







Determinación de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de siliceno, germaneno y sistema Si-Ge mediante DFT

Determination of the structural, electronic, and optical properties of silicene, germanene, and the Si-Ge system using DFT (Density Functional Theory)

R. Flores-Cruz ^a, M. Arteaga-Varela ^a, A. de J. Herrera-Carbajal ^b, A. Sánchez-Castillo ^b
M. I. Reyes-Valderrama ^a, V. Rodríguez-Lugo ^{a,*}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Departamento de Nanotecnología, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 43920 Apan, Hidalgo, México.

Resumen

En este estudio se determinaron las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de un conjunto de láminas bicapa de silicio, germanio y la aleación de ambas. El estudio se sustenta en la teoría de los funcionales de la densidad y su implementación en este trabajo se llevó a cabo mediante el código de *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA). Se utilizó un pseudopotencial de gradiente generalizado tipo Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE). En la primera parte del estudio se realizó la optimización de la función de onda de prueba y la malla de puntos K por medio del algoritmo Monkhorst-Pack en la primera zona de Brillouin, elaborando la optimización estructural para determinar los parámetros de red que minimizan la energía del sistema, obteniendo para el siliceno los parámetros de red siguientes $a=b= 3.819 \text{ \AA}$, y para el germaneno fueron de $a=b= 4.035283 \text{ \AA}$. En la segunda parte del estudio se estableció el comportamiento electrónico de los sistemas mediante su estructura de bandas y densidad de estados, donde se determinó un comportamiento conductor para todos los sistemas, uniéndose la banda de valencia y de conducción en el punto de alta simetría K, mostrando la presencia de los conos de Dirac. Finalmente se determinó la parte imaginaria de la función dieléctrica donde se aprecian picos de absorción a diferentes niveles de energía, asociados a fenómenos electrónicos en el sistema tales como absorción UV-visible y transiciones entre bandas.

Palabras Clave: Siliceno, Germaneno, DFT, GGA, estudio teórico.

Abstract

In this study, the structural, electronic, and optical properties of a set of bilayer sheets of silicon, germanium and the alloy of both were determined. The study is based on the theory of density functionals and its implementation in this work was carried out using the Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) code. A Perdew–Burke–Ernzerhof type generalized gradient pseudopotential (GGA-PBE) was used. In the first part of the study, the optimization of the test wave function and the K-point mesh was carried out by means of the Monkhorst-Pack algorithm in the first Brillouin zone, developing the structural optimization to determine the network parameters that minimize the energy of the system, obtaining for silicene the following network parameters $a=b= 3.819 \text{ \AA}$, and for germanene they were $a=b= 4.035283 \text{ \AA}$. In the second part of the study, the electronic behavior of the systems was established through their band structure and density of states, where conductive behavior was determined for all systems, joining the valence and conduction band at the point of high K symmetry, showing the presence of Dirac cones. Finally, the imaginary part of the dielectric function was determined where absorption peaks are seen at different energy levels, associated with electronic phenomena in the system such as UV-visible absorption and transitions between bands.

Keywords: Silicene, Germanene, DFT, GGA, Theoretical Study.

1. Introducción

El estudio de los nanomateriales ha acaparado la atención de muchos investigadores, esto debido a las propiedades que

presentan respecto a los macromateriales, tal y como menciona (Rodríguez et al., 2008). El uso de esta clase de materiales supone una apertura a la innovación y mejora de la tecnología actual.

*Autor para la correspondencia: ventura.rl65@gmail.com

Correo electrónico: fl335558@uaeh.edu.mx (Rommel Flores-Cruz), miguelnano1@gmail.com (Miguel Arteaga Varela), alejandro_herrera@uaeh.edu.mx (Alejandro de Jesús Herrera-Carbajal), ariadna_sanchez@uaeh.edu.mx (Ariadna Sánchez-Castillo), profe_5490@uaeh.edu.mx (María Isabel Reyes-Valderrama) y ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez-Lugo)

Historial del manuscrito: recibido el 26/09/2023, última versión-revisada recibida el 31/10/2023, aceptado el 01/11/2023
Publicado el 15/12/2023. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial5.11765>



Desde el año 2004 con el descubrimiento del grafeno por los investigadores Geim y Novoselov, se han estudiado este tipo de materiales. Esto se debe a que como afirma (Naumis, G., 2010), el grafeno posee una movilidad de electrones diez veces superior a la de los conductores comúnmente utilizados.

