

Influencia de la geometría y dopaje en las propiedades electrónicas de la hoja SiC

Ernesto Chigo Anota

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

Recibido el 4 de noviembre de 2010; aceptado el 7 de junio de 2011

Se analiza el efecto de la geometría en las propiedades electrónicas de la hoja de carburo de silicio (SiC) usando para ello la Teoría del Funcional de la Densidad a nivel de la Aproximación de la Densidad Local (LDA), usamos un modelo de cúmulo rectangular ($\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$) y triangular ($\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) para representar a la hoja con extremo tipo armchair y zig-zag, respectivamente. La estabilidad estructural se logra obteniendo frecuencias de vibración positivas, indicando los resultados que los dos modelos son estables con comportamiento electrónico en el rango de semiconductores (2.75 eV para la triangular y 1.15 eV para la rectangular) y con polaridad baja (12×10^{-3} Debye) para el caso triangular y para el arreglo rectangular presenta alta polaridad (5271.7×10^{-3} Debye). Por otro lado, cuando dicha hoja rectangular es dopada con un átomo de nitrógeno presenta estabilidad estructural (cuando se sustituye un C por un N), además presenta una transición semiconductor-semimetal y alta polaridad (6328.7×10^{-3} Debye) análoga con la hoja sin dopaje.

Descriptor: Carburo de silicio; extremo zig-zag; extremo armchair; teoría DFT.

In this work it is presented a study concerning the effect of geometry and nitrogen doping on the electronic properties of the silicon carbide (SiC) sheet by means of the Density Functional Theory (DFT) at the level of Local Density Approximation (LDA). Two different basic geometries were used to model the SiC system: rectangular (armchair type; $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$) and triangular (zig-zag type; $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{10}$). It was found that both systems are stable. Although a semiconductor behavior was recognized for both models, the gap energy shows strong dependence on the geometry. While the calculated gap energy for the rectangular cluster was 1.15 eV, for the triangular geometry it was twice as large (2.75 eV). A transition from covalent to ionic character by controlling the geometry of the SiC cluster is reported. The calculated dipolar moment for the triangular and rectangular cluster was 12×10^{-3} and 5271.7×10^{-3} Debye, respectively. Finally the effect of nitrogen doping on the structural stability and electronic properties of the systems are discussed.

Keywords: Silicon carbide; zig-zag edge; armchair edge; DFT theory.

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

1. Introducción

La estructura hexagonal del grafito en 2D llamada *grafeno* se aisló por vez primera en el año 2004 por el grupo de Geim y Novoselov [1] dando origen a una variedad de materiales con la misma estructura como la hoja de nitruro de boro [2], y hojas de nitruros del grupo III-A (predicción teórica) [3], entre otras.

Recientemente Hou y Song [4] propusieron a través de un modelo de cúmulo del tipo Si_nC_n ($n=1-10$) al carburo de silicio dando origen a nueva estructura hexagonal como lo reporta Bekaroglu *et al.*, [5] a través de estudios de primeros principios en donde reportan al SiC con estructura honeycomb (panal de abeja) comportándose como semiconductor con un valor de gap de 2.53 eV.

Por tal motivo, realizamos un estudio de primeros principios usando la simulación molecular para analizar la influencia de la geometría (extremo zig-zag y armchair) [6] en las propiedades electrónicas del carburo de silicio (SiC) usando un modelo de cúmulo de átomos arreglados en forma triangular y con composición química $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ y en forma rectangular cuya composición química es $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

Este tipo de sistemas con geometría rectangular y triangular ha sido usado por Chigo *et al.* [7] para representar al fluo-*grafeno*, además en dicho estudio se observó la transición

semiconductor (caso circular)-conductor (caso triangular)-semiconductor (caso rectangular) del grafeno. También el grupo de Ciraci *et al.* [8] ha utilizado un arreglo triangular para estudiar la espintrónica en el grafeno y recientemente el grupo de Voznyy *et al.* [9] ha trabajado la geometría triangular para estudiar puntos cuánticos en el mismo grafeno.

