

Propiedades electrónicas de la hoja de carburo de germanio tipo grafeno

E. Chigo Anota

*Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Ciudad Universitaria. Col. San Manuel. Puebla, Pue., 72570, México,
e-mail: echigoa@yahoo.es*

G. Murrieta Hernández

*Facultad de Matemáticas-Universidad Autónoma de Yucatán,
Periférico Norte, Tablaje 13615, Mérida, Yucatán, 97110, México.*

Recibido el 4 de junio de 2010; aceptado el 30 de noviembre de 2010

A través de cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) a nivel LDA (PWC) se investigan las propiedades electrónicas de la hoja de carburo de germanio (GeC) no dopada y dopada con nitrógeno. Además, se analiza el efecto de las vacancias de germanio y carbono sobre las propiedades electrónicas de este material.

Se encuentra que la geometría óptima de las hojas de GeC es plana, esto tanto para el caso del modelo dopado como el no dopado. Por otro lado, la presencia de una vacancia de germanio en la hoja de $\text{Ge}_{11}\text{C}_{12}\text{N}_{12}$ resulta en la inestabilidad de dicho sistema.

Los cálculos realizados muestran una transición semiconductor-semimetal debido a la incorporación de N en la hoja de $\text{Ge}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, obteniéndose valores de brecha prohibida de 2.34 y 0.17 eV, para el modelo no dopado y el dopado con N, respectivamente. 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.

Descriptor: Carburo de germanio; 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 doped model. On the other hand, it was concluded that the presence of a germanium vacancy leads to structural instability of the $\text{Ge}_{11}\text{C}_{12}\text{N}_{12}$ system.

A semiconductor-metal transition was detected when N is incorporated in the $\text{Ge}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ system; band gap energies of 2.34 and 0.17 eV were estimated for un-doped and N doped models, respectively. Furthermore, the incorporation of a carbon antisite (N_C) leads to a strong increase of polarity, changing from ionic to covalent.

Keywords: Germanium carbide; DFT theory.

PACS: 31.10+z; 31.15.Ar; 31.15.Ew

1. Introducción

La estructura hexagonal del grafito en 2D llamada *grafeno* se aisló por vez primera en 2004 por el grupo de Geim y *et al.*, [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 *et al.*, [4] realizaron la predicción de nuevos sistemas bidimensionales como el carburo de silicio (SiC) [5] y carburo de germanio (GeC), a través de estudios teóricos tipo solidista reportando a ambas hojas con estructura hexagonal plana comportándose como semiconductores con un valor de gap de 2.53 eV y 2.09 eV respectivamente.

Por tal motivo realizamos un estudio de primeros principios usando simulación molecular para analizar las propiedades electrónicas del carburo de germanio como hoja representado como un cúmulo de átomos tipo coroneno (CnHm). Éste es dopado con nitrógeno atómico reemplazando al Ge en la configuración $\text{Ge}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{12}$ y reemplazando al C en la configuración $\text{Ge}_{12}\text{C}_{12-X}\text{N}_X\text{H}_{12}$ ($X=1, 3$), además del dopaje

intersticial en el hexágono central con composición química $\text{Ge}_{12}\text{C}_{12}\text{NH}_{12}$. También se analizaron las propiedades electrónicas cuando existen monovacancias en las configuraciones $\text{Ge}_{11}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ y $\text{Ge}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{12}$.

En el campo de los cálculos teóricos, varias estructuras tipo CnHm han sido usadas por Chigo [6] 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 [7], las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-A [8], adsorción de agua por el nitruro de boro 2D [9], dopamiento de la hoja de nitruro de boro con Li y F [10], estudiar la adsorción de ozono por el nitruro de boro [11] y analizar la modificación química del óxido de grafeno y grafano [12].

Para realizar dicho estudio haremos uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [13-16] a nivel de la aproximación de la densidad local (LDA) en la parametrización desarrollada por Perdew-Wang (PWC) para la funcional de intercambio-correlación [17] a nivel de la base atómica numérica doble polarizada (DNP) [18,19]. Se obtiene la geo-

metría óptima (distancia de enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales de temperatura y presión), siendo además nuestro criterio de estabilidad estructural, energía de amarre y energía del gap (aproximado como la diferencia de energía entre orbitales frontera HOMO-LUMO) [20].

