



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

**CARRERA DE BIOFÍSICA**

**ESTUDIO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE GRAFENO Y  
GERMANENO CON EL ENFOQUE DE LA TEORÍA DEL  
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de:

**BIOFÍSICO**

**AUTOR: JOSÉ LUIS GUAYLLAS SARANGO**

**DIRECTOR: DR. ARQUIMIDES HARO**

Riobamba-Ecuador

2016

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**  
**CARRERA DE BIOFÍSICA**

El Tribunal de tesis certifica que el trabajo de investigación: **“ESTUDIO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE GRAFENO Y GERMANENO CON EL ENFOQUE DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD”** de responsabilidad del Señor José Luis Guayllas Sarango, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Tesis, quedando autorizada su presentación.

<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>	<b>FECHA</b>
Dr. Arquímedes Haro.	.....	.....
<b>DIRECTOR DE TESIS</b>		
Biof. Nataly Bonilla	.....	.....
<b>MIEMBRO DEL TRIBUNAL</b>		

# **DERECHOS DE AUTORÍA**

“Yo José Luis Guayllas Sarango declaro que soy el autor del presente trabajo de tesis el cual fue elaborado por mi persona bajo la dirección del Director de tesis Dr. Arquimedes Haro, Co-director de Tesis Biof. Nataly Bonilla y Asesor externo Biof. Cristian Vacacela Gómez, haciéndome responsable de las ideas y metodologías expuestas en esta Tesis, y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo”

JOSÉ LUIS GUAYLLAS SARANGO

# AGRADECIMIENTO

*Quiero expresar mis agradecimientos a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo al Profesor Dr. Arquímedes Haro a la Biofísica Nataly Bonilla y al Biofísico Cristian Vacacela por su tiempo, orientación y paciencia en este tiempo de altos y bajos.*

*A mis padres quienes son mi ejemplo de vida y de lucha y que pese a la distancia siempre han estado conmigo brindándome su apoyo y motivación.*

*José Luis*

# DEDICATORIA

*A la vida, a mis padres Ignacio Guayllas, Carmen Sarango, a mi hermana y a mi hijo Axel Guayllas. A ellos les debo todo*

*José Luis*

# ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>Å</b>	Angstroms
<b>C</b>	Carbono
<b>Ge</b>	Germanio
<b>MoS</b>	Germaneno
$\hbar$	Constante de Planck reducida.
$\psi$	Letra griega Psi función de onda
<b>c</b>	Velocidad de la Luz
<b>DFT</b>	Teoría del Funcional de la Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> ).
<b>DOS</b>	Densidad de estados ( <i>Density of states, siglas en ingles</i> )
<b>LDA</b>	Aproximación de Densidad Local
<b>0D</b>	Cero-dimensional
<b>1D</b>	Uni-dimensional
<b>2D</b>	Bi-dimensional
<b>3D</b>	Tri-dimensional
<b>NMSs</b>	Nanomateriales Estructurados
<b>rprim</b>	Vectores primitivos
<b>BZ</b>	Zona de Brillouin (Brillouin Zone)
<b>CVD</b>	Deposición de vapor Químico (Chemical Vapor Deposition)
<b>GIC</b>	Compuestos de intercalación de grafito
<b>HOPG</b>	Grafeno del Grafito Piroclítico Altamente Ordenado

# ÍNDICE DE CONTENIDO

DERECHOS DE AUTORÍA .....	iii
AGRADECIMIENTO .....	iv
DEDICATORIA .....	v
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	xi
ÍNDICE DE TABLAS .....	xii
RESUMEN .....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN .....	xv
JUSTIFICACIÓN .....	xvii
OBJETIVOS .....	xviii
OBJETIVO GENERAL .....	xviii
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	xviii
CAPITULO 1.....	1
1. MARCO TEÓRICO .....	1
1.1. CARBONO. HIBRIDACIONES Y FORMAS ALOTRÓPICAS.....	1
1.2. GRAFENO .....	5
1.3. GERMANENO.....	16
1.4. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD .....	18
1.5. CONJUNTO DE BASES (BASIS SETS) DE ONDAS PLANAS .....	23
1.6. TEORÍA DE BANDAS.....	31
CAPITULO II.....	33
2. METODOLOGÍA .....	33
2.1. ELECCIÓN DE LA CELDA UNITARIA .....	33
2.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA TOTAL.....	33
2.3. SELECCIÓN DE LA ESTRUCTURA MÁS ESTABLE .....	34
2.4. OPTIMIZACIÓN DEL GRAFENO CON RESPECTO A MALLAS DE PUNTOS-K.....	34
2.5. CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER PLANAR.....	36

2.6.	CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER BUCKLED.....	37
2.7.	CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR.....	38
2.8.	OPTIMIZACIÓN DE ESTRUCTURAS DEL GERMANENO MONOLAYER BUCKLED.....	39
2.9.	MÉTODO COMPUTACIONAL .....	40
CAPITULO III.....		41
3.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	41
3.1.	SELECCIÓN DE GRID DE PUNTOS-K GRAFENO.....	41
3.2.	ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER PLANAR.....	43
3.3.	ESTRUCTURA BUCKLED DEL GRAFENO MONOLAYER.....	47
3.4.	SELECCIÓN DE LA DE LA RED CONSTANTE PARA EL GERMANENO .....	47
3.5.	ESTRUCTURA DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR.....	49
3.6.	ESTRUCTURA BUCKLED DEL GERMANENO MONOLAYER .....	52
CAPITULO IV .....		55
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	55
4.1.	CONCLUSIONES.....	55
4.2.	RECOMENDACIONES .....	56
BIBLIOGRAFÍA		
ANEXOS		

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. 1</b>	Formación de la hibridación $sp$ -----	1
<b>Figura 1. 2</b>	Hibridación $sp^2$ y la forma del orbital híbrido-----	2
<b>Figura 1. 3</b>	Los vértices apuntan hacia los vértices de un tetraedro. -----	3
<b>Figura 1. 4</b>	Estructura de Grafito -----	4
<b>Figura 1. 5</b>	(Izquierda) Diamante, (Derecha) Estructura de diamante.-----	4
<b>Figura 1. 6</b>	A partir del grafito se puede obtener capas de grafeno. Una capa de grafeno enrollado forma un nanotubo de carbono, plegado se convierte en un pequeño balón de fútbol, fullereno. -----	5
<b>Figura 1. 7</b>	La estructura cristalina de átomos de grafeno-carbono dispuestos en una red de anillos hexagonales.-----	6
<b>Figura 1. 8</b>	(Izquierda) Los átomos azules forman la sub-red unitaria triangular A y los átomos amarillos la sub-red unitaria triangular B. (Derecha) Los puntos de Dirac K y K' de la zona de Brillouin del grafeno.-----	7
<b>Figura 1. 9</b>	Los enlaces fuertes $\sigma$ determinan la estructura de la red hexagonal de grafeno.-----	8
<b>Figura 1. 10</b>	El enlace $\pi$ determina las propiedades de transporte del grafeno. -----	8
<b>Figura 1. 11</b>	Estructura de banda del grafeno. -----	9
<b>Figura 1. 12</b>	(a) La transmitancia de una o de dos capas de grafeno elaborada por el método de exfoliación mecánica (Nair, y otros, 2008) (b) El espectro de transmitancia de grafeno CVD con diferentes capas (Bae, y otros, 2010). -----	11
<b>Figura 1. 13</b>	Método de obtención del Grafeno-----	12
<b>Figura 1. 14</b>	Método de obtención por Deposición de Vapor químico. -----	13
<b>Figura 1. 15</b>	El esquema presenta varias rutas de exfoliación de grafeno.-----	14
<b>Figura 1. 16</b>	Obtención por el Crecimiento epitaxial.-----	15
<b>Figura 1. 17</b>	A. Estructura cristalina de átomos de Germanio dispuestos en una red de anillos hexagonales con un pequeño buckled. B. Estructura planar y buckled. -----	17
<b>Figura 1. 18</b>	Representación de la Estructura cristalina -----	23
<b>Figura 1. 19</b>	La construcción geométrica de la celda primitiva Wigner-Seitz de una red 2D genérica. Las celdas de Wigner-Seitz de todas las redes 2D son hexágonos, excepto cuando la red es rectangular o cuadrado. -----	24
<b>Figura 1. 20</b>	Zona irreducible da la 1ra. ZB de una red 2D hexagonal. -----	29
<b>Figura 1. 21</b>	Modelo de solución auto-consciente de las ecuaciones matriciales de kohn-Sham-----	30
<b>Figura 1. 22</b>	Estructura de banda (a) aislante, (b) semiconductor (c) conductor-----	32
<b>Figura 2. 1</b>	Celda unitaria con base de dos átomos para el grafeno y Germaneno. --	33
<b>Figura 2. 2</b>	Representación de la distancia atómica que se desea calcular con el código Abinit. -----	35
<b>Figura 2. 3</b>	Cálculo de los vectores primitivos aplicando el Teorema de Pitágoras. -	35
<b>Figura 2. 4</b>	Cálculo de la nueva longitud de enlace C-C. -----	37

<b>Figura 3. 1</b>	Curva de convergencia hacia una energía total mínima para los diferentes grid de puntos-k. -----	42
<b>Figura 3. 2</b>	Representa el criterio de convergencia a una misma longitud pero con diferente energía. -----	43
<b>Figura 3. 3</b>	Energía Total en función de la longitud de enlace Carbono-Carbono. --	44
<b>Figura 3. 4</b>	Densidad de estados electrónicos del Grafeno Monolayer. -----	45
<b>Figura 3. 5</b>	Estructura de Bandas del Grafeno Monolayer-----	46
<b>Figura 3. 6</b>	Cono de Dirac del Grafeno Monolayer-----	46
<b>Figura 3. 7</b>	Estructura buckled del grafeno monolayer. -----	47
<b>Figura 3. 8</b>	Curvas de convergencia de la energía total para red constante en función de la longitud de enlace Ge-Ge -----	48
<b>Figura 3. 9</b>	Energía total mínima de las constantes de red. -----	49
<b>Figura 3. 10</b>	Convergencia de la energía total del germaneno monolayer planar-----	49
<b>Figura 3. 11</b>	Densidad de estados de germaneno monolayer planar. -----	50
<b>Figura 3. 12</b>	Estructura de bandas de Germaneno monolayer planar -----	51
<b>Figura 3. 13</b>	Cono de Dirac de germaneno monolayer Planar -----	51
<b>Figura 3. 14</b>	Buckled del germaneno monolayer -----	52
<b>Figura 3. 15</b>	Densidad de estados del germaneno Buckled -----	53
<b>Figura 3. 16</b>	Estructura de bandas de Germaneno Buckled -----	54
<b>Figura 3. 17</b>	Cono de Dirac de germaneno buckled-----	54

# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

- Ilustración 1. 1** Imagen de microscopio electrónico de Nanomateriales estructurados 0D sintetizados por varios grupos de investigación. (a) Los puntos cuánticos (Kim, Han, Hong, & Kwon, 2010), (b) las nanopartículas de conjuntos binarias, (c) nanopartículas huecas de núcleo-envoltura (Deng & Lee , 2008) (Leshuk, Linley, & Baxter, 2012), (d) esfera hueca (Dhas & Suslick, 2005).
- Ilustración 1. 2** Imagen de microscopio electrónico de NSMs 1D, elaborado por varios grupos de investigación. (a) Los nanocables (He, Cai, Lin, & Chen, 2010), (b) nanovarillas (Li, Yanagisawa, & Kum, 2009), (c) nanotubos (Chen, y otros, 2011), (d) nanocintas (Liang, y otros, 2013), (e) nanocintas (Hor, y otros, 2005), y (f) nanoestructuras jerárquicos (Lao, Wen, & Ren, 2002).
- Ilustración 1. 3** Imagen de microscopio electrónico de diferentes tipos de NMSs en 2D. (a) nanoplacas (Cheng, y otros, 2012), (b) nanoláminas (Fujita, y otros, 2014) , (c) nanowalls (Wan, y otros, 2014), y (d) nanodiscos (Hong , Acapulco, Jang, & Park, 2014).

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2. 1</b>	Representa las posiciones de los vectores primitivos ortogonales que corresponden a la constante $a=2,45 \text{ \AA}$ -----	36
<b>Tabla 2. 2</b>	Representa las coordenadas de los vectores primitivos con sus respectivas constantes de red. -----	38
<b>Tabla 3. 1</b>	Energía total de grafeno monolayer con grid de puntos-k de (10x10x1 a 40x40x1) -----	41
<b>Tabla 3. 2</b>	Energía total y longitud de enlace Ge-Ge en función de la constante de red -----	47

# RESUMEN

Las propiedades estructurales y electrónicas excepcionales que se encuentran en el grafeno han atraído una gran atención por la amplia gama de aplicaciones en la próxima generación de dispositivos nanofotónicos y nanoelectrónica hábiles a partir GHz para frecuencias de THz. De esta manera, otros materiales de baja dimensionalidad también se han propuesto, por ejemplo, siliceno, fosforene, estaneno y germaneno debido a que muestran propiedades similares al igual que en el grafeno. En particular, germaneno es un buen candidato para las aplicaciones en la industria basado en Silicio.