Además, en cuanto a propiedades mecánicas también presentan indicios de ser muy superior a los materiales convencionales, ya que si se compara con un acero es hasta 100 veces más resistente (considerando el mismo espesor en ambos materiales). Es más duro que el diamante, químicamente inerte y es biocompatible.

Por esta razón la investigación de nanomateriales bidimensionales se ha extendido a más elementos de la tabla periódica y no únicamente a los alótropos del carbono (el grafeno). Como es el caso de materiales bidimensionales obtenidos a partir de elementos pertenecientes al mismo grupo del carbono, tal y como lo son el silicio, germanio y estaño, que dan lugar al siliceno, germaneno y estaneno. Su alótropo bidimensional respectivamente.

El siliceno se espera que tenga no solo las mismas propiedades que su análogo el grafeno, sino que también dé la oportunidad de abrir nuevos campos de aplicación, como señala (del Rayo et al., 2013), mismo caso se esperaría de materiales como el germaneno.

Tanto el siliceno y el germaneno presentan un ordenamiento hexagonal en su estructura, al igual que el grafeno, pero no con la misma estabilidad, debido a su diferencia en la capacidad para formar enlaces dobles. En el caso del grafeno, al estar compuesto por átomos de carbono posee una estructura bidimensional más estable, caso contrario que el siliceno, que en su estructura bidimensional posee átomos en diferente plano, haciéndolo inestable.

Sin embargo, la limitante que existe para analizar esta clase de materiales bidimensionales de manera experimental puede ser sustituida por un estudio teórico sustentado en la teoría del funcional de la densidad. Y con el apoyo de la computación y programas de simulación molecular, pueden estudiarse esta clase de estructuras.

En el presente trabajo se desarrolla un estudio teórico computacional en el que se determinaron las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del siliceno, germaneno y un sistema combinado de átomos de silicio y germanio en una red bidimensional con las posiciones intercaladas, fue realizado implementando el código SIESTA el cual está sustentado en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) y mediante el empleo de un pseudopotencial de aproximación de gradiente generalizado (GGA) del tipo PBE.

2. Metodología

2.1. Optimización de la función onda de prueba

En esta investigación se realizó la optimización de la función de onda de prueba, con energías de corte de 50 Ry incrementando en intervalos de 50 Ry hasta una energía de corte de 250 Ry, los datos obtenidos se muestran en las Tablas 1, 2 y 3.

Estos datos sirven para determinar el valor de la energía de corte más conveniente para continuar con el estudio, siguiendo un criterio en el que se selecciona el valor en el que la variación sea menor a 0.1 eV/Å. Para los tres sistemas se seleccionó el

valor de 150 Ry bajo este mismo criterio, así como para generar una mayor precisión en los cálculos.

Tabla 1: Optimización de la función de onda para el siliceno ("D" Desplazamiento).

D	50 Ry	100 Ry	150 Ry	200 Ry	250 Ry
0	0	0	0	0	0
0.2413125	-0.000022	-0.000771	0.000056	0.000003	-0.000062
0.482625	0.000834	-0.00049	0.000075	0.000311	-0.000012
0.7239375	0.000255	-0.000391	-0.000082	-0.000087	0.000017
0.96525	0.000111	-0.000194	-0.000082	-0.000087	0.000017
1.2065625	0.000109	0.000098	0.000035	-0.000209	0.000066
1.447875	0.000193	0.000193	-0.000067	0.000073	0.000096
1.6891875	0.000148	0.000417	-0.000121	0.000174	-0.000052
1.9305	-0.001272	0.000214	-0.000046	0.000157	-0.000040
2.1718125	-0.000274	0.000616	0.000075	0.000179	0.000009
2.413125	-0.000498	-0.000343	0.000091	-0.000111	-0.000187

Tabla 2: Optimización de la función de onda para el germaneno ("D" Desplazamiento).