2. Detalles computacionales

La metodología usada para los cálculos ha sido descrita con anterioridad en otros trabajos [3,6-12]. Para el presente estudio se usó la teoría del funcional de la densidad (DFT) [13-16] desarrollada por Walter Kohn en la década de los sesentas y usando el código DMOL³ disponible de Accelrys Inc. [18]. Se utilizó la funcional a nivel LDA desarrollada por Perdew-Wang (PWC) [17] para el término de intercambio-correlación y la base atómica polarizada (incluye un orbital *p* para el hidrógeno, *d* para el carbono, nitrógeno y germanio) a nivel *all-electron* para el tratamiento del core (DNP) [18,19] en la Multiplicidad=1 (singulete) y carga=0 (neutra) para el Ge₁₂C₁₂H₁₂ (Fig. 1) y M=2 y Q=0 para Ge₁₂C₁₁NH₁₂ (Fig. 2a) y Ge₁₁NC₁₂H₁₂ (Fig. 2b), para el dopaje Ge₁₂C₉N₃H₁₂ (Fig. 2c) se trabajó con Q=0 y M=2 y finalmente para el dopaje intersticial de uso una Q=0 y M=2 (Fig. 2d). Además las configuraciones con vacancia fueron Ge₁₁C₁₂H₁₂ (Carga=0 y M=1; Fig. 2e) y Ge₁₂C₁₁H₁₂ (Carga=0 y M=1; Fig. 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 [21].

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 Ge-C análogo a lo reportado en la literatura [4] con respecto al valor teórico (consultar Tabla I) y cuando es dopada con N reemplazando al C (Fig. 2a), se observa también una geometría plana y geoméricamente regular lográndose también la estabilidad estructural.

Por otro lado, el dopaje a 12.48 % (3 átomos de carbonos reemplazados) con nitrógeno (Fig. 2b) tiene el efecto de mantener a la red hexagonal plana pero irregular en las longitudes de enlace, el hexágono central en la geometría óptima forma un pentágono y un triángulo con enlace Ge-N-Ge, además dicha hoja es inestable estructuralmente siendo análogo a lo reportado para la hoja de carburo de silicio cuando también se dopa con nitrógeno al mismo porcentaje [5].

Por su parte cuando el dopaje es reemplazando al Ge por el N (Fig. 2c), se observa también irregularidad geométrica de la hoja en los hexágonos cercanos al nitrógeno (consultar

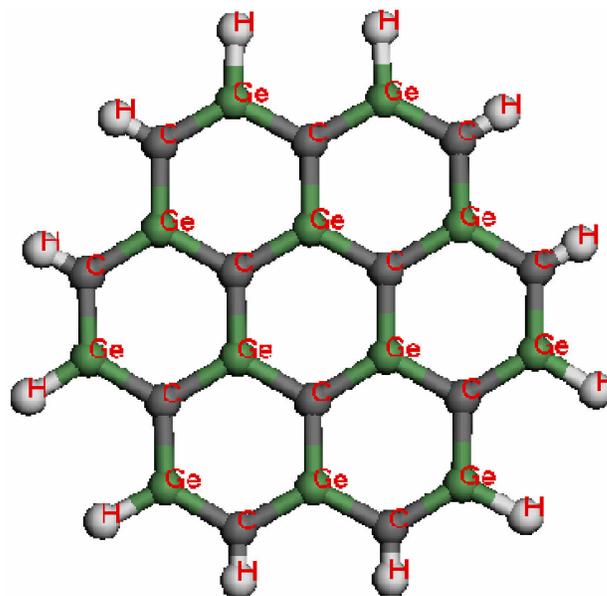


FIGURA 1. Modelo de cúmulo para la hoja de carburo de germanio (Ge₁₂C₁₂H₁₂).

la Tabla I), además de presentar también inestabilidad estructural.

Para la situación en donde se realizó el dopamiento intersticialmente (configuración Ge₁₂C₁₂NH₁₂) colocando al nitrógeno atómico en el hexágono central (Fig. 2d), se logra una geometría estable plana como en las anteriores situaciones, logrando interactuar el átomo central de nitrógeno con la red al formar un dos heptágonos con longitud de enlace C-N 1.29 Å en hibridización tipo *sp*² y el enlace Ge-N 1.75 Å en hibridización *sp*.

Finalmente cuando se analizan las propiedades electrónicas de la hoja presentado vacancia de Ge (Fig. 2e) se observa la formación de un nonágono con enlace Ge-Ge en hibridización *sp* y un hexágono con enlace C-C en hibridización *sp*² pero estructuralmente inestable. Mientras que cuando existe monovacancia de C (Fig. 2f) la geometría final también se mantiene plana pero la red se reconfigura formando un hexágono central con enlace Ge-Ge en hibridización *sp* y 2 pentágonos, esto es análogo al grafeno y nitruro de boro cuando hay presencia de monovacancias [22].

3.2. Gap HOMO-LUMO y polaridad

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 (2.09-3.83 eV) [4] con respecto al obtenido de 2.34 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 semi-metal con un valor en el de gap de 0.17 eV, es decir una reducción del 92.74 %. Y cuando la red es dopada con 3 átomos de nitrógenos en una razón de 12.48 % el valor del gap es de 1.96 eV, regresando a semiconductor situación contraria a lo reportado para el carburo de silicio a esta concentración de dopaje [5].