Utilizando cálculos teórico-computacionales con el software libre Abinit que emplea la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), hemos explorado las propiedades estructurales y electrónicas de grafeno y germaneno. La optimización estructural revela que germaneno buckled es más estable que la configuración planar. En comparación con el grafeno planar (buckled=0 Å) el germaneno presenta un parámetro buckled de 0,6 Å ambos tienen estructuras electrónicas similares con banda prohibida igual a cero en el punto K como el grafeno.

Los resultados muestran que los conos de Dirac en el punto  $\Gamma$  tanto en el grafeno y el germaneno buckled señalando que las propiedades electrónicas de germaneno pueden ajustarse para una aplicación específica.

# ABSTRACT

The exceptional structural and electronic properties found in graphene have attracted plenty of attention for their wide range of applications in the next generation of nanoelectronics and nanophotonic devices working from GHz to THz frequencies. Thus, other materials with low dimensionality have also been proposed, such as, Silicene, fosforene, stanene and germanene because they show similar properties as graphene. In particular, germanene is a good candidate for industry applications based on silicon.

Theoretical-computational calculations were used with ABINIT free software which uses (DFT) Density Functional Theory, we have explored the structural and electronic properties of graphene and germanene. Germanene buckled is more stable than the planar configuration according to the structural optimization. Germanene has a 0.6 Å parameter buckled in comparison with planar graphene (buckled= 0 Å), both have similar electronic structures with bandgap equal to zero in K point as graphene.

The findings show that Dirac cones in  $\Gamma$  point in both graphene and buckled germanene noting that the electronic properties of germanene are adjustable for a specific application.

# INTRODUCCIÓN

El nombre "grafeno" fue mencionado por primera vez en 1987 (1) para describir a cada una de las capas de grafito. Peierls y Landau argumentaron que los cristales estrictamente bidimensionales (2D) eran termodinámicamente inestables<sup>1</sup> y no podrían existir (2) (3). El argumento fue ampliado más tarde (4) cuya hipótesis demostraba la inestabilidad de ciertas películas con un espesor de unos pocas decenas de nanómetros. (5) (6). Debido a esto los cristales bidimensionales tienden a tomar conformaciones tridimensionales, la cual les proporciona estabilidad física y química.

Se pensaba entonces, que el grafeno únicamente podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos, aunque sin poseer una entidad real como objeto aislado. No obstante en 2004, en la Universidad de Manchester, Andre Geim y Konstantin Novoselov, obtuvieron por primera vez láminas individuales de grafeno empleando exfoliación micromecánica o "cinta adhesiva" (7), quienes en 2010 recibieron el Premio Nobel en Física, abriendo la puerta a la nueva generación de materiales bidimensionales.

El descubrimiento del grafeno ha creado un enorme interés en la investigación a nivel fundamental como tecnológico, debido a sus propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas, termodinámicas únicas. Hoy en día es difícil de incorporar grafeno en la industria electrónica basado en Silicio debido a su incompatibilidad, por lo cual se ha sugerido otros candidatos análogos, tales como siliceno y germaneno, por presentar estructuras bidimensionales formadas por átomos de silicio y germanio respectivamente.

---

<sup>1</sup> La inestabilidad era atribuida a las fluctuaciones térmicas en las redes cristalinas de baja dimensionalidad conduciendo a la desintegración del cristal.

Germaneno pertenece al grupo IV de la tabla periódica, cuya configuración electrónica es similar al grafeno, posee cuatro electrones de valencia distribuidos en los orbitales  $s$  y  $p$  correspondientes a la hibridación  $sp^2$ . Por lo tanto, germaneno podría presentar las mismas o mejores propiedades del grafeno. Su excelente compatibilidad con la electrónica actual le dota de potenciales ventajas para mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos a base de silicio.

El presente trabajo de investigación explora las propiedades estructurales y electrónicas de grafeno y germaneno mediante cálculos *ab initio* en el estado fundamental (GS), con el paquete computacional ABINIT, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Aproximación de Densidad Local (LDA). Los resultados obtenidos son comparables con previos reportes teóricos y datos experimentales.

# JUSTIFICACIÓN

El estudio intensivo del grafeno en los últimos años ha trazado la senda para el estudio de otros materiales bidimensionales sin embargo debido a la complejidad de incorporar grafeno a la industria electrónica basado en silicio se ha generado un interés en otras estructuras bidimensionales como el germaneno en estudios teóricos.

La realidad de nuestro país en temas de nanociencia y nanotecnología, hace que la investigación experimental presente inconvenientes que pueden ser mitigados en parte mediante la investigación teórico-computacional. Este tipo de estudios, es posible llevarlos a cabo usando métodos computacionales, los cuales permiten el modelado y simulación de sistemas atómicos y moleculares a diferentes niveles de teoría (8). La ventaja de estas metodologías es que, en comparación con los estudios experimentales, son menos costosas al no requerir grandes inversiones en equipos o materiales de laboratorio. Otra ventaja importante, es la obtención de información que no es asequible experimentalmente.

El germaneno al ser un material bidimensional relativamente nuevo muchas de sus propiedades no han sido estudiadas en detalle, por esta razón en este trabajo se realiza un estudio teórico-computacional comparativo del grafeno y germaneno que nos permitirá comprender algunas de las propiedades estructurales y electrónicas.

Asimismo, la presente tesis pretende ser una contribución y base de futuros trabajos en el estudio de nanomateriales bidimensionales, sobre todo usando el software libre Abinit.

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar un estudio teórico computacional de las propiedades estructurales y electrónicas de grafeno y germaneno con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Efectuar simulaciones cuanto-mecánicas en grafeno y germaneno a nivel de la aproximación de densidad local.
2. Encontrar cuantitativamente la longitud de enlace promedio entre átomos en concordancia con reportes experimentales y/o teóricos.
3. Obtener la conformación estructural más estable en función de su estado fundamental de mínima energía
4. Contrastar cualitativamente y cuantitativamente la estructura electrónica de bandas.

# CAPITULO 1

## 1. MARCO TEÓRICO

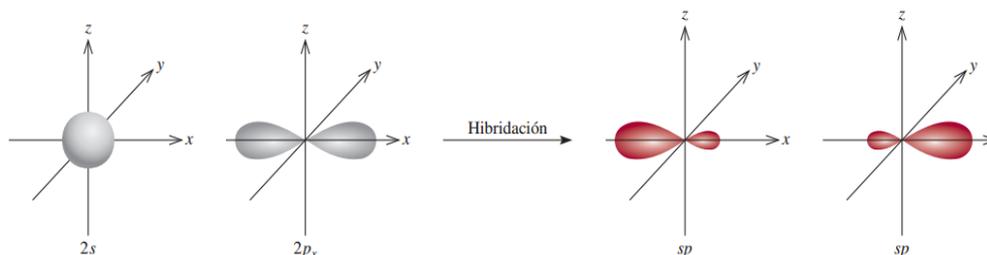
### 1.1. CARBONO. HIBRIDACIONES Y FORMAS ALOTRÓPICAS

Como sexto elemento de la tabla periódica, en el estado fundamental atómico, el carbono tiene la siguiente configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  dos electrones en la capa interna y cuatro electrones en la capa externa. Dicha configuración electrónica le permite formar distintos tipos de enlaces con otros elementos o consigo mismo que da lugar a una gran variedad de materiales con propiedades diversas.

#### 1.1.1. CLASES DE HIBRIDACIÓN.

##### 1.1.1.1. HIBRIDACIÓN $sp$

En la combinación de átomos de carbono con hibridación<sup>2</sup>  $sp^1$  [Figura 1. 1](#) participan un electrón del orbital  $2s$  y uno orbital  $2p$ , dando lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo.



**Figura 1. 1** Formación de la hibridación  $sp$

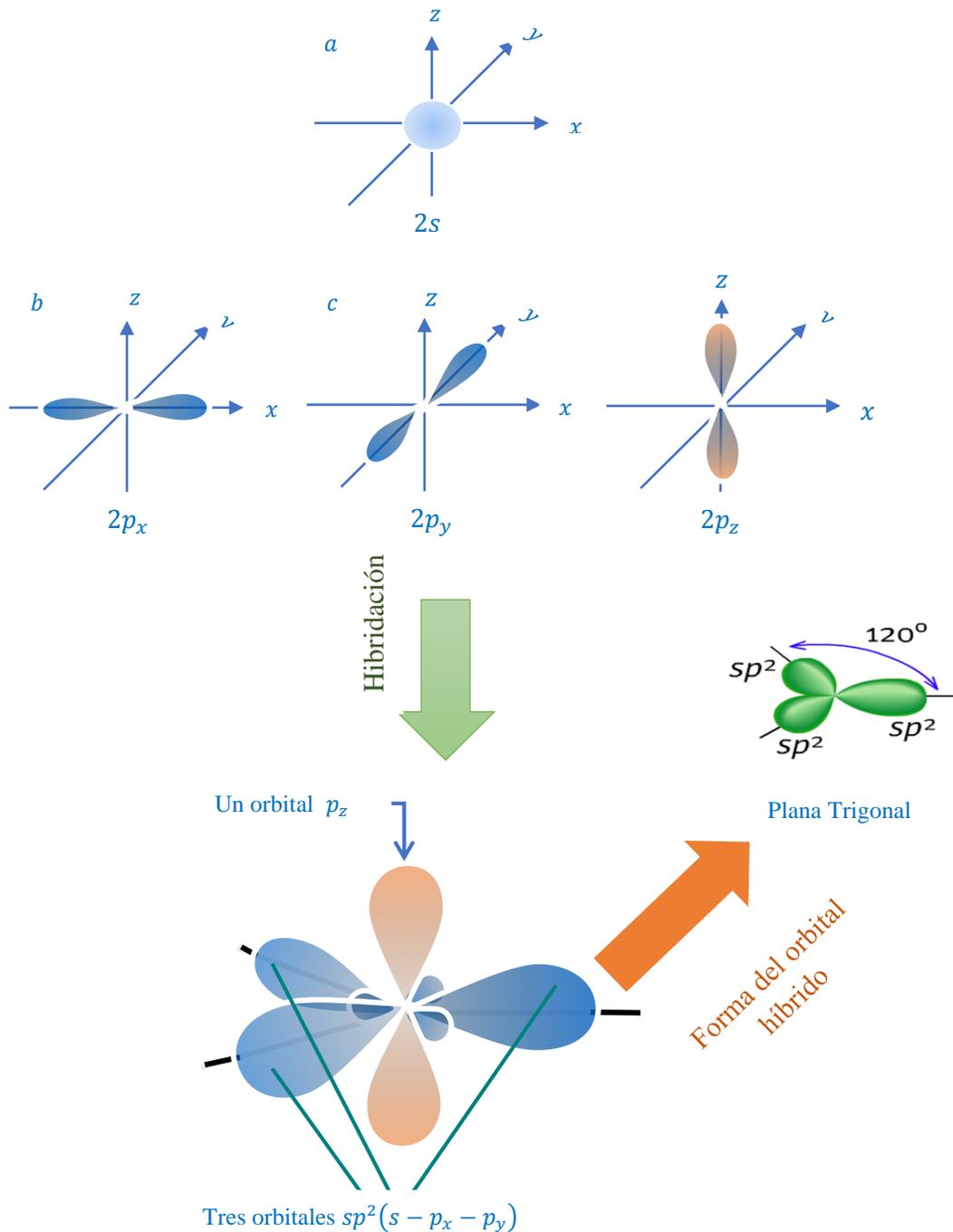
Fuente: (9)

##### 1.1.1.2. HIBRIDACIÓN $sp^2$

Uniones mediante **enlaces  $\sigma$  y  $\pi$**  (Figura). En este tipo de hibridación, el orbital atómico  $2s$  se mezcla con dos orbitales  $2p$  para generar tres orbitales moleculares. Se forma una red plana de tipo hexagonal, que da lugar a la forma alotrópica del **grafeno** [Figura 1. 2](#). Además, si las láminas de grafeno se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, el material resultante es el **grafito**.