D	50 Ry	100 Ry	150 Ry	200 Ry	250 Ry
0	0	0	0	0	0
0.2492875	0.000498	-0.00035	-0.00013	0.000184	-0.000105
0.498575	0.000638	-0.000229	-0.000259	-0.000102	-0.000188
0.7478625	0.000159	-0.000515	-0.000383	-0.00013	-0.000049
0.99715	-0.001727	-0.000335	0.000023	0.000187	-0.000139
1.2464375	-0.000025	0.000182	0.000083	-0.000167	0.000139
1.495725	0.001158	0.000705	0.000566	0.000153	0.000018
1.7450125	-0.000193	0.0000435	0.0000419	0.000043	0.000096
1.9943	0.000216	0.000205	-0.000061	0.000211	0.000096
2.2435875	-0.000543	0.000106	-0.0001	0.000193	0.000096
2.492875	0.000543	-0.000628	-0.000043	-0.000108	0.000096

Tabla 3: Optimización de la función de onda para el sistema Si-Ge ("D" Desplazamiento).

D	50 Ry	100 Ry	150 Ry	200 Ry	250 Ry
0	0	0	0	0	0
0.2413125	-0.00288	0.000649	-8.8 E-5	-2.54 E-4	-3.78 E-4
0.482625	-0.00249	0.00101	-2.19 E-4	-3.49 E-4	-5.48 E-4
0.7239375	-0.00327	0.00151	-4.4 E-5	-2.46 E-4	-3.54 E-4
0.96525	-0.00394	0.0016	-3.52 E-4	-2.83 E-4	-1.72 E-4
1.2065625	-0.00382	0.00127	-7.06 E-4	-1.5 E-4	-4.01 E-4
1.447875	-0.00398	0.00119	-2.34 E-4	-1.12 E-4	-5.55 E-4
1.6891875	-0.00331	3.81 E-4	-4.4 E-5	-4.12 E-4	-6.69 E-4
1.9305	-0.00337	6.47 E-4	-2.5 E-5	-2.95 E-4	-1.28 E-4
2.1718125	-0.00265	0.00132	-1.34 E-4	-3.18 E-4	-1.75 E-4
2.413125	-0.00344	0.00157	-6.01 E-4	-9 E-5	-4.01 E-4

2.2. Ajuste de puntos de alta simetría

Dependiendo del valor de energía de corte en Ry, se hace una nueva secuencia de cálculos manteniendo constante el valor de energía seleccionado, pero variando los valores de las mallas con valores 3 x 3 x 1, 5 x 5 x 1, 7 x 7 x 1, 9 x 9 x 1, 11 x 11 x 1 y 13 x 13 x 1, para este caso. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos con sus valores de energía para cada malla.

Tabla 4: Tabla de ajuste de puntos de alta simetría para los tres sistemas.

Siliceno		Germaneno		Sistema Si-Ge	
Malla	Energía (eV)	Malla	Energía (eV)	Malla	Energía (eV)
3x3x1	214.129	3x3x1	228.372	3x3x1	221.119
5x5x1	214.034	5x5x1	228.256	5x5x1	221.012
7x7x1	214.019	7x7x1	228.238	7x7x1	220.995
9x9x1	214.021	9x9x1	228.239	9x9x1	220.997
11x11x1	214.020	11x11x1	228.237	11x11x1	220.996
13x13x1	214.020	13x13x1	228.237	13x13x1	220.995

Se considera el valor de la energía en el que existe menos variación respecto a los demás, gráficamente esto sería el valor en el que la función se mantiene constante, para todos los sistemas se ocupó la malla 9 x 9 x 1.

2.3. Optimización estructural

Conociendo los valores de la malla óptima es posible determinar los parámetros de red que minimizan la energía para cada sistema, tomando como parámetros iniciales los valores experimentales.

