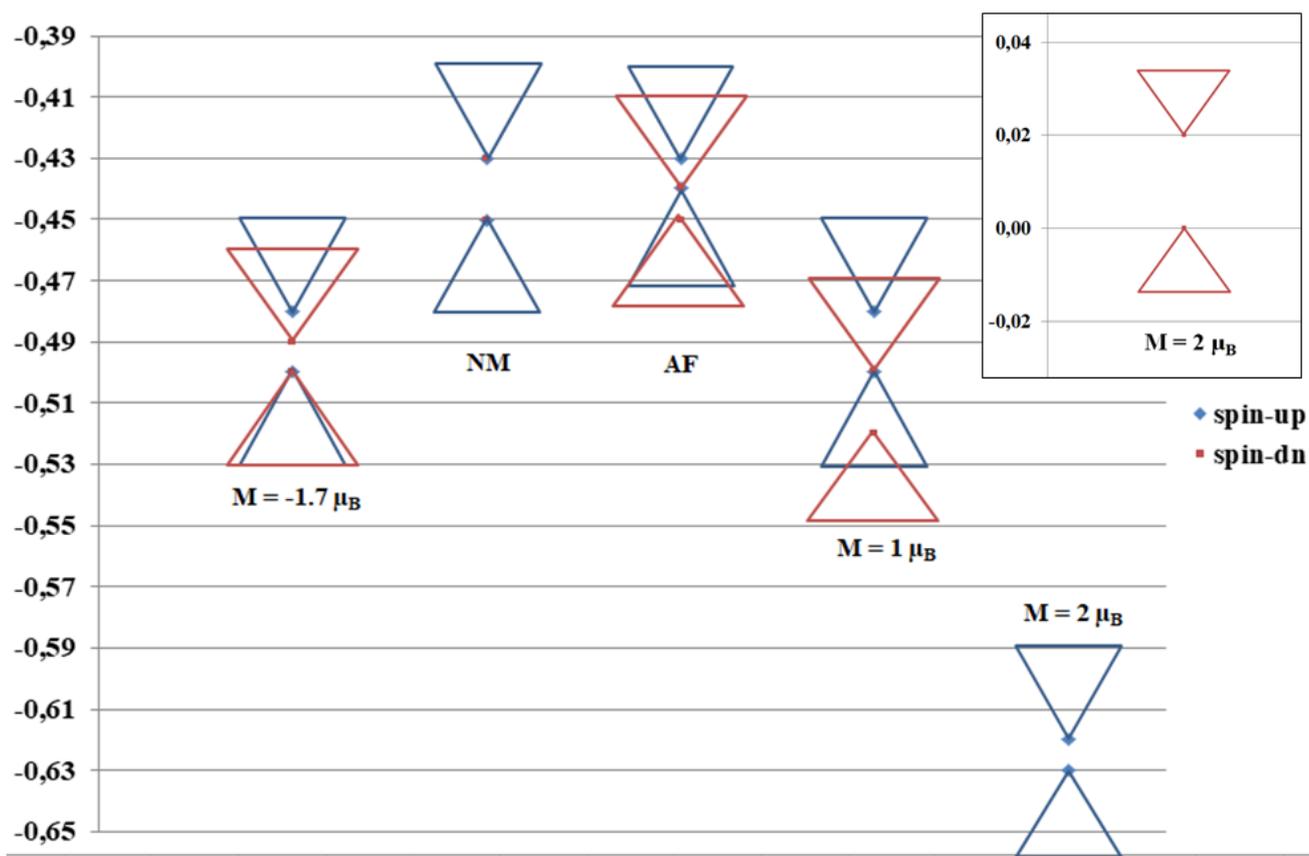


Figura 5.3.18 Conos de Dirac esquemáticos de la capa de grafeno epitaxial en sistemas SV-EG en las configuraciones $M = -1.7 \mu_B$, no magnética (NM), antiferromagnética (AF), $M = 1 \mu_B$ y $M = 2 \mu_B$. Los conos azules y rojos se refieren a los canales spin up y spin down, respectivamente.

5.3.5 Estudio de la reactividad

Considerando que las propiedades sobresalientes del grafeno perfecto se han confirmado en muchos estudios, permanece la incertidumbre sobre el efecto de los defectos estructurales que ocurren en el grafeno durante el crecimiento o procesamiento en estas propiedades. Por un lado, los defectos pueden deteriorar fuertemente el rendimiento de los dispositivos basados en grafeno pero, por otro lado, también pueden ser útiles en algunas aplicaciones haciendo posible adaptar algunas propiedades locales y lograr nuevas funcionalidades.

La interacción de las vacancias con el oxígeno es uno de los aspectos más estudiados del grafeno defectuoso [43-47]. En este sentido, Liu et al. postularon que el grabado oxidativo irreversible en grafeno sobre SiO₂ ocurre a altas temperaturas en defectos puntuales preexistentes, reaccionando más rápido en monocapas de grafeno [48]. El aumento en la reactividad se debe a la curvatura de la capa de carbono causada por la presencia del sustrato subyacente [48]. En el mismo contexto, los estudios teóricos de la oxidación del grafeno han revelado barreras de activación más bajas y una mayor adsorción de oxígeno en el grafeno defectuoso en comparación con el grafeno prístino. Esto da como resultado la captura de átomos de oxígeno en los defectos, que eventualmente se desorben a la fase gaseosa [49-52]. Además, se ha demostrado que la adsorción molecular de O₂ es un método eficaz para inducir el dopado de huecos en nanotubos de carbono, lo que influye drásticamente en las propiedades eléctricas [53]. De manera similar, el dopaje de huecos (*hole-doping*) por adsorción de NO₂ se ha investigado con éxito en nanotubos de carbono [54], grafeno exfoliado [55] y grafeno epitaxial [56].

Nuestro propósito en este contexto fue evaluar el papel de la BL defectuosa con una monovacancia y una divacancia en la adsorción de O₂, así como su contribución a las propiedades eléctricas de la capa EG superior. Para una comprensión fundamental, también se estudió el tipo de contacto de la interfaz que caracteriza la heteroestructura SiC-BL-EG oxidada y defectuosa.

Caracterizar tanto la estructura de las vacancias en el grafeno como su capacidad para promover reacciones químicas, especialmente con oxidantes atmosféricos, es un paso preliminar requerido hacia una mejor comprensión del impacto de las partículas emitidas por los motores sobre la química atmosférica y las evoluciones del clima.

5.3.5.1 Adsorción y disociación de O₂

En primer lugar, se estudiaron tres tipos de adsorción para una molécula de oxígeno, a saber, fisisorción, quimisorción y adsorción atómica adicional a través de la disociación, en una BL defectuosa con una monovacancia y una divacancia sobre SiC.

Se produjeron y optimizaron configuraciones iniciales alternativas de una molécula de oxígeno fisisorbida sobre el espacio de la vacancia en los sistemas SV y DV. En las [Figuras 5.3.19](#) y [5.3.20](#) solo se muestran los modelos relevantes en energía. Con fines de comparativos, las posiciones de fisisorción de O₂ de menor energía en el grafeno *free-standing* defectuoso también se incluyen en las figuras.

Las estructuras más estables para la fisisorción de O₂ en SV están etiquetadas como X2 e Y en la [Figura 5.3.19](#). La diferencia de energía entre estas configuraciones y las configuraciones Z y X3 (0.01 eV al nivel de teoría vdW-DF/DZP) está muy cerca de la energía térmica a temperatura ambiente (0.026 eV), por lo que las cuatro configuraciones están realmente degeneradas. Sin embargo, la configuración X1 en el sistema SV es 0.07 eV menos estable que X2 y solo se presenta para enfatizar como posiciones aparentemente simétricas a primera vista pueden comportarse de manera muy diferente debido a la compleja interacción de la BL y el sustrato.

Como se ve en la [Figura 5.3.19 \(d\)](#), la energía de adsorción ($E_{ads}(O_2)$) del sistema SV cayó a un mínimo de -0.52 eV, con una distancia O₂-BL de 2.38 Å. $E_{ads}(O_2)$ en la configuración X1 es 0.08 eV más alta que en el modelo X2. Estos valores son algo más bajos que el medido para el grafeno *free-standing* con una sola vacancia (-0.34 eV), al mismo nivel de teoría. Para este último, la molécula de O₂ se encuentra a una distancia de 2.73 Å del grafeno *free-standing* defectuoso.

Con respecto a la fisisorción de O₂ en el sistema DV, la configuración Y representada en la [Figura 5.3.20 \(a\)](#) está claramente por debajo del resto de los modelos optimizados desde el punto de vista energético. La segunda configuración clasificada en términos de estabilidad (denominada Z) es 0.06 eV menos estable que el modelo Y. Se observó una $E_{ads}(O_2)$ tan baja como -0.57 eV para el modelo DV con una distancia O₂-BL correspondiente a 2.00 Å.

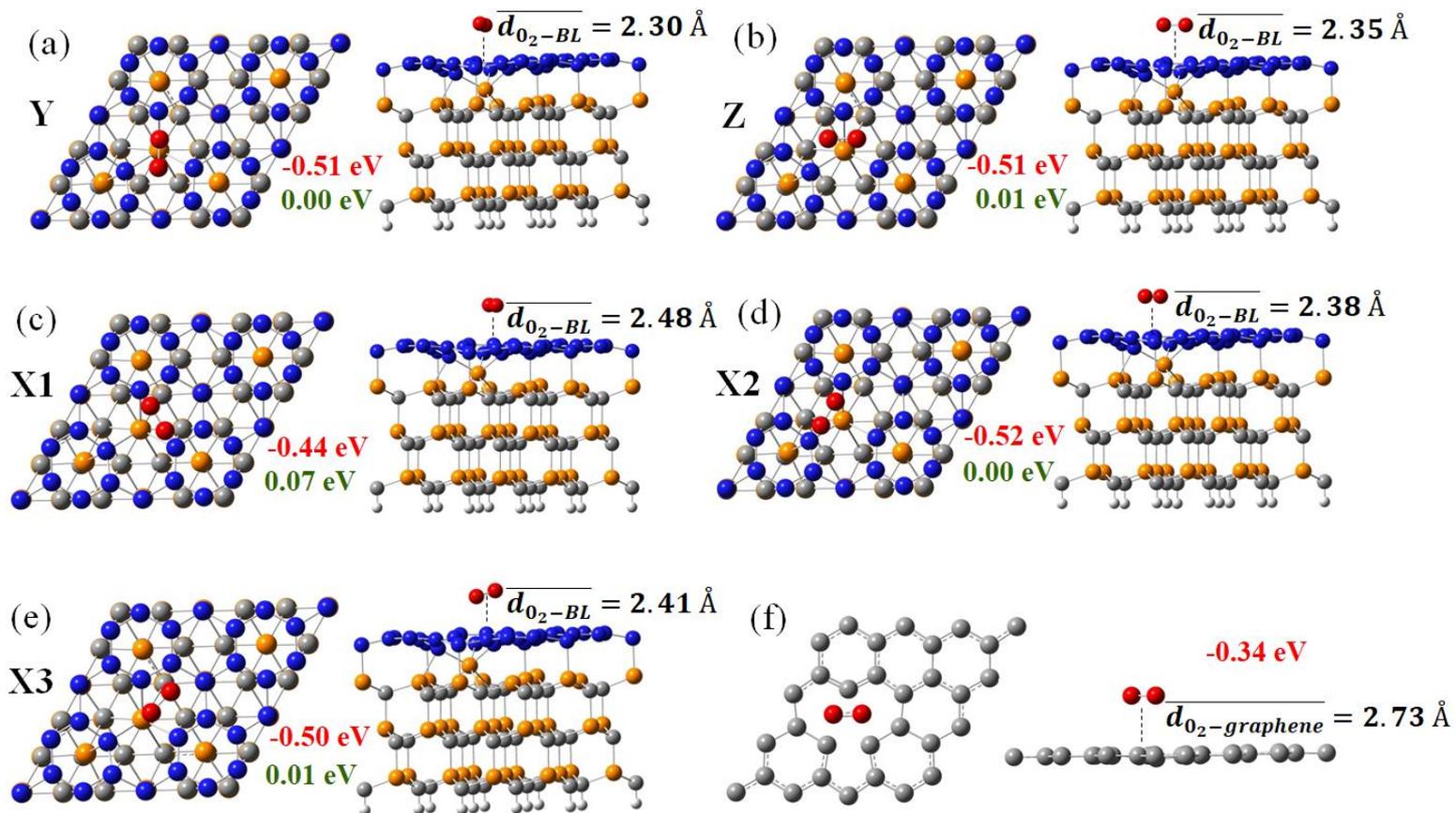


Figura 5.3.19 Vistas superior y lateral de las celdas unitarias optimizadas para modelos defectuosos de una monovacancia con una molécula de O_2 fisisorbida. (a) - (e) BL-SiC; (f) grafeno *free-standing*. Se incluyen las energías relativas (valores verdes positivos) entre modelos con SiC, calculadas al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia la estructura más estable. Se proporcionan las energías de adsorción (valores rojos negativos) ($E_{ads}(O_2)$) y los parámetros estructurales calculados para todos los casos. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en el BL y el grafeno *free-standing* están coloreados en azul y gris, respectivamente. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

De manera similar a los resultados obtenidos para el sistema SV, la energía de adsorción de una molécula de oxígeno en el sistema DV también es menor que la medida para el grafeno *free-standing* con una divacancia (-0.35 eV). La distancia de enlace O-O está ligeramente alargada (1.26 Å y 1.25 Å, en los modelos SV y DV) en comparación con la longitud de enlace de la molécula de O_2 en fase gaseosa (1.24 Å), así como con respecto a la molécula de O_2 fisisorbida en el grafeno *free-standing* defectuoso (1.24 Å). Este alargamiento del enlace señala la activación de la molécula de oxígeno adsorbida.

Todos estos datos sugieren firmemente que la fisisorción de una molécula de O₂ en el grafeno defectuoso se estabiliza en presencia del carburo de silicio.

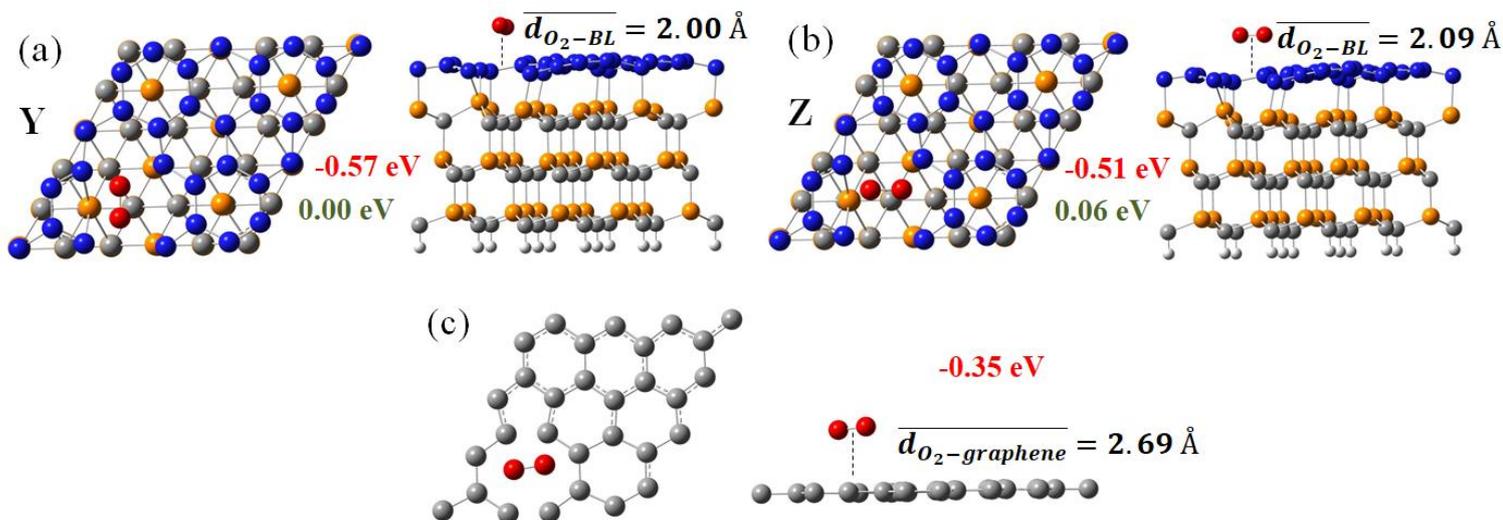


Figura 5.3.20 Vistas superior y lateral de las celdas unitarias optimizadas para modelos defectuosos con una divacancia y una molécula de O₂ fisisorbida. (a) y (b): BL-SiC; (c) grafeno *free-standing*. Se incluyen las energías relativas (valores verdes positivos) entre modelos con SiC, calculadas al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia la estructura más estable. Se proporcionan las energías de adsorción (valores rojos negativos) ($E_{ads}(O_2)$) y los parámetros estructurales calculados para todos los casos. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL y el grafeno *free-standing* están coloreados en azul y gris, respectivamente. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

Después de que se crea una vacancia en la red perfecta de carbonos sp², surgen algunas modificaciones estructurales para saturar los DBs de carbono emergidos. Por ejemplo, se pueden originar nuevos anillos de carbono y/o enlaces dobles C-C, con la tensión subsiguiente del grafeno. Alternativamente, cuando se incluye el SiC, la formación de vacancias en la BL se estabiliza saturando los DBs de carbono mediante la formación de enlaces covalentes C-Si con el sustrato. Este fenómeno aumenta la ondulación en la capa de grafeno y finalmente mejora la reactividad de los átomos de carbono dentro de la vacancia. Del mismo modo, se puede plantear la hipótesis de que las interacciones no covalentes entre el O₂ y la BL, que juegan un papel fundamental en el proceso de fisisorción, son más fuertes por la influencia del SiC.

Cada vez que una molécula de O₂ se ubica en medio de dos DBs en la vecindad de una monovacancia o divacancia en la BL, se disocia exotérmicamente y se quimisorbe en dos sitios diferentes, formando sistemas SiC-BL-O. Para estudiar el

fenómeno de la disociación con más detalle, hemos tenido en cuenta un gran número de configuraciones iniciales alternativas para acomodar dos átomos de oxígeno cerca de una monovacancia y de una divacancia.

Es de destacar aquí la complejidad adicional planteada por la pérdida de simetría de los átomos de carbono en la BL (debido a la interacción con el sustrato) que aumentó todavía más el número de posibles puntos de partida. En las [Figuras 5.3.21 \(a\)](#), [5.3.21 \(b\)](#), [5.3.21 \(e\)](#) y [5.3.21 \(f\)](#), los resultados se presentan solo para las configuraciones más estables obtenidas. Con fines comparativos, la quimisorción de O_2 en el grafeno *free-standing* defectuoso también se muestra en las [Figuras 5.3.21 \(c\)](#), [5.3.21 \(d\)](#), [5.3.21 \(g\)](#) y [5.3.21 \(h\)](#).