---

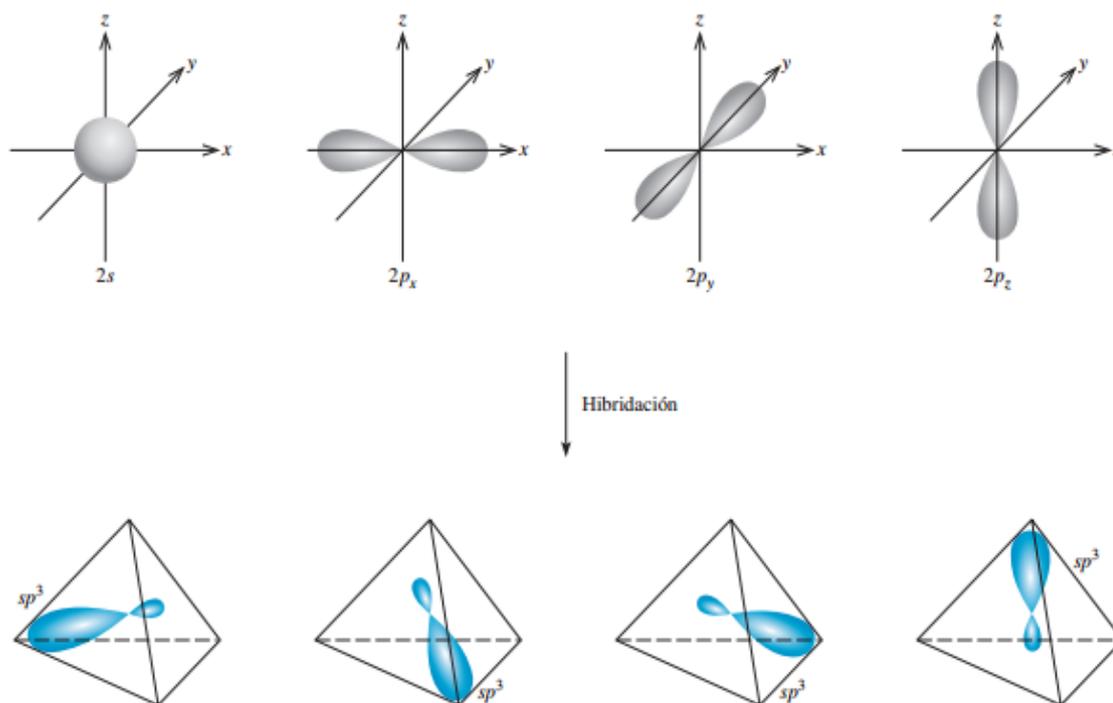
<sup>2</sup> **Hibridación** es el término que se utiliza para explicar la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo (por lo general el átomo central) para generar un conjunto de orbitales híbridos.



**Figura 1. 2** Hibridación  $sp^2$  y la forma del orbital híbrido  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 1.1.1.3. HIBRIDACIÓN $sp^3$

Mediante **enlaces  $\sigma$**  [Figura 1. 3](#). El orbital  $2s$  se une a los tres orbitales  $2p$ . De forma, que se generan cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  dispuestos en una estructura con forma de tetraedro, que dan lugar a sólidos con estructuras tridimensionales, rígidas e isótropas como el **diamante**.



**Figura 1.3** Los vértices apuntan hacia los vértices de un tetraedro.  
Fuente: (9)

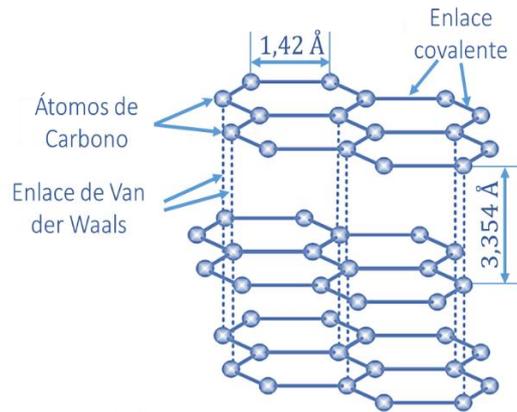
## 1.1.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

Carbono, uno de los átomos más abundantes en la Tierra, es producido naturalmente en muchas formas y como un componente de varias sustancias o moléculas. Sin embargo, existen pocos materiales hechos solo por átomos de carbono. Se les llama formas alotrópicas de carbono.

Las más comunes y conocidas son el grafito y el diamante.

### 1.1.2.1. GRAFITO

Está constituido por láminas planas de átomos de carbono ordenadas en forma hexagonal y paralelas entre sí [Figura 1.4](#). Cada una de estas láminas están unidas débilmente mediante enlaces de Van der Waals. En los cristales individuales de grafito, la distancia interatómica en el plano es de 1,42 Å, mientras que la distancia entre los planos consecutivos es de 3,354 Å (10).



**Figura 1.4** Estructura de Grafito  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 1.1.2.2. DIAMANTE

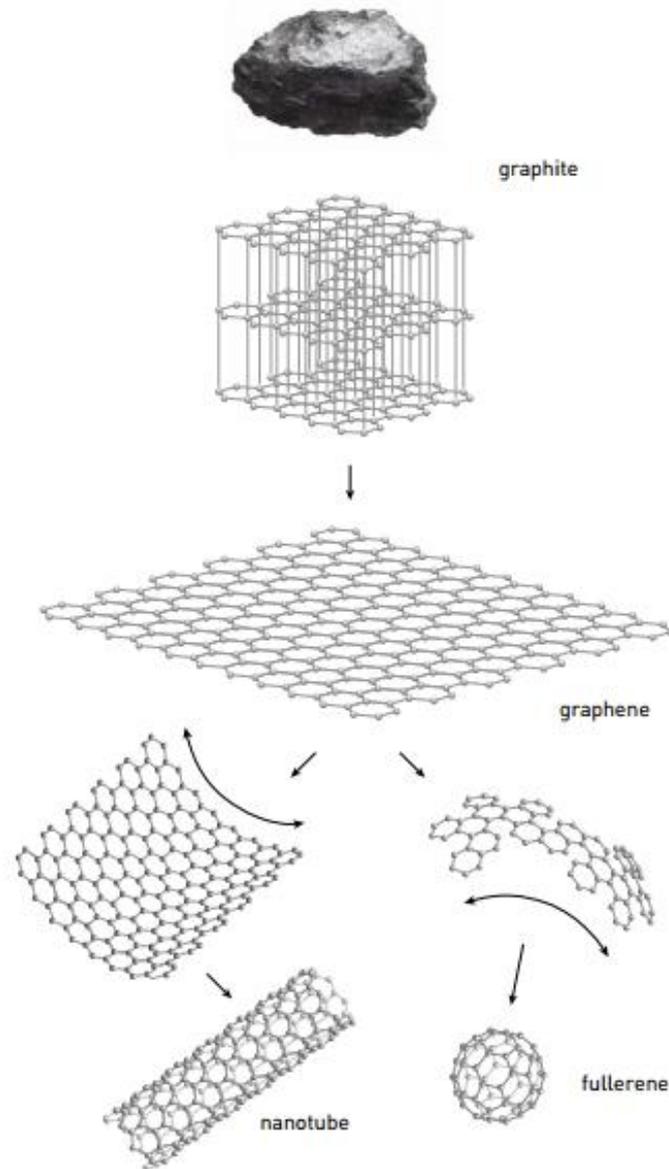
Es la forma más estable de carbono puro. Formado bajo altas temperaturas y presiones bajo la corteza terrestre, el diamante es una red tetraédrica con un átomo de carbono en cada vértice. Así pues, cada átomo de carbono forma cuatro enlaces covalentes con cuatro átomos vecinos, llenando por completo su capa electrónica exterior y dando como resultado una de las sustancias más duras y más valorados de la historia humana.



**Figura 1.5** (Izquierda) Diamante, (Derecha) Estructura de diamante.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

## 1.2. GRAFENO

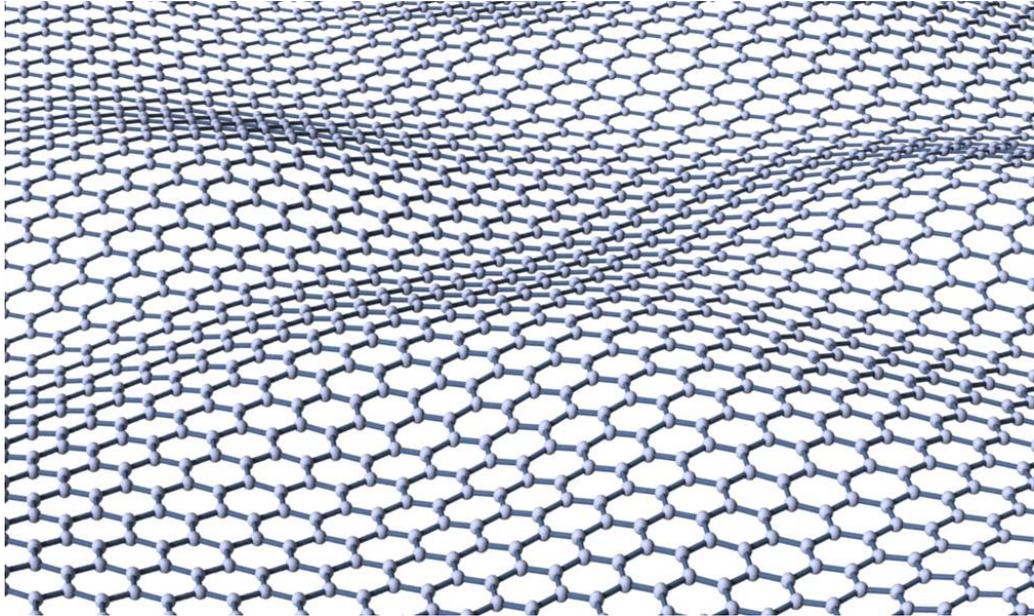
Tiene hibridación  $sp^2$  y es el bloque constructor de otras formas gráficas, puede ser apilado en capas para obtener grafito (3D), enrollarlo en sí mismo para obtener en nanotubos de carbono (1D) (11), o puede ser envuelto como un balón de fútbol para obtener fullerenos (0D) (12).



**Figura 1. 6** A partir del grafito se puede obtener capas de grafeno. Una capa de grafeno enrollado forma un nanotubo de carbono, plegado se convierte en un pequeño balón de fútbol, fullereno.

Fuente: (13)

Grafeno es una capa de átomos de carbono organizados en una estructura cristalina bidimensional cuasi-plana de redes hexagonales similar a un panal de abejas.



**Figura 1. 7** La estructura cristalina de átomos de grafeno-carbono dispuestos en una red de anillos hexagonales.

Fuente: <http://www.jameshedberg.com>

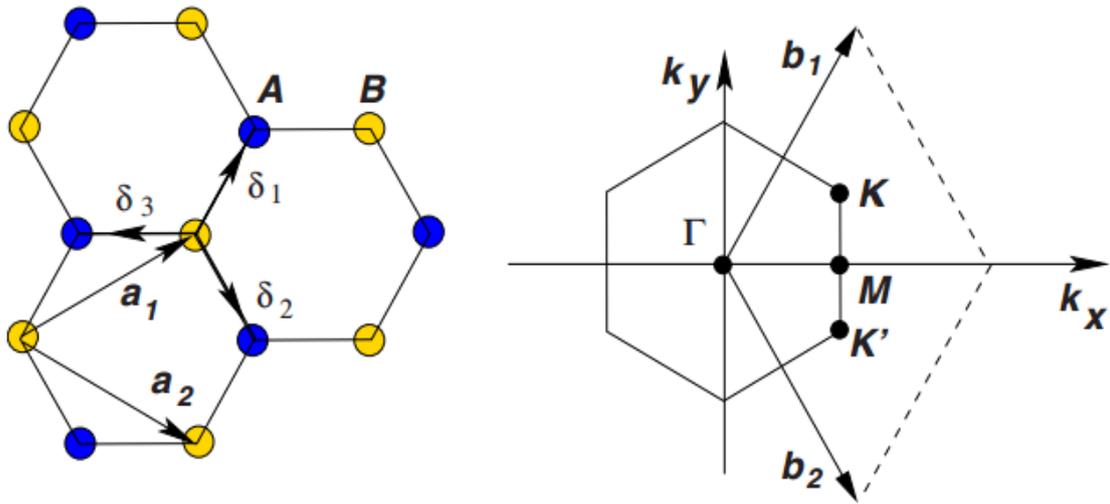
### 1.2.1. ESTRUCTURA FÍSICA DEL GRAFENO

Desde el punto de vista de la física el estado sólido, la celda unitaria del grafeno está formada por dos átomos de carbono, como se muestra en la [Figura 1. 8 \(Izquierda\)](#). En el sistema de coordenadas  $x, y$ , los vectores de la red se pueden escribir como:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.1)$$

Donde  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  es la distancia de carbono-carbono. Los tres vectores del vecino más cercano en el espacio real se dan por

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1,0), \quad (1.2)$$



**Figura 1. 8** (Izquierda) Los átomos azules forman la sub-red unitaria triangular A y los átomos amarillos la sub-red unitaria triangular B. (Derecha) Los puntos de Dirac  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}'$  de la zona de Brillouin del grafeno.