En la Tabla 5 se observan los parámetros de red calculados siguiendo el procedimiento antes mencionado, variando los parámetros de red 0.01 Å y 0.001 Å.

Tabla 5: Parámetros de red calculados.

Sistema	Siliceno	Germaneno	Si-Ge
Parámetro a (Å)	3.8198	4.0353	3.9229
Parámetro b (Å)	3.8198	4.0354	3.9229
α	90.01	89.70	89.92
β	89.97	90.30	90.07

2.4. Propiedades electrónicas

Una vez optimizado el sistema, se toman estos parámetros para proceder con el cálculo de las bandas de energía y densidad de estados, utilizando cuatro puntos de alta simetría Γ , K, M, Γ . Como menciona (Rojas et al., 2013) el band gap permite que se clasifiquen los materiales de acuerdo con la teoría de bandas en aislantes, conductores y semiconductores.

2.5. Propiedades ópticas

En la parte final del estudio se realizó el cálculo de la parte imaginaria de la función dieléctrica, donde se calcularon valores de optical Broaden de 0.02 Ry, 0.04 Ry, 0.06 Ry, 0.08 Ry y 0.01 Ry, para los diferentes valores de optical mesh 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50.

3. Resultados

Los tres sistemas estudiados correspondientes al siliceno, germaneno y un sistema combinado con átomos intercalados de silicio y germanio forman una estructura bidimensional del tipo hexagonal, como se observa en la Figura 1.

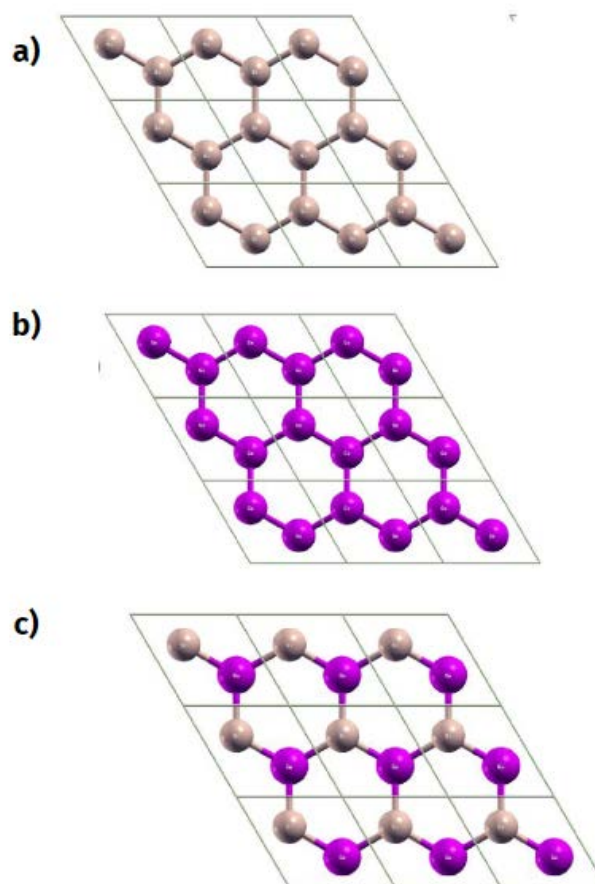


Figura 1: Estructuras cristalinas estudiadas: a) Siliceno, b) Germaneno y c) Estructura combinada Si-Ge

3.1. Propiedades electrónicas sistemas Siliceno, Germaneno y Si-Ge

El cálculo de las propiedades electrónicas se realizó mediante la estructura de bandas de energía y la densidad de estados (DOS).

En la gráfica de bandas del siliceno puede observarse un comportamiento metálico como se ilustra en la Figura 2, esto debido a que el máximo de la banda de valencia se superpone con el mínimo de la banda de conducción en el punto de alta simetría K, dentro de materiales bidimensionales como el grafeno y por consiguiente los estudiados en el presente trabajo se le conoce como conos de Dirac. Los hexágonos del siliceno

y germaneno en forma de panel de abeja dan lugar a bandas de niveles de energía que tienen forma de dos conos que se tocan por el vértice. Los electrones que están cerca del vértice se comportan como partículas sin masa que viajan a la velocidad de la luz, como los fotones, en dos dimensiones.

