

Análisis por simulación molecular de las propiedades electrónicas de la hoja de SnC hexagonal

Ernesto Chigo Anota

Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Ciudad Universitaria. C. P. 72570, Puebla, Pue., México

(Recibido: 16 de julio de 2010; Aceptado: 8 de febrero de 2011)

A través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) a nivel LDA (PWC) se investiga las propiedades electrónicas de la hoja de carburo de estaño (SnC) no dopada y dopada con nitrógeno. Además, se analizó el efecto de las vacancias de estaño y carbono sobre las propiedades electrónicas de este material.

Se encontró que la geometría óptima de la hoja de SnC es plana, solo para el caso del modelo no dopado. Además, los cálculos realizados muestran una transición semiconductor ($\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$)-conductor ($\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{NH}_{12}$)-semimetal (para los demás casos) debido a la incorporación de N en la hoja de, obteniéndose valores de brecha prohibida de 2.07 eV para el modelo no dopado hasta 0.14 eV para cuando existe una vacancia de Ge. Con esto también un fuerte incremento en la polaridad de la hoja se presenta cuando un defecto N_C es introducido en la estructura, pasando de iónico a covalente.

Palabras claves: Carburo de estaño; Teoría DFT

Through first principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) at the level of LDA (PWC) the electronic properties of un-doped and nitrogen doped germanium carbide sheets (GeC) were studied. The effect of structural vacancies on the electronic properties of the proposed models was investigated. It was found that the optimal geometry of the GeC sheet is planar, same is true for the nitrogen un-doped model. In addition, calculations show a transition semiconductor ($\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$)-conductor ($\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{NH}_{12}$)-semimetal (for others) due to the incorporation of N in the sheet, producing values of band gap of 2.07 eV for the model is not doped up 0.14 eV for when there is a vacancy in Ge.

Furthermore, the incorporation of a carbon antisite (N_C) leads to a strong increase of polarity, changing form ionic to covalent.

Keywords: Tin carbide; DFT theory

1. Introducción

La estructura hexagonal del grafito en 2D llamada *grafeno* se aisló por vez primera en el 2004 por el grupo de Geim y *col.*, [1] dando origen a una variedad de materiales con la misma estructura hexagonal como el nitruro de boro [2], grafano [3], etc. Recientemente Sahin y *col.*, [4] realizaron la predicción de nuevos sistemas hexagonales como el carburo de estaño (SnC) a través de estudios de primeros principios tipo solidista en donde reportan a la hoja con estructura tipo grafeno comportándose como semiconductor con un valor de gap teórico de 1.18 a 6.18 eV.

Por tal motivo realizamos un estudio de primeros principios usando simulación molecular para analizar las propiedades electrónicas del carburo de estaño como hoja representado como un cúmulo de átomos tipo coroneno (CnHm). Este es dopado con nitrógeno atómico reemplazando al Sn en la configuración $\text{Sn}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{12}$ y reemplazando al C en la configuración $\text{Sn}_{12}\text{C}_{12-\text{X}}\text{N}_\text{X}\text{H}_{12}$ (X=1, 3), además del dopaje intersticial en el hexágono central con configuración $\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{NH}_{12}$. También se analizó las propiedades electrónicas cuando existen vacancias de

germanios y carbono en las configuraciones $\text{Sn}_{11}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ y $\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{12}$.

En el campo de los cálculos teóricos, varias estructuras tipo CnHm han sido usadas por Chigo [5] para estudiar estructuras 2D de carbono, analizando el dopamiento de las hojas de grafeno y nitruro de boro con átomos de nitrógeno y carbono. Por otro lado, la misma estructura fue usada con éxito para predecir la estructura del óxido de nitruro de boro [6], las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-A [7], adsorción de agua por el nitruro de boro 2D [8], dopamiento de la hoja de nitruro de boro con Li y F [9], estudiar la adsorción de ozono por el nitruro de boro [10], análisis de la modificación química del óxido de grafeno y grafano [11].

Para realizar dicho estudio haremos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [12-15] a nivel del Aproximación de la Densidad Local (LDA) en la parametrización desarrollada por Perdew-Wang (PWC) para la funcional de intercambio-correlación [16] a nivel de la base atómica numérica doblemente polarizada (DNP) [17, 18]. Se obtiene la geometría óptima (ángulo y enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales de temperatura y presión), siendo además nuestro