Fuente: (14)

Los vectores de la red-recíproca los cuales giran en  $30^\circ$  a partir de los vectores de  $a_1$  y  $a_2$  también son dados por:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.3)$$

La primera zona de Brillouin ( $BZ$ ) para la red de panal de abeja con su centro  $\Gamma$  y las dos esquinas no equivalentes  $K$  y  $K'$  (son llamados los puntos de Dirac) se muestra en la [Figura 1. 8 \(Derecha\)](#). Los dos puntos se dan por

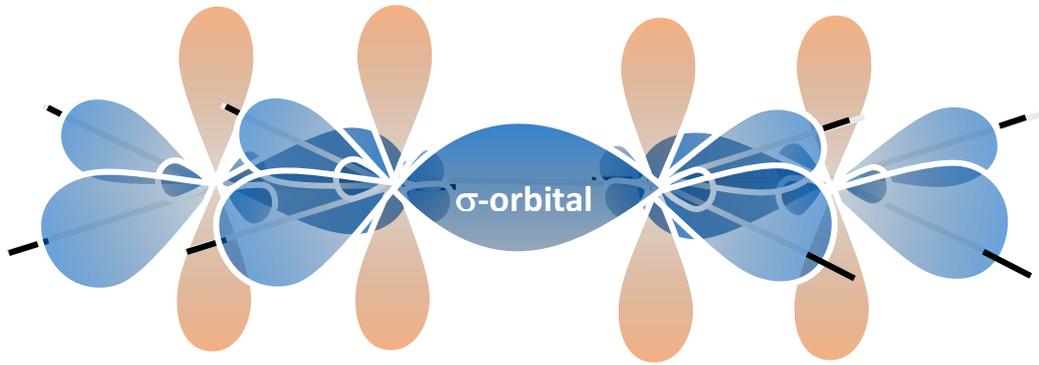
$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{a}}\right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{a}}\right) \quad (1.4)$$

Todas las propiedades eléctricas que dan al grafeno ese carácter especial se centran principalmente en torno a estos puntos, ya que su particular estructura de bandas electrónicas: el famoso cono de Dirac, formado por la banda de valencia y la banda de conducción, se juntan en estos puntos a una energía conocida como energía de Fermi.

## 1.2.2. PROPIEDADES

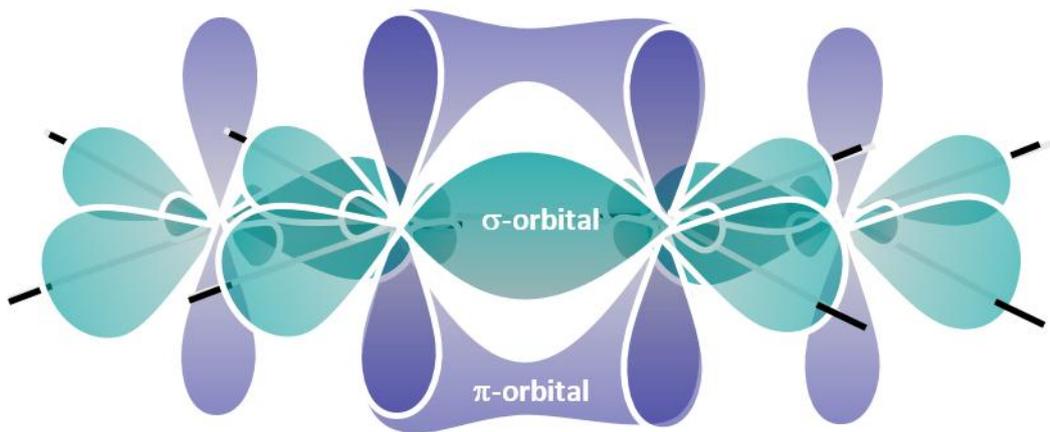
### 1.2.2.1. ELECTRÓNICAS

El grafeno consiste en la hibridación  $sp^2$  tres electrones de cada átomo carbono forman enlaces covalente del tipo  $\sigma$  en el plano [Figura 1. 9](#), el cual da la solidez a la estructura reticular.



**Figura 1. 9** Los enlaces fuertes  $\sigma$  determinan la estructura de la red hexagonal de grafeno.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

El electrón débilmente ligado en el *enlace*  $\pi$  [Figura 1. 10](#) es el responsable de las propiedades electrónicas del grafeno a temperatura ambiente, los electrones  $\pi$  están mucho más cerca de la superficie de Fermi que los electrones sigma.



**Figura 1. 10** El enlace  $\pi$  determina las propiedades de transporte del grafeno.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

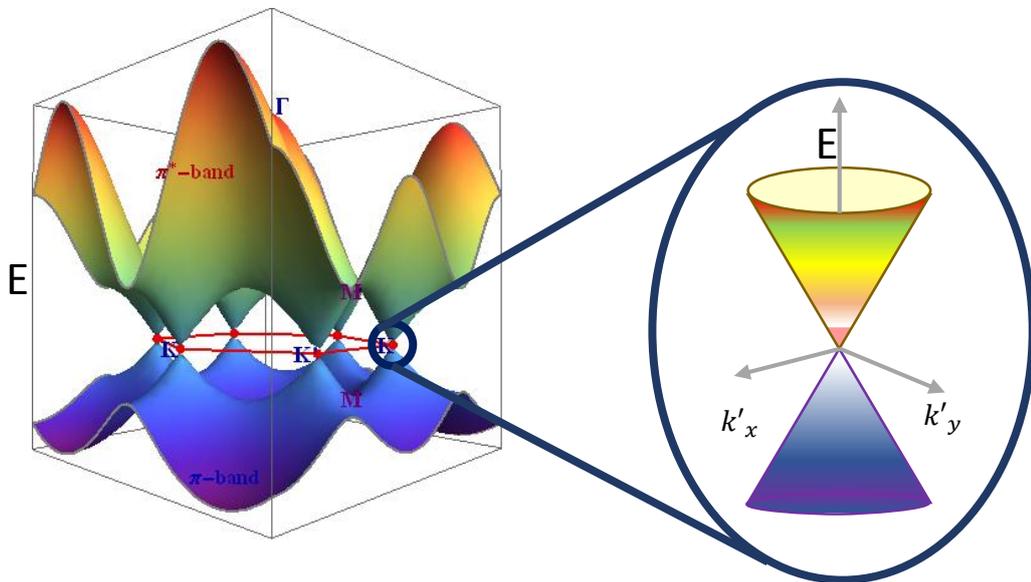
Por lo que consideramos los cuatro electrones de valencia, en particular las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  en el cálculo de la estructura de bandas de energía. Por lo tanto llega a una relación entre la energía ( $E$ ) y vector momento  $\mathbf{K}$  es;

$$E_{\pm}(\mathbf{K}) = \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{K})} - t'f(\mathbf{K}) \quad (1.5)$$

Donde

$$f(\mathbf{K}) = 2\cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1) + 2\cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2) + 2\cos(\mathbf{K} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)) \quad (1.6)$$

El signo " + " en esta ecuación se refiere a la banda de conducción (o banda superior), conocida como la banda  $\pi$  y el signo " - " indica la banda de valencia (o banda inferior), conocida como la banda  $\pi^*$  de la estructura de banda del grafeno. El parámetro  $t = \gamma_0 \approx 3 \text{ eV}$  (15) es la energía de salto al primer vecino y el parámetro  $t_0$  es la energía de salto al segundo vecino. La [Figura 1.11](#) muestra la estructura de banda completa para el grafeno; en esta misma figura se puede ver que las bandas se tocan en los puntos de Dirac (16), exactamente a la energía de Fermi, que en este caso coincide con la energía cero. Por esta razón se considera al grafeno como un semiconductor con banda prohibida de energía de tamaño cero.



**Figura 1.11** Estructura de banda del grafeno.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

### 1.2.2.2. MECÁNICAS

Grafeno es uno de los materiales más fuertes es 200 veces más resistente que el acero superando la rigidez del diamante teniendo el módulo de Young de  $1\text{TPa}$  y una

resistencia intrínseca (tracción) de  $130 \text{ GPa}$  (17). Este elevado módulo de Young indica que el grafeno es un material muy elástico que puede soportar grandes presiones modificando su elongación sin sufrir ruptura (18).

La elevada eficiencia mecánica a la ruptura del grafeno deriva de su estructura, constituida por enlaces dobles que provienen de recubrimiento de orbitales  $sp^2$  y de la nube  $\pi$ . Debido a que cada átomo de grafeno es un átomo de superficie, la superficie de área específica del grafeno es extremadamente alta y se ha predicho teóricamente  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (19). El grafeno también es muy ligero, con una densidad de  $0,77 \text{ mg/m}^2$ ; solo se necesitaría  $4 \text{ g}$  de grafeno para cubrir un campo de futbol americano ( $110 \text{ m} \times 48,8 \text{ m}$ ).

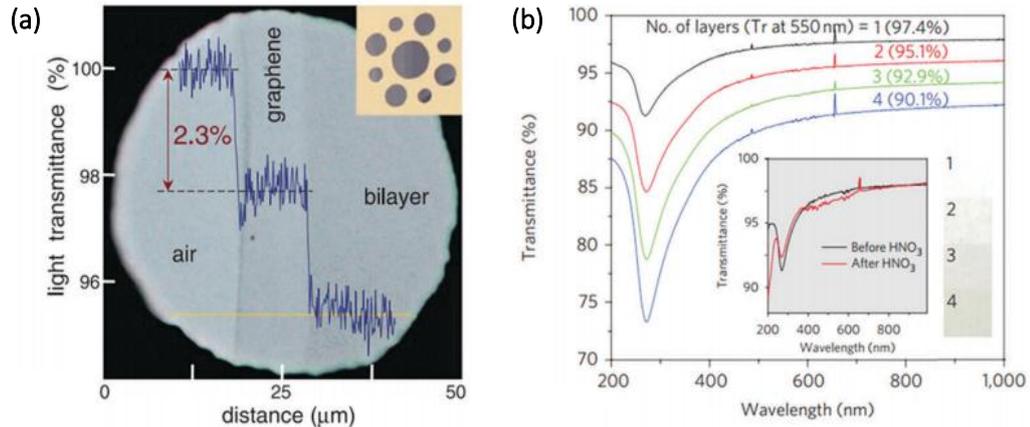
### 1.2.2.3. ÓPTICAS

Teóricamente la transmitancia de la capa individual de grafeno puede ser calculada por la ecuación (20) (21):

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97.7\% \quad (1.7)$$

Donde  $\alpha$  es la constante de la estructura. Esto significa que la capa individual de grafeno transmite cerca de 97.7% en la zona visible y por lo tanto son altamente transparentes y su transparencia decrece con el número de n-laminas (22).

Experimentalmente, como se muestra en [Figura 1. 12](#), la absorbancia (opacidad) de la capa individual de grafeno mecánicamente exfoliada y por crecimiento CVD es 2.3% lo cual está en concordancia con los resultados teóricos dados por la ecuación anterior (22). Las mediciones adicionales muestran que el grafeno solo refleja 0.1% de la luz incidente por encima del espectro visible (22) (23).



**Figura 1.12** (a) La transmitancia de una o de dos capas de grafeno elaborada por el método de exfoliación mecánica (22) (b) El espectro de transmitancia de grafeno CVD con diferentes capas (24).