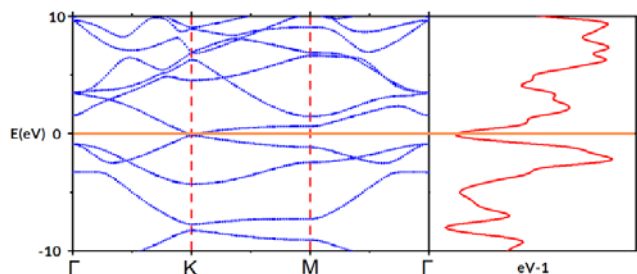


Figura 2: Gráfico de bandas y densidad de estados para el siliceno.

Para el germaneno el comportamiento esperado debe ser similar al del siliceno ya que los átomos que componen la estructura pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica. Observando el gráfico de bandas en la Figura 3 el germaneno presenta, por lo tanto, un comportamiento metálico, presentando en el mismo punto de alta simetría los conos de Dirac.

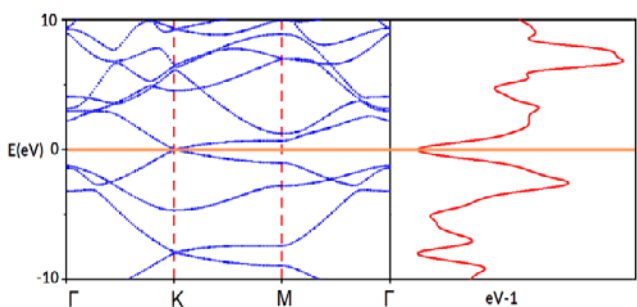


Figura 3: Gráfico de bandas y densidad de estados para el germaneno

Para la simulación del sistema combinado se eligió la malla $9 \times 9 \times 1$ y se obtuvo un gráfico como el que se muestra en la Figura 4, donde se presenta una mayor cantidad de estados electrónicos en la banda de conducción, esto debido a que se presentan dos elementos en igual proporciones dentro de la red bidimensional, sin embargo el comportamiento conductor que presentaban los sistemas por separado se mantienen en este sistema combinado, presentado un solapamiento entre ambas bandas en el punto K.

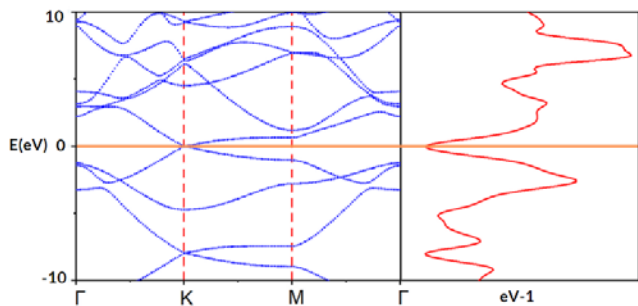


Figura 4: Gráfico de bandas y densidad de estados para el sistema Si-Ge.

3.2. Propiedades ópticas sistemas Siliceno, Germaneno y Si-Ge

Se realizó la polarización en el eje “xy” en el eje y, el gráfico de absorción del siliceno mostrado en la Figura 5 muestra la energía en el eje “x” y la frecuencia de absorción en el eje “y”, en este caso presenta dos picos de absorción, el primero con absorción en 0.2176 eV correspondiente a una longitud de onda de 3797.9 nm y que en el espectro electromagnético se encuentra en la región del infrarrojo medio, conforme se incrementa la energía no presenta picos de absorción hasta el valor de 4.2450 eV que es equivalente a una longitud de onda de 292.10 nm en el rango de ultravioleta medio, el gráfico muestra un intervalo de energía de 0 a 10 eV por lo que no considera posible picos de absorción a baja frecuencia.