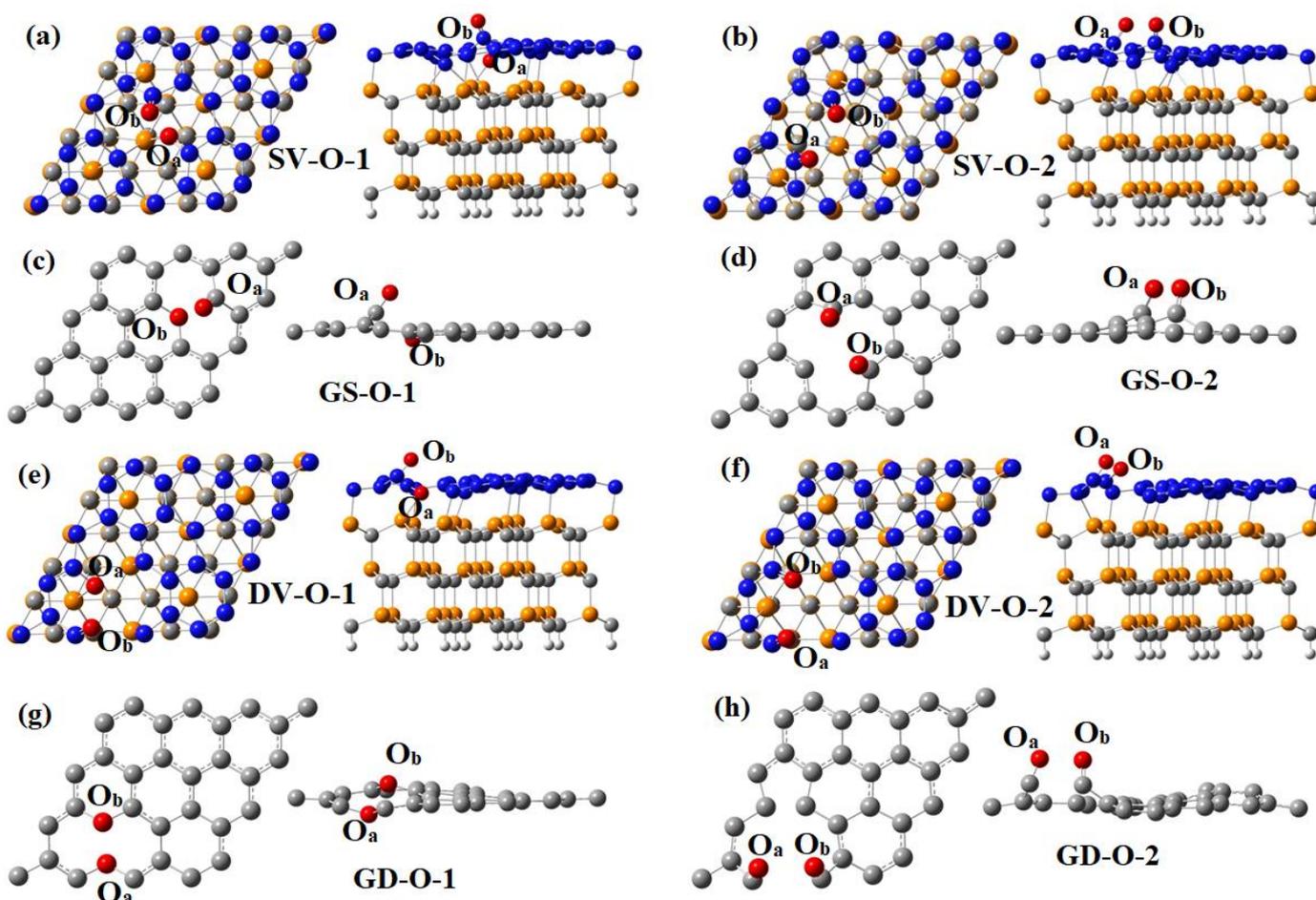


Figura 5.3.21 Vistas superior y lateral de las celdas unitarias optimizadas para modelos defectuosos con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente, al nivel de teoría vdW-DF/DZP. (a) y (b): modelo SV; (c) y (d): grafeno *free-standing* con una monovacancia; (e) y (f): modelo DV; (g) y (h): grafeno *free-standing* con una divacancia. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL y el grafeno *free-standing* están coloreados en azul y gris, respectivamente. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

Los parámetros geométricos claves, las energías relativas calculadas entre los sistemas correspondientes y las energías de adsorción de los modelos que se muestran en la [Figura 5.3.21](#), se resumen en la [Tabla 5.3.8](#) para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los valores en el nivel de teoría PBE-D3 se presentan en la [Tabla 5.3.9](#).

Tabla 5.3.8 Parámetros geométricos, energías de adsorción ($E_{ads}(O_2)$), energías relativas (RE) y de unión de la interfaz $E_{ib}(SiC-BL)$ calculadas para modelos defectuosos con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente, al nivel teórico vdW-DF/DZP. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado más estable. SV: BL con una monovacancia sobre SiC. DV: BL con una divacancia sobre SiC. GS: grafeno *free-standing* con una monovacancia. GD: grafeno *free-standing* con una divacancia.

	d_{enlace} C-O _a (Å)	d_{enlace} C-O _b (Å)	d_{enlace} O _a -Si (Å)	$E_{ads}(O_2)$ (eV)	Energía relativa (eV)	$E_{ib}(SiC-BL)$ (eV/Å ²)
SV-O-1	1.38	1.23	1.74	-5.01	0.00	-0.18
SV-O-2	1.22	1.22	-	-4.59	0.42	
GS-O-1	1.24	1.39	-	-7.68	0.00	-
GS-O-2	1.23	1.23	-	-3.97	3.71	-
DV-O-1	1.37	1.22	1.92	-6.11	0.00	-0.19
DV-O-2	1.22	1.24	-	-6.04	0.07	
GD-O-1	1.40	1.40	-	-6.55	0.00	-
GD-O-2	1.24	1.24	-	-1.55	5.00	-

Los tres átomos de carbono más internos que rodean la monovacancia del modelo SV están etiquetados como "C₁", "C₂" y "C₃" en la [Figura 5.3.22](#). Como ya se ha dicho, estos átomos no son equivalentes entre sí debido a las diferencias en el patrón de unión con el sustrato causadas por la formación de la vacancia (para más detalles, se remite al lector a la [sección 5.3.1](#)). Los dos átomos de oxígeno separados quimisorbidos en la BL están etiquetados como "O_a" y "O_b" en la [Figura 5.3.22](#). La estructura de equilibrio más estable predicha para el proceso de disociación en el sistema SV (denominada configuración SV-O-1) es aquella en la que O_a se une simultáneamente al átomo de silicio del SiC que se mueve hacia la BL tras la formación del defecto (la distancia del

enlace O_a -Si es 1.74 Å) y a C_1 (la distancia del enlace C_1 - O_a es 1.38 Å). Al mismo tiempo, el átomo O_b se une a C_2 con una distancia de enlace C_2 - O_b de 1.23 Å.

Tabla 5.3.9 Parámetros geométricos, energías de adsorción ($E_{ads}(O_2)$), energías relativas (RE) y de unión de la interfaz $E_{ib}(SiC-BL)$ calculadas para modelos defectuosos con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente, al nivel de teoría PBE-D3. Para cada modelo se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el estado más estable. SV: BL con una monovacancia sobre SiC. DV: BL con una divacancia sobre SiC.

	d_{enlace} C- O_a (Å)	d_{enlace} C- O_b (Å)	d_{enlace} O_a -Si (Å)	$E_{ads}(O_2)$ (eV)	Energía relativa (eV)	$E_{ib}(SiC-BL)$ (eV/Å ²)
SV-O-1	1.32	1.22	1.77	-6.01	0.00	-0.22
SV-O-2	1.21	1.21	-	-5.36	0.65	-0.20
DV-O-1	1.38	1.22	1.77	-7.21	0.00	-0.21
DV-O-2	1.22	1.22	-	-7.12	0.09	

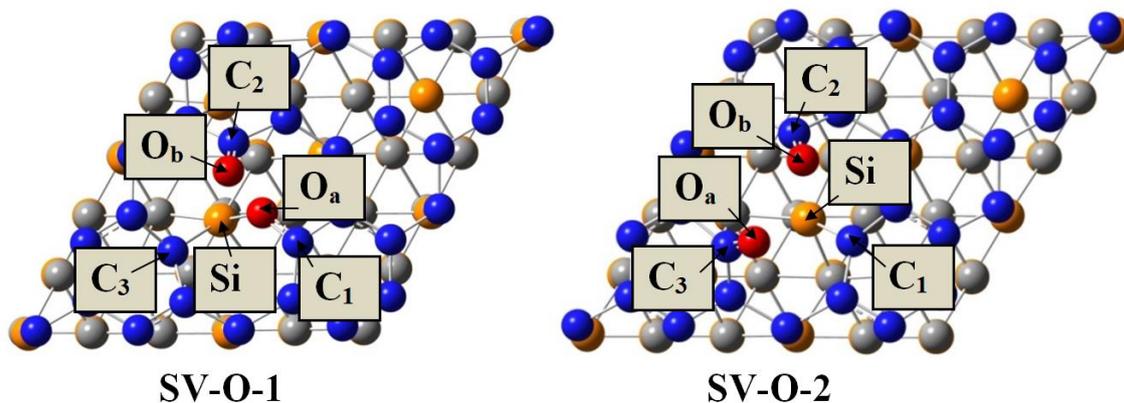


Figura 5.3.22 Vistas superiores de los modelos SV-O-1 y SV-O-2. "C₁", "C₂" y "C₃" representan los tres átomos de carbono más internos que rodean la monovacancia del modelo SV. Los dos átomos de oxígeno separados quimisorbidos en la BL están etiquetados como "O_a" y "O_b".

Como se muestra en la [Tabla 5.3.8](#), $E_{ads}(O_2)$ para la configuración SV-O-1 es -5.01 eV, al nivel de teoría vdW-DF/DZP, una cifra casi 2.7 eV mayor que la energía de adsorción de una molécula de O_2 en el grafeno *free-standing* con una monovacancia (modelo GS-O-1).

La [Figura 5.3.21 \(b\)](#) muestra la segunda configuración más estable para la quimisorción disociativa en el sistema SV (SV-O-2), en el que ambos átomos de oxígeno están en posición *top*. Los átomos de O_a y O_b están unidos a C_3 y C_2 , respectivamente.

Aunque esta configuración es 0.42 eV (0.65 eV) menos estable que el modelo SV-O-1, en el nivel de teoría vdW-DF/DZP (PBE-D3), su energía de adsorción es baja: -4.59 eV al mismo nivel. Esto es 0.62 eV más bajo que la $E_{ads}(O_2)$ del modelo GS-O-2 presentado en la [Figura 5.3.21 \(d\)](#), que corresponde al grafeno *free-standing* con una sola vacancia.

Con respecto al sistema DV, la quimisorción disociativa de la molécula de oxígeno produce la configuración DV-O-1 en la que, al igual que en el sistema SV, O_a se une simultáneamente a un átomo de silicio del sustrato y a un átomo de carbono de la vacancia; las distancias son 1.92 Å y 1.37 Å, respectivamente. Mientras tanto, el átomo O_b adopta una posición *top*, uniéndose al átomo de carbono opuesto, con una distancia de enlace de 1.22 Å. Además, $E_{ads}(O_2)$ para esta configuración es -6.11 eV en el nivel de teoría vdW-DF/DZP, que es relativamente cercano al valor encontrado para el grafeno *free-standing* con una divacancia en el modelo GD-O-1 (-6.55 eV). En consecuencia, la adsorción de oxígeno se favorece en los sistemas DV defectuosos sobre los SV. Esto contrasta fuertemente con los resultados que involucran grafeno defectuoso *free-standing*.

La segunda configuración más estable del sistema DV es DV-O-2 (consultar la [Figura 5.3.21 \(f\)](#)). Esta configuración es solo 0.07 eV (0.09 eV) menos estable que DV-O-1 en el nivel de teoría vdW-DF/DZP (PBE-D3), respectivamente. Su energía de adsorción es de aproximadamente -6.04 eV, en el nivel vdW-DF/DZP. En este modelo, los átomos de O están unidos a los mismos átomos de carbono descritos anteriormente para el modelo DV-O-1, pero ahora ambos átomos de oxígeno están en la posición *top*.

Con el objetivo de analizar la estabilidad relativa de las configuraciones más estables de modelos defectuosos de SiC-BL-O con respecto a los correspondientes modelos aislados de SiC y BL, se calculó la energía de unión de la interfaz (E_{ib}) en los niveles de teoría vdW-DF/DZP y PBE-D3 teniendo en cuenta la [ecuación 3.3](#). Para estos modelos, la energía de unión se puede expresar como:

$$E_{ib(SiC-BL)} = \frac{E_{SiC-BL+O_2} - E_{SiC} - E_{BL+O_2}}{A} \quad (5.2)$$

donde $E_{SiC-BL+O_2}$ es la energía total del sistema optimizado SiC-BL-O, E_{BL+O_2} es la energía total de la BL defectuosa oxidada y aislada y E_{SiC} es la energía total del SiC

aislado. A es el área de la interfaz. Las energías de los sistemas aislados se obtuvieron con cálculos single point usando las estructuras relajadas de los sistemas SiC-BL-O.

Los resultados se recogen en las [Tablas 5.3.8](#) y [5.3.9](#), respectivamente. El signo negativo en los valores $E_{ib(SiC-BL)}$ avala la idea de que el acoplamiento de la capa BL defectuosa y oxidada al sustrato es favorable.

Se puede lograr una caracterización adicional de la adsorción y disociación de una molécula de oxígeno en la BL defectuosa calculando los caminos de energía mínima y las barreras de energía para el proceso de disociación. Para ello, se aplicó el método *climb image nudged elastic band* (NEB). En principio, la configuración X1 en el sistema SV sería la configuración inicial ideal para lograr el producto de quimisorción más estable (modelo SV-O-1). Sin embargo, el modelo X1 es mucho más inestable que el resto de modelos de fisorción. Las posiciones de los átomos de oxígeno en las configuraciones de fisorción más estables (X2 e Y) están demasiado lejos de los átomos de carbono que eventualmente se unirán en el modelo SV-O-1, lo que hace que estos modelos también sean configuraciones iniciales inadecuadas. Por otro lado, debido a la posición de la molécula de oxígeno, la configuración degenerada X3 constituiría un buen candidato a posición inicial en el modelo SV. En estas condiciones, es decir, X3 como posición inicial y SV-O-1 como configuración final, se examinaron dos posibles rutas de disociación ((a) y (b)) para el sistema SV (ver [Figura 5.3.23](#)), con tres y cuatro imágenes intermedias, respectivamente. La energía de reacción (E_r), es decir la energía de la configuración final menos la energía de la configuración inicial es -4.77 eV en el nivel de teoría PBE-D3; como era de esperar, esto indica una reacción química exotérmica.

Para el camino (a), la barrera de energía para la disociación del oxígeno es de 2.95 eV (PBE-D3), pero para el camino (b) la barrera de energía es inexistente. De acuerdo con la ruta de reacción (a), cuando la molécula de O₂ fisorbida está cerca del enlace C-C, cada átomo de O se une a un átomo de C para formar un anillo tetratómico C-O-O-C. Luego, la molécula de O₂ puede disociarse en dos átomos de O adsorbidos a través de un grupo C-O-O intermedio, debido a la ruptura del enlace O-O. En contraste, un grupo O-C-O actúa como un estado intermedio para el camino de reacción (b), seguido de un alargamiento de uno de los enlaces C-O para formar un grupo funcional O-C-O-Si. El producto final se obtiene mediante una fisión del enlace C-O en la estructura previamente formada. Se produce la creación de un nuevo enlace C-O con otro átomo C interno en la vacancia.

En el caso del sistema DV, el punto de partida del método NEB es bastante obvio: la configuración Y ([Figura 5.3.20 \(a\)](#)) se distingue claramente de las demás y la molécula de oxígeno está perfectamente posicionada para sufrir la disociación, lo que lleva al producto DV-O-1. Curiosamente, como se muestra en la [Figura 5.3.24](#), la configuración DV-O-2 es un paso intermedio en esta reacción (considerando la configuración Y como configuración inicial y el modelo DV-O-1 como configuración final).

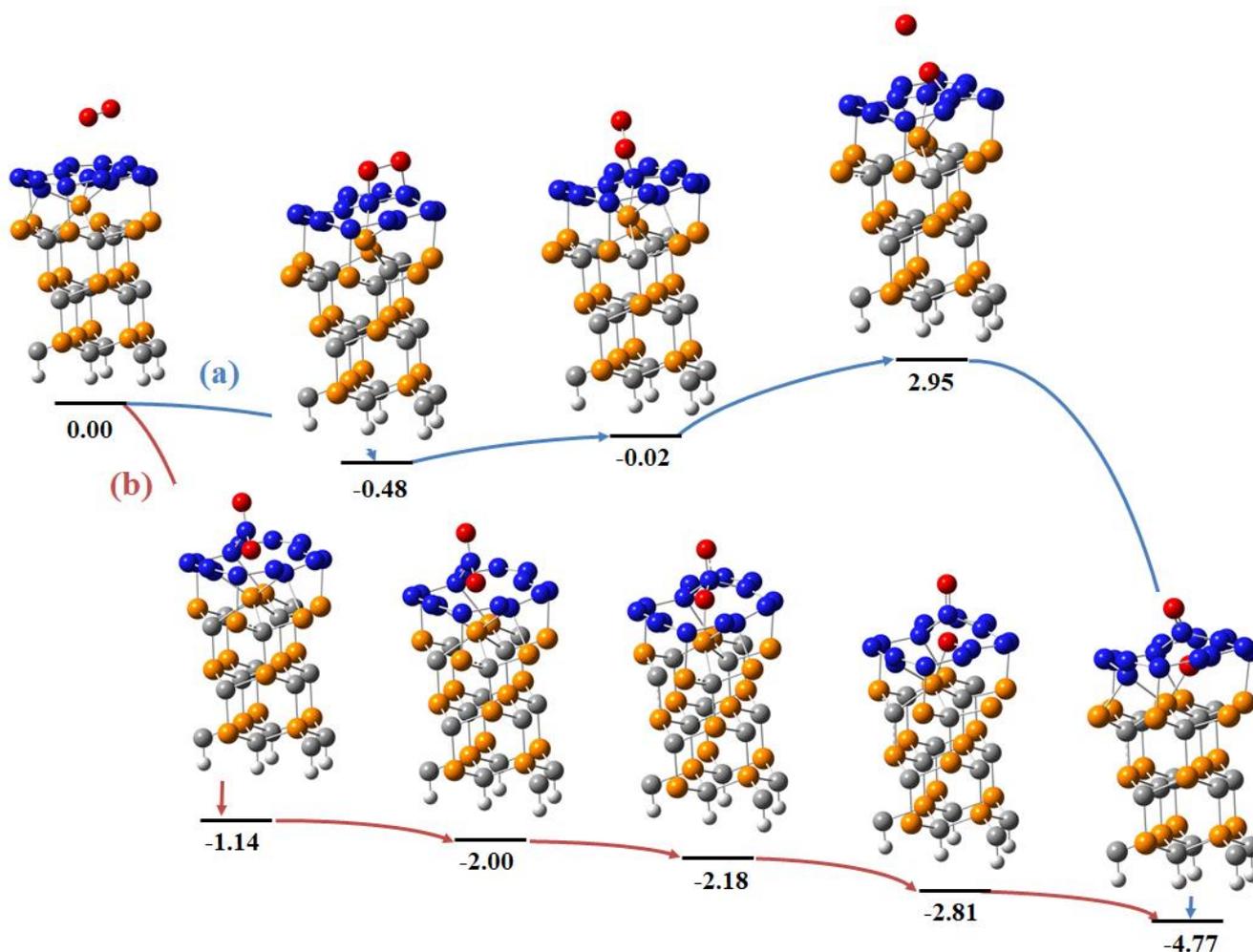


Figura 5.3.23 Rutas de reacción para una molécula de O₂ adsorbida en la BL con una monovacancia sobre SiC(0001). Se incluyen las energías relativas (eV) calculadas al nivel de teoría PBE-D3. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL están coloreados en azul. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

La energía de reacción en este caso es -5.71 eV en el nivel de teoría PBE-D3. Al igual que en el camino (b) del sistema SV, no hay barrera de energía que superar.

Para obtener una imagen más clara de cómo el sistema defectuoso SiC-BL (modelos SV-O-1 y DV-O-1) interactúa con la molécula de O₂, trazamos la diferencia de densidad de carga promediada en el plano a lo largo del eje z, normal al plano de la heteroestructura. Los resultados se pueden visualizar en las Figuras 5.3.25 y 5.3.26. Se brindan imágenes tridimensionales de la redistribución de carga en las interfaces SiC-BL en los paneles central y derecho de estas figuras y también se proporcionan gráficos de las diferencias de densidad de carga para los mismos sistemas antes de la adsorción de la molécula de oxígeno.

Las isosuperficies amarillas y celestes (*iso-value* $\pm 0.003 \text{ e}/\text{\AA}^3$) obtenidas con el funcional PBE-D3 representan la acumulación y la reducción (*depletion*) espacial de electrones con respecto a la BL y el SiC aislados. Para todos los sistemas, las diferencias de densidad de carga se distribuyen claramente a lo largo de la interfaz SiC-BL, aunque con una distribución electrónica enredada que no se extiende a las bicapas inferiores del SiC.