Para el proceso de dopamiento con nitrógeno atómico reemplazando al Si se realizó el análisis con la composición química $\text{Si}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{12}$ para el caso rectangular y $\text{Si}_{11}\text{NC}_{12}\text{H}_{10}$ para el caso triangular y cuando se reemplaza al átomo de C se usó la composición química $\text{Si}_{12}\text{C}_{12-X}\text{N}_X\text{H}_{12}$ ($X=1,3$; para la hoja rectangular) y $\text{Si}_{12}\text{C}_{12-X}\text{H}_{10}$ ($X=1, 3$; para la hoja triangular), además para el dopaje intersticial sobre el hexágono central se usó la composición $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}\text{NH}_{12}$ (hoja rectangular) y $\text{Si}_{12}\text{C}_{12-X}\text{H}_{10}$ (hoja triangular), respectivamente.

El modelo usado para representar a la hoja de carburo de silicio ha sido usado con éxito por Chigo [10] para estudiar propiedades electrónicas de estructuras de carbono 2D y el proceso de dopaje de las hojas de grafeno y nitruro de boro con átomos de nitrógeno y carbono. Además, la misma estructura se usó para la predicción teórica de la hoja de óxido de nitruro de boro [11], para el estudio de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-A [3], para el análisis de la adsorción de la molécula de agua sobre el nitruro de

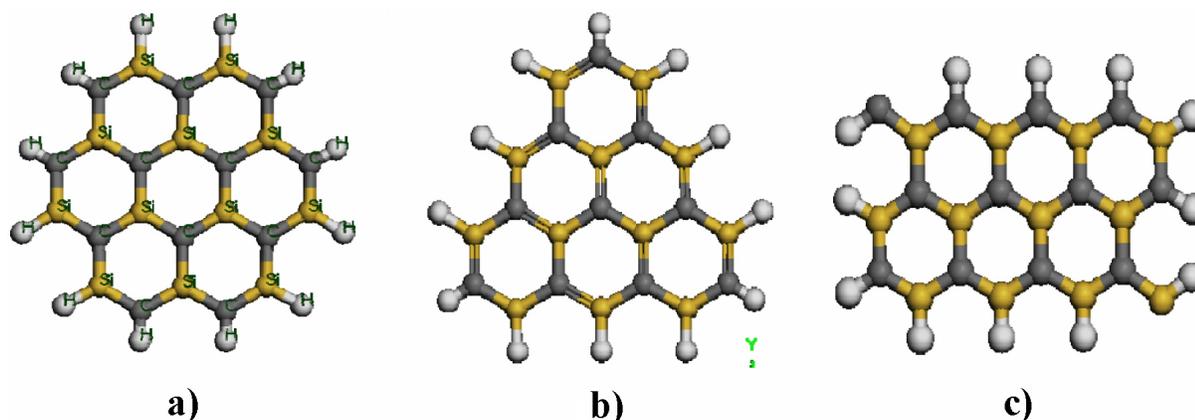


FIGURA 1. Distintos modelos de cúmulos para representar a la hoja de carburo de silicio.

boro [12], para dopar a la hoja de nitruro de boro con Li y F [13], para obtener las propiedades electrónicas del óxido de grafeno [14], entre otras.

Para realizar dicho estudio hacemos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (conocida como DFT) [15-18] a nivel de la Aproximación de la Densidad Local (LDA) en la parametrización desarrollada por Perdew-Wang (PWC) para la funcional de intercambio-correlación [19] y haciendo uso de la base atómica numérica doblemente polarizada (DNP) [20,21]. Se obtiene la geometría óptima (distancia de enlace), polaridad (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 a través de la diferencia HOMO-LUMO.

2. Metodología computacional

La metodología usada para el proceso de simulación fue descrita con anterioridad en otros trabajos [3,10-14]. Se usó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [15-18] desarrollada por Walter Kohn en la década de los 60's implementada en el código DMOL³ disponible de Accelrys Inc. [20]. Se utilizó la funcional a nivel LDA desarrollada por Perdew-Wang (PWC) [19] para el término de intercambio-correlación y la base atómica polarizada (DNP; incluyendo un orbital *p* para el hidrógeno, y *d* para el carbono, nitrógeno y silicio) a nivel *all-electron* para el tratamiento del core [20,21] en la Multiplicidad (M)=1 (singulete) y carga(Q)=0 (neutra) para las hojas puras: triangular Si₁₂C₁₂H₁₀ (Fig. 1b) y rectangular Si₁₂C₁₂H₁₂ (Fig. 1c) y M=2 y Q=0 para los casos de dopaje con N: Si₁₂C₁₁NH₁₀ (Fig. 2a) y Si₁₁NC₁₂H₁₂ (Fig. 2b), para el dopaje con 3 átomos de N Si₁₂C₉N₃H₁₂ (caso rectangular) se trabajó con Q=0 y M=2 y finalmente para el dopaje intersticial se usó una Q=0 y M=2. La hoja triangular tiene una altura de 1.12 nm y base de 1.1 nm y la rectangular tiene un ancho de 0.64 nm y un largo de 1.04 nm.