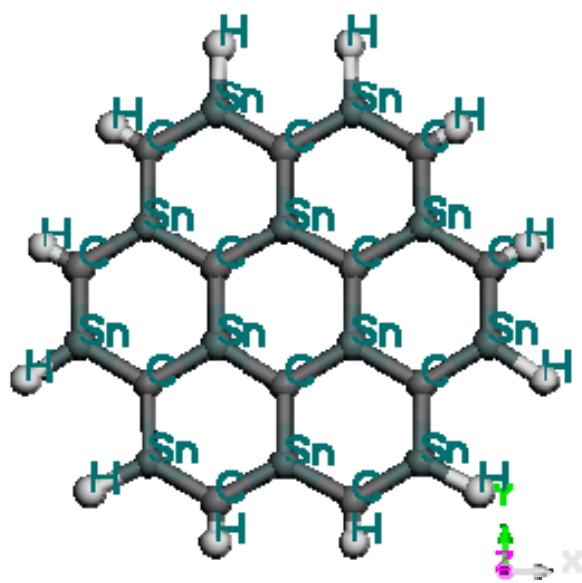


Figura 1. Modelo de cúmulo para el carburo de estaño ($\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$).

criterio de estabilidad estructural, energía de amarre y energía del gap (aproximado como la diferencia de energía entre orbitales frontera HOMO-LUMO).

2. Detalles Computacionales

La metodología usada para los cálculos ha sido descrita con anterioridad en otros trabajos [3,5-11]. Para el presente estudio se usó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [12-15] desarrollada por Walter Kohn en la década de los 60's y usando el código DMOL³ disponible de Accelrys Inc. [17]. Se utilizó la funcional a nivel LDA desarrollada por Perdew-Wang (PWC) [16] para el término de intercambio-correlación y la base atómica polarizada (incluye un orbital *p* para el hidrógeno, *d* para el carbono, nitrógeno y estaño) a nivel *all-electron* para el tratamiento del core (DNP) [17,18] en la Multiplicidad=1 (singulete) y carga=0 (neutra) para el $\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (figura 1) y $M=2$ y $Q=0$ para $\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{NH}_{12}$ (figura 2a) y $\text{Sn}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{12}$ (figura 2b), para el dopaje $\text{Sn}_{12}\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{12}$ (figura 2c) se trabajó con $Q=0$ y $M=2$ y finalmente para el dopaje intersticial se usó una $Q=0$ y $M=2$ (figura 2d). Además las configuraciones con vacancia fueron $\text{Sn}_{11}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ y $\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (Carga=0 y $M=1$; figura 2e y 2f).

El corte del orbital fue de 0.40 nm con tolerancia para el ciclo SCF de 1.0×10^{-6} Ha. Para encontrar la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas [19].

3. Resultados y Discusión

3.1 Geometría de la hoja dopada y no-dopada

De acuerdo con el criterio considerado para la estabilidad estructural (frecuencias de vibración positiva) y la optimización geométrica a nivel LDA(PWC)/DNP se observa que la hoja de carburo de germanio tiene una

geometría óptima plana con valor de enlace Sn-C análogo a lo reportado en la literatura con respecto al valor teórico con un error del menos del 1 % (consultar Tabla I) y cuando es dopada con N reemplazando al C (figura 2a), se observa también una geometría plana y geoméricamente regular lográndose inestabilidad estructural.

Por otro lado, el dopaje a 12.48 % (3 átomos de carbonos reemplazados) con nitrógeno (figura 2b) tiene el efecto de mantener a la red hexagonal plana pero irregular en las longitudes de enlace manteniéndose el hexágono central de la red, además dicha hoja es inestable estructuralmente lo que es análogo a lo reportado para la hoja de carburo de silicio [20] y carburo de germanio [21] cuando también se dopa con nitrógeno al mismo porcentaje.

Por su parte cuando el dopaje se efectúa es reemplazando al Sn por el N (figura 2c), se observa también irregularidad geométrica de la hoja en los hexágonos cercanos al nitrógeno teniendo variaciones en las longitudes de enlace (consultar la Tabla I), además de presentar también inestabilidad estructural.

Para la situación en donde se realizó el dopamiento intersticialmente (configuración $\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{NH}_{12}$) colocando al nitrógeno atómico en el hexágono central (figura 2d), se logra una geometría estable plana como en las anteriores situaciones, logrando interaccionar el átomo central de nitrógeno con la red al formar un heptágonos con longitud de enlace C-N 1.29 Å en hibridización tipo *sp*² y el enlace Sn-N 1.74 Å en hibridización *sp*.

Finalmente cuando se analizan las propiedades electrónicas de la hoja presentando vacancia de Sn (figura 2e) se observa la formación de un nonágono con enlace Sn-Sn en hibridización *sp* y un hexágono con enlace C-C en hibridización *sp*² pero estructuralmente inestable. Mientras que cuando existe vacancia de C (figura 2f) la geometría final también se mantiene plana pero la red se reconfigura formando un hexágono central con enlace Sn-Sn en hibridización *sp* y 2 pentágonos.