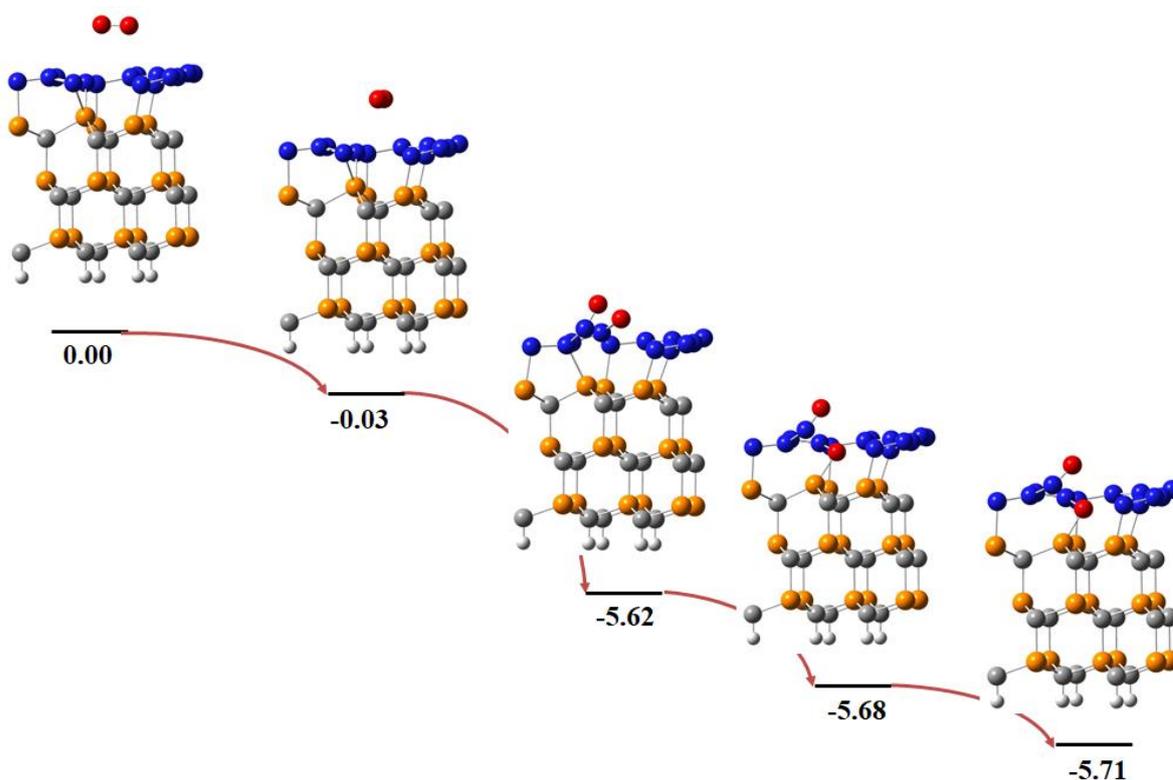


Figura 5.3.24 Rutas de reacción para una molécula de O₂ adsorbida en la BL con una divacancia sobre SiC(0001). Se incluyen las energías relativas (eV) calculadas al nivel de teoría PBE-D3 tomando como referencia la primera configuración para todos los casos. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la BL están coloreados en azul. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

La reducción en la densidad de carga es más dominante en los átomos de Si y específicamente en aquellos con DB. El exceso de densidad de carga se acumula en la interfaz, debido a los enlaces covalentes Si-C, y se redistribuye en la BL, vinculado a la deslocalización de electrones π del grafeno. Esto se confirma mediante los gráficos de diferencia de densidad de carga promediada por plano (*plane-averaged charge density difference charts*). Moviéndose hacia arriba a lo largo del eje z (panel izquierdo en las [Figuras 5.3.25](#) y [5.3.26](#)), la densidad de carga fluctúa alrededor de un valor nulo hasta que se atraviesa la segunda bicapa de SiC.

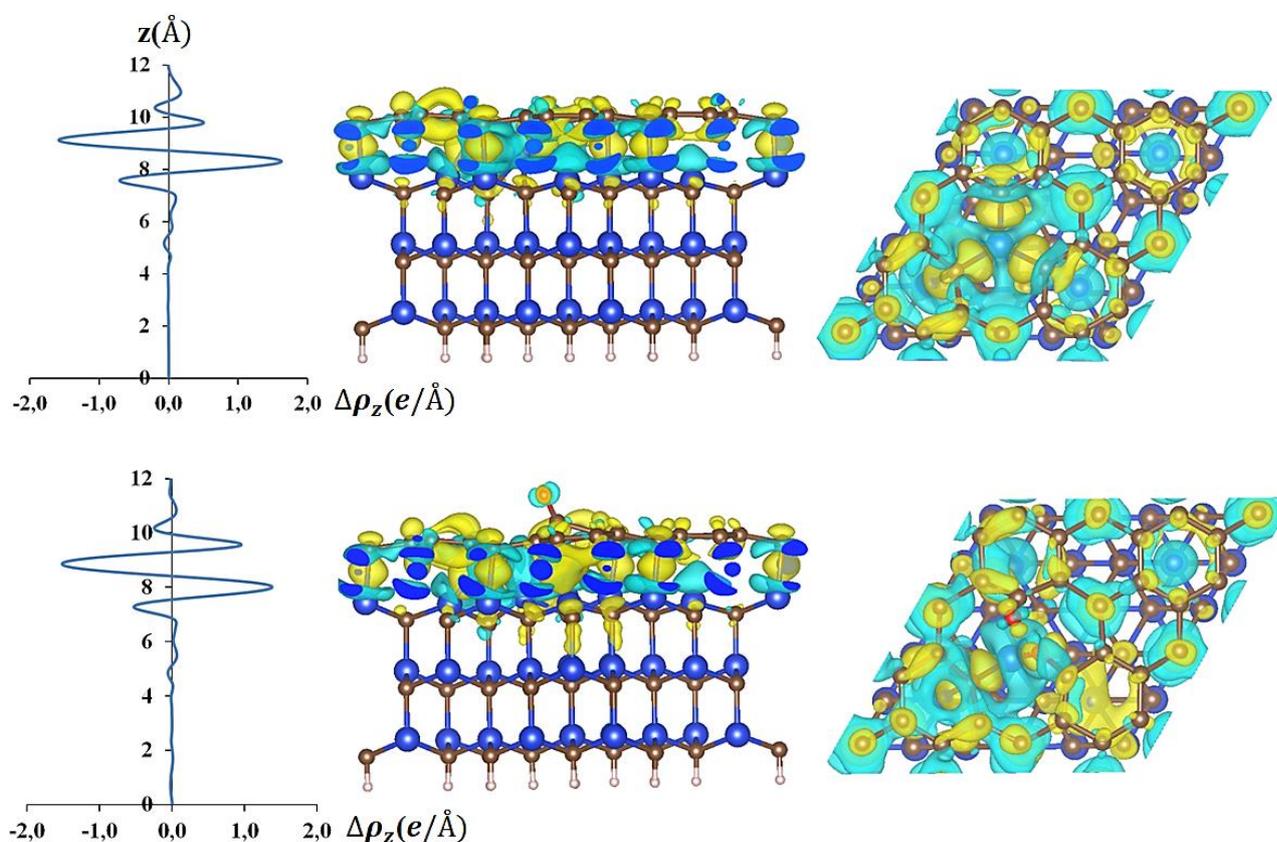


Figura 5.3.25 (Izquierda) Diferencia de densidad de carga promediada en el plano $\Delta\rho_z$ para la BL defectuosa con una monovacancia sobre SiC, sin (arriba) y con (abajo) una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente (modelo SV-O-1), al nivel de teoría PBE-D3. (Derecha y centro) Vistas superior y laterales correspondientes a las isosuperficies de diferencia de densidad de carga 3D (*iso-value* $\pm 0.003 e/\text{\AA}^3$), que representan la acumulación de carga de electrones (amarillo) y la disminución (*depletion*) (celeste) con respecto al sustrato SiC y la BL aislados. Los átomos de carbono, silicio, hidrógeno y oxígeno están coloreados en marrón, azul, blanco y rojo, respectivamente.

En el nivel de la bicapa superior de SiC hay un pequeño movimiento (*shift*) hacia la región negativa, que comprende átomos de silicio con DB, seguido de un desplazamiento significativo positivo que indica la acumulación de electrones asociado a los enlaces covalentes Si-C en la interfaz.

El tercer *shift* negativo es agudo y representa la pérdida de electrones relacionada al átomo de silicio en el centro de la vacancia, el cual está unido a un átomo de oxígeno en los sistemas oxidados y que también está penta/hexacoordinado con átomos de carbono cercanos en los sistemas no oxidados. Luego, al nivel del plano de la BL, hay una clara acumulación de densidad de carga, incluidos los típicos electrones π no localizados del grafeno mencionados anteriormente.

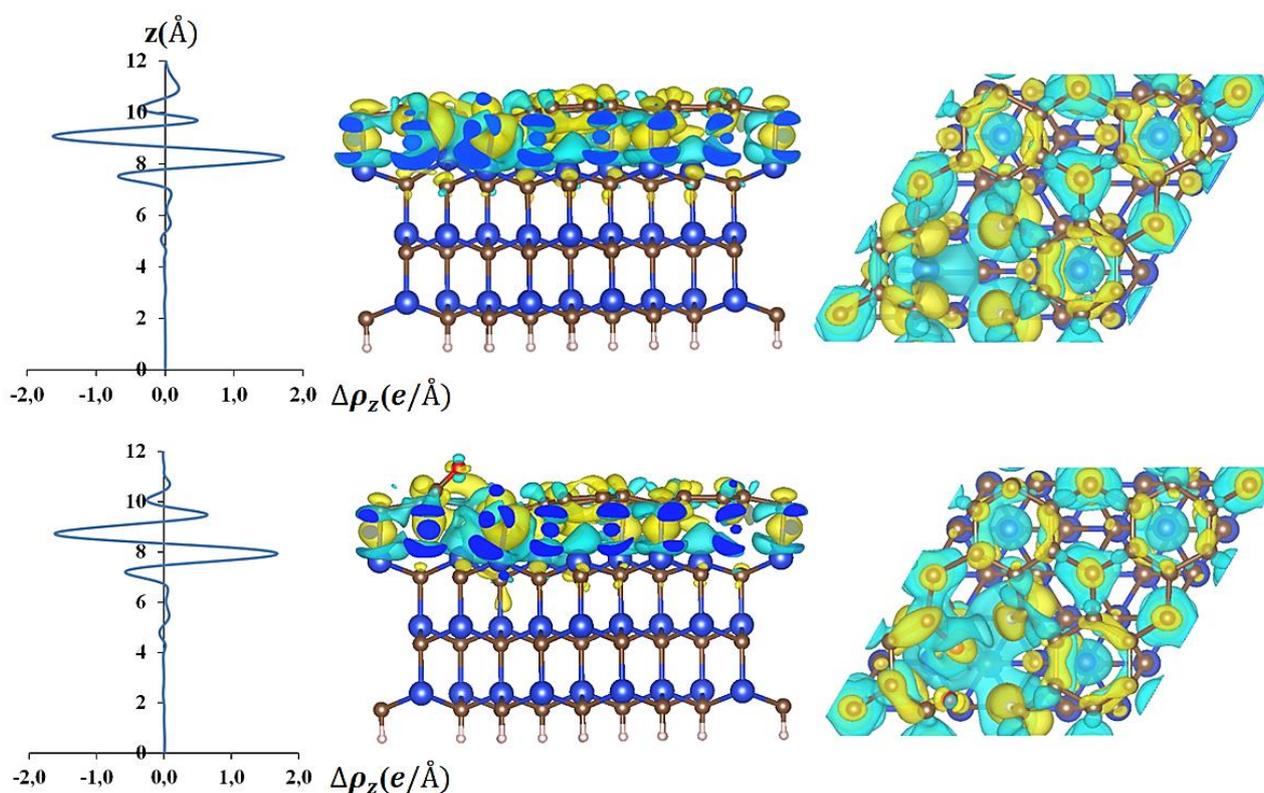


Figura 5.3.26 (Izquierda) Diferencia de densidad de carga promediada en el plano $\Delta\rho_z$ para la BL defectuosa con una divacancia sobre SiC, sin (arriba) y con (abajo) una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente (modelo DV-O-1), al nivel de teoría PBE-D3. (Derecha y centro) Vistas superior y laterales correspondientes a las isosuperficies de diferencia de densidad de carga 3D (*iso-value* ± 0.003 $e/\text{\AA}^3$), que representan la acumulación de carga de electrones (amarillo) y la disminución (*depletion*) (celeste) con respecto al sustrato SiC y la BL aislados. Los átomos de carbono, silicio, hidrógeno y oxígeno están coloreados en marrón, azul, blanco y rojo, respectivamente.

Finalmente, se observan pequeñas fluctuaciones en la región positiva en sistemas no oxidados, que son neutralizados en los sistemas oxidados por átomos de carbono que rodean al átomo de oxígeno que se aventura hacia el lado opuesto al sustrato.

Para los sistemas SV, la diferencia de densidad de carga máxima en la región de la interfaz SiC-BL es aproximadamente $0.38 e/\text{\AA}$ más alta en el sistema oxidado en comparación con el no oxidado. Asimismo, para los sistemas DV existe una diferencia de densidad de carga neta de $0.25 e/\text{\AA}$, a favor del sistema oxidado. Estos números destacan la existencia de una transferencia de carga entre el sustrato y la BL defectuosa; el efecto es más relevante en los sistemas oxidados.

La fuerte interacción y transferencia de carga con el SiC alteran significativamente las propiedades electrónicas de la interfaz SiC-BL, como se puede concluir a partir de la densidad de estados total y proyectada (PDOS) en la [Figura 5.3.27](#). En la [sección 5.3.3](#) demostramos que los sistemas SV y DV no oxidados son verdaderos semiconductores, con *band gaps* de 0.01 y 0.25 eV (canales spin up y spin down) para el sistema SV y 0.54 eV para el sistema DV no magnético. Debido a la existencia de estados magnéticos degenerados en el sistema SV, también se verificaron comportamientos *half-metal* y metálico. Ahora, como consecuencia de la quimisorción del O₂ en la BL defectuosa, también se comprueba la naturaleza semiconductor (véanse las [Figuras 5.3.27 \(c\)](#) y [5.3.27 \(e\)](#) y la [Figura 5.3.28](#)) pero con la apertura de *band gaps* indirectos más conspicuos que sus equivalentes no oxidados: 0.16 eV y 0.65 eV para las configuraciones SV-O-1 y DV-O-1, correspondientemente, al nivel vdW-DF/DZP. La principal diferencia en el comportamiento electrónico tras la adsorción de oxígeno se observa claramente en el sistema SV. Esto podría estar relacionado con las complejas reconstrucciones geométricas en la interfaz SiC-BL, lo que resulta en la desaparición del momento magnético neto del sistema.

La PDOS atómica y orbital y los análisis de las estructuras de banda para los sistemas oxidados ([Figuras 5.3.27 \(c\)](#) y [5.3.27 \(e\)](#) y [Figura 5.3.28](#)) indican que el nivel de energía desocupado más bajo de la banda de conducción tiene un carácter orbital *3p* y *3d* proveniente de átomos de silicio y un carácter *2p* de átomos de C. La superposición en este nivel de energía entre los picos de PDOS de los estados Si y C refleja la obvia hibridación entre la BL y el sustrato en la interfaz. Al mismo tiempo, el nivel de energía ocupado más alto de la banda de valencia está dominado principalmente por orbitales *2p* de átomos de carbono. Se puede decir que para ambos sistemas oxidados, la

contribución de los átomos de Si (esencialmente orbitales $3p$ y $3d$) a la banda de valencia es baja.

Particularmente para el sistema DV-O-1 ([Figura 5.3.27 \(e\)](#)), el nivel desocupado más bajo original se desplaza por debajo del nivel de Fermi tras la adsorción de oxígeno, y la DOS se reduce. Esto está en consonancia con el hecho de que los electrones se transfieren desde los átomos de Si con DB y desde el átomo de Si en el centro de la vacancia que se une con un átomo de oxígeno.

El nivel de energía ocupado más alto de la banda de valencia también se mueve hacia abajo con respecto al nivel de Fermi pero en este caso, la DOS se incrementa evidenciando así una inyección de electrones hacia los átomos de carbono en la BL. La superposición entre los orbitales C $2p$, O $2p$ y Si $2p$ y $3d$ es consistente con la formación de enlaces C-O y Si-O. Como se detalló anteriormente, la comparación de DOS entre los sistemas oxidados y no oxidados del sistema SV no es sencilla debido a los estados magnéticos degenerados en los sistemas SV no oxidados, que muestran comportamientos electrónicos completamente distantes. No obstante, cabe mencionar que la contribución orbital de los átomos de oxígeno queda relegada a niveles de energía más bajos (por debajo de -1.0 eV). Como en los sistemas DV, el solapamiento orbital también está presente, debido a la formación de enlaces C-O y Si-O.

De manera similar a los resultados reportados para el grafeno *free-standing* [[44](#), [45](#), [49](#)], los cálculos DFT sugieren que es más probable que la molécula de O_2 sea adsorbida disociativamente en la BL con una monovacancia o con una divacancia en comparación con la BL sin defectos. Como discutimos previamente en la [sección 4.3.4.2](#) la $E_{ads}(O_2)$ en la BL perfecta es -2.36 eV, en el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que los átomos de oxígeno disociados actúan como pasivadores de los DBs de carbono. Como resultado, dichos átomos quedan atrapados en los defectos.

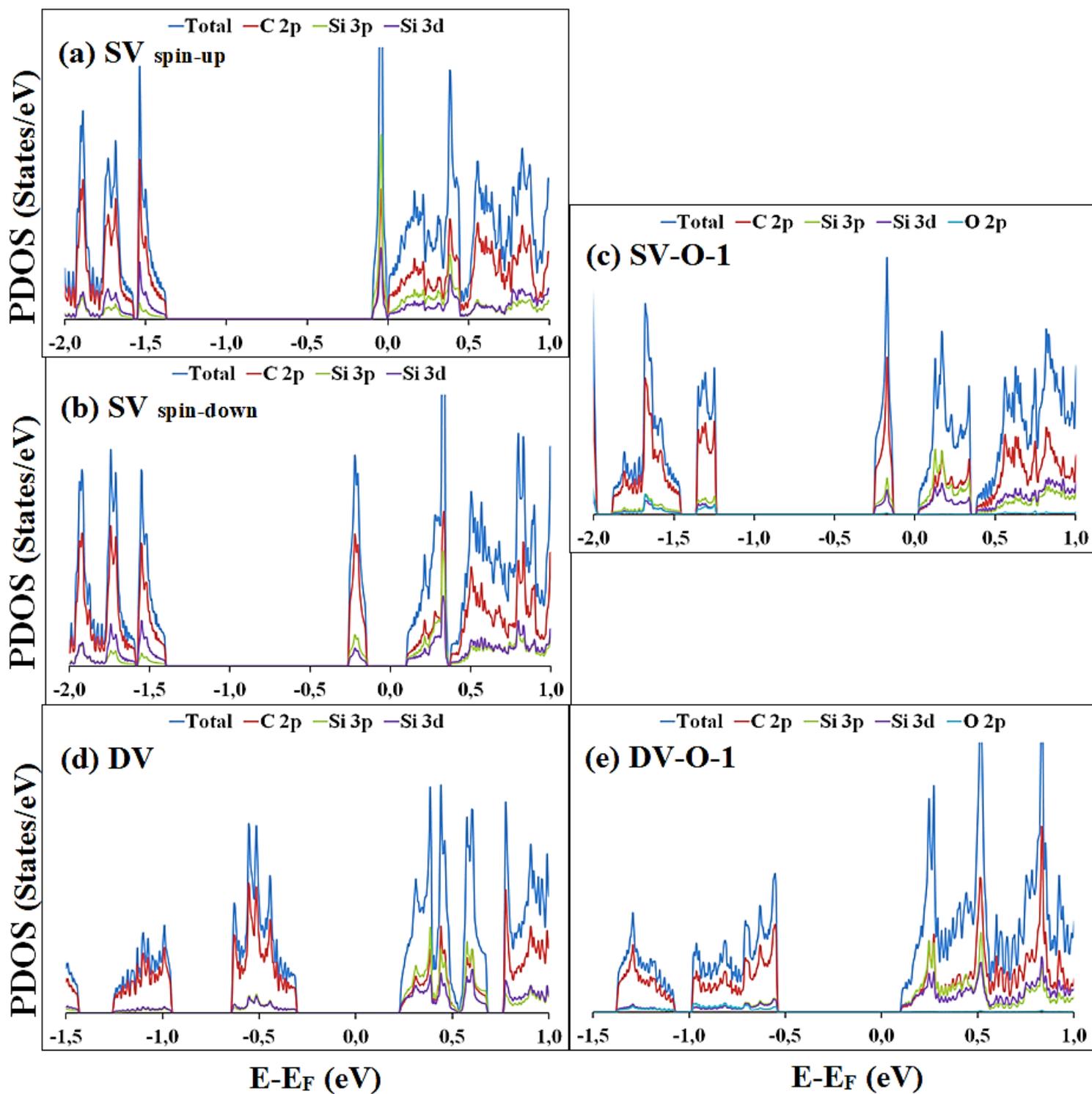


Figura 5.3.27 Densidad de estados total y proyectada (PDOS) calculada al nivel de teoría vdW-DF/DZP para una BL sobre SiC con una monovacancia ((a), (b) y (c)) y una divacancia ((d) y (e)), sin (izquierda) y con (derecha) una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente.