El corte del orbital fue de 0.40 nm (sobre la función de base) 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 [22].

3. Resultados y discusión

De acuerdo con el criterio considerado para la estabilidad estructural (frecuencias de vibración positivas) y la optimización geométrica a nivel LDA(PWC)/DNP se observa que las dos hojas de carburo de silicio tienen una geometría óptima plana con valor de enlace Si-C análogo a lo reportado en la literatura con un error de 0.34 % (triangular) y 1.34 % (rectangular) con respecto al valor teórico para la hoja (ver Tabla I) y un error de 2.89 % (triangular) y 4.62 % (rectangular), con respecto al monómero (valor de 1.73 Å [4]) y cuando es estudiado el dopamiento con un átomo de N reemplazando al C (Fig. 2a), se observa también una geometría plana y geométricamente regular lográndose también la estabilidad estructural solo para el caso rectangular análogo a lo reportado para la hoja circular [23].

Para la situación de dopaje (a razón de 12.48 %) con un átomo de nitrógeno reemplazando al C (Fig. 2b) tiene el efecto de mantener a la estructura de la red rectangular y triangular en forma plana e invariante en la longitud de enlace Si-N en comparación con la distancia Si-C, pero estructuralmente inestable en ambos casos. Cuando el dopaje es reemplazando al Si por el N (Fig. 2c), se observa irregularidad geométrica en las hojas en los hexágonos cercanos al átomo huésped (nitrógeno) teniendo variaciones en la longitud de enlace del Si-C (esto es análogo a lo reportado para la hoja circular, ver Tabla I) [23], además presenta inestabilidad.

Finalmente se realizó el dopamiento intersticial colocando al nitrógeno atómico en el hexágono central (Fig. 2d), lográndose una geometría inestable y geometría plana, la interacción de átomo de nitrógeno con la red provoca que se reconstruya y forme un tetragono, pentágono y triángulo con variación en la longitud de enlace C-N y oscilar entre los valores 1.32 y 1.38 Å con un enlace tipo *sp*² mientras que el enlace Si-N oscila entre los valores 1.38 a 2.05 Å. Además la