Se observa también de las superficies de los orbitales frontera HOMO y LUMO la inversión de los lóbulos cuando el sistema sufre la transición semiconductor (sin dopar) a semimetal dopado con uno átomo de N reemplazando al C colocándose en un vértice opuesto a la posición del dopaje (figura 2a), caso contrario cuando el N reemplaza al Sn dado que este si se posiciona sobre el átomo sustituido (figura 2c) solo para el caso del HOMO manteniéndose la transición semiconductor-semimetal. Para cuando se reemplazan 3 átomos de C por N (figura 2b) el HOMO se concentra en el hexágono central al igual que en caso de dopaje intersticial (figura 2d) manteniéndose el comportamiento de semiconductor. Finalmente cuando se presenta la monovacancia de Sn (figura 2e) y C (figura 2f) la superficies de los orbitales se concentran en la periferia del nonágono y hexágono principalmente situación en donde se presenta la transición semiconductor-semimetal.

3.2 Gap de energía y polaridad

Tabla 1. Distancia optima (Å), momento dipolar (Debye), energía del gap (diferencia HOMO y LUMO), y energía de amarre (eV).

| Cúmulo | Longitud de enlace (Å) | | | | | Momento bipolar $\times 10^{-3}$ (Debye) | Energía del Gap (eV) | Energía de amarre (eV) |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|------|------|------|------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| | Sn-C | C-H | Sn-H | C-N | N-Sn | | | |
| SnC 2D | 2.05 | [4] | | | | 3.5 | 1.18 - 6.18 | |
| Sn ₁₂ C ₁₂ H ₁₂ | 2.07 | 1.095 | 1.74 | | | | [4] 2.07 | 5.55 |
| Dopado | | | | | | | | |
| Sn ₁₂ C ₁₁ NH ₁₂ Inestable | 2.07 | 1.09 | 1.7 | | 2.08 | 733 | 0.09 | |
| Sn ₁₂ C ₉ N ₃ H ₁₂ Inestable | 2.06 | 1.095 | 1.74 | | 2.11 | 3.4 | 1.89 | |
| Sn ₁₁ NC ₁₂ H ₁₂ Inestable | 2.05 | 1.095 | 1.74 | | | 2067 | 0.54 | |
| Intersticial | | | | | | | | |
| Sn ₁₂ C ₁₂ NH ₁₂ Inestable | 2.04-2.11* | | | | | 2067 | 0.42 | |
| | | 1.09 | 1.74 | 1.29 | 2.0 | | | |
| Vacancia | | | | | | | | |
| Sn ₁₁ C ₁₂ H ₁₂ Inestable | 2.05 | 1.095 | 1.74 | 1.43 | | 3490 | 0.14 | |
| Sn ₁₂ C ₁₁ H ₁₂ Inestable | 2.01-2.09* | | | | | 56 | 0.83 | |
| | | 1.096 | 1.74 | | | | | |

*Hexagonos irregulares (figura 2b).

El cálculo del gap de energía a través de la diferencia entre los orbitales de frontera HOMO y LUMO, nos reporta un aceptable concordancia con el valor teórico obtenido de la literatura (1.18 eV) [4] con el valor obtenido (2.07 eV) en este trabajo. Pero cuando la hoja es dopada sustituyendo el átomo de C por el N (dopaje al 4.16 %) el material presenta una transición de semiconductor a conductor con un valor en el de gap de 0.09 eV, es decir una reducción del 95.65 %. Y cuando la red es dopada con 3 átomos de nitrógenos en una razón de 12.48 % el valor del gap es de 1.89 eV, regresando a semiconductor situación análoga a lo reportada para el carburo de germanio [21] pero contraria a lo reportado para el carburo de silicio a esta concentración de dopaje [20].

Para los demás casos donde el dopaje sea hace sustituyendo al Sn por el N e intersticial transforma al material a semimetal pero en geometría plana inestable (Tabla 1). Finalmente en la situación en donde existe vacancias de Ge en la red se presenta la transición de semiconductor (1.18

eV) a semimetal y es altamente covalente (según el valor numérico del momento dipolar de 3.5×10^{-3} para la hoja no-dopada y de 3490×10^{-3} Debye para esta situación) pero inestable la estructura por presentar frecuencias de vibración negativas. Y si la vacancia presentada es cuando se tiene un átomo de carbono menos la red también se vuelve iónico y permanece semimetal con $\text{gap}=0.83$ eV.