#### 1.2.2.4. TÉRMICAS

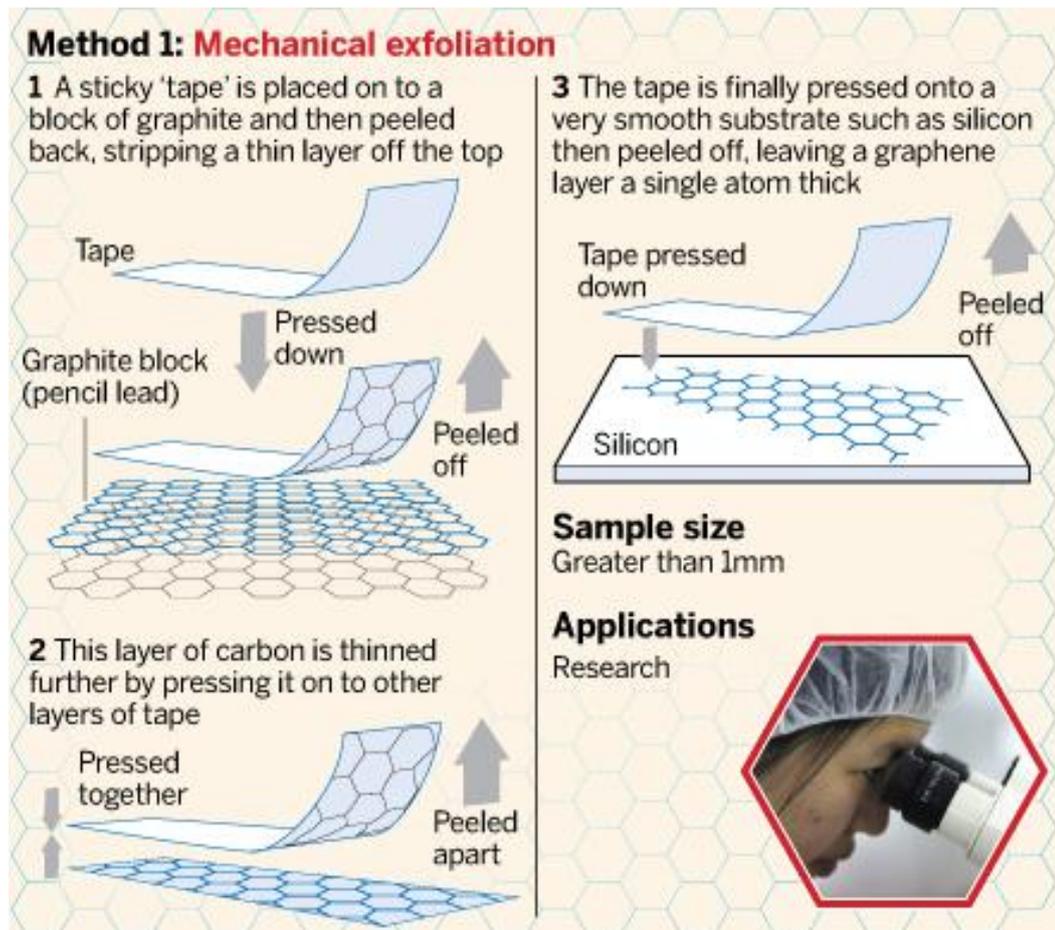
Otra propiedad única del grafeno es su elevada capacidad de transmisión del calor. De hecho, la conductividad térmica a temperatura ambiente del grafeno se encuentra entre las más altas de los materiales conocidos (25), con un valor aproximado de  $5000\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , que lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de gran conductividad térmica.

### 1.2.3. OBTENCIÓN DEL GRAFENO

#### 1.2.3.1. EXFOLIACIÓN MECÁNICA

La idea general de este método consiste en separar el grafeno del Grafito Piroclítico Altamente Ordenado (HOPG, siglas en inglés) utilizando cinta adhesiva (26) (27).

El procedimiento se presenta en la [Figura 1.13](#). En la actualidad este método se simplifico despegando varias veces capas del HOPG con cinta adhesiva, la capa de grafito (HOPG) se vuelve más y más delgada, estas capas muy delgadas recién exfoliados en cinta Scotch se ponen en contacto con un sustrato de silicio (Si) u óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) (300nm), posteriormente se retira la cinta adhesiva dejando como resultado una sola capa de Grafeno. Por este método se obtuvo del primer material bidimensional 2D (28).



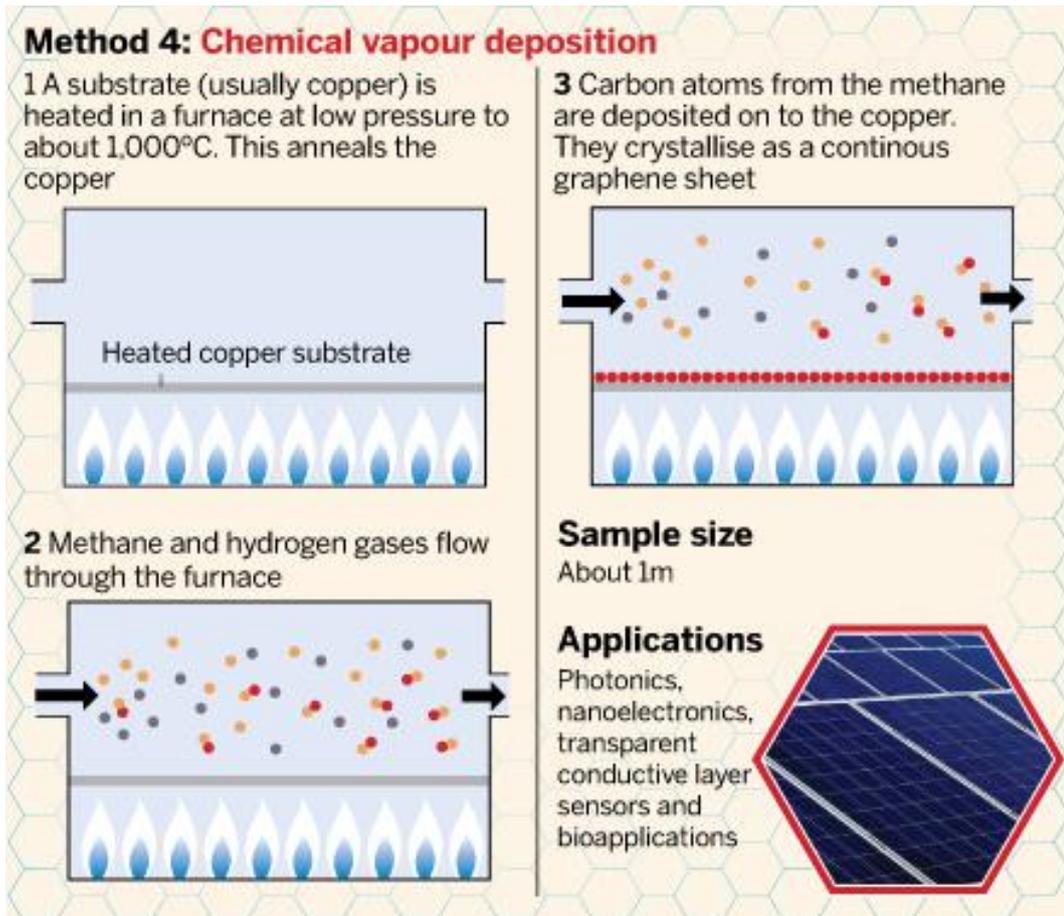
**Figura 1. 13** Método de obtención del Grafeno

Fuente: <http://www.ft.com/>

### 1.2.3.2. DEPOSICIÓN DE VAPOR QUÍMICO CVD

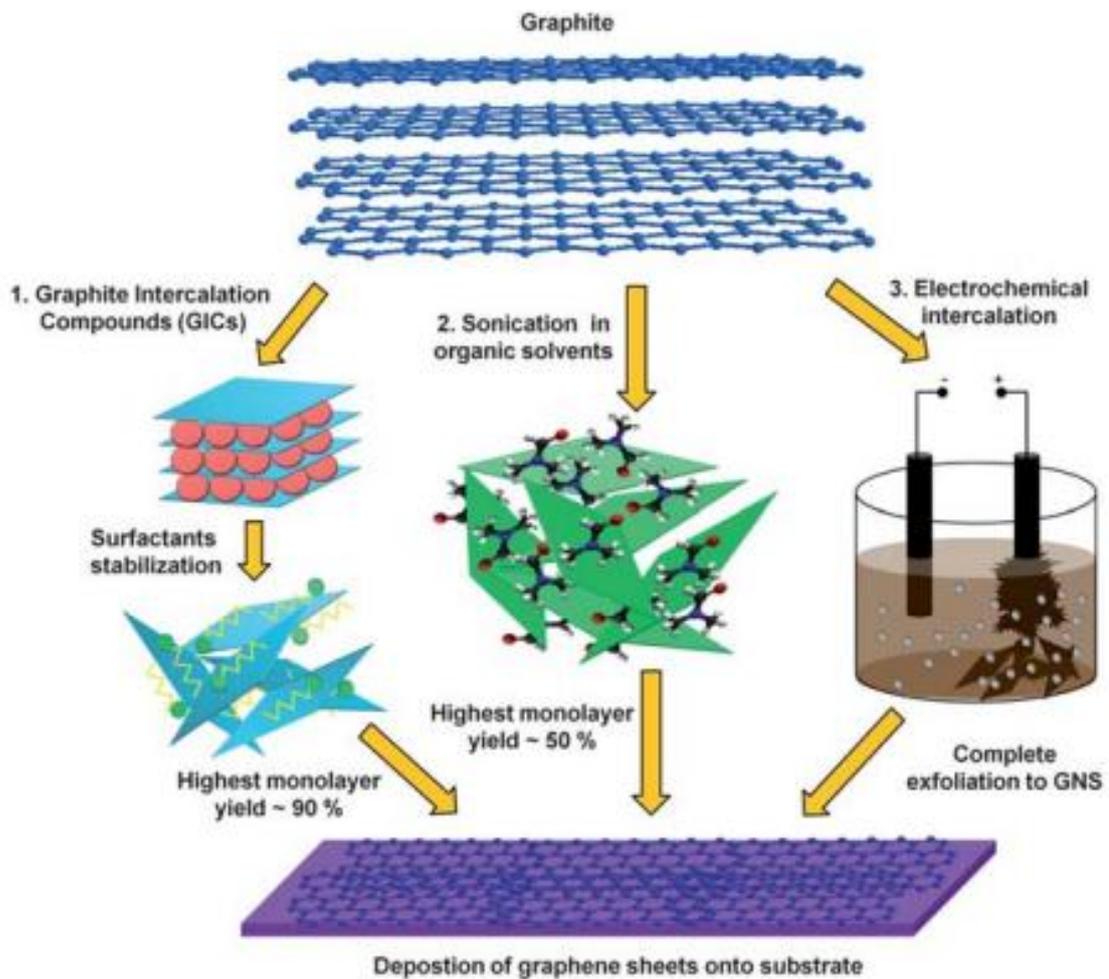
La técnica CVD permite el crecimiento del grafeno en sustratos metálicos, como cobre o níquel, mediante la descomposición de alguna fuente de carbono, por ejemplo el Metano (CH<sub>4</sub>) o etileno, en general, de cobre (Cu), níquel (Ni) o Galio (Ga) (29). El proceso se realiza en condiciones de alto vacío (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-7</sup> Torr) y altas temperaturas dependiendo del sustrato a utilizar 700-1000.

El C producido de la descomposición de hidrocarburos se reorganiza y forma sobre la superficie metálica láminas de grafeno de una o varias capas (30).



**Figura 1. 14** Método de obtención por Deposición de Vapor químico.  
**Fuente:** <http://www.ft.com/>

### 1.2.3.3. EXFOLIACIÓN LÍQUIDA



**Figura 1. 15** El esquema presenta varias rutas de exfoliación de grafeno.

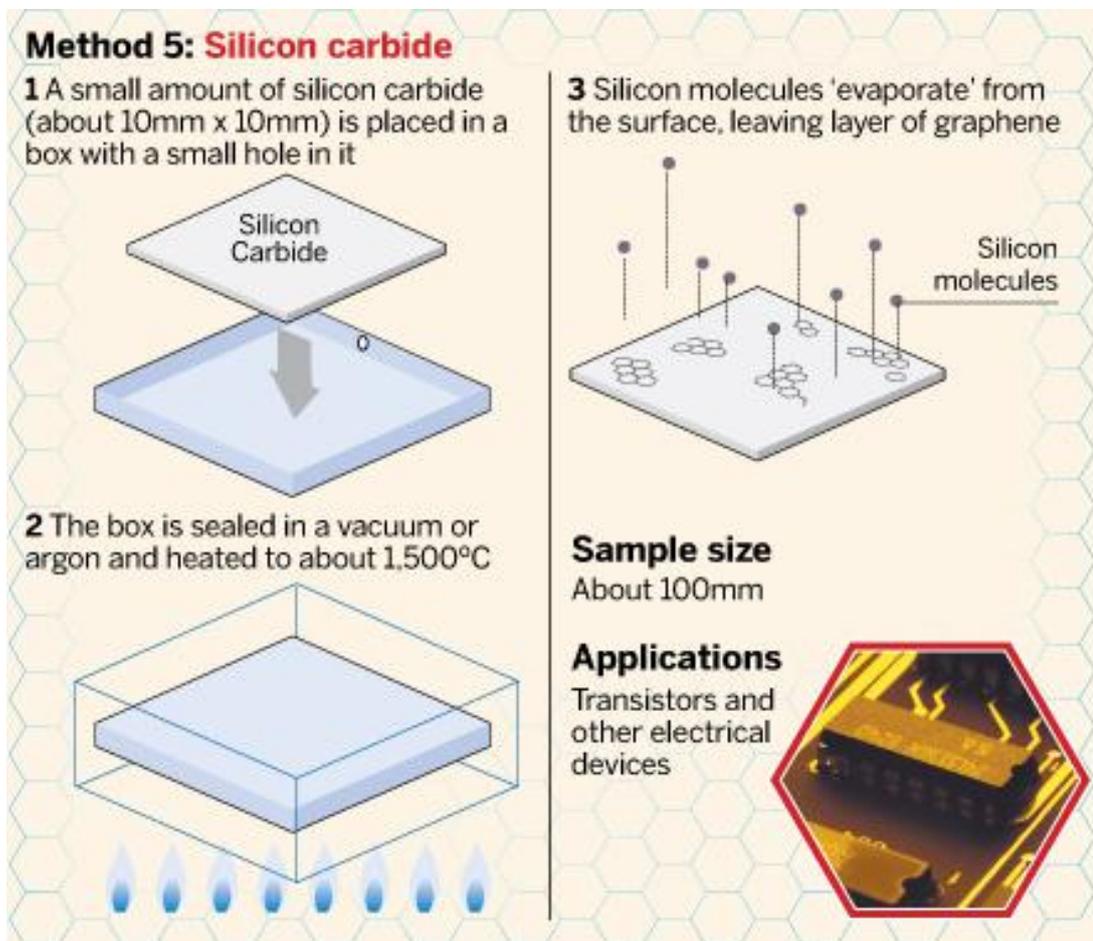
Fuente: (31)

### 1.2.3.4. INTERCALACIÓN

Las láminas de grafeno obtenidos a partir de los compuestos de intercalación de grafito (GIC) en el cual la distancia entre capas de grafito se incrementa por los intercalantes (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etanol o ácido acético, entre otras) o polímeros (32) y óleum y cationes tetrabutilamonio). Este último dando como resultado una gran producción de monocapas de láminas de grafeno estabilizada por agentes tensioactivos se han logrado por Dai y colaboradores (33) (34) (35) (36) (37) (38).