En el caso del germaneno presenta tres picos de absorción en un intervalo de 0 a 5 eV, pasando de 5 eV no tiene ningún otro pico, característica que comparte con el siliceno, el pico más alto en frecuencia se encuentra en 0.2176 eV y con una longitud de onda de 5696.1 nm en el rango de infrarrojo medio, los siguientes dos picos se encuentran en una frecuencia parecida, el primero de ellos tiene una frecuencia un poco menor con una energía de 1.6326 eV y 759.48 nm el siguiente pico que se observa en el gráfico está en 3.5919 eV y una longitud de onda de 345.21 nm, el rango de absorción de estos dos picos están en el infrarrojo cercano y el UV cercano respectivamente, como se ilustra en la Figura 6.

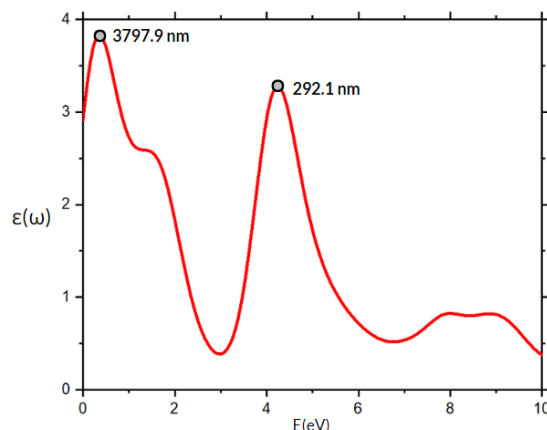


Figura 5: Gráfico de propiedades ópticas del siliceno (polarizado en el eje x y en el eje y).

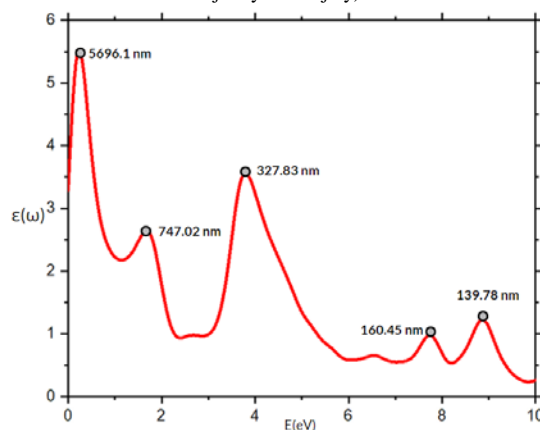


Figura 6: Gráfico de propiedades ópticas del germaneno siliceno (polarizado en el eje x y en el eje y).

Para el sistema combinado de silicio y germanio bidimensional se obtuvieron 5 picos de absorción en el intervalo de 0 a 10 eV con un comportamiento mayormente parecido al germaneno hasta los 5 eV, el primer pico está en 0.2175 eV y con una longitud de onda de 5696.1 nm exactamente igual al caso del germaneno, el siguiente está en 1.6599 eV y con 747.02 nm (variando por poco al del germaneno), el siguiente está en un valor energético de 3.7824 eV y 327.83 nm, con absorción en el infrarrojo medio, infrarrojo cercano y ultravioleta cercano respectivamente para los tres picos presentes, aunque dos de los tres valores de energía variaron respecto al germaneno, todos esos picos presentan un comportamiento de absorción igual al germanio bidimensional, el siguiente pico aparece en 7.7280 eV equivalente a 160.45 nm en el UV lejano y por último aparece otro en 8.8709 eV con una longitud de onda de 139.78 nm también correspondiente al UV lejano, tal y como puede verse en la Figura 7.

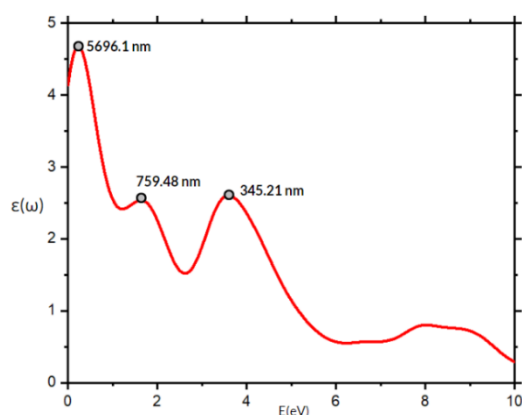


Figura 7: Gráfico de propiedades ópticas del sistema combinado Si-Ge siliceno (polarizado en el eje x y en el eje y).