En los anteriores casos el análisis de la polaridad al dopar a la hoja con un átomo de nitrógeno (configuración estable, figura 2a) incrementa la polaridad considerablemente con respecto a la hoja sin dopar dado que prácticamente inerte, es decir difícilmente reaccionara con otra especie (consultara el valor del momento dipolar, Tabla I). Cabe indicar que en caso de dopaje intersticial se observa un incremento excepcional en este valor de momento dipolar 2067×10^{-3} Debye, mientras que el dopaje con 3 átomos de nitrógeno lo mantiene iónico con una polaridad a 3.4×10^{-3} .

| | Geometría inicial | Geometría final /Estatus | HOMO Geometría final | LUMO Geometría final |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{NH}_{12}$ N: en Azul a) | | Geometría inicial= Geometría final Inestable /Semimetal | | |
| $\text{Sn}_{12}\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{12}$ N: en Azul b) | | Inestable / semiconductor | | |
| $\text{Sn}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{12}$ N: en azul c) | | Inestable / semimetal | | |
| $\text{Sn}_{12}\text{C}_{12}\text{NH}_{12}$ N: en azul d) | | Inestable / semiconductor | | |
| $\text{Sn}_{11}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ Vacancia e) | | Inestable / semimetal | | |
| $\text{Sn}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ Vacancia f) | | Inestable / semimetal | | |

Figura 2. Modelos de cúmulos para representar a la hoja de carburo de estaño dopado con Nitrógeno y sus respectivas vacancias. Además se presentan los orbitales frontera HOMO y LUMO para cada caso.

4. Conclusiones

Hemos a través de un modelo sencillo de cúmulo tipo CnHm para representar a la hoja de carburo de germanio concordado con los parámetros geométricos reportados en la literatura, habiendo una ligera variación cuando este es dopado por sustitución e intersticialmente con nitrógeno atómico a diferentes concentraciones. Dicho dopamiento principalmente lograr hacer en el sistema una transición electrónica al pasar de semiconductor (gap=2.07 eV) a conductor (gap= 0.09 eV con un átomo de nitrógeno) y al doparlo con 3 átomos regresa al estado semiconductor con un valor de 1.89 eV para el gap (estructura inestable) y se mantiene la ionicidad tanto en el caso no-dopado (3.5×10^{-3} Debye) como en el caso dopado (3.4×10^{-3} Debye con 3 átomos de nitrógeno), todo parece indicar que el nitrógeno aparte de ser inhibidor electrónico por el hecho de reducir el gap, además hace variaciones en la polaridad del material. Se observa que dicha transición electrónica tiene relación con la inversión de los lóbulos caso no dopado a dopado (semiconductor-semimetal) y concentración de la carga sobre la periferia cuando se presentan las monovacancias, es decir la transición semiconductor-semimetal.

Y según su energía de amarre puede lograrse la síntesis de la hoja solo para la situación no-dopada.

Por otro lado algo bastante relevante es observar la transición semiconductor-conductor-semimetal solo que presenta inestabilidad estructural en algunos casos, y contrario a los resultados obtenidos para el SiC y GeC.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el proyecto VIEP-BUAP (CHAE-ING10-I), FIQ-BUAP (2009-2010), y Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales (BUAP-CA-177).

Referencias

[1]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

- [2]. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102** (30), 10451 (2005).
- [3]. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007)
- [4]. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
- [5]. H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **80**, 155453 (2009).
- [6]. E. Chigo Anota, *Sup y Vac.* **22** (1), 19 (2009).
- [7]. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernández Cocoltzi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, (2011). DOI:10.1166/jnn.2011.3441
- [8]. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernández Cocoltzi, *Phys. Stat. Solidi C* **7** (7), 2252 (2010).
- [9]. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, *Sup. y Vac.* **22** (2), 23 (2009).
- [10]. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernández Cocoltzi, *Phys. Stat. Solidi C* **7**(10), 2559 (2010).
- [11]. E. Chigo Anota, H. Hernández Cocoltzi, E. Rubio Rosas, DFT analysis of the adsorption of ozone by the cluster boron nitride. *En arbitraje en Eur. Phys. J. D.*
- [12]. J. J. Hernández Rosas, R. E. Ramírez Gutierrez, A. Escobedo Morales, E. Chigo Anota, *J. Mol. Model.* (2010). DOI: 10.1007/s00894-010-0818-1
- [13]. W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [14]. R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Modern Phys.* **61** (3), 689 (1989).
- [15]. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (5), 1253 (1999).
- [16]. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, *Col. Fís.* **37** (2), 405 (2005).
- [17]. J. P. Perdew, Wang, *Phys. Rev B* **45**, 13244 (1992).
- [18]. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508. (1990)
- [19]. B. Delley, *J. Phys. Chem.* **100**, 6107 (1996); B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- [20]. [19] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, (Gaussian Inc., 1996). P. 70. 2^{da} ed. USA.
- [21]. E. Chigo Anota, H. Hernández Cocoltzi, A. Bautista Hernández, J. F. Sánchez Ramírez. The electronic properties of SiC graphene-like: doped and no-doped case. *Acceptado en J. Comp. Theor. Nanosci.* (2010).
- [22]. E. Chigo Anota, G. Murrieta Hernández. Propiedades electrónicas del carburo de germanio *tipo grafeno*. *En arbitraje en Rev. Mex. Fís.*