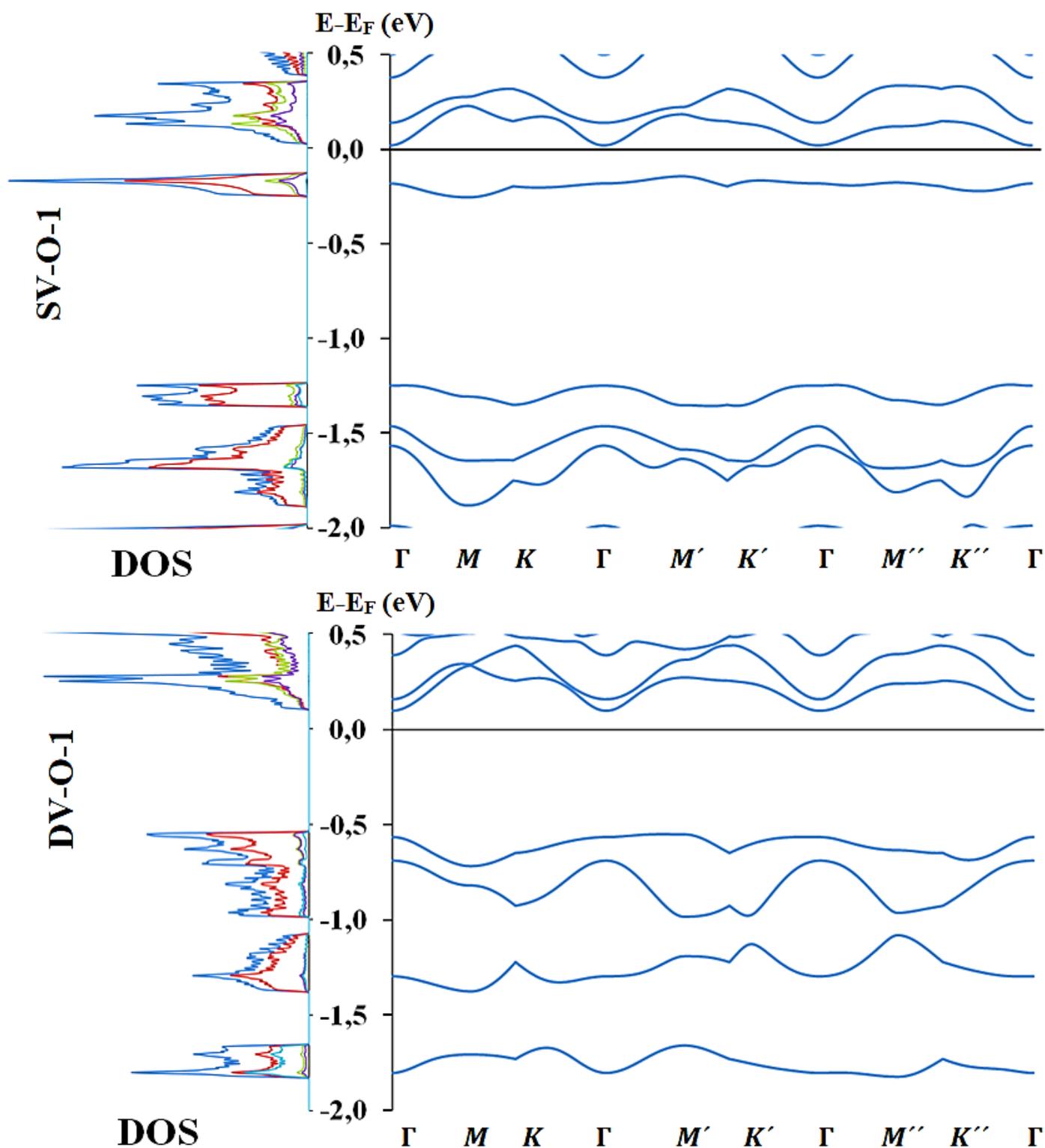


Figura 5.3.28 Densidad de estados total y proyectada y las correspondientes estructuras de bandas determinadas para una BL sobre 6H-SiC (0001) con una monovacancia (figuras superiores) y una divacancia (figuras inferiores) con una molécula de oxígeno quimisorbida, (modelos SV-O-1 y DV -O-1), al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los colores azul, rojo, verde, violeta y celeste en los gráficos de densidad de estados representan las contribuciones orbitales totales de DOS y C $2p$, Si $3p$, Si $3d$ y O $2p$, respectivamente.

5.3.5.1.1 Estudio del sistema SiC-BL-O-EG con defectos

5.3.5.1.1.1 Caracterización estructural y energética

Se sabe que la segunda capa de carbono que crece por encima de la BL (capa EG) con una estructura de banda similar al grafeno tiene un dopaje tipo- n debido a la transferencia de electrones desde el sustrato. Para comprender el efecto del sistema SiC-BL defectuoso y oxidado subyacente en las propiedades estructurales y electrónicas de la capa EG, construimos sistemas SiC-BL-O-EG agregando una capa EG encima de los sistemas SiC-BL-O más estables descritos en la sección anterior. La [Figura 5.3.29](#) muestra las estructuras geométricas optimizadas de los sistemas SiC-BL-O-EG para los modelos de monovacancia (SV-O-1 y SV-O-2) y divacancia (DV-O-1 y DV-O-2), respectivamente, para el nivel de teoría vdW-DF/DZP.

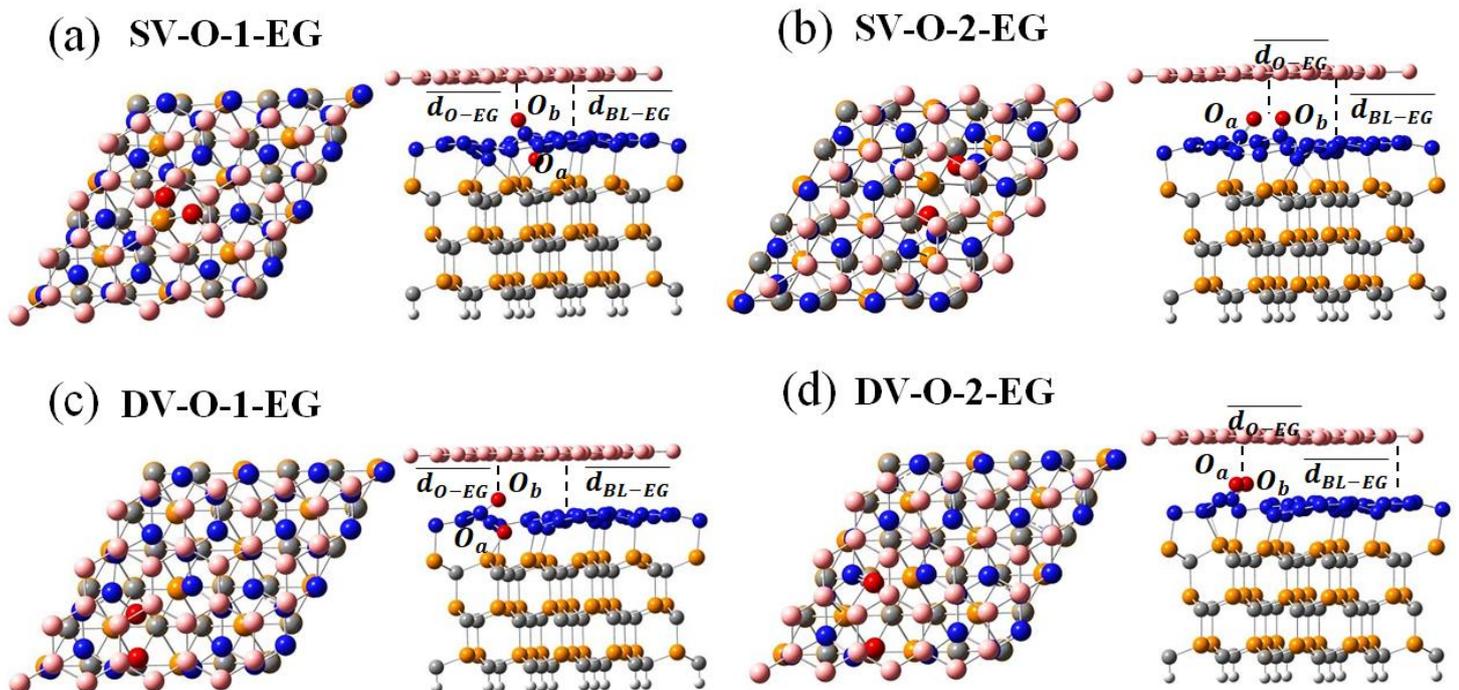


Figura 5.3.29 Vistas superiores y laterales de celdas unitarias optimizadas para los sistemas SiC-BL con una monovacancia ((a) y (b)) y una divacancia ((c) y (d)) en las BL y con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente acoplados a una capa de grafeno epitaxial (EG). Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en SiC están coloreados en gris, amarillo y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en las capas BL y EG están coloreados en azul y rosa, respectivamente. Los átomos de oxígeno están coloreados en rojo.

Las distancias de enlace y otros parámetros geométricos importantes, junto con las energías de adsorción ($E_{ads}(O_2)$), las energías relativas (RE) entre las configuraciones respectivas y las energías de unión de la interfaz ($E_{ib}(SiC-BL-EG)$) se resumen en la [Tabla 5.3.10](#). La energía de unión de la interfaz de los sistemas SiC-BL-EG defectuosos y oxidados (notados como sistemas SiC-BL-O-EG) se obtiene a partir de la [ecuación 3.3](#). Para estos sistemas se puede expresar como:

$$E_{ib}(SiC-BL-EG) = \frac{E_{SiC-BL+O_2-EG} - E_{SiC-BL+O_2} - E_{EG}}{A} \quad (5.3)$$

donde $E_{SiC-BL+O_2-EG}$ representa la energía total del sistema SiC-BL-O-EG optimizado. $E_{SiC-BL+O_2}$ es la energía total del sistema SiC-BL-O aislado y E_{EG} es la energía total de la capa EG aislada.

Tabla 5.3.10 Parámetros geométricos, energías de adsorción ($E_{ads}(O_2)$), energías relativas (RE) y de unión de la interfaz ($E_{ib}(SiC-BL-EG)$) calculadas para modelos defectuosos con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente y acoplados con la capa EG, al nivel de teoría vdW-DF/DZP. SV: SiC-BL con una monovacancia en la BL. DV: SiC-BL con una divacancia en la BL.

	d_{enlace} $C_{BL}-O_1$ (Å)	d_{enlace} $C_{BL}-O_2$ (Å)	d_{enlace} O_1-Si (Å)	$\overline{d_{BL-EG}}$ (Å)	$\overline{d_{O-EG}}$ (Å)	$E_{ads}(O_2)$ (eV)	RE (eV)	$E_{ib}(SiC-BL-EG)$ (eV/Å ²)
SV-O-1-EG	1.33	1.23	1.81	3.73	2.42	-4.32	0.00	-0.02
SV-O-2-EG	1.22	1.22	-	3.99	2.46	-3.77	0.55	
DV-O-1-EG	1.39	1.24	1.81	3.62	2.50	-5.83	0.05	-0.02
DV-O-2-EG	1.23	1.23	-	3.78	2.54	-5.89	0.00	-0.02

La capa EG adopta una conformación plana situada a una distancia media de aproximadamente 3.73 Å y 3.78 Å de los modelos defectuosos SV-O-1 y DV-O-2, respectivamente, en el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Además, la diferencia de energía entre las configuraciones SV-O-1 y SV-O-2 aumenta aún más con la introducción de la capa EG. En efecto, la configuración SV-O-1-EG es 0.55 eV más estable energéticamente que el modelo SV-O-2-EG. Sorprendentemente, a pesar de que DV-O-1 es un modelo 0.07 eV más estable que DV-O-2, la adición de la capa EG hace que el sistema DV-O-1-EG sea 0.05 eV menos estable que la configuración DV-O-2-EG. Los

valores de $E_{ads}(O_2)$ refuerzan los resultados obtenidos para los sistemas SiC-BL: la molécula de O_2 prefiere adsorber en una divacancia sobre los modelos de monovacancia (-5.89 eV vs -4.32 eV, al nivel de teoría vdW-DF/DZP). Los valores negativos de las energías de unión de la interfaz aseguran un acoplamiento estable de la capa EG.

5.3.5.1.1.2 Propiedades eléctricas

Las estructuras de bandas electrónicas de los sistemas SiC-BL-O-EG, tanto con una vacancia como con una divacancia, se muestran en las [Figuras 5.3.30 \(a\)](#), [5.3.30 \(b\)](#), [5.3.31 \(a\)](#) y [5.3.31 \(b\)](#). En estas figuras se puede apreciar que la dispersión lineal en la estructura de bandas de la EG en los puntos de Dirac K , K' , K'' se conserva en la interfaz SiC-BL-O-EG. En particular para el sistema defectuoso con una divacancia más estable, DV-O-2-EG, ([Figura 5.3.31 \(b\)](#)), se observan conos de Dirac perfectamente formados en el nivel de Fermi (E_F). La E_F coincide con el punto de Dirac, lo que significa que se obtiene la *charge neutrality* de la capa EG. En este caso, la afinidad electrónica de la molécula de O_2 adsorbida permite una inyección de huecos en la superficie BL defectuosa, lo suficientemente grande como para contrarrestar la carga negativa.

Por el contrario, para el sistema con monovacancia más estable, SV-O-1-EG ([Figura 5.3.30 \(a\)](#)), los conos se colocan aproximadamente 0.22, 0.25 y 0.22 eV por debajo del E_F , en las líneas MK , $M'K'$ y $M''K''$ de la zona de Brillouin, revelando un dopaje tipo- n de la capa de grafeno. Vale la pena señalar que a pesar de no haber logrado la neutralización total de la transferencia de carga, el exceso de carga en la capa de EG se redujo a la mitad (en comparación con el mismo sistema no oxidado). Agregado a esto, en todas las configuraciones se abrieron pequeños *band gaps* que van desde 0.04 a 0.10 eV en los puntos de Dirac, debido a la ruptura de simetría y las interacciones débiles van der Waals.

Con fines comparativos, las estructuras de banda de los modelos individuales SV-O-1, SV-O-2, DV-O-1 y DV-O-2 (es decir, sin la capa EG) se presentan en las [Figuras 5.3.30 \(c\)](#), [5.3.30 \(d\)](#), [5.3.31 \(c\)](#) y [5.3.31 \(d\)](#), respectivamente.

El "contacto" entre el grafeno semimetálico y un semiconductor dado, generalmente conduce a dos alternativas ideales: un contacto óhmico (*Ohmic junction*) o un contacto Schottky (*Schottky junction*).

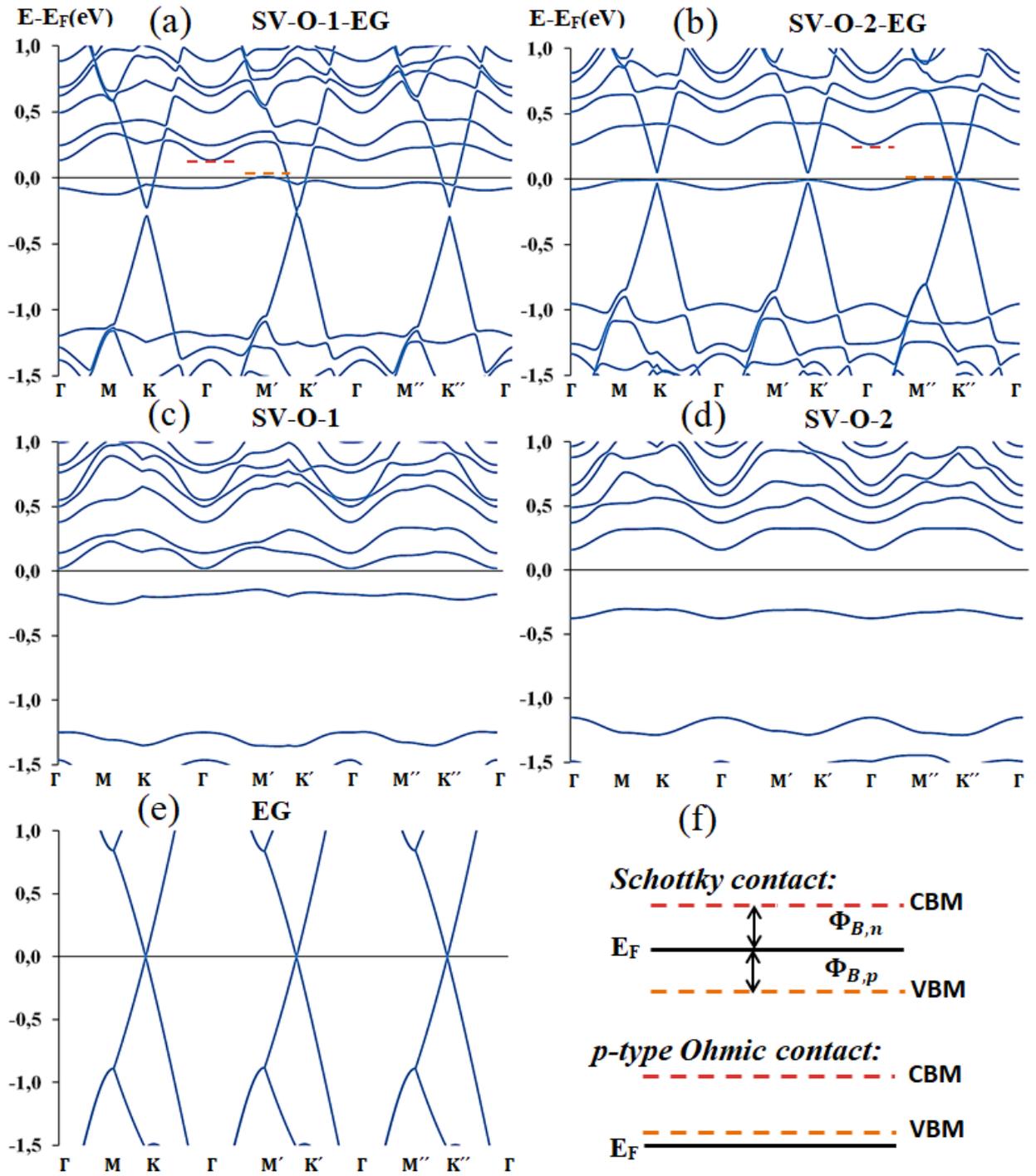


Figura 5.3.30 Estructuras de bandas determinadas para los sistemas SiC-BL con una monovacancia en la BL con una molécula de O_2 quimisorbida disociativamente ((c) y (d)) y acoplados con la capa de grafeno epitaxial (EG) ((a) y (b)), al nivel de teoría vdW-DF/ DZP. (e): estructura de banda de la EG. (f): representación esquemática de las estructuras de banda de contactos Schottky y óhmico tipo- p . CBM: mínimo de la banda de conducción. VBM: máximo de la banda de valencia. E_F : Nivel de Fermi.