4. Discusión

En la Tabla 6, se muestran trabajos realizados por diferentes autores para los sistemas siliceno y germaneno, donde se obtuvieron parámetros de red muy próximos a los reportados en el presente estudio. Donde se muestra una comparación con datos obtenidos en la literatura, según los presentados por (Dimoulas A. 2015) y (Ni, Z. et al. 2012), esto muestra que la simulación a primeros principios de estos sistemas permite representar de manera óptima propiedades estructurales de los sistemas de interés.

Tabla 6: Discusión (parámetros de red).

Estructura	Trabajo actual	Debernardi, A et al. (2016)	Dimoulas, A. (2015)	Ni, Z. et al. (2012)
Parámetro de red Å (Siliceno)	3.8198	3.87	3.83	3.866
Parámetro de red Å (Germaneno)	4.0352	4.05	3.97	4.063

En cuanto a las propiedades electrónicas, comparando los presentados aquí con los obtenidos por (Cahangirov, S, et al. 2009) los comportamientos son correspondientes, mostrando la presencia de conos de Dirac en el punto de alta simetría K, donde se unen a nivel de la energía de Fermi las bandas de valencia y conducción, mostrando estos sistemas como una gran alternativa en la conducción electrónica.

5. Conclusiones

La simulación computacional fundamentada en la teoría del funcional de la densidad permite realizar los cálculos de las propiedades en los materiales desde un punto de vista teórico con alto grado de precisión, incluso en materiales que en principio no son fáciles de obtener para ser estudiados experimentalmente. El uso de un código como SIESTA otorga resultados precisos y con la posibilidad de simular condiciones específicas o parámetros iniciales a conveniencia, permite además trabajar con materiales que actualmente no son muy factibles de estudiar experimentalmente, como lo es en el caso de los presentados en este trabajo que son materiales que actualmente su obtención no es posible de manera fácil como para poder estudiarlos más allá de una aproximación computacional.

Respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye que tanto el siliceno y germaneno presentan un comportamiento de un sistema conductor, así mismo, mediante la parte imaginaria de la función dieléctrica se muestra que el material presenta muchos fenómenos microscópicos asociados a diversas energías de absorción.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo otorgado mediante la beca asignada a Miguel Arteaga Varela en el programa Doctorado Tradicional 4192.

Referencias

- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., & Ciraci, S. (2009). Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. *Physical Review Letters*, 102(23). doi:10.1103/physrevlett.102.236804
- Debernardi, A., & Marchetti, L. (2016). Ab initio simulations of pseudomorphic silicene and germanene bidimensional heterostructures. *Physical Review B*, 93(24), 245426.
- Del Rayo Chávez-Castillo, M., Rodríguez-Meza, M. A., & Meza-Montes, L. (2013). Grafeno y Siliceno: una nueva vida gracias a la sutileza de los materiales bidimensionales. *CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva*, 20(2), 148-152.
- Dimoulas, A. (2015). Silicene and germanene: Silicon and germanium in the "flatland". *Microelectronic engineering*, 131, 68-78.
- Naumis, G. G. (2010). Premio Nobel 2010: el descubrimiento del grafeno. *El Gluón*, (14).
- Ni, Z., Liu, Q., Tang, K., Zheng, J., Zhou, J., Qin, R., ... & Lu, J. (2012). Tunable bandgap in silicene and germanene. *Nano letters*, 12(1), 113-118.
- Rodríguez González, C., & Kharissova, O. V. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38), 17-23.
- Rojas, I., Mora, C., & Herrera Suarez, H. J. (2013). Bandas de energía, origen y consecuencias.