### 1.2.3.5. CRECIMIENTO EPITAXIAL (SiC)

Es un método de deposición en el cual se logra el crecimiento ordenado de capas de un material que mantiene una relación definida con el sustrato sobre el que se deposita. El fenómeno fundamental se ilustra en la [Figura 1. 16](#). Cuando se calienta el SiC en el vacío a altas temperaturas  $1500^{\circ}\text{C}$  pero recientemente con la implementación de C-cluster y Ar-ion ha reducido la temperatura grafitización alrededor de  $1200^{\circ}\text{C}$  (39), los átomos de silicio que se encuentran en la superficie se subliman, produciéndose su liberación y dejando los átomos de carbono de la superficie del sustrato con la estructura hexagonal del grafeno (40).



**Figura 1. 16** Obtención por el Crecimiento epitaxial.  
Fuente: <http://www.ft.com/>

## 1.3. GERMANENO

### 1.3.1. BREVE HISTORIA

Después de las primeras evidencias convincentes de la síntesis en el año 2012 de láminas individuales bidimensionales 2D de siliceno primo de grafeno, en sustratos metálicos de plata (*Ag* (111)) (41) (42) y el di boruro de zirconio (*ZrB<sub>2</sub>* (0001)) (43) seguido, a sólo tres años más tarde, por la fabricación de transistores de efecto de campo (FET) basado en siliceno que funcionan a temperatura ambiente (44), (45) debido a las increíbles propiedades que poseen un gran interés ha surgido por descubrir nuevos nanomateriales.

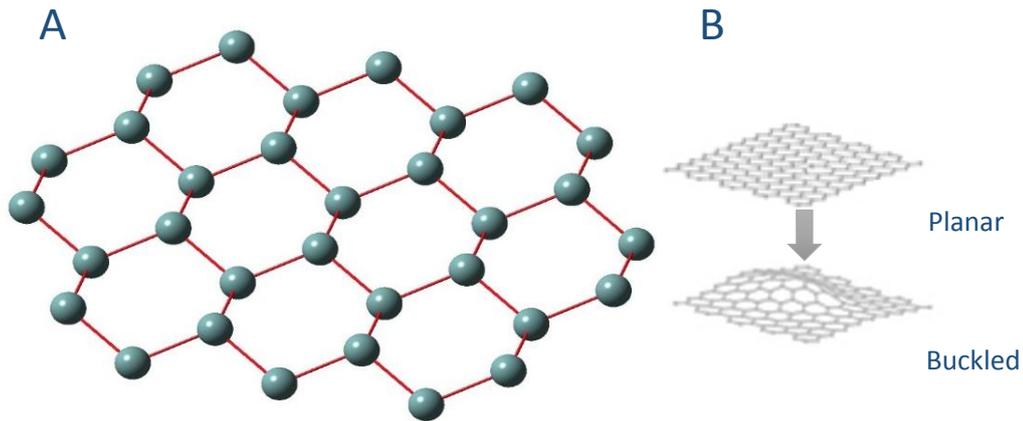
Bajando la columna del grupo IV de la tabla periódica nos encontramos con Carbono (grafeno), Silicio (Siliceno) y Germanio (germaneno). Una misión era obtener este último elemento en la forma bidimensional ya que teóricamente ya había sido predicho a poseer una organización estructural hexagonal (panal de abejas) y lo más importante a ser estable en 2009 (46).

Guy Le Lay profesor de nanotecnología en la Universidad de Aix-Marsella de Francia y sus co-autores fueron uno de los primeros grupos de investigación en demostrar la existencia de Germaneno en 2014 utilizando sustrato de oro (*Au*) (47), utilizando el microscopio de efecto túnel (STM siglas en inglés Scanning tunneling microscope), la técnica de espectroscopia de radiación de sincrotrón para la medición y los cálculos avanzados de la Teoría funcional de la densidad confirman que el material depositado en el sustrato de oro era de hecho germaneno.

Germaneno es un material bidimensional 2D compuesto por solo una capa de átomos de germanio organizados en una estructura cristalina buckled<sup>3</sup> en forma de panal de abejas (hexagonal) (46).

---

<sup>3</sup> Buckled. Ligera inclinación al eje z. Sin embargo sigue siendo material 2D.



**Figura 1.17** A. Estructura cristalina de átomos de Germanio dispuestos en una red de anillos hexagonales con un pequeño buckled. B. Estructura planar y buckled.

**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 1.3.2. OBTENCIÓN

Germaneno debe ser creado artificialmente debido a que no existe ningún cristal padre en la naturaleza a diferencia que el grafeno si posee y existe en grandes cantidades y es el grafito.

La técnica que han utilizado los diversos grupos de investigación es el “crecimiento epitaxial” con diferentes sustratos metálicos tales como Oro (47), Aluminio (48) y Platino (Pt) (49) a diferentes temperaturas. Para finalmente obtener laminas individuales de espesor de un átomo.

### 1.3.3. APLICACIONES

Aunque apenas en su infancia, germaneno ya ha sido revisado (50), debido a sus propiedades muy atractivas, entre las que se hará hincapié. Algunos estudios predicen que tales hojas elementales pueden poseer alta movilidad de los portadores de carga, potenciales aplicaciones ópticas (51), la posibilidad de poseer la superconductividad muy alta (52) y la viabilidad de la integración directa en la industria de la electrónica.

## 1.4. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

### 1.4.1. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER EN UN CRISTAL

Las leyes físicas que rigen el comportamiento de un material (grafeno, Germaneno) se encapsulan en la ecuación de Schrödinger. En este trabajo nos centraremos en la ecuación de Schrödinger no-relativista independiente del tiempo.

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (1.8)$$

Donde el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  describe todas las interacciones dentro del sistema. La solución de  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$ , la función de onda del sistema, describe el estado de todos los  $N$ -electrones y  $M$ -núcleos atómicos

El Hamiltoniano de un cristal viene dado por la expresión

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|)} \end{aligned} \quad (1.9)$$

$N_e$ : Número de electrones	$N_n$ : Número de núcleos
$m_e$ : Masa del electrón	$m_n$ : Masa del núcleo
$e$ : Carga del electrón	$Z$ : Carga del núcleo
$\mathbf{r}$ : Coordenada del electrón	$\mathbf{R}$ : Coordenada del núcleo

La expresión contiene: La energía cinética de los electrones y los núcleos. La energía potencial de la interacción de Coulomb de electrones, núcleos y la interacción entre electrón-núcleo.

Puesto que masa del núcleo es mucho más grande que la masa del electrón ( $m_\alpha \gg m_e$ ) podemos tratar los núcleos como si fueran estáticos (aproximación de Born-Oppenheimer). Por lo tanto podemos descartar la energía cinética del núcleo de la ecuación. (2.1) y tratar las posiciones del núcleo  $\mathbf{R}_\alpha$  como parámetros externos en el Hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + E_{ion} \quad (1.10)$$

Aquí

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)} \quad (1.11)$$

Es el potencial externo creado por los iones, y  $E_{ion}$  es el término constante que surge de la interacción núcleo-núcleo.

En un cristal el número de partículas por  $cm^3$  es del orden de  $10^{23}$ , por lo tanto, como la resolución de este hamiltoniano es demasiado compleja para materiales realistas<sup>4</sup> de calcular se hacen una serie de aproximaciones. En este trabajo se utilizará la teoría del funcional de la densidad.

La teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en Ingles) reformula la ecuación de Schrödinger, que describe el comportamiento de los electrones en un sistema, de tal manera que las soluciones aproximadas son tratables para materiales reales (53) (54) (55).

La DFT nos permite representar la energía electrónica total del sistema por una variable básica que es la funcional de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  en lugar de la función de onda  $\psi$ . La ventaja es que  $n(\mathbf{r})$  depende sólo de 3 coordenadas  $n(\mathbf{r}) \equiv n(x, y, z)$  y no de  $3N$  coordenadas espaciales  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$ .

Esto implica que los cálculos de la densidad electrónica sean más rápidos que los cálculos con funciones de onda. En efecto, la DFT hace que sea posible el estudio de sistemas con cientos e incluso miles de átomos (56).

---

<sup>4</sup> Para entender la dificultad del problema, considere que 1 gramo de cualquier material contiene del orden de  $10^{23}$  *electrones*. La solución de la ecuación de Schrödinger para este sistema usando un ordenador se requerirían aproximadamente mil millones de peta bytes ( $10^{24}$  bytes) de espacio sólo de representar las 3 coordenadas espaciales de cada electrón. Incluso si ese obstáculo podría eludirse y que fuera posible construir un equipo capaz de resolver  $10^{28}$  interacciones de electrones por segundo, seguiría siendo necesario un período equivalente a la edad del universo para resolver los  $\sim 10^{46}$  Interacciones de pares de electrones en el sistema.

La teoría fue desarrollada por primera vez en 1964 por Hohenberg y Kohn (HK) (57), siguiendo un año más tarde con el trabajo de Kohn y Sham (KS) (58) quienes representan el mayor pilar de la moderna teoría de las funcionales de la densidad.

#### 1.4.2. TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN

El punto de partida del análisis de la DFT son los teoremas de Hohenberg-Kohn (59).

##### 1.4.2.1. TEOREMA I

Establece que para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo, el potencial  $V_{ext}$ , se puede determinar únicamente por la densidad de estado fundamental  $n(r)$ . En otras palabras, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo,

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

De acuerdo con este teorema, ahora podemos escribir la energía explícitamente como una función de la densidad electrónica  $n(r)$ :

$$E [n(\mathbf{r})] = F_{HK} [n(\mathbf{r})] + V_{ext} [n(\mathbf{r})] \quad (1.13)$$

Donde  $V_{ext}$  es el potencial externo,  $F_{HK}[n]$  se conoce como el funcional universal debido a que no depende del potencial externo. Es la suma de la energía cinética de los electrones y las interacciones electrón-electrón. Viene dada por

$$F_{HK} [n(\mathbf{r})] = T [n(\mathbf{r})] + V_{ee} [n(\mathbf{r})] \quad (1.14)$$

##### 1.4.2.2. TEOREMA II

Muestra que si  $n(\mathbf{r})$  está normalizado con el número de partículas en el sistema, entonces la energía total del sistema de  $E [n(\mathbf{r})]$  se convierte en un mínimo si y sólo si  $n(\mathbf{r})$  es la densidad exacta del estado fundamental.

### 1.4.3. LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Los teoremas de Hohenberg-Kohn afirman que la densidad de estado fundamental determina de forma única todos los observables (partículas) en estado fundamental y se puede determinar a partir del funcional de la energía en estado fundamental  $E [n(\mathbf{r})]$ . Sin embargo, el teorema no nos da una pista acerca de cómo resolver la ecuación de Schrödinger completa. Por ejemplo, no hay expresión exacta para el electrón del funcional de intercambio-correlación que incluye todos los efectos de la mecánica cuántica.