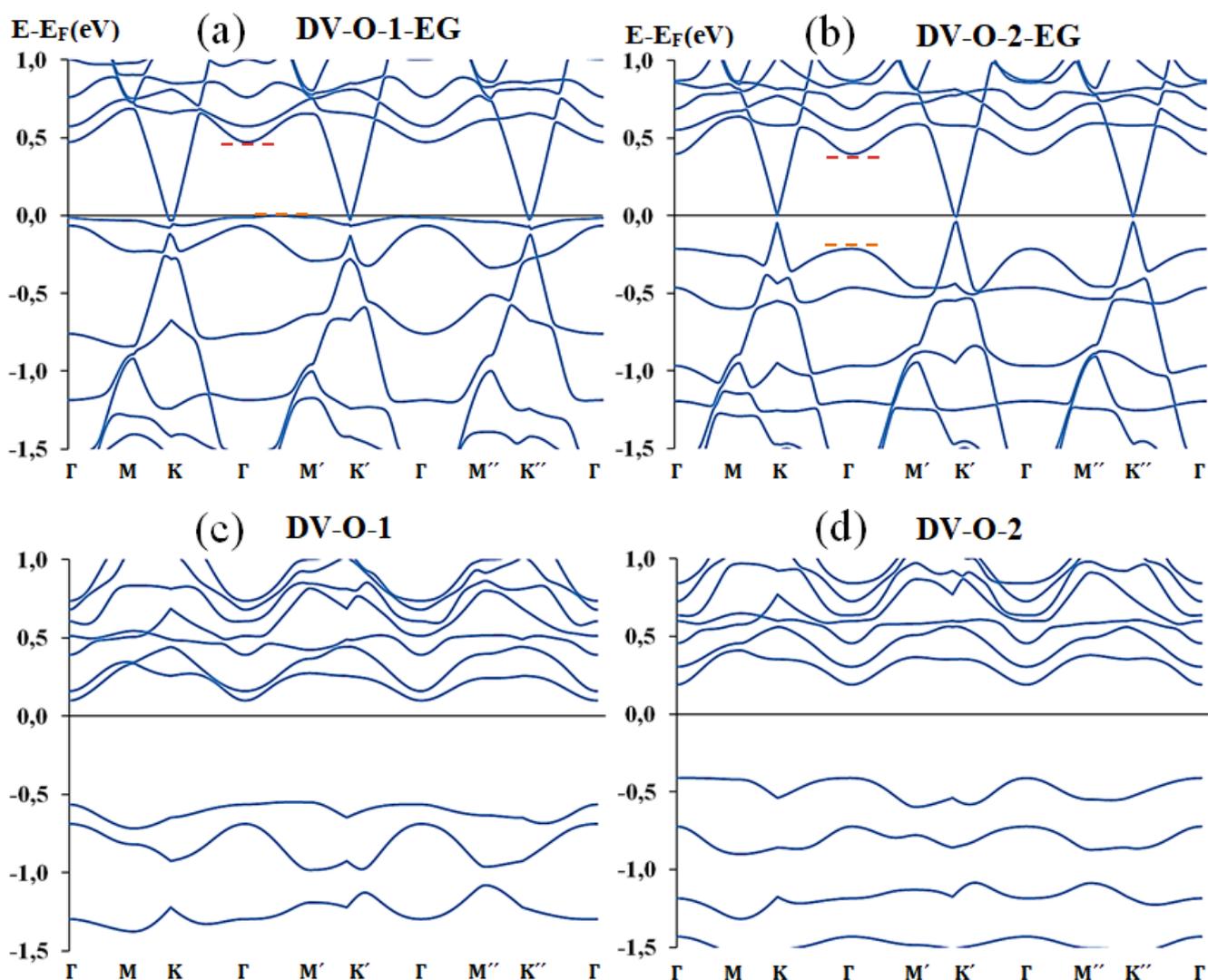


Figura 5.3.31 Estructuras de bandas determinadas para los sistemas SiC-BL con una divacancia en la BL con una molécula de O₂ quimisorbida disociativamente ((c) y (d)) y acoplados a la capa de grafeno epitaxial (EG) ((a) y (b)), al nivel de teoría vdW-DF/DZP.

Dado que no hay unión química entre la EG y la superficie del SiC-BL-O, la barrera de Schottky grafeno-semiconductor (ϕ_B) se puede estimar utilizando la regla de Schottky-Mott (ver [Figura 5.3.30 \(f\)](#)).

Con el objetivo de adquirir una visión más profunda de las características interfaciales de los sistemas SiC-BL-O-EG, medimos los valores de altura de barrera Schottky (*Schottky barrier height*, SBH) según las [ecuaciones 3.11](#) y [3.12](#). Los mismos se recogen en la [Tabla 5.3.11](#). En cuanto a los resultados correspondientes a los sistemas SiC-BL-O-EG defectuosos con una monovacancia, hay que decir que el contacto SV-O-

1-EG forma un contacto óhmico de tipo- p (es decir, alta conductividad) porque la VBM del semiconductor SV-O-1 se asienta por encima del nivel de Fermi (consultar las [Figuras 5.3.30 \(a\)](#) y [5.3.30 \(f\)](#)). En los FET, generalmente se desea un contacto óhmico para que la corriente fluya fácilmente entre los electrodos semiconductores y de fuente-drenaje (*source-drain*). Por otro lado, la barrera de Schottky de tipo- n para el sistema SV-O-2-EG es de 0.27 eV, mientras que la barrera de Schottky de tipo- p es de 0.00 eV. Dado que $\phi_{B,p}$ es más pequeña que $\phi_{B,n}$, concluimos que la interfaz SV-O-2-EG forma un contacto Schottky de tipo- p con una SBH nula.

En relación con la interfaz DV-O-1-EG, $\phi_{B,n}$ vale 0.47 eV y $\phi_{B,p}$ vale 0.00 eV. Por lo tanto, también ocurre un contacto Schottky de tipo- p sin SBH. De la misma manera, la interfaz DV-O-2-EG forma un contacto Schottky tipo- p con una SBH de $\phi_{B,p} = 0.21$ eV. Este valor apunta a una baja resistencia de contacto y, por tanto, a una alta calidad del contacto Schottky.

Finalmente, con fines comparativos, el tipo de contacto y la SBH de los sistemas SiC-BL-EG defectuosos y perfecto, se compilan en la [Tabla 5.3.11](#). Con base en los datos, se puede decir que el contacto óhmico tipo- p observado entre el sistema PBL y la capa EG no solo se mantiene después de la introducción de una sola vacancia o una divacancia en la BL, sino que también resiste la oxidación en el caso del modelo SV. Para el sistema DV, aunque la oxidación da como resultado una disminución de la conductividad, la SBH resulta ser virtualmente cero.

Tabla 5.3.11 Tipos de contacto, alturas de barrera Schottky (SBH) tipo- n y tipo- p ($\phi_{B,n}$ y $\phi_{B,p}$) y diferencias de energía correspondientes entre el punto de Dirac (E_D) y el nivel de Fermi (E_F) en el MK, $M'K'$ y líneas $M''K''$ de la zona de Brillouin, calculadas para los sistemas SiC-BL-EG perfecto (PBL-EG) y defectuosos (oxidados y no oxidados) al nivel de teoría vdW-DF/DZP. OC: Contacto óhmico. SC: contacto Schottky. SV: Sistema SiC-BL con una sola vacancia. DV: Sistema SiC-BL con una divacancia.

		Magnetism	E_D-E_F (eV)			Contact type	$\Phi_{B,n}$ (eV)	$\Phi_{B,p}$ (eV)
			MK	$M'K'$	$M''K''$			
PBL-EG	spin up	antiferromagnetic	-	-0.44	-	p -type OC	0.33	-0.01
	spin down		-	-0.44	-	p -type OC	0.33	-0.01
SV-EG	spin up	antiferromagnetic	-0.43	-0.43	-0.43	p -type OC	0.09	-0.01
	spin down		-0.44	-0.44	-0.44	p -type OC	0.13	-0.03
DV-EG		non-magnetic	-0.18	-0.15	-0.16	p -type OC	0.44	-0.01
SV-O-1-EG		non-magnetic	-0.22	-0.25	-0.22	p -type OC	0.13	-0.01
SV-O-2-EG		non-magnetic	0.05	0.05	0.01	p -type SC	0.27	0.00
DV-O-1-EG		non-magnetic	-0.03	-0.02	-0.02	p -type SC	0.47	0.00
DV-O-2-EG		non-magnetic	0.00	0.00	0.00	p -type SC	0.40	0.21

5.4 Conclusiones

En este capítulo, se presentaron y discutieron los resultados del estudio teórico utilizando cálculos de DFT para caracterizar la capa buffer de grafeno (BL) con defectos (monovacancias, divacancias y de tipo Stone-Wales) sobre 6H-SiC(0001), considerando también la presencia de una segunda capa de grafeno epitaxial (EG). Las principales conclusiones de esta parte de la tesis son:

1) Nuestros cálculos indican que para los sistemas con una sola vacancia en la BL se prefiere la eliminación de un átomo de carbono que originalmente estaba unido a un átomo de Si en el sustrato, por sobre la eliminación de un átomo de carbono sp^2 . Por otro lado, dos vacancias en la BL se estabilizan en gran medida cuando dos átomos de carbono sp^2 vecinos se eliminan de la red.

2) Comprender el papel de los defectos en las propiedades magnéticas de la BL crecida sobre sustratos es importante para proporcionar vías para fabricar nuevos dispositivos espintrónicos basados en grafeno. En este sentido, los resultados muestran un estado AF estable para el sistema con monovacancia, con un perfil de densidad de spin muy diferente al reportado para la BL perfecta. Además, este estado AF está casi degenerado con las configuraciones $M = 1 \mu_B$ y no magnético y se observan estructuras de banda semiconductoras, medio-metal (*half-metal*) y metálicas. En contraste, la introducción de una segunda vacancia hace que el sistema pierda el magnetismo y se convierta en semiconductor, abriendo un *band gap* de 0.54 eV.

3) Para los sistemas defectuosos de tipo SW, la disposición geométrica más estable es aquella en la que uno de los cuatro Si DB que existen en el SiC-BL perfecto se encuentra debajo de un pentágono de átomos de carbono. Se demostró que el estado $M = 2 \mu_B$ es el más estable para este modelo, siendo casi degenerado con la configuración AF. Los dos estados magnéticos degenerados por la presencia de un defecto de SW, se comportan como *half-metal* o semiconductores. Esto discrepa fuertemente con los resultados previamente informados para el sistema SiC-BL perfecto donde las configuraciones magnéticas degeneradas más estables comparten una naturaleza semiconductora.

4) Desde el punto de vista energético, los resultados sugieren que la energía necesaria para crear vacancias en la BL es significativamente menor que en el grafeno *free-standing* (hasta tres veces menor en el caso de la mono-vacancia: 2.2 eV frente a 7.2-8.6 eV). Nuestros cálculos teóricos apoyan predicciones previas basadas en hallazgos experimentales en cuanto a que la BL es la capa preferida para la formación de vacancias. De la misma manera, de acuerdo a las energías de enlace encontramos una unión estable entre la BL defectuosa y el sustrato, que es incluso más estable que la que se encuentra con la BL perfecta, lo que sugiere el importante papel que juegan las vacancias en la estabilización de la adhesión de la BL al sustrato.

5) Las masas efectivas también se ven alteradas por la presencia de los defectos en la BL. Basándonos en nuestros resultados, sugerimos que las direcciones de corriente se seleccionen cuidadosamente. De lo contrario, pueden producirse movilidades de electrones demasiado pequeñas, lo que dificulta la aplicación de estos modelos en la electrónica de alta velocidad.

6) En lo que tiene que ver con los complejos que incluyen la capa EG, los cálculos revelan la existencia de nuevos estados magnéticos altamente estables, tanto en presencia como en ausencia de defectos, en comparación con los modelos SiC-BL. Además, las diferencias de energía entre los estados magnéticos degenerados que se encuentran originalmente en los sistemas defectuosos de SiC se reducen aún más tras la inclusión de la capa EG.

7) Curiosamente, para el complejo con la capa EG y una vacancia en la BL, se observa un dopaje de tipo-*p* en el canal spin-down de la configuración $M = 4 \mu\text{B}$, en marcado contraste con el dopaje de tipo-*n* generalmente medido para la EG. Además de esto, se observó neutralidad de carga (*charge neutrality*) en dos casos: las configuraciones ferromagnéticas *half-metal* de los sistemas no defectuoso y con una vacancia. De esta manera, el trabajo realizado provee nuevas alternativas para controlar el dopaje electrónico de la EG mediante ingeniería por defectos.

8) Descubrimos que la quimisorción disociativa de una molécula de oxígeno en la BL defectuosa es entre 2 y 3 veces más fuerte que en una superficie BL perfecta sin

defectos y carece de barrera energética. Esta adsorción se ve favorecida en los sistemas defectuosos con una divacancia por sobre los de una sola vacancia, lo que contrasta claramente con los resultados del grafeno defectuoso *free-standing*.

9) El dopaje tipo- n medido en la EG puede compensarse completamente oxidando la BL con una divacancia. De esta manera, para la configuración más estable (DV-O-2-EG), el nivel de Fermi coincide con el punto de Dirac, lo que significa que se cumple la neutralidad de carga de la capa EG.

10) La interfaz más estable del sistema SiC-BL-EG oxidado y con una monovacancia en la BL (SV-O-1-EG) exhibe un contacto óhmico de tipo- p , mientras que para la interfaz con una divacancia, se identificó un contacto Schottky de tipo- p con una pequeña barrera.

Referencias

- [1] P.A. Denis, C.P. Huelmo, F. Iribarne, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, 1049, 13-19.
- [2] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J.H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 235401-235408.
- [3] H. Y. Mao, Y. H. Lu, J. D. Lin, S. Zhong, A. T. S. Wee, W. Chen, *Prog. Surf. Sci.*, 2013, 88, 132-159.
- [4] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Nat Mater.*, 2007, 6, 770-774.
- [5] E. Rollings, G. -H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 2172-2177.
- [6] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*, 2011, 1, 26-41.
- [7] C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.*, 2008, 8, 3582-3586.
- [8] P. A. Denis, R. Faccio, F. Iribarne, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 995, 1-7.
- [9] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *J. Appl. Phys.*, 2001, 90, 3509–3515.
- [10] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 418, 132–136.
- [11] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3143-3176.
- [12] Y. Kim, J. Ihm, E. Yoon, G.-D. Lee, *Phys. Rev. B*, 2011, 84, 075445-075449.
- [13] G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 205501-205504.
- [14] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, J. A. Stroscio, *Science*, 2007, 317, 219-222.
- [15] Y. Qi, S. H. Rhim, G. F. Sun, M. Weinert, L. Li, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 105, 085502-085505.
- [16] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Hiebel, P. Mallet, *Phys. Rev. B*, 2012, 85, 121402-121406.
- [17] N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, C. Heiliger, P. N. First, J. A. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, 26, 932-937.

- [18] B. Huang, H. J. Xiang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 161405-161408.
- [19] J. J. Palacios, F. Ynduráin, *Phys. Rev. B*, 2012, 85, 245443-245452.
- [20] H. Padmanabhan, B. R. K. Nanda, *Phys. Rev. B*, 2016, 93, 165403-165409.
- [21] Y. Zhang, F. Gao, S. Gao, L. He, *Science Bulletin*, 2020, 65, 194-200.
- [22] M. G. Menezes, R. B. Capaz, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, 27, 335302-335315.
- [23] Y. Zhou, A. Lii-Rosales, M. Kim, M. Wallingford, D. Jing, M. C. Tringides, C. -Z. Wang, P. A. Thiel, *Carbon*, 2018, 127, 305-311.
- [24] M. Büttner, P. Choudhury, J. K. Johnson, J. T. Yates Jr, *Carbon*, 2011, 49, 3937-3952.
- [25] T. Hu, D. Ma, Q. Fang, P. Zhang, X. Liu, R. Wei, Y. Pan, K. Xu, F. Ma, *Carbon*, 2019, 146, 313-319.
- [26] Z. Yang, S. Bhowmick, F. G. Sen, A. Banerji, A. T. Alpas, *Sci. Rep.*, 2018, 8, 121-133.
- [27] X.-L. Ye, J. Cai, X.-D. Yang, X.-Y. Tang, Z.-Y. Zhou, Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, L.-S. Zheng, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 24257-24262.
- [28] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 19048-19055.
- [29] X. Peng, R. Ahuja, *Nano Lett.*, 2008, 8, 4464-4468.
- [30] M. G. Menezes, R. B. Capaz, J. L. B. Faria, *Phys. Rev. B*, 2010, 82, 245414-245418.
- [31] Y. Orimoto, K. Otsuka, K. Yagyu, H. Tochihara, T. Suzuki, Y. Aoki, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 7294-7302.
- [32] F. Yao, F. Günes, H. Q. Ta, S. M. Lee, S. J. Chae, K. Y. Sheem, C. S. Cojocaru, S. S. Xie, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 8646-8654.
- [33] A. Markevich, R. Jones, S. Öberg, M. J. Rayson, J. P. Goss and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B*, 2012, 86, 045453-045461.
- [34] T. P. Kaloni, M. U. Kahaly, Y. C. Cheng, U. Schwingenschlögl, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 23340-23343.
- [35] Z. S. Popovi'c, B. R. K. Nanda, S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, 2012, 86, 085458-085463.
- [36] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 9901-9904.
- [37] A. J. Pak, E. P. Gyeong, S. Hwang, *Carbon*, 2014, 68, 734-741.
- [38] H. A. Mizes, J. S. Foster, *Science*, 1989, 244, 559-562.
- [39] T. O. Wehling, S. Yuan, A. I. Lichtenstein, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 056802-056805.

- [40] A. Lherbier, S. M.-M. Dubois, X. Declerck, Y.-M. Niquet, S. Roche, J.-C. Charlier, *Phys. Rev. B*, 2012, 86, 075402-075419.
- [41] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 326-329.
- [42] O. V. Yazyev, S. G. Louie, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 806-809.
- [43] R. Kato, M. Hasegawa, *Carbon*, 2021, 171, 55-61.
- [44] X. Qi, X. Guo, Z. Chuguang, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 259, 195-200.
- [45] T. P. Kaloni, Y. C. Cheng, R. Faccio, U. Schwingenschlögl, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 18284.
- [46] A. Barinov, O. B. Malciog˘lu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 9009–9013.
- [47] M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. R. Hahn, H. Kang, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 217-220.
- [48] L. Liu, S. Ryu, M. R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, G. W. Flynn, *Nano Lett.*, 2008, 8, 1965–1970.
- [49] J. Liu, L. Dong, C. Wang, T. Liang, W. Lai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2015, 352, 160-166.
- [50] F. Mehmood, R. Pachter, W. Lu, J. J. Boeckl, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 10366-10374.
- [51] M. Oubal, S. Picaud, M. T. Rayez, J. C. Rayez, *Comput. Theor. Chem.*, 2013, 1016, 22-27.
- [52] N. Guo, K. M. Yam, C. Zhang, *npj 2D Mater Appl*, 2018, 2, 1.
- [53] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, 2000, 287, 1801.
- [54] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 2000, 287, 622-625.
- [55] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature Mater*, 2007, 6, 652-655.
- [56] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, A. Lanzara, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, 086402.

6

SISTEMA SIC-BL DOPADO

6. SISTEMA SIC-BL DOPADO CON SILICIO

6.1 Introducción

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004, nanomateriales basados en grafeno se han estudiado extensivamente en aplicaciones como nanoelectrónica, almacenamiento de energía y catálisis. Sin embargo, para el grafeno perfecto, la banda de valencia y de conducción se cruzan en el punto K, revelando que se trata de un material semiconductor con cero *band gap*. Como consecuencia de esto, se han dedicado muchos esfuerzos a elaborar nuevos métodos que permitan la apertura de un *band gap* en el grafeno. Tal logro permitiría sin lugar a dudas ampliar sus aplicaciones.