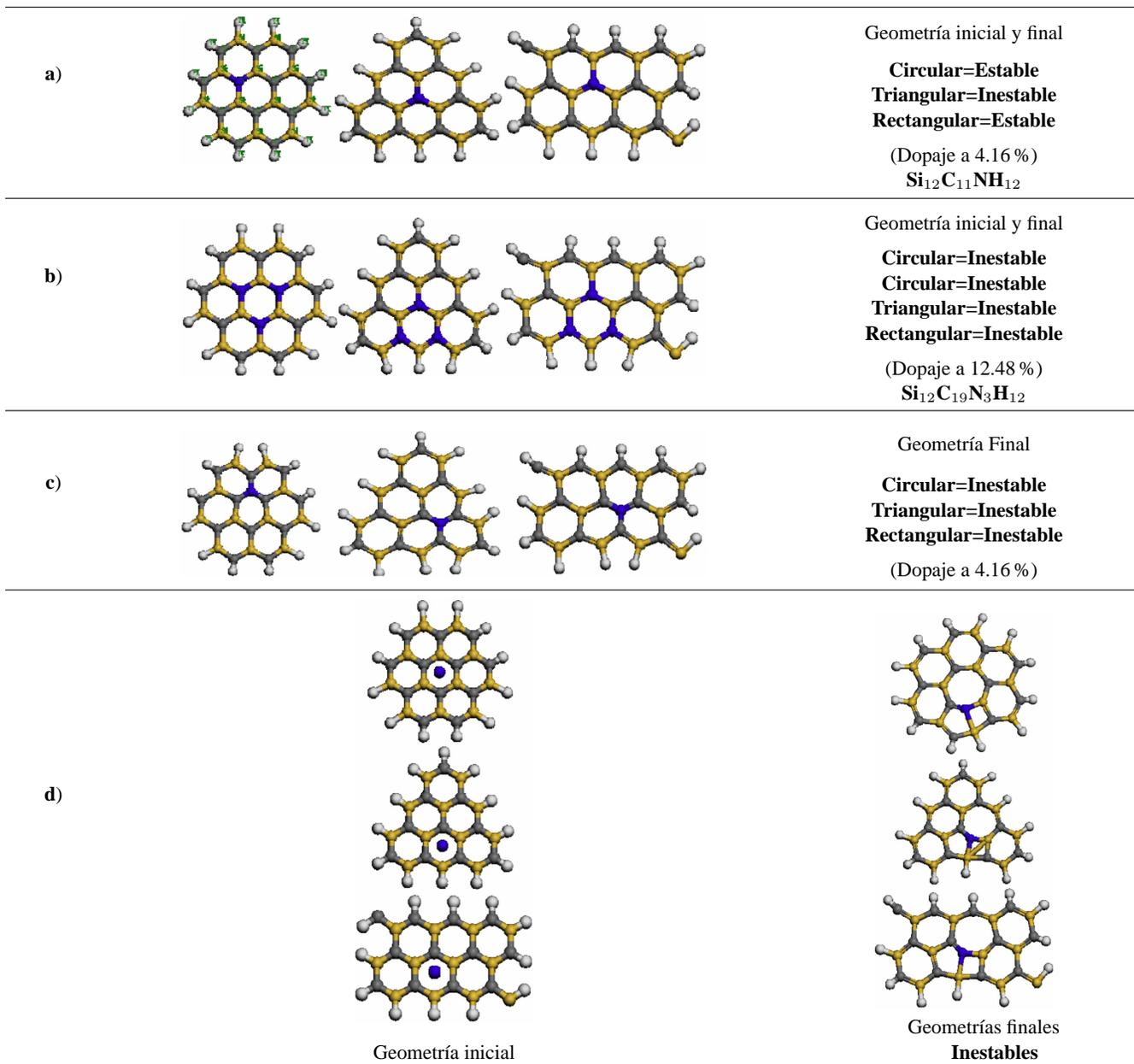


FIGURA 2. Modelos de cúmulos dopados con nitrógeno (N: en color azul).

red pasó de un enlace tipo sp a una combinación de enlace tipo sp y sp^2 , también análogo a lo reportado para la hoja circular [23].

Por otro lado, aproximando el valor del gap de energía a través de la diferencia entre los orbitales de frontera HOMO y LUMO, nos reporta una excelente concordancia con el valor teórico obtenido de la literatura a nivel de cálculos tipo solidista (2.53 eV) [5] con un error del 3.55 % para caso circular [23], 8.695 % para el caso triangular y para el arreglo rectangular el valor del gap obtenido se reduce a 1.15 eV, observándose notablemente la influencia de la geometría en este último caso. Pero cuando la hoja es dopada sustituyendo el átomo de C por el N (dopaje al 4.16 %) el material sufre una transición semiconductor-semimetal (caso circular [23]) con un valor en el de gap de 0.25 eV, es decir sufre una re-

ducción del 90.46 %, pero para el caso triangular el dopaje provoca que esta se vuelva conductora pero estructuralmente inestable (esto es debido que se le incrementa carga al sistema por ser mas electronegativo el nitrógeno) y finalmente para el SiC caso rectangular también sufre la transición semiconductor-semimetal con gap de 0.52 eV, lográndose la estabilidad estructural.

Pero cuando la estructura es dopada con 3 átomos de nitrógenos en una razón de 12.48 % el valor del gap de energía es de 0.23 eV (para el caso circular circular [23]) y para los casos triangulares y rectangulares el valor del gap es 0.16 y 0.21 eV, respectivamente.

Para los demás casos donde el dopaje se realiza sustituyendo al Si por el N de manera intersticialmente, provoca que

TABLA I. Distancia de enlace óptimo (Å), momento dipolar (Debye), gap de energía (diferencia HOMO-LUMO), y energía de amarre (eV) para el SiC.