Estos problemas fueron abordados por Kohn y Sham en 1965 (60). En el esquema de Kohn-Sham, la densidad electrónica del estado fundamental puede ser expresada por un conjunto de ecuaciones que sólo implica un sistema de electrones que no interactúa. Este sistema no interactuante tiene la misma densidad de electrones  $n(r)$  como el sistema original. La energía funcional para este sistema puede ser dado por:

$$E [n(r)] = T_s [n(\mathbf{r})] + V_{eff} [n(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham para los electrones que se mueven en un potencial externo efectivo se pueden escribir como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

La solución a esta ecuación de Schrödinger nos permite obtener los eigenvalores de Kohn-Sham. La energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan con densidad  $n(\mathbf{r})$  viene dada por:

$$T_s [n(\mathbf{r})] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (1.17)$$

Donde la densidad del sistema interactuante está determinada por:

$$n_s = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.18)$$

El potencial externo efectivo está dado por:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

Aquí,  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es la interacción de Coulomb entre el electrón y el núcleo atómico,  $V_H(\mathbf{r})$  es el potencial clásico (Hartree) que describe la interacción de Coulomb entre los electrones, y  $V_{XC}(\mathbf{r})$  es el potencial de intercambio y correlación, la cual describe todos los efectos de la mecánica cuántica.

El potencial de intercambio y correlación se puede definir formalmente como una derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad del electrón.

#### 1.4.4. EL FUNCIONAL DE INTERCAMBIO-CORRELACIÓN

El principal problema en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham es que la verdadera forma de intercambio-correlación funcional no se conoce. Hay dos métodos principales de aproximación se han implementado para aproximar el intercambio-correlación funcional. La aproximación de densidad local (LDA) es la primera aproximación para aproximar el intercambio-correlación funcional en cálculos DFT. En esta aproximación, el potencial de cambio de correlación local en cada posición  $\mathbf{r}$  es el potencial de cambio de correlación para un gas de electrones homogénea a la densidad electrónica observada en esa posición,

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{gas\ electrón}[n(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

La aproximación LDA es exacta para un gas de electrones homogénea, pero las densidades reales de electrones no son típicamente homogénea sobre todo el sistema. La segunda clase bien conocida de aproximaciones al intercambio-correlación Kohn-Sham funcional es la aproximación de gradiente generalizado (GGA). En la aproximación GGA las energías de cambio y de correlación incluyen la densidad electrónica local y el gradiente local en la densidad de electrones.

#### 1.4.5. ABINIT

Es un paquete cuyo programa principal permite encontrar la energía total, densidad de carga y la estructura electrónica de los sistemas hechos de electrones y núcleos (moléculas y sólidos periódicos) dentro de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), utilizando pseudopotenciales y una base de ondas planas.

## 1.5. CONJUNTO DE BASES (BASIS SETS) DE ONDAS PLANAS

La ecuación electrónica de Schrödinger se resuelve, en el enfoque de Kohn-Sham, mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\underbrace{\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right]}_{\hat{H}_{eff}} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

Numéricamente por expansión de las eigenfunciones en una serie de funciones de base. En esta sección se considera la expansión a un conjunto de bases de ondas planas. Para continuar, necesitamos la definición de la red de Bravais y la red recíproca.

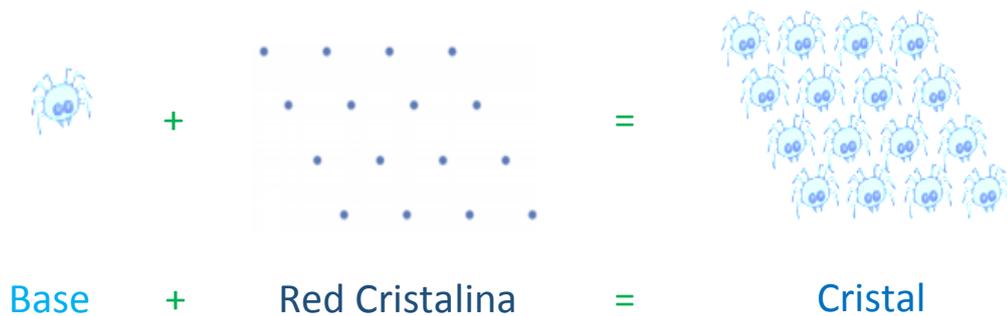
### 1.5.1. ESTRUCTURA DE CRISTALES

En un cristal, las posiciones de los núcleos se repiten periódicamente en el espacio, y por lo tanto todas las propiedades siguen la misma periodicidad. El conjunto de todas las translaciones que se asignan al cristal sobre sí mismo, que se escribe

$$T(\mathbf{n}) = \sum_i n_i \mathbf{a}_i \quad (1.22)$$

Donde los vectores  $\{\mathbf{a}_i\}$  son los vectores primitivos que definen la celda unidad, forma la red de Bravais. Las posiciones y los tipos de átomos en la celda primitiva se denominan bases.

Es decir la estructura cristalina se forma por la adición de la base a cada punto de la red espacial de la red.



**Figura 1. 18** Representación de la Estructura cristalina  
 Fuente: José Luis Guayllas

### 1.5.2. RED RECÍPROCA

El conjunto de todos los vectores de onda  $\mathbf{k}$  que conducen a ondas planas con la periodicidad de una dada red de Bravais está dada por:

$$e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (1.23)$$

Debe cumplirse para cualquier valor de  $\vec{r}$

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (1.24)$$

Para todo vector  $\vec{R}$  de la red de Bravais

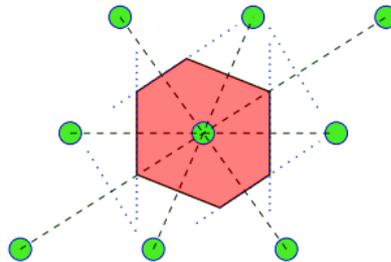
Este conjunto de vectores  $\vec{K}$  constituye la red recíproca si y solo si el conjunto de vectores  $\vec{R}$  es una red de Bravais. Entonces el conjunto de vectores  $s\vec{K}$  es una de Bravais siempre y cuando para cualquier combinación lineal con números enteros deberá satisfacer:  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$

Los vectores primitivos de la red recíproca se construyen en la forma:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot [\vec{a}_j \times \vec{a}_k]}, \quad \forall_{i,j,k} \in \{1,2,3\} \quad (1.25)$$

### 1.5.3. LA CELDA WIGNER-SEITZ DE UNA RED

Es un tipo especial de celda unidad, que está definida por los planos que son las bisectrices perpendiculares desde el origen a todos los puntos de la red. Es la célula unidad más compacta que es simétrica alrededor del origen.



**Figura 1. 19** La construcción geométrica de la celda primitiva Wigner-Seitz de una red 2D genérica. Las celdas de Wigner-Seitz de todas las redes 2D son hexágonos, excepto cuando la red es rectangular o cuadrado.

**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

La zona de Brillouin es muy importante para la descripción de las ondas que se propagan en un sistema periódico descritas mediante el teorema de Bloch. Físicamente la zona de Brillouin se define como el espacio más cercano al centro de una red recíproca o también como una celda de Wigner-Seitz.

#### 1.5.4. TEOREMA DE BLOCH

EL teorema de Bloch permite relacionar las propiedades de los electrones en un sistema periódico infinito con las de los electrones en una celda unitaria denotada por un vector ( $r$ ). El teorema afirma que la función de onda de un potencial periódico externo puede darse por la siguiente expresión (61):

$$V(r) = V(r + R) \quad (1.26)$$

Puede ser descrita como el producto de una onda plana  $e^{ik \cdot r}$  por una función  $u_k(r)$  que posee la periodicidad cristalina, se puede escribir de la siguiente manera:

$$u_n(r) = u_n(r + R) \quad (1.27)$$

Donde  $R$  es la periodicidad de traslación de la red. Así, la solución a la ecuación de Schrödinger queda descrita de la siguiente manera (62)

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

Donde  $\mathbf{k}$  Es un vector de onda en la primera Zona de Brillouin,  $n$  es el índice de bandas,  $u_n$  es la función que posee la periodicidad de la potencial

#### 1.5.5. LOS MÉTODOS PARA CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

En esta sección vamos a discutir brevemente el método más que se utiliza para calcular la teoría de bandas de G y MoS. Estos son: (i) con el conjunto base de ondas planas en combinación con los pseudopotenciales (63).

### 1.5.5.1. MÉTODO DE ONDAS PLANAS Y PSEUDOPOTENCIALES

En este punto vamos a discutir brevemente el método más utilizado por ABINIT para cálculo de la teoría de bandas de G y MoS. Estos son: El conjunto base de ondas planas en combinación con los pseudopotenciales.

### 1.5.5.2. LAS ONDAS PLANAS

Ofrecen una elección natural como una base establecido para ampliar las funciones periódicas  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  como:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.29)$$

Donde la suma es sobre todos los vectores de la red recíproca  $\mathbf{G}$  del sistema según el estudio. Por lo tanto las funciones de onda electrónicas se pueden escribir como:

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.30)$$

Las funciones de onda electrónicas en cada punto- $\mathbf{k}$  ahora están expresados en términos de un conjunto base de ondas planas discretas. En principio esta serie de Fourier es infinito. Sin embargo, en la práctica no podemos trabajar con un conjunto de bases infinita, tiene que ser cortada. El número de ondas planas se puede restringir mediante la colocación de un límite superior a la energía cinética de las ondas planas. Este límite se denomina energía de corte (Cut-off)  $E_{cut}$  y solamente ondas-planas satisfacen la condición,

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} < E_{cut} \quad (1.31)$$

Son considerados en el cálculo.

#### 1.5.5.2.1. GRID ZONA DE BRILLOUIN

La densidad electrónica se calcula a partir de la integración del módulo al cuadrado de las funciones de Bloch en todas las bandas de energía  $n$  ocupados y sobre la zona de Brillouin. La integración sobre el espacio recíproco implica el conocimiento de las funciones de Bloch a través de puntos- $\mathbf{k}$  infinito. Por lo tanto, una selección finito de

puntos-k debe ser utilizado en la práctica para la integración. Una de las técnicas desarrolladas para muestrear el espacio recíproco es el paquete Monkhorst-Pack (64), que permite definir con criterio una malla finita de puntos-k en cada dirección. Este conjunto de puntos-k depende de la simetría del sistema y debe ser convergente en cada caso de estudio mediante el aumento de su tamaño. Para una integración numérica, Monkhorst-Pack propuso la siguiente grid de puntos-k.

$$\mathbf{k}_{n1,n2,n3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{q}_i \quad (1.32)$$

Donde  $\mathbf{q}_i$  son los vectores primitivos de la red recíproca.

### 1.5.5.3. PSEUDOPOTENCIALES

Con DFT la complejidad del problema ha disminuido apreciablemente. Sin embargo, para sistemas con un gran número de electrones, sigue siendo computacionalmente muy caro. Los Pseudopotenciales ayudan de una forma clave para hacer que los cálculos sean tratables. Aprovechando el hecho que las propiedades físicas de los sólidos dependen principalmente de los electrones de valencia, el esfuerzo computacional se puede minimizar considerablemente.

### 1.5.6. PROBLEMA DE KOHN-SHAM CON ONDAS PLANAS

El Hamiltoniano también es invariante bajo las traslaciones de la red y por tanto las eigenfunciones también tendrán que ser periódicos y puede ser expandido en series de Fourier, por lo tanto la expansión de  $u_n(\mathbf{r})$  en serie de Fourier es:

$$u_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.33)$$

Entonces la función de onda se expande en ondas planas,

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.34)$$

$\mathbf{G}$ : es un vector de la red recíproca

Usando los conjuntos básicos de ondas planas en la ecuación Kohn-Sham, integrando, da un conjunto de ecuaciones matriciales,

$$\sum_{G'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + v_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_{i,k+\mathbf{G}} \right] = \varepsilon_{i,k} c_{i,k+\mathbf{G}} \quad (1.35)$$

$$v_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

En esta forma la matriz de la energía cinética es diagonal, y los diferentes potenciales se pueden describir en términos de sus transformadas de Fourier. A partir de una cierta densidad electrónica  $n(r)$ , La ecuación (6) se puede resolver de forma independiente para cada k-punto de la primera zona de Brillouin generando un conjunto de estados monoeléctricos, de los cuales en el estado fundamental del sistema se ocupan los de más baja energía, siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Con los correspondientes coeficientes  $c_{i,k+\mathbf{G}}$  se puede generar una nueva densidad electrónica  $n'(r)$  y seguir el procedimiento autoconsistente.