Entre las diferentes estrategias, el dopaje de grafeno mediante heteroátomos (un tipo de dopaje químico *in situ*) se está convirtiendo rápidamente en una nueva área de investigación *per se* [1-10]. Por ejemplo, se espera que la sustitución de átomos de carbono por átomos de silicio (Si) rompa la simetría del grafeno y abra un *band gap* sin afectar la concentración del portador [1]. De hecho, a nivel de vdW-DF, los *band gaps* están por debajo de 0.1 eV y decaen con respecto al tamaño de la celda unitaria siguiendo una curva de la forma βN^{α} [2]. A pesar de la introducción de una impureza en la red, también se midió una pequeña masa efectiva (0.005 m_0 para masas efectivas de electrones y huecos en una celda unitaria de 14×14), un rasgo que podría indicar una alta movilidad [2]. Cálculos DFT demostraron que el grafeno dopado con Si puede usarse como un eficiente catalizador *metal-free* para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) [11] y reducción de monóxido de nitrógeno [12]. Sumado a esto, se ha reportado que este dopado aumenta drásticamente la cantidad de hidrógeno fisisorbido, sirve como un sensor de gas muy eficiente y aumenta la conductividad óptica del grafeno en la región visible, extendiendo su uso en celdas fotovoltaicas [13]. Por otra parte, el silicio es una de las impurezas más comunes en el grafeno crecido mediante CVD [14-20]. Esto se debe a la presencia de fuentes de Si (por ejemplo, superficies de SiO_2) durante el proceso de crecimiento a alta temperatura y a la isovalencia de los átomos de Si y C.

En el caso del grafeno epitaxial crecido sobre SiC, el dopaje *in situ* con silicio durante el crecimiento tendría sentido experimentalmente.

En efecto, como resultado de la síntesis, los átomos de silicio de la superficie del sustrato podrían terminar integrando la red bidimensional de carbono, al llenar las vacancias existentes en la capa de grafeno [16, 17]. Estudios previos [18, 19] han reportado la síntesis de grafeno dopado con Si por CVD, mientras que una publicación más reciente de Inani et al. [20] informó sobre la sustitución covalente de Si en el grafeno mediante el tratamiento con plasma de Ar. Sin embargo, y a pesar de que Carnevali et al. [21] obtuvieron recientemente grafeno dopado con Ni al crecer capas de grafeno epitaxial en una superficie de Ni(111) mediante CVD y Fedorov et al. [22] sintetizaron grafeno dopado con boro sobre Co(0001) por el mismo método, no hay evidencia, según nuestro leal saber y entender, de una síntesis de crecimiento epitaxial de grafeno dopado con silicio.

Claramente, el escenario descrito plantea la pregunta de si este doble dopaje (tanto químico *in situ* como inducido por el sustrato) es favorable. Los cálculos LSDA de Huang et al. [23] dieron una respuesta a esta preocupación al mostrar que el dopaje por sustitución usando como dopantes átomos de Al, B, P y N podría mejorarse fuertemente en el grafeno epitaxial crecido sobre el carburo de silicio en comparación con el grafeno *free-standing*. En el mismo sentido, mediante cálculos *tight binding*, Davydov et al. [24] predijeron que la energía de formación de un defecto por sustitución (B, Al, Ga, In, N, P, As y Sb) para una capa de grafeno buffer es sustancialmente más bajo que para el grafeno *free-standing*. Sin embargo, existen algunas discrepancias energéticas entre ambas comunicaciones. Finalmente, Jayasekera et al. [25] postularon un ajuste electromagnético del grafeno epitaxial sobre SiC(0001) cuando los átomos de silicio en la bicapa superior de SiC fueron sustituidos por otras especies atómicas (Al, B, P y N). Estos autores investigaron la aparición de magnetismo inducido en el grafeno reemplazando un átomo de C de la capa buffer unida a SiC por un átomo de Mn.

Se espera que las impurezas de Si tengan una influencia significativa en las propiedades de transporte del BL. De manera similar, se cree que diferentes concentraciones de átomos de silicio podrían tener diferentes efectos sobre el *band gap* de la capa buffer de grafeno, como se encontró para el grafeno *free-standing* [13, 18, 26]. Si el dopaje con una impureza de silicio sustituida tiene una disposición preferencial específica, podría conducir a la formación de nuevos nanomateriales 2D Si-C. El trabajo teórico de Gao et al. [27] sugirió que las estructuras de Si-C *graphene-like* se ven fuertemente favorecidas, aunque una estructura cúbica de SiC₃ con dos átomos de silicio ubicados en las posiciones para de los hexágonos es metaestable. Ding y

Wang [28] predijeron un compuesto de SiC₃ bidimensional, al que se hace referencia como g-SiC₃. Este material es miembro de la familia de los siligrafenos y exhibe un *band gap* nulo [29-31] que puede abrirse bajo tensión, formando una estructura curva [32] como la observada en la BL.

En este capítulo del documento de tesis, informamos los resultados obtenidos en cuanto al efecto del dopaje con Si sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de la capa buffer de grafeno crecida en 6H-SiC (0001).

6.2 Métodos

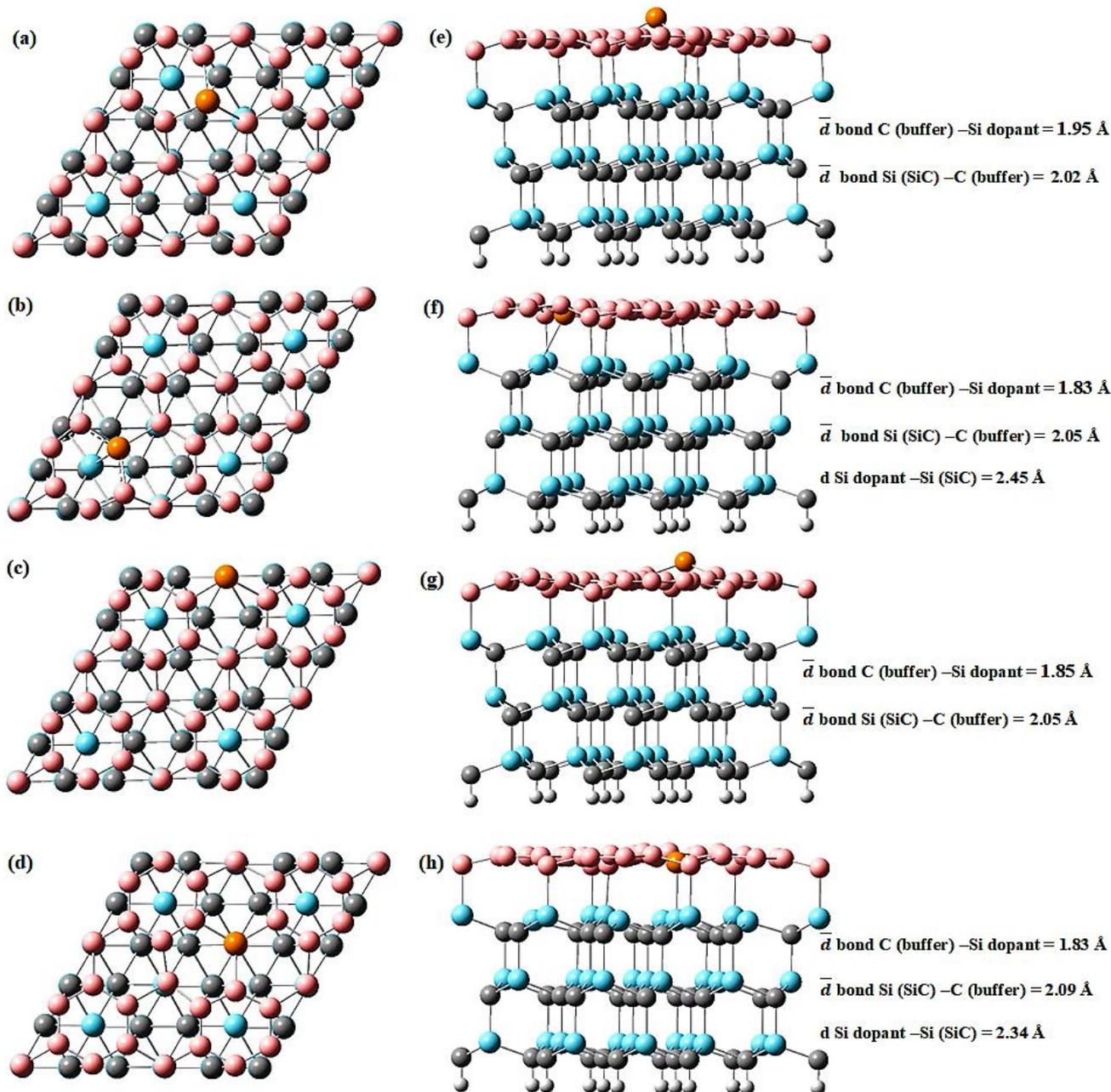
Se realizaron cálculos spin polarizados vdW-DF/DZP con SIESTA, optB88-vdW con VASP y M06-L/6-31G* con Gaussian 09 utilizando el módulo PBC (*periodic boundary conditions*).

6.3 Resultados y Discusión

6.3.1 Caracterización estructural y energética

Inicialmente, debido a la simetría del sistema, se previeron dos lugares para ubicar un átomo de Si en la BL: a) el átomo de silicio reemplaza un átomo de carbono unido al sustrato y b) el dopante Si reemplaza un átomo de carbono con hibridación sp².

Los cambios estructurales causados por la sustitución son significativos, como se puede apreciar en la [Figura 6.3.1](#). En todos los casos, el átomo de silicio es demasiado grande para caber en la red sp² y por lo tanto, sobresale de la lámina. A la luz de esta situación, tomamos en cuenta dos alternativas: el dopante está orientado hacia el lado del sustrato (abajo) o hacia el lado opuesto (arriba). Las estructuras correspondientes (denominadas de aquí en adelante 1up, 1dn, 2up y 2dn) se representan en la [Figura 6.3.1](#). En la configuración 1up, el átomo dopante de Si reemplaza un átomo de carbono sp² y se extiende desde el plano basal hasta el lado opuesto. Mientras tanto, en la configuración 1dn, el átomo de silicio dopante se une diagonalmente a un átomo de silicio de la bicapa superior del SiC. En la configuración 2up, el átomo dopante está unido solo a dos átomos de carbono, de manera que se asemeja a la estructura en un



borde (*edge*). Finalmente, en la configuración 2dn, uno de los enlaces covalentes C (buffer) -Si (SiC) se reemplaza por un enlace Si (buffer) -Si (SiC).

Figura 6.3.1 Celdas unidad 4×4 de la capa buffer dopada con un átomo de Si, sobre 6H-SiC(0001). (a) y (e) son las vistas superior y lateral del modelo 1up, (b) y (f) se corresponden con el modelo 1dn, (c) y (g) son las vistas superior y lateral del modelo 2up, mientras que (d) y (h) se corresponden con el modelo 2dn. Los parámetros estructurales se calcularon al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados de gris, celeste y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la capa buffer se colorearon de rosado y el átomo de Si dopante está representado en naranja.

Es interesante notar también que en las configuraciones 2up y 2dn, se pierde uno de los ocho enlaces covalentes entre BL y SiC. Como se observa en la [Figura 6.3.1](#), la distancia promedio desde los átomos de carbono de la BL hasta la bicapa superior de SiC varía desde 2.02 Å a 2.09 Å. Estos valores son muy similares a los encontrados previamente para el sistema SiC-BL sin dopar. Esto significa que la ondulación de la BL y la distancia entre el SiC y la misma no se vieron significativamente afectadas por la presencia del átomo dopante.

Las energías relativas se recogen en la [Tabla 6.3.1](#). Se puede decir que para los niveles de teoría vdW-DF/DZP, optB88-vdW y M06-L/6-31G*, el átomo de silicio dopante en la BL prefiere unirse al sustrato (configuración 2dn). Además, la configuración 1up es menos estable por 0.602 eV y 0.330 eV para los nivel de teoría M06-L/6-31G* y vdW-DF/DZP, respectivamente. De hecho, independientemente del funcional utilizado, la configuración 2dn demostró ser más estable que la 1up. Sin embargo, la diferencia de energía fue menor con el funcional optB88-vdW (0.124 eV). Por otro lado, la configuración 2up es la menos estable por 1.425 eV para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, y la misma no se logró converger con el resto de los funcionales.

Tabla 6.3.1 Energías relativas (eV) entre diferentes modelos de la capa buffer dopada con un átomo de Si sobre 6H-SiC(0001) para los niveles de teoría vdW-DF/DZP, optB88-vdW y M06-L/6-31G*. Para cada funcional se calcularon las diferencias de energía tomando como referencia el modelo más estable

	vdW-DF/DZP	optB88-vdW	M06-L/6-31G*
1up (M = 2 μ_B)	0.330	0.124	0.60
1dn (M = 2 μ_B)	0.530	0.222	0.636
2up (M = 2 μ_B)	1.425	-	-
2dn (M = 4 μ_B)	0.000	0.000	0.000

Para comprender el papel de la concentración de dopantes en la estructura y las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema SiC-BL, se decidió ampliar el estudio e incluir dos átomos dopantes. Para hacerlo, se construyeron los catorce arreglos posibles para dos átomos dopantes de silicio en la celda unitaria. Dichos arreglos se muestran en la [Figura 6.3.2](#) junto con sus energías relativas. En línea con los resultados obtenidos para la BL dopada con un único átomo, se descubrió que, al nivel vdW-DF/DZP, los dopantes prefieren reemplazar un átomo de carbono unido al sustrato (configuración (j) en la [Figura 6.3.2](#), denominada 4dn de aquí en adelante).

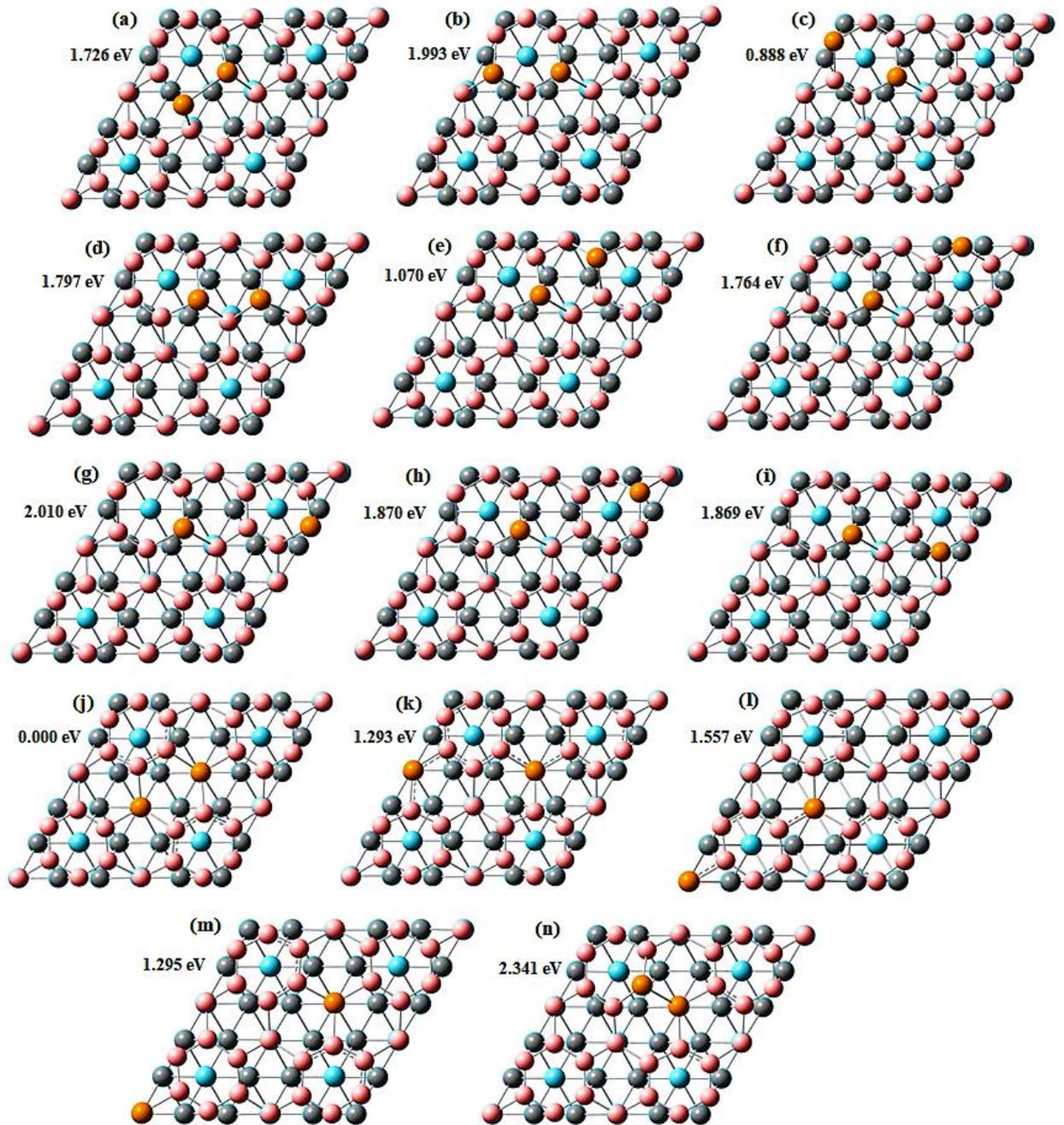


Figura 6.3.2 Celdas unidad para la capa buffer dopada con dos átomos de Si, sobre 6H-SiC(0001). Las energías relativas se calcularon al nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados de gris, celeste y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la capa buffer se colorearon de rosado y el átomo de Si está representado en naranja.

Además, hay una diferencia energética significativa con el resto de las configuraciones. La estructura más cercana es casi 1 eV menos estable.

Determinamos las energías de formación (FE) para las configuraciones más estables con uno y dos átomos de Si dopantes (2dn y 4dn, respectivamente).

Como se detalló en la [sección 3.4](#), la FE se calculó mediante la [ecuación 3.7](#). Consistente con nuestros resultados previamente reportados para el grafeno *free-standing* [7], encontramos que la FE determinada para el sistema SiC-BL dopado con 2 átomos de Si (-9.393 eV al nivel de teoría vdW-DF/DZP) es significativamente menor que la suma de las FE correspondientes al sistema dopado con 1 átomo de Si (-8.466 eV al nivel vdW-DF/DZP).

Alentados por los resultados obtenidos para uno y dos átomos dopantes de silicio en la BL, ampliamos el estudio para sustituir los ocho átomos de carbono de la BL que se unían inicialmente al sustrato (ver [Figura 6.3.3](#)). De esta forma, esta lámina Si_8C_{24} puede verse como una capa de siligrafeno en forma de $g\text{-SiC}_3$. En esta estructura similar al grafeno, cada átomo de Si se conecta con tres átomos de C, mientras que cada átomo de C está unido a un átomo de Si y dos átomos de carbono. Todos los ángulos de enlace son 120° . Ding y Wang [28] nombraron esta conformación particular de $g\text{-SiC}_3$ como O_3 (grupo espacial $P6/mmm$). En realidad, estos autores identificaron hasta 7 conformaciones que se cree que representan $g\text{-SiC}_3$. Aparte de O_3 , las únicas conformaciones compuestas completamente por hexágonos y, por lo tanto, que se asemejan a la red de grafeno son las denominadas O_1 (grupo espacial $Pmc21$) y O_5 (grupo espacial $Pmma$). Estas tres conformaciones están casi degeneradas energéticamente. En efecto, el O_1 *free-standing* es solo 5 y 15 meV/átomo más estable que el O_2 y O_5 *free-standing*, respectivamente, al nivel de teoría PBE. Sin embargo, esta situación cambia drásticamente cuando el sustrato, carburo de silicio, está presente debajo.

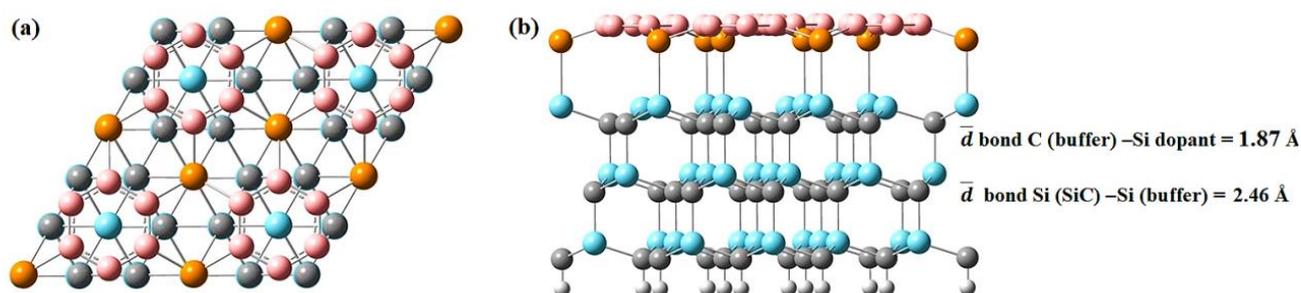


Figura 6.3.3 Vistas superior (a) y lateral (b) de la celda unidad 4x4 para el SiC-siligrafeno. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados de gris, celeste y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la capa *buffer* se colorearon de rosado y el átomo de Si está representado en naranja.