Cúmulo	Distancia de enlace (Å)					Mom. dipolar (Debye) 10^{-3}	Gap (HOMO- LUMO) (eV)	Energía de amarre (eV)
	Si-C	C-H	Si-H	C-N	N-Si			
Monómero	1.649	[5]					2.0 [5]	4.736 [5]
	1.673	[5]						4.60 (Exp.)
	1.73	[4]						
Si ₁₂ C ₁₂ H ₁₂								
Circular	1.79	1.09	1.49			4.4	2.62	4.889 [23]
Si ₁₂ C ₁₂ H ₁₀								
Triangular	1.78	1.096	1.489			12	2.75	6.15
Si ₁₂ C ₁₂ H ₁₂								
rectangular	1.81	1.096	1.493			5272.7	1.15	6.65
SiC 2D	1.786	[5]					2.53 [5]	4.736 [4]
Si ₁₂ C ₁₁ NH ₁₂								
Circular	1.79	1.09	1.49		1.78	488.9	0.25	4.88
Si ₁₂ C ₁₁ NH ₁₀								
Triangular	1.77	1.09	1.488		1.77	6.3	0.02	Inestable
Si ₁₂ C ₁₁ NH ₁₂	1.75*	1.097	1.49		1.78	6328.6	0.52	6.61
Rectangular	1.77*							
	1.81*							
Si ₁₂ C ₉ N ₃ H ₁₂	1.75*	1.097	1.47		1.72	6172.5	0.21	Inestable
Rectangular	1.83*				1.74			
Si ₁₂ C ₉ N ₃ H ₁₀	1.75	1.096	1.49		1.71	1189.4	0.16	Inestable
Triangular	1.76							
	1.78							
Si ₁₂ C ₉ N ₃ H ₁₂								
Circular	1.77	1.09	1.49		1.76	1.5	0.23	Inestable
Si ₁₁ NC ₁₂ H ₁₂	1.77*					383.2	0.73	Inestable
Circular	1.73*	1.09	1.485	1.45				
	1.82*							
Si ₁₁ NC ₁₂ H ₁₂								
Rectangular	1.79	1.096	1.49	1.42		5406.5	0.45	Inestable
Si ₁₁ NC ₁₂ H ₁₀	1.75	1.096	1.48	1.40		271.1	0.028	Inestable
Triangular	1.79			1.44				
Si ₁₂ C ₁₂ NH ₁₂	1.78*							
Circular	1.81*	1.09	1.49			3692.5	1.19	Inestable
Si ₁₂ C ₁₂ NH ₁₂	1.76	1.1		1.32	1.38	4263.0	0.36	Inestable
Rectangular	1.81				2.05			
Si ₁₂ C ₁₂ NH ₁₀	1.75	1.09	1.49	1.38	1.67	3246.2	0.08	Inestable
triangular	1.77					1.89		

*Hexagonos irregulares (Fig. 2b).

se mantenga el comportamiento de semimetal (caso rectangular) y conductor (caso triangular) pero estructuralmente inestables (Tabla I) contrario a lo reportado para la hoja circular que se comporta como un material semiconductor [23].

Por otro lado, el dopar a la hoja con un átomo de nitrógeno (configuración estable, Fig. 2a) incrementa la polaridad considerablemente con respecto a la hoja sin dopar (observada solo para la situación circular [23] y rectangular) dado que prácticamente es inerte, es decir difícilmente reaccionar con otra especie (según el valor del momento dipolar, Tabla I), esto es debido a que el nitrógeno es más electro-negativo que el carbono. Hojas como el grafeno y nitruro de boro [10,12] presentan un carácter iónico y al doparlo cambian su polaridad por que el dopante es que le transfiere carga al sistema.

Cabe indicar que en el caso de dopaje intersticial se observa un incremento excepcional (en los tres casos geométricos, incluyendo resultados del caso circular reportados por Chigo *et al.*, [23]) en este valor de momento dipolar (consultar Tabla I), mientras que el dopaje con 3 átomos de nitrógeno le reduce de nuevo la polaridad solo a la hoja de SiC circular [23] pero para los otros dos modelos usados mantiene alta la polaridad, por lo que esta propiedad es dependiente tanto del lugar de dopaje y con estos resultados pudiésemos visualizar sus posibles aplicaciones optoelectrónicas.