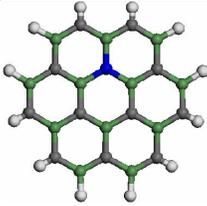
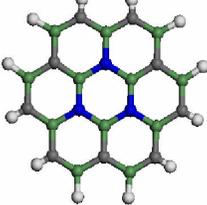
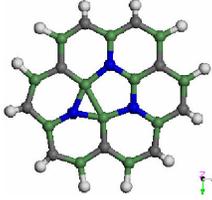
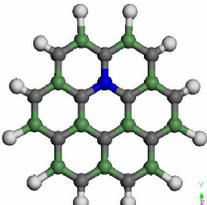
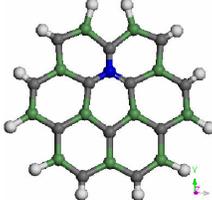
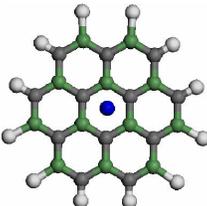
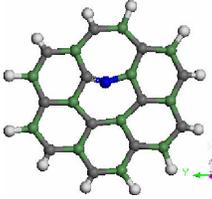
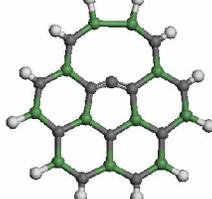
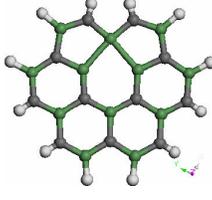
| | Geometría inicial | Geometría final /Estatus |
|---|---|---|
| $\text{Ge}_{12}\text{C}_{11}\text{NH}_{12}\text{N}$: en Azul a) |  | Geometría inicial= Geometría final Estable / semimetal |
| $\text{Ge}_{12}\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{12}\text{N}$: en Azul b) |  |  Inestable / semiconductor |
|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

Figura 2. Modelos de cúmulos para representar a la hoja de carburo de germanio dopado con nitrógeno y sus respectivas vacancias.

TABLA I. Distancia óptima (Å), momento dipolar (Debye), energía del gap (diferencia HOMO y LUMO), y energía de amarre (eV).

| Cúmulo | Longitud de enlace (Å) | | | | | Momento dipolar (Debye) 10^{-3} | Energía del Gap (eV) | Energía de amarre (eV) |
|--|---------------------------|-------|------|----------------|-------|---|----------------------------|------------------------------|
| | Ge-C | C-H | Ge-H | C-N | N-Ge | | | |
| GeC 2D | 1.86 | [4] | | | | | 2.09 - 3.83 [4] | |
| Ge ₁₂ C ₁₂ H ₁₂ | 1.86 | 1.09 | 1.54 | | | 4.1 | 2.34 | 6.19 |
| Dopado | | | | | | | | |
| Ge ₁₂ C ₁₁ NH ₁₂ | 1.86 | 1.09 | 1.53 | | 1.85 | 758.3 | 0.17 | 6.29 |
| Estable | | | | | | | | |
| Ge ₁₂ C ₉ N ₃ H ₁₂ | 1.86 | 1.09 | 1.54 | | 1.81* | 1690 | 1.96 | |
| Inestable | | | | 1.95* 2.04* | | | | |
| Ge ₁₁ NC ₁₂ H ₁₂ | 1.84* | 1.09 | 1.54 | 1.44 | | 544.9 | 0.62 | |
| Inestable | 1.78* | | | | | | | |
| Intersticial | | | | | | | | |
| Ge ₁₂ C ₁₂ NH ₁₂ | 1.87 | 1.098 | 1.54 | 1.29 | 1.75 | 1660 | 0.56 | |
| Inestable | | | | | | | | |
| Vacancia | | | | | | | | |
| Ge ₁₁ C ₁₂ H ₁₂ | 1.84 | 1.097 | 1.55 | | | 2710 | 0.0 | |
| Inestable | | | | | | | | |
| Ge ₁₂ C ₁₁ H ₁₂ | 1.88* | 1.097 | 1.54 | | | 145 | 0.73 | |
| Inestable | 1.86* | | | | | | | |

*Hexágonos irregulares.

Para los demás casos donde el dopaje sea hace sustituyen- do al Ge por el N el sistema presenta un comportamiento de semimetal con un gap de 0.62 eV y para la situación de dopaje intersticial el material también se vuelve semimetal pero en geometrías planas inestables en ambas situaciones (Tabla I).