Gracias a la excelente correspondencia entre la ubicación de los dopantes de Si en la conformación O₃ y los átomos de silicio en SiC(0001), la forma O₃ se vuelve más estable por 6 eV.

De esta manera, los resultados obtenidos aquí para uno y dos átomos de silicio dopantes se extienden al caso de 8 átomos. Así que el dopaje con Si ocurre solo en posiciones específicas allanando el camino a la síntesis de grafeno dopado con silicio con una disposición selectiva de dopantes. En adelante, el término siligrafeno representará la forma g-SiC₃ de la conformación O₃.

La presencia del sustrato SiC transforma la estructura plana típica del siligrafeno en una estructura ondeada, como se ilustra esquemáticamente en la [Figura 6.3.3](#). Este es el mismo efecto previamente verificado en la BL.

Con el fin de analizar la estabilidad relativa del modelo SiC-siligrafeno con respecto al de SiC-BL, calculamos la energía de unión de la interfaz (E_{ib}) de acuerdo a la [ecuación 3.1](#). Para este caso, tenemos que:

$$E_{ib} = E_{SiC-siligrafeno} - E_{SiC} - E_{siligrafeno} \quad (6.1)$$

Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, E_{ib} es -16.30 eV, es decir 5.27 eV más negativa que la energía del SiC-BL. Esto sugiere que la unión del siligrafeno al sustrato SiC es más favorable en comparación con la unión en el complejo SiC-BL.

A modo de comparación, se ensayó el dopaje de la BL con heteroátomos diferentes al Si. Desafortunadamente, los átomos N, P y S no prefieren unirse directamente a los átomos de silicio del SiC sino que, a diferencia del Si, reemplazaron los átomos de carbono con hibridación sp². Esta última configuración fue preferida por 0.56, 0.89 y 2.60 eV, para los átomos de N, P y S, respectivamente, para el nivel de teoría M06-L/6-31G*.

6.3.2 Propiedades magnéticas

En relación con los sistemas dopados individuales, la configuración más estable, 2dn, tiene un momento magnético neto de 4 μ_B. Este estado es degenerado con la configuración antiferromagnética, mientras que los estados M = 2 μ_B y M = 1 μ_B son menos estables por 0.315 eV y 0.193 eV, respectivamente, para el nivel vdW-DF/DZP.

El análisis Mulliken para el modelo 2dn muestra que cada átomo de silicio con DB tiene un momento magnético neto que varía desde $0.55 \mu_B$ a $0.58 \mu_B$. Además, la configuración no polarizada es menos estable que la $M = 4 \mu_B$ por 0.620 eV . Por otro lado, las configuraciones 1up y 1dn presentan un momento magnético neto de $2 \mu_B$. El estado NM es menos estable por 0.180 eV al nivel vdW-DF/DZP, en ambos casos.

La configuración en la que dos átomos de silicio reemplazan a dos átomos de carbono unidos al sustrato y forman dos nuevos enlaces Si-Si (configuración 4dn) muestra un momento magnético neto de $4 \mu_B$, degenerado con la configuración anti ferromagnética, similar al caso con un único dopante. A medida que aumenta la concentración de átomos dopantes, la contribución magnética de los átomos de silicio con DBs también aumenta. De hecho, cada silicio con DB tiene un momento magnético neto que varía entre $0.58 \mu_B$ y $0.60 \mu_B$.

Finalmente, se estudió el magnetismo en el escenario donde todos los átomos de carbono en la BL inicialmente unidos al sustrato, son reemplazados por átomos de silicio (capa de siligrafeno). Las energías relativas calculadas para diferentes configuraciones magnéticas de esta capa de siligrafeno sobre SiC se listan en la [Tabla 6.3.2](#). Para el nivel de teoría vdW-DF/DZP, las configuraciones magnéticas $M = 4 \mu_B$, $M = 2 \mu_B$ y $M = 1 \mu_B$ son mucho más estables que el estado NM. Además, entre los estados magnéticos, el estado antiferromagnético parece estar degenerado con el estado ferromagnético más alto ($M = 4 \mu_B$ para nuestra celda unitaria con 4 átomos de silicio con DB), algo parecido a lo que ocurrió previamente con el sistema SiC-BL, con el sistema dopado simple 2dn y el sistema 4dn con dos átomos dopantes.

El análisis de Mulliken para las configuraciones antiferromagnética y $M = 4 \mu_B$ del complejo SiC-siligrafeno arrojó un momento magnético neto de $0.65 \mu_B$ por átomo de Si con DB, un valor ligeramente superior al obtenido para el sistema 4dn. Esto implicaría que a medida que aumenta la cantidad de átomos dopantes, la contribución de los átomos de Si no unidos a la BL al momento magnético total es mayor. Además, el 80% del momento magnético total en el SiC-siligrafeno (con un momento magnético de 4), se concentra en la bicapa superior de SiC, mientras que la capa de siligrafeno en esta configuración magnética contribuye con el 3% del momento magnético total.

Tabla 6.3.2 Energías relativas (eV) calculadas para diferentes configuraciones magnéticas del siligrafeno sobre tres bicapas de 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP

	Energía relativa (eV)
M = 4 μ_B	0.000
M = 2 μ_B	0.007
M = 1 μ_B	0.277
AF	0.001
NM	1.004

6.3.3 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los complejos SiC-BL dopados con silicio se estudiaron para el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Los *band gaps* correspondientes al sistema con un sólo átomo dopante se presentan en la [Tabla 6.3.3](#). En la configuración 1up, el canal up tiene un carácter metálico claro y el canal down exhibe un *band gap* indirecto de aproximadamente 0.47 eV. Por otro lado, la configuración 1dn muestra una *band gap* directo de 0.02 eV en el punto Γ para el canal spin up y un *band gap* indirecto más grande (0.57 eV) para el canal spin down. Para la configuración 2dn, consideramos ambas configuraciones magnéticas degeneradas (la disposición antiferromagnética y la configuración M = 4 μ_B). El estado AF presenta un carácter semiconductor tanto en el canal spin up como en el spin down. El *band gap* es de 0.35 eV para el canal up y 0.26 eV para el canal down. Por otra parte, la configuración 2dn con M = 4 μ_B , se comporta electrónicamente como el sistema SiC-BL perfecto. Se trata de un semiconductor en ambos canales y presenta un *band gap* de 2.0 eV en el canal spin down (el sistema SiC-BL perfecto presenta un *band gap* de 2.1 eV).

Tabla 6.3.3 Band gaps (eV) calculados para las configuraciones magnéticas más estables de diferentes modelos de la capa buffer dopada con un átomo de Si sobre 6H-SiC (0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP.

		Band gaps (eV)	
1up (M = 2 μ_B)	spin up	M*	
	spin down	0.465	
1dn (M = 2 μ_B)	spin up	0.019	
	spin down	0.568	
2dn	M = 4 μ_B	spin up	0.249
		spin down	1.999
	AF	spin up	0.352
		spin down	0.259

*M denota carácter metálico.

Los *band gaps* para los complejos de SiC-siligrafeno se listan en la [Tabla 6.3.4](#). Al igual que el comportamiento electrónico de los sistemas SiC-BL dopados con un átomo de Si y para el sistema SiC-BL, el *band gap* más grande corresponde al canal spin down de la configuración $M = 4 \mu_B$ (2.2 eV). Al mismo tiempo, la configuración antiferromagnética del SiC-siligraphene muestra un *band gap* más de dos veces mayor que el sistema SiC-BL dopado con un átomo de Si y más de cuatro veces la del sistema SiC-BL. Por el contrario, la estructura de bandas del SiC-siligrafeno con un momento magnético $M = 1 \mu_B$ tiene un carácter metálico en ambos canales.

Tabla 6.3.4 *Band gaps* (eV) calculados para diferentes configuraciones magnéticas del siligrafeno sobre 6H-SiC(0001), para el nivel de teoría vdW-DF/DZP.

		<i>Band gaps</i> (eV)
$M = 4 \mu_B$	spin up	0.977
	spin down	2.215
$M = 2 \mu_B$	spin up	0.904
	spin down	0.911
$M = 1 \mu_B$	spin up	M*
	spin down	M*
AF	spin up	0.877
	spin down	0.865

*M denota carácter metálico.

En la [Figura 6.3.4](#) se muestra un esquema de las estructuras de bandas del grafeno *free-standing* 4×4 monodopado con silicio, del siligrafeno *free-standing* y del SiC aislado comparándolos con los esquemas de bandas del sistema SiC-BL monodopado con Si y con el sistema SiC-siligrafeno, en las configuraciones magnéticas más estables.

Como se puede apreciar en la [Figura 6.3.4 \(a\)](#), el pequeño *band gap* del grafeno *free-standing* monodopado con silicio se ve incrementado con el crecimiento epitaxial sobre SiC. Para el siligrafeno, el comportamiento semimetálico se convierte en un carácter semiconductor con la presencia del carburo de silicio (ver [Figura 6.3.4 \(c\)](#)). Es claro que al aumentar la concentración del átomo dopante en la BL, el *band gap* aumenta en la configuración AF.

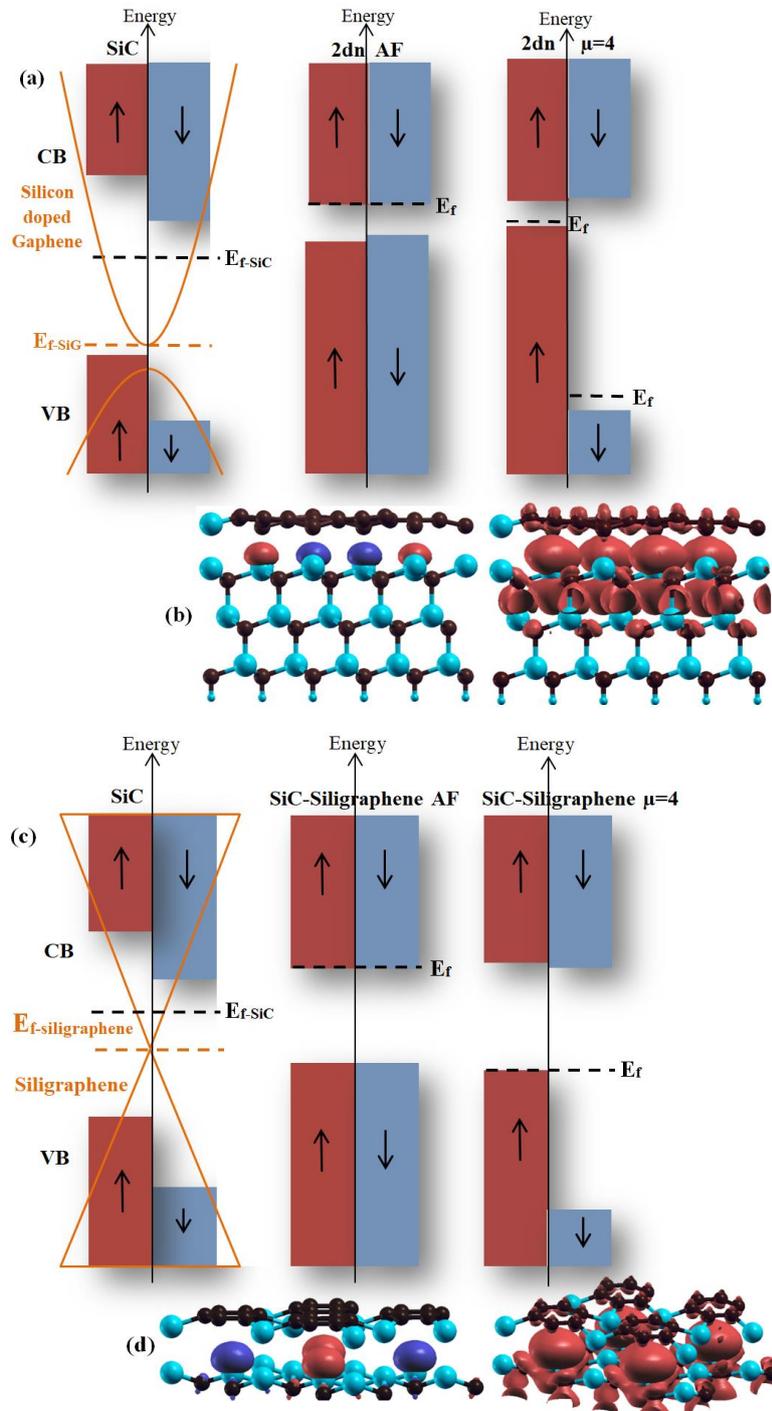


Figura 6.3.4 (a) (izquierda) Estructura de banda esquemática del 6H-SiC(0001) superpuesta con el esquema de las bandas de conducción y valencia (CB y VB) del grafeno *free-standing* monodopado con silicio; (derecha) estructuras de banda esquemáticas del sistema SiC-BL monodopado con Si (configuración 2dn) en los ordenamientos antiferromagnéticos (AF) y $M = 4 \mu_B$. Las flechas hacia arriba y hacia abajo se refieren a los canales spin up y spin down, respectivamente. E_F significa energía de Fermi. (b) iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.001 e/\text{\AA}^3$) del sistema SiC-BL monodopado con Si. Las iso-superficies rojas y violetas representan densidades de spin up y down, respectivamente. (c) (izquierda) Estructura de banda esquemática del 6H-SiC(0001) superpuesta con el cono de Dirac del siligrapheno *free-standing*, (derecha) estructuras de banda esquemáticas del sistema SiC-siligrapheno en las configuraciones magnéticas AF y $M = 4 \mu_B$. (d) iso-superficies de densidad de spin (*iso-value* $\pm 0.005 e/\text{\AA}^3$) del SiC-siligrapheno.

6.3.4 Intercalación con argón

La eliminación de la unión covalente en la interfaz SiC-siligrafeno para desacoplar la capa de siligrafeno del sustrato requeriría romper los respectivos enlaces. En cambio, como se presenta en la [Figura 6.3.5](#), la intercalación de átomos de argón podría también inducir el resultado deseado.

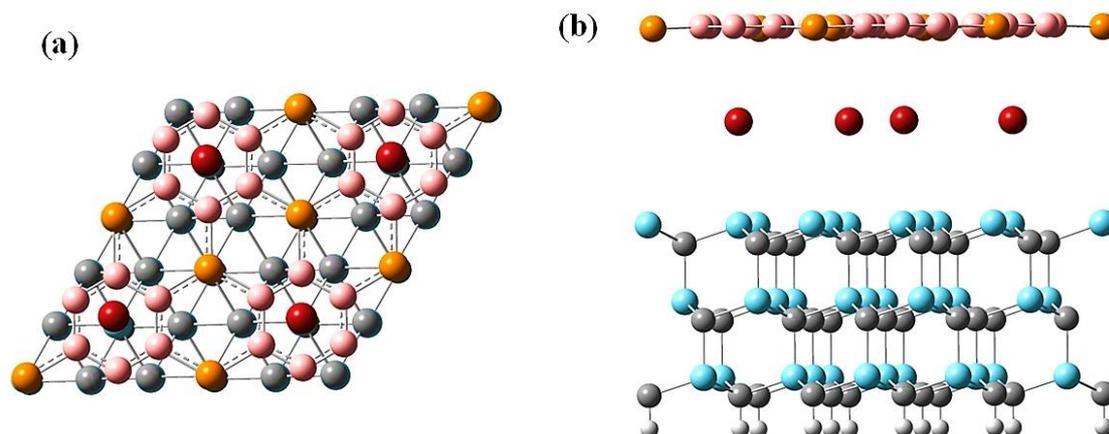


Figura 6.3.5 Vistas superior (a) y lateral (b) de la celda unidad 4×4 para el siligrafeno desacoplado del sustrato 6H-SiC(0001) por intercalación de átomos de argón. Los átomos de carbono, silicio e hidrógeno en el SiC están coloreados de gris, celeste y blanco, respectivamente. Los átomos de carbono en la capa buffer se colorearon de rosado y el átomo de Si está representado en naranja. Los átomos de argón se representan en color rojo.

Aunque pueda parecer poco intuitivo intercalar este tipo de átomos inertes, hay que tener en cuenta que el grafeno epitaxial se sintetiza comúnmente en una atmósfera de argón [33, 34]. Por lo tanto, no sería improbable que los átomos de Ar encontraran su camino a través del complejo. Los átomos de argón se ubican encima de los átomos de silicio con *dangling bonds*, a 3.5 Å de distancia aproximadamente. Esto es evidente en la [Figura 6.3.5](#). La configuración más estable del sistema tiene un momento magnético neto de $M = 12 \mu_B$. Reportamos un aumento en la estabilidad del siligrafeno al ubicarse por encima de los átomos de argón intercalados, en comparación con el siligrafeno sobre SiC, ya que no es posible la interacción con el sustrato subyacente. Esto significa que se logra un desacoplamiento total de la capa de siligrafeno g-SiC₃. Como se puede observar en la [Figura 6.3.6](#), la estructura de la banda de siligrafeno *free-standing* se conserva perfectamente. Estos resultados indican que el siligrafeno intercalado tiene efectivamente un carácter *quasi free-standing*.

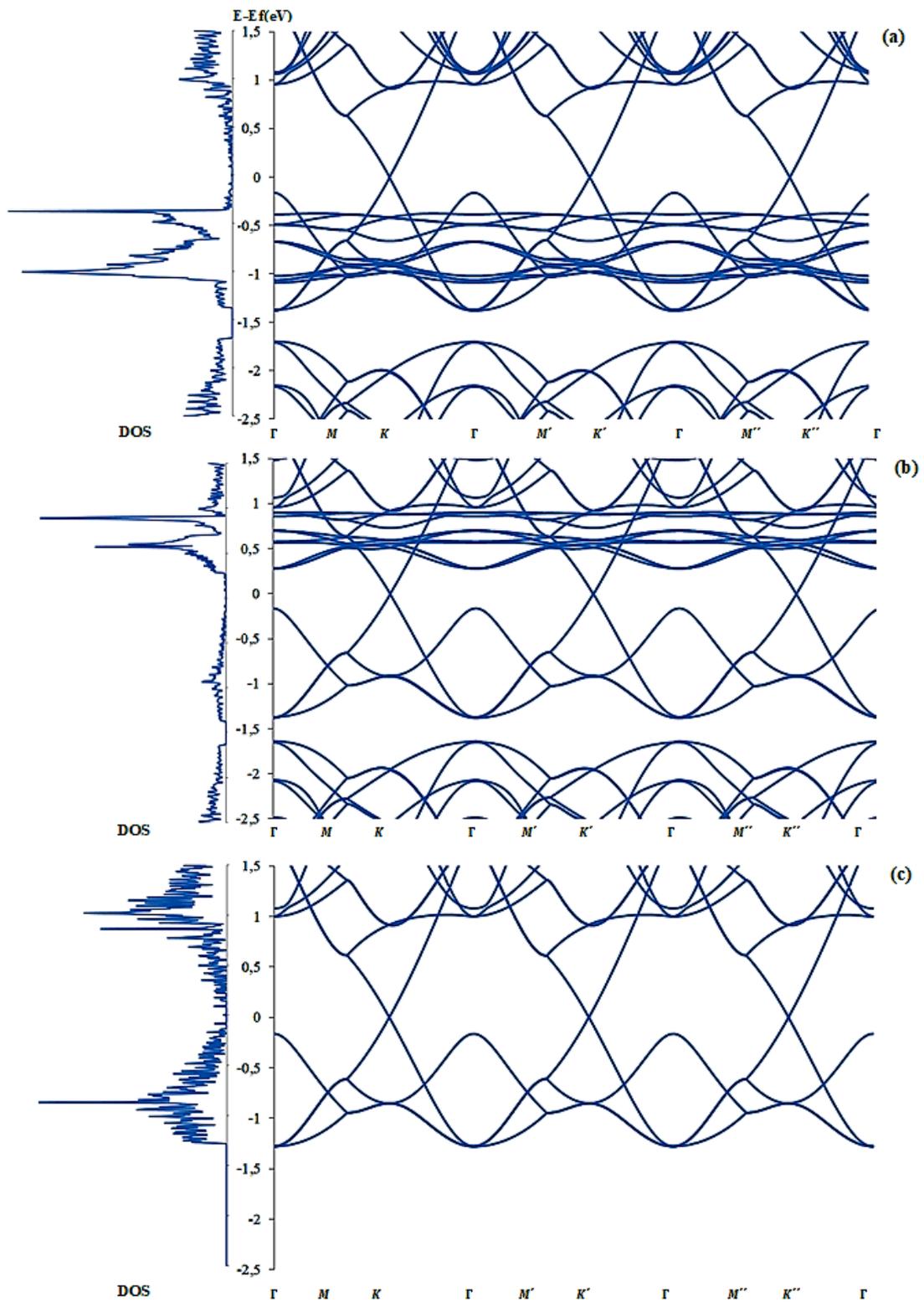


Figura 6.3.6 Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) determinada para siliceno sobre 6H-SiC(0001) con átomos de argón intercalados, en el nivel de teoría vdW-DF/DZP. Las figuras (a) y (b) corresponden a canales spin up y spin down, respectivamente. La figura (c) corresponde a la estructura de banda y la densidad de estados (DOS) del siliceno *free-standing*.