En este tipo de material (SiC) analizado aquí mediante el uso de la simulación molecular no se observa la influencia de la geometría en sus propiedades electrónicas al igual manera que en el óxido de grafeno [segunda referencia de 7] en la que permanecen semiconductor y semimetal respectivamente, pero estos resultados son contrarios al grafeno en donde si se

presenta variación electrónica al sufrir la transición semiconductor (caso circular)-conductor (triangular)-semiconductor (caso rectangular) [7].

4. Conclusiones

El modelo de cúmulo tipo CnHm (triangular y rectangular) para representar a la hoja de carburo de silicio concuerda con los parámetros geométricos reportados en la literatura (caso circular), mas no se observo en el caso no-dopado la influencia de la geometría en su comportamiento electrónico permaneciendo en el rango de semiconductores.

La variación se presenta cuando los sistemas son dopado por sustitución e intersticialmente con nitrógeno atómico lográndose observar la transición electrónica semiconductor-semimetal para las situaciones circular y rectangular. Tampoco se observo si la posición de dopaje influye (Fig. 2c). Dicho dopamiento hace que los sistemas sufran la transición de un carácter iónico a cierto grado de covalencia, además de su posible síntesis según valores parecidos de la energía de cohesión.

Este material dopado al 4.16 % con nitrógeno podría darnos interesante aplicaciones nanotecnológicas y seguir investigando sus diversas propiedades, dado que el seguir incrementando el dopaje no se presenta grandes variaciones.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por los siguientes proyecto: VIEP-BUAP (No. CHAE-ING11-I), FIQ-BUAP (2010-2011) y Cuerpo Académico-FIQ (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. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva y H. Hernández Cocoltzi, *Phys. Stat. Solidi C* **7** (2010) 2252.
4. J. Hou y B. Song, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 154304.
5. E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 075433.
6. Para el uso de quiralidad en el grafeno ver: J.I. Martínez, I. Cabría, M.J. López y J.A. Alonso, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 939; Y. M.You, Z. H. Ni, T.Yu y Z. X., *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 163112; Para el uso de la quiralidad en el nitruro de boro ver: H. Zeng *et al.*, *Nano Lett.* **10** (2010) 5049.
7. C. Nava Contreras, H. Hernández Cocoltzi y E. Chigo Anota, *J. Mol. Model.* DOI: 10.1007/s00894-010-0914-2; también en el arreglo trapezoidal se logra observar el comportamiento de conductor, J.J. Hernández Rosas, tesis de licenciatura en Ing., en Materiales-FIQ-BUAP (en desarrollo 2011).
8. H. ahin, R.T. Senger y S. Ciraci, *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 074301.
9. O. Voznyy, A.D. Güçlü, P. Potasz, P. Hawrylak, *arXiv:1011.0369v1 [cond-mat.mes-hall]* 1 Nov (2010).
10. E. Chigo Anota, *Sup y Vac.* **22** (2009) 19.
11. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva y H. Hernández Cocoltzi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** (2011) 5515.
12. E. Chigo Anota y M. Salazar Villanueva, *Sup. y Vac.* **22** (2009) 23.
13. E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva y H. Hernández Cocoltzi, *Phys. Stat. Solidi. C.* **7** (2010) 2559 .
14. J.J. Hernández Rosas, R.E. Ramírez Gutierrez, A. Escobedo Morales, E. Chigo Anota, *J. Mol. Model.* **17** (2011) 1133.
15. W. Kohn, A.D. Becke y R.G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974.
16. R.O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Modern Phys.* **61** (1989) 689.
17. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
18. E. Chigo Anota y J.F. Rivas Silva, *Col. Fís.* **37** (2005) 405.
19. J.P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
20. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 508.

21. B. Delley, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6107; B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7756.
22. J.B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* 2^{da}ed. USA. (Gaussian Inc., 1996). P. 70.
23. E. Chigo Anota, H. Hernández Cocolletzi, A. Bautista Hernández, y J.F. Sánchez Ramírez, *J. Comp. Theor. Nanosci.* **8** (2011) 637.