Finalmente, en la situación en donde existe vacancias de Ge en la red se presenta la transición de semiconductor (2.34 eV) a conductor y es altamente covalente (según el valor numérico del momento dipolar de 4.1×10^{-3} para la hoja no-dopada y de 2710×10^{-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 covalente y permanece semiconductor con gap=0.73 eV.

En los anteriores casos el análisis de la polaridad al dopar a la hoja con un átomo de nitrógeno (configuración estable Ge₁₂C₁₁NH₁₂, Fig. 2a) incrementa la polaridad considerablemente con respecto a la hoja sin dopar (Ge₁₂C₁₂H₁₂) dado que prácticamente inerte, es decir difícilmente reaccionara con otra especie (consultara el valor del momento dipolar, Tabla I). Además cabe indicar que en el caso de dopaje intersticial (Ge₁₂NC₁₂H₁₂) se observa que prácticamente se mantiene el valor del momento dipolar análogo a lo obtenido para el dopaje a 12.48 % (dopaje con 3 átomos).

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 sus-

titución e intersticialmente con nitrógeno atómico a diferentes concentraciones. Dicho proceso de dopamiento provoca en el sistema una transición electrónica al pasar de semiconductor (gap=2.34 eV) a semimetal (gap= 0.17 eV con un átomo de nitrógeno) y al doparlo con 3 átomos regresa al estado semiconductor con un valor de 1.96 eV para el gap (estructura inestable) y una transición química al pasar de iónico en el caso no-dopado (4.1×10^{-3} Debye) a covalente (1690×10^{-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 lo vuelve covalente por ser electronegativo. Y según su energía de amarre puede lograrse la síntesis de ambas hojas no dopada y dopada con un átomo de nitrógeno.

Por otro lado, algo bastante relevante es la transición semiconductor (gap=2.09 eV) a conductor (gap=cero) cuando la hoja presenta una vacancia de un átomo de germanio, sólo que presenta inestabilidad estructural.

Finalmente, la importancia de este material es que si seguimos incrementando el dopaje con nitrógeno podemos lograr la transición semiconductor-semimetal-semiconductor y con esto tener posibles aplicaciones nanoelectrónicas, observado dicha situación en el carburo de silicio y aleaciones de GaInN y GaInN [23].

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el proyecto VIEP-BUAP (CHAE-INGII-I), FIQ-BUAP (2010-2011), y Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales (BUAP-CA-177).

1. K.S. Novoselov *et al.*, *Science* **306** (2004) 666.
2. K.S. Novoselov *et al.*, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102** (2005) 10451.
3. J.O. Sofo, A.S. Chaudhari y G.D. Barber. *Phys. Rev. B* **75** (2007) 153401; Elias *et al.*, *Science* **323** (2009) 610.
4. H. Sahin *et al.*, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 155453.
5. E. Chigo Anota, H. Hernández Cocolletzi, A. Bautista Hernández y J.F. Sánchez Ramírez. *J. Comput. Theor. Nanosci.* DOI:10.1166/JCTN.2011.1733
6. E. Chigo Anota, *Sup y Vac.* **22** (2009) 19.
7. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernández Cocolletzi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* DOI:10.1166/jnn.2011.3441
8. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva y H. Hernández Cocolletzi, *Phys. Stat. Solidi C* **7** (2010) 2252.
9. E. Chigo Anota y M. Salazar Villanueva, *Sup. y Vac.* **22** (2009) 23.
10. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva y H. Hernández Cocolletzi, *Phys. Stat. Solidi C* **7** (2010) 2559.
11. E. Chigo Anota, H. Hernández Cocolletzi y E. Rubio Rosas, *Eur. Phys. J. D* (aceptado).
12. J.J. Hernández Rosas, R.E. Ramírez Gutiérrez, A. Escobedo Morales, E. Chigo Anota, *J. Mol. Model.* DOI: 10.1007/s00894-010-0818-1
13. W. Kohn, A.D. Becke y R.G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974.
14. R.O. Jones, y O. Gunnarsson, *Rev. Modern Phys.* **61** (1989) 689.
15. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
16. E. Chigo Anota y J.F. Rivas Silva, *Col. Fís.* **37** (2005) 405.
17. J.P. Perdew y Wang, *Phys. Rev B* **45** (1992) 13244.
18. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92** 508. (1990)
19. B. Delley, *J. Phys. Chem* **100** (1996) 6107; B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7756.
20. K. Sohlberg y N. Vedova-Brook, *J. Comp. Theor. Nanosci* **1** (2004) 256.
21. J.B. Foresman y Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 2^{da}* ed. USA. (Gaussian Inc., 1996). P. 70.
22. C. Solanes Rivas, M. Salazar Villanueva, A. Escobedo Morales, y E. Chigo Anota, enviado a *Carbon*.
23. E. Chigo Anota y H. Hernández Cocolletzi, enviado a *J. Mol. Model.*