6.4 Conclusiones

En este capítulo, se presentaron y discutieron los resultados más relevantes que surgieron de la aplicación de cálculos DFT periódicos para estudiar la estructura y las propiedades electromagnéticas de la capa buffer de grafeno dopado con silicio sobre el sustrato SiC. Las principales conclusiones que pueden extraerse de esta etapa del trabajo las siguientes:

- 1) En los niveles de teoría vdW-DF, optB88-vdW y M06-L/6-31G*, la configuración 2dn, en la que el dopante se une al sustrato, es significativamente más estable que aquellas configuraciones en las que el átomo de silicio reemplaza un átomo de carbono sp^2 .
- 2) De manera similar al dopado simple, y nuevamente por abrumadora diferencia energética, la configuración más estable entre las catorce disposiciones posibles para dos átomos dopantes de silicio, corresponde a aquella en la que los átomos dopantes reemplazan a los átomos de carbono unidos al sustrato (4dn).
- 3) La sustitución de los ocho átomos de carbono por átomos de silicio en la BL (sistema de SiC-siligrafeno), sugiere que una capa de siligrafeno con una simetría $g-SiC_3$ sería un modelo razonable para una BL desarrollada en la superficie de SiC.
- 4) Se predice un ordenamiento anti ferromagnético estable para el complejo SiC-siligrafeno que se comporta como un semiconductor, degenerado con la configuración ferromagnética más alta del sistema. Este resultado es consistente con el obtenido para el sistema SiC-BL.
- 5) Se encontró un momento magnético neto de $0.65 \mu_B$ por enlace libre de Si tanto para el AF como para el estado ferromagnético más estable del sistema. Al parecer, a medida que aumenta la concentración de átomos dopantes en la BL, la contribución de los enlaces libres de silicio al momento magnético total es mayor. Concomitantemente, el *band gap* se amplía en la configuración anti ferromagnética.

6) Por medio de la intercalación de átomos de argón, se podrían obtener capas *free-standing* de siligrafeno epitaxial sobre SiC(0001). Esto permite pensar que las propiedades sobresalientes del siligrafeno podrían ser accesibles a gran escala.

Referencias

- [1] P. A. Denis, Chem. Phys. Lett. 2010, 492, 251-257.
- [2] P. A. Denis, C. P. Huelmo, F. Iribarne, Computational Materials Science 2017, 137, 20-29.
- [3] P. A. Denis, Chem. Phys. Lett., 2011, 508, 95-101.
- [4] P. A. Denis, ChemPhysChem, 2014, 15, 3994-4000.
- [5] P. A. Denis, C. P. Huelmo, F. Iribarne, Comput.Theor.Chem., 2014, 1049, 13-19.
- [6] P. A. Denis, C. P. Huelmo, Carbon, 2015, 87, 106-115.
- [7] P. A. Denis, C. P. Huelmo, A. S. Martins, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 7103-7112.
- [8] P. A. Denis, Comput. Theor. Chem., 2016, 1097, 40-47.
- [9] R. Lv, M. Terrones, Mater.Lett., 2012, 78, 209-218.
- [10] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Rep. Prog. Phys., 2012, 75, 062501.
- [11] Y. Chen, X. C. Yang, Y. J. Liu, J. X. Zhao, Q. H. Cai, X. Z. Wang, J. Mol. Graphics, 2013, 39, 126-132.
- [12] Y. Chen, Y. J. Liu, H. X. Wang, J. X. Zhao, Q. H. Cai, X. Z. Wang, Y. H. Ding, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 5994-6000.
- [13] M. Houmad, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, Carbon, 2015, 94, 1021-1027.
- [14] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, Science, 2009, 324, 1312-1314.
- [15] S. J. Zhang, S. S. Lin, X. Q. Li, X. Y. Liu, H. A. Wu, W. L. Xu, P. Wang, Z. Q. Wu, H. K. Zhong, Z. J. Xu, Nanoscale, 2016, 8, 226-232.
- [16] W. Zhou, M. D. Kapetanakis, M. P. Prange, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, J.-C. Idrobo, Phys. Rev. Lett., 2012, 109, 206803.
- [17] Q. M. Ramasse, C. R. Seabourne, D.-M. Kepaptsoglou, R. Zan, U. Bangert, A. J. Scott, Nano Lett., 2013, 13, 4989-4995.
- [18] Z. Wang, P. Li, Y. Chen, J. Liu, W. Zhang, Z. Guo, M. Dong, Y. Li, J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 6301-6306.
- [19] R. Lv, M. C. dos Santos, C. Antonelli, S. Feng, K. Fujisawa, A. Berkdemir, R. Cruz-Silva, A. L. Elías, N. Perea-Lopez, F. López-Urías, H. Terrones, M. Terrones, Adv. Mater., 2014, 26, 7593-7599.

- [20] H. Inani, K. Mustonen, A. Markevich, E.-X. Ding, M. Tripathi, A. Hussain, C. Mangler, E. I. Kauppinen, T. Susi, J. Kotakoski, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 13136-13140.
- [21] V. Carnevali, L. L. Patera, G. Prandini, M. Jugovac, S. Modesti, G. Comelli, M. Peressi, C. Africh, *Nanoscale*, 2019, 11, 10358-10364 .
- [22] A. V. Fedorov, L. V. Yashina, O. Y. Vilkov, C. Laubschat, D. Vyalikh, D. Y. Usachov, *Nanoscale*, 2018, 10, 22810-22817.
- [23] B. Huang, H. J. Xiang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 161405.
- [24] S. Y. Davydov, *Phys. Solid State*, 2012, 54, 875-882.
- [25] T. Jayasekera, B. D. Kong, K. W. Kim, M. B. Nardelli, *Phys Rev Lett.*, 2010, 104, 146801.
- [26] Z. Shi, Z. Zhang, A. Kutana, B. I. Yakobson, *ACS Nano*, 2015, 9, 9802-9809.
- [27] H. Gao, L. Song, W. Guo, L. Huang, D. Yang, F. Wang, Y. Zuo, X. Fan, Z. Liu, W. Gao, R. Vajtai, K. Hackenberg, P. M. Ajayan, *Carbon*, 2012, 50, 4476-4482.
- [28] Y. Ding, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 4509-4515.
- [29] M. Zhao, R. Zhang, *Phys. Rev. B*, 2014, 89, 195427.
- [30] F. Zheng, H. Dong, Y. Ji, Y. Li, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, 44, 6055-6064.
- [31] H. Dong, L. Zhou, T. Frauenheim, T. Hou, S.-T. Lee, Y. Li, *Nanoscale*, 2016, 8, 6994-6999.
- [32] M. Houmad, M. H. Mohammed, R. Masrour, A. El Kenz, A. Benyoussef, *J. Phys. Chem. Solids*, 2019, 127, 231-237.
- [33] G. R. Yazdi, T. Iakimov, R. Yakimova, *Crystals*, 2016, 6, 53.
- [34] M. Wierzbowska, A. Dominiakb, K. Tokar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 8805-8810.

7

CONSIDERACIONES FINALES

7. CONSIDERACIONES FINALES

En los últimos tres capítulos de esta tesis se intentaron resumir todas las investigaciones que supusieron el trabajo realizado en el marco de la carrera de *Doctor* en Química. Como punto final, y a manera de recapitulación, en este capítulo se realizarán algunas consideraciones sobre los resultados y conclusiones que, a nuestro juicio, son las más importantes de cara a los objetivos del trabajo planteado, así como también las implicancias de futuro del mismo.

Durante la última década, la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC) en atmósfera de argón demostró ser un enfoque confiable y eficaz para la formación de grafeno a gran escala, con posibilidad de aplicación en tecnologías de dispositivos ya existentes. Como se anticipó al inicio de este documento, el foco principal de esta tesis radicó en la investigación del grafeno crecido epitaxialmente en SiC(0001), el plano terminado en Si de las superficies de SiC, que tiene las perspectivas más prometedoras para un crecimiento ordenado y homogéneo. Como el lector ya sabe, este enfoque se caracteriza por la formación de una capa de grafeno interfacial, denominada capa buffer de grafeno (BL) unida covalentemente y de manera parcial al sustrato subyacente (6H-SiC(0001)).

A este nivel, nuestro trabajo evidenció que la presencia de átomos de silicio de la capa superior del sustrato 6H-SiC(0001) con enlaces libres genera un estado antiferromagnético estable en el sistema SiC-BL que se mantiene con la presencia de defectos intrínsecos e impurezas de Si en la BL y que es casi degenerado con otros estados ferromagnéticos del sistema. A su vez, se reportó la importancia del funcional vdW-DF para reproducir correctamente las interacciones complejas de la interfaz, las configuraciones magnéticas del modelo SiC-BL y en última instancia el carácter semiconductor del grafeno epitaxial observado previamente en experimentos.

Por otra parte, se constató cómo los enlaces covalentes en la interfaz alteran dramáticamente la reactividad de la lámina grafénica en comparación al grafeno aislado, mostrando por ejemplo, que se se prefiere la inusual cicloadición 1,3 del C_6H_4 sobre las típicas rutas $[4 + 2]$ y $[2 + 2]$. Nuestros cálculos revelaron que la quimisorción disociativa de una molécula de oxígeno en la BL defectuosa es entre 2 y 3 veces más fuerte que en una superficie BL perfecta sin defectos y carece de una barrera de energía.

Además, se verificó que el dopaje tipo-*n* intrínseco medido en la capa de grafeno epitaxial (EG) superior, que proviene de la transferencia de carga en la interfaz

SiC-BL, puede compensarse completamente oxidando la BL con una divacancia, logrando de esta manera, la neutralidad de carga (*charge neutrality*) de la capa EG. Este hecho es primordial para generar las altas movilidades de electrones asociadas con el grafeno *free-standing*, lo que resultaría en enormes beneficios para aplicaciones en dispositivos.

Teniendo en cuenta que los sistemas SiC-BL oxidados y defectuosos se comportan electrónicamente como semiconductores, se puede formar un contacto óhmico o Schottky con la capa superior EG. A estos efectos, se midió un contacto óhmico tipo-*p* y un contacto Schottky tipo-*p* con una pequeña barrera para los sistemas con una monovacancia y una divacancia, respectivamente. Esperamos que estos hallazgos puedan estimular nuevos estudios experimentales y teóricos que persigan las aplicaciones potenciales del grafeno defectuoso crecido epitaxialmente sobre SiC, relacionadas con los transistores Schottky de efecto de campo (SFETs) y diodos Schottky.

Para finalizar este breve resumen sobre los aportes más relevantes de nuestro trabajo, decir que el mismo abre las puertas a la síntesis de grafeno con una disposición específica de los dopantes, sugiriendo que una lámina de siligrafeno con una simetría $g\text{-SiC}_3$ podría ser un modelo razonable para la BL sobre SiC. Láminas *quasi-free-standing* de siligrafeno crecidas sobre 6H-SiC(0001) podrían obtenerse por la intercalación de átomos de argón en la interfaz. Así, las propiedades sobresalientes del siligrafeno podrían hacerse accesibles a gran escala para aplicaciones tecnológicas novedosas.

Sobre la base de los resultados y conclusiones recién resumidos, surgen naturalmente una serie de direcciones a lo largo de las cuales pueden continuarse las investigaciones. De hecho, ya hemos comenzado a desarrollar de manera incipiente algunas de ellas, contando con resultados preliminares. Las perspectivas más importantes de trabajo a futuro son las siguientes:

- a) Las técnicas estáticas *ab-initio* a cero Kelvin, como lo es DFT, son inherentemente incapaces por sí solas de resolver la intrincada dinámica del complejo grafeno/sustrato, especialmente cuando están involucrados varios grados de libertad. La dinámica molecular *ab-initio* posee una gran ventaja sobre los métodos de optimización de geometría estática: permite una investigación dependiente del tiempo de las propiedades del sistema. En tal sentido, los

novedosos resultados obtenidos en la BL sobre SiC con respecto a las propiedades magnéticas a cero Kelvin, se podrían comparar con los que se obtuvieran al aplicar simulaciones de dinámica molecular a temperatura de laboratorio (e incluso mayores). Esto brindaría una descripción más exacta y en sintonía con lo que sucede a nivel experimental.

- b) Además de explotar la diversidad topológica intrínseca ya existente en la capa interfacial de grafeno (en particular la presencia de defectos), como hicimos en esta tesis para alcanzar la neutralidad de carga en la capa EG, se podrían analizar otros enfoques para contrarrestar el dopaje tipo- n en el grafeno epitaxial. Como vimos en el [capítulo 6](#), desacoplar la capa buffer de grafeno del sustrato es una alternativa robusta y muy utilizada [\[1-4\]](#) para recuperar las propiedades electrónicas, y sobre la cual se podría ahondar más en detalle tanto para los sistemas perfectos como defectuosos. El proceso de intercalación ha permitido diversas investigaciones sobre la física fundamental de los sistemas basados en grafeno, así como sus posibles aplicaciones. Recientemente, se ha visto que la estructura en forma de sándwich SiC-BL hace viable la formación en la interfaz de una capa de Au puro semiconductor bidimensional con un apilamiento de van der Waals a lo largo de la superficie del SiC [\[5\]](#). Es decir, la intercalación en los sistemas SiC-BL no sólo permite mejorar las propiedades eléctricas de las capas de grafeno posteriores, sino que puede verse como un fin en sí mismo para la creación de nuevas heteroestructuras bidimensionales. En general, la intercalación en SiC-BL puede permitir la obtención de formas 2D de materiales que, o bien no existen en la naturaleza o que no se consideraron previamente debido a limitaciones termodinámicas y cinéticas. Esta es toda un área de investigación *per se*.
- c) Aprovechando la excelente reactividad al oxígeno de la capa buffer de grafeno con vacancias (ver [capítulo 5](#)), se podría estudiar la capacidad de la interfaz SiC-BL defectuosa como potencial catalizador de cátodo en las baterías litio-aire (Li-O₂). Las baterías Li-O₂ litio-aire no acuosas surgen como una alternativa con mucho potencial en relación a las baterías actuales. Éstas se consideran medios de almacenamientos de energía competitivos para vehículos eléctricos debido a que tienen la densidad de energía específica teórica más alta entre las demás

parejas electroquímicas metal-O₂ [6]; entre 2 y 10 veces más alta que las baterías ion-Li ampliamente utilizadas, siendo comparable a la gasolina. El aumento considerable en la energía específica surge posiblemente porque uno de los reactivos, el O₂, no se almacena en la batería, sino que proviene del aire como en una pila de combustible. En efecto, la adsorción de una molécula de oxígeno de la atmósfera es el primer paso del proceso de descarga en el cátodo de las baterías Li-O₂, donde se da la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Comprender las reacciones en las celdas Li-O₂ es de gran importancia para un mayor avance de esta prometedora tecnología. El modelado computacional puede ser útil en este sentido, pero se necesita un enfoque adecuado para modelar sistemas tan complejos. Hay evidencia sustancial de que los sobrepotenciales de un mecanismo electroquímico que involucra reacciones de transferencia acoplada de electrones e iones litio pueden describirse correctamente mediante cálculos termodinámicos ab initio [7, 8]. A pesar de lo mucho que prometen, el desarrollo y la comercialización de las baterías Li-O₂ han sido desafiados debido a la falta de un electrodo de aire de superficie específica alta, bajo costo, buena conductividad y estabilidad. Teniendo en cuenta todo lo anterior, debería buscarse reducir los sobrepotenciales y mejorar la capacidad de retención en relación a los materiales ya utilizados.

- d) A partir de los singulares resultados descritos en el [capítulo 6](#) para el siligrafeno en la forma g-SiC₃ sobre 6H-SiC(0001) se podría analizar la posibilidad de obtener otros complejos similares mediante el dopaje selectivo en la BL. Este método es hoy en día la forma más fiable de manipular y controlar las propiedades del grafeno. Los dopantes se pueden introducir de diferentes formas, ya sea durante la síntesis del grafeno o mediante tratamientos ulteriores. Modelar el crecimiento del grafeno con impurezas sobre sustratos es fundamental para dar lineamientos a potenciales nuevas rutas de síntesis [9].

Referencias

- [1] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 246804.
- [2] J. A. Robinson, M. Hollander, M. LaBella, K. A. Trumbull, R. Cavalero, D. W. Snyder, *Nano Lett.*, 2011, 11, 3875-3880.
- [3] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. J. Dvorak, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, C. Straßer, A. Stöhr, S. Forti, C. R. Ast, U. Starke, A. Damascelli, *PNAS*, 2015 112, 11795-11799.
- [4] A. Sandin, T. Jayasekera, J. E. Rowe, K. W. Kim, M. B. Nardelli, D. B. Dougherty. *Phys. Rev. B*, 2012, 85, 125410.
- [5] S. Forti, S. Link, A. Stöhr, Y. Niu, A. A. Zakharov, C. Coletti, U. Starke, *Nat Commun*, 2020, 11, 2236.
- [6] Y. -J. Wang et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, 348, 416-437.
- [7] K. A. Novčić et al. *Electrochim. Acta*, 2020, 354, 136735.
- [8] H. Dong, Y. Ji, T. Hou, Y. Li, *Carbon*, 2017, 126, 580-587.
- [9] A. V. Fedorov, L. V. Yashina, O. Y. Vilkov, C. Laubschat, D. V. Vyalikhe, D. Y. Usachov, *Nanoscale*, 2018, 10, 22810.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

A continuación, se presenta la lista de las publicaciones en revistas científicas referadas que dio lugar el trabajo de tesis de Doctorado:

- **C. P. Huelmo**, P. A. Denis, Unraveling the electromagnetic structure of the epitaxial graphene buffer layer, *J. Phys.: Condens. Matter* 31 (2019) 435001-435011. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab2ee2>
- P. A. Denis, **C. P. Huelmo**, F. Iribarne, Cycloaddition reactions on epitaxial graphene, *New J. Chem.* 43 (2019) 11251-11257. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02528F>
- **C. P. Huelmo**, P. A. Denis, Silicon Carbide Induced Doping of Graphene: A New Potential Synthetic Route for SiC₃ Siligraphene, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 30341-30350. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07978>
- **C. P. Huelmo**, M. G. Menezes, P. A. Denis, R. B. Capaz, Structural and magnetic properties of a defective graphene buffer layer grown on SiC(0001): a DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 16096-16106. <https://doi.org/10.1039/D0CP02167A>
- **C. P. Huelmo**, F. Iribarne, P. A. Denis, Elucidating the electronic and magnetic properties of epitaxial graphene grown on SiC with a defective buffer layer, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 11386-11401. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06023-9>
- **C. P. Huelmo**, F. Iribarne, P. A. Denis, On the electronic properties of defective graphene buffer layer on 6H-SiC(0001), *Comput. Condens. Matter* 26 (2021) e00538. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00538>
- **C. P. Huelmo**, P. A. Denis, Impact of oxygen adsorption on the electronic properties and contact type of a defective epitaxial graphene-SiC interface.

Comput. Theor. Chem. (2021) 113361.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113361>