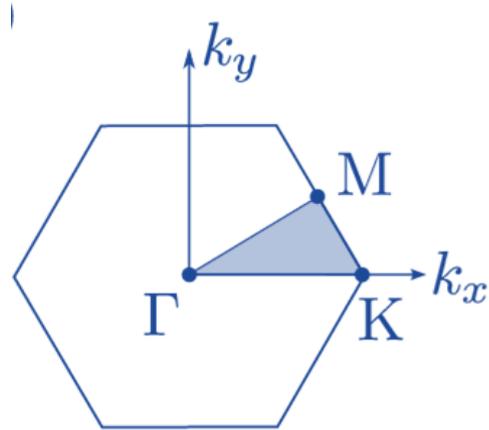
Notemos que si bien cada estado monoeléctrico se resuelve en forma independiente, necesitamos todos los estados ocupados para calcular la densidad electrónica

$$n(r) = \frac{N_k}{N} \sum_{i,k}^{ocup} n_{i,k}(r) \quad , \quad (1.36)$$

Dónde:

$$n_{i,k}(r) = \sum_{G,G'} c_{i,k+\mathbf{G}} c_{i,k+\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.37)$$

En la evaluación de  $n(r)$  y de otras magnitudes como la  $DOS(\varepsilon)$  y la energía total  $ET$  es preciso sumar sobre todos los puntos k de la de la primera zona de Brillouin. Como esto es costoso computacionalmente, cuando el sistema posee alta simetría, se prefiere utilizar un número limitado de puntos de la llamada zona irreducible de Brillouin (IBZ). A través de una serie de operaciones de simetría (rotaciones, reflexiones, inversiones, por ejemplo) actuando sobre esta IBZ se puede cubrir toda la 1ra. ZB. Entonces el resultado completo de la sumatoria se obtiene multiplicando la suma parcial sobre la IBZ por el número de operaciones necesarias para cubrir la 1ra. ZB.

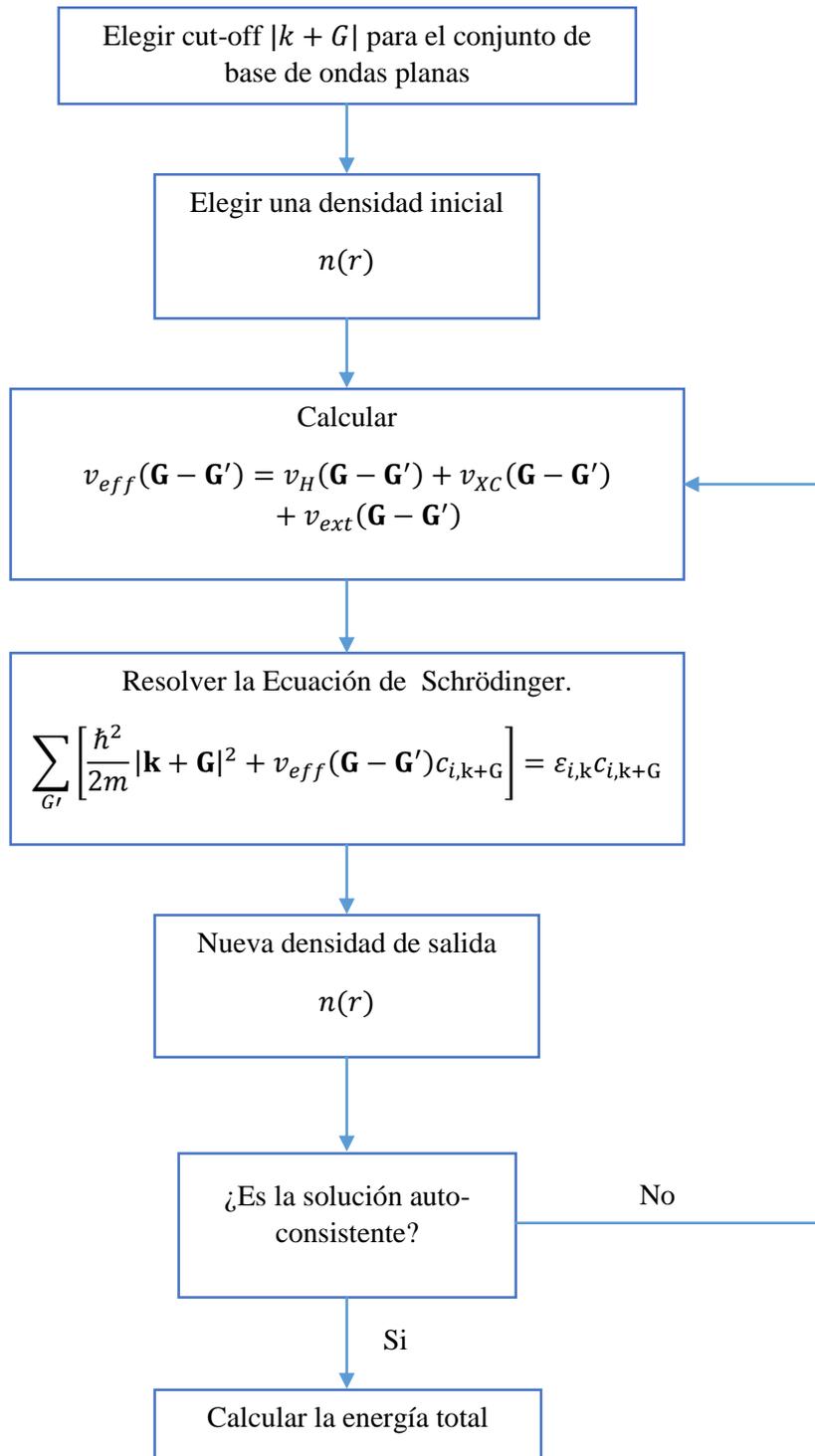


**Figura 1. 20** Zona irreducible da la 1ra. ZB de una red 2D hexagonal.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 1.5.7. SOLUCIÓN AUTO-CONSISTENTE DE LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM

El procedimiento de auto-consistente implica los siguientes pasos:

- a. Comenzar con una aproximación inicial para la densidad;
- b. Construcción de  $v_H$  y  $v_{XC}$ , y resolver las ecuaciones de Kohn-Sham;
- c. Actualizar la densidad usando el nuevo orbital  $\psi_i$ . Este procedimiento se repite hasta el auto-consistente, es decir, hasta que las ecuaciones de Kohn-Sham devuelvan a la densidad de entrada.



**Figura 1. 21** Modelo de solución auto-consistente de las ecuaciones matriciales de kohn-Sham  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

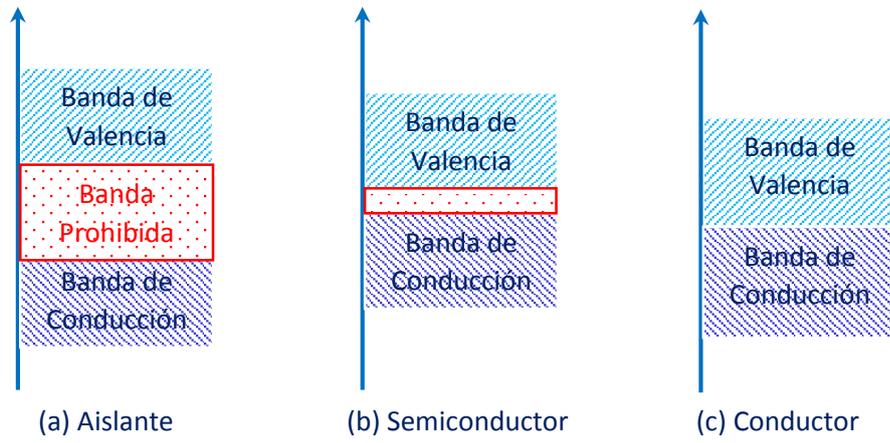
## 1.6. TEORÍA DE BANDAS

Los niveles de energía de un cristal consisten en bandas densas. Las bandas de energía que se producen por encima de  $0 \text{ eV}$  se llaman **bandas de conducción**, mientras que las bandas que se producen por debajo de  $0 \text{ eV}$  se conocen como las **bandas de valencia**. Los electrones en la banda de conducción son generalmente libres para moverse sobre el sólido mientras que los electrones en la banda de valencia se localizan cerca de los átomos particulares. Las bandas de conducción y de valencia, están separados por una banda prohibida<sup>5</sup> la cual, como hemos visto, se asocia con la dispersión en los planos de Bragg. La distribución de los estados electrónicos generalmente es simétrica con respecto al origen en el *espacio k*. Los dos estados con onda de vectores  $\mathbf{k}$  y  $-\mathbf{k}$  tienen la misma energía y ambos estados están bien ocupados o desocupados. Si el estado fundamental de un sólido es simétrico y una brecha considerable separa los niveles ocupados y no ocupados, no hay corriente eléctrica neta puede fluir en el cristal. La corriente que fluye en una dirección será enteramente equilibrar la corriente que fluye en la otra dirección. Para que haya una corriente, los electrones deben ser excitados en estados desocupados. Un electrón excitado en una banda de conducción se llama un *electrón de conducción*, mientras que un estado vacío en la banda de valencia se llama *hole*. Los sólidos se pueden clasificarse en Aislantes, Semiconductores y Conductores.

En la [Figura 1. 22](#) posibles estructuras de bandas para un sólido: (a) aislante debido a la gran diferencia de la energía prohibida entre las bandas de conducción y valencia, (b) semiconductores debido a la diferencia muy pequeña de energía entre las bandas de conducción y valencia (c) conductor debido a que la banda está parcialmente lleno.

---

<sup>5</sup> La banda prohibida, brecha de bandas o brecha energética (bandgap en inglés), en física de estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores



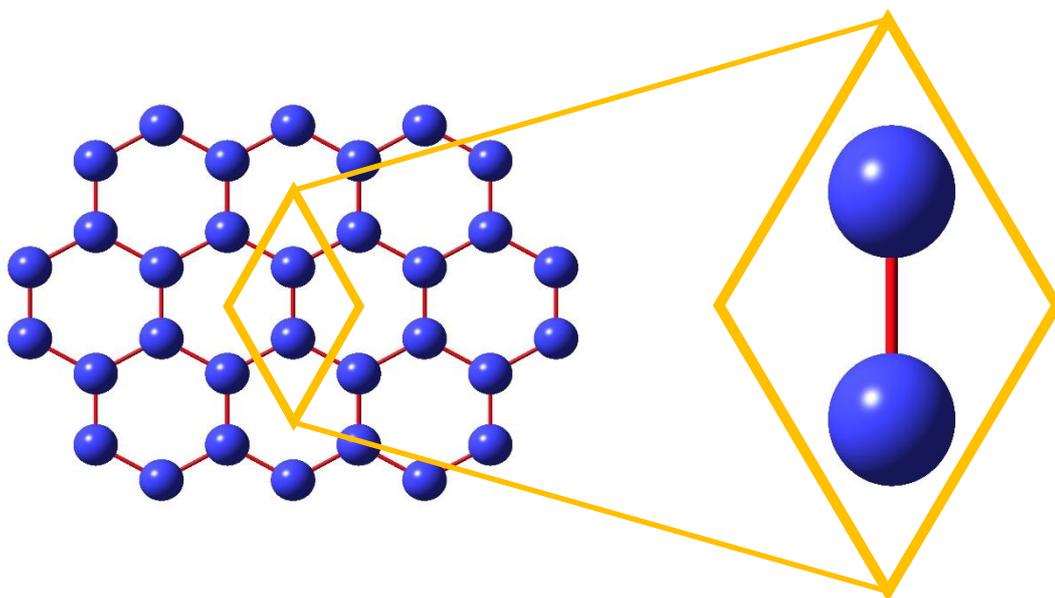
**Figura 1. 22** Estructura de banda (a) aislante, (b) semiconductor (c) conductor  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

## CAPITULO II

### 2. METODOLOGÍA

#### 2.1. ELECCIÓN DE LA CELDA UNITARIA

La celda unitaria está constituida por dos átomos de carbono para el grafeno y dos átomos de germanio para el Germaneno las cuales nos permitirán investigar y analizar dichas estructuras.



**Figura 2. 1** Celda unitaria con base de dos átomos para el grafeno y Germaneno.

**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

#### 2.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA TOTAL

Con el fin de predecir la longitud de enlace se necesitan una serie de cálculos de energía totales.

El código ABINIT resuelve las ecuaciones auto consistente Kohn-Sham y calcula la energía total (ET). La ET mínima corresponderá a la longitud de enlace encontrando el equilibrio de la estructura.

### **2.3. SELECCIÓN DE LA ESTRUCTURA MÁS ESTABLE**

Para selección de las estructuras más estables tanto para el grafeno y germaneno se hace énfasis en la energía del estado fundamental la misma que se obtiene mediante el cálculo computacional con el código ABINIT. La estructura que se elige para el estudio de las propiedades será aquella que tenga la menor energía. Es decir todo el procedimiento del cálculo está basado en la selección de la energía total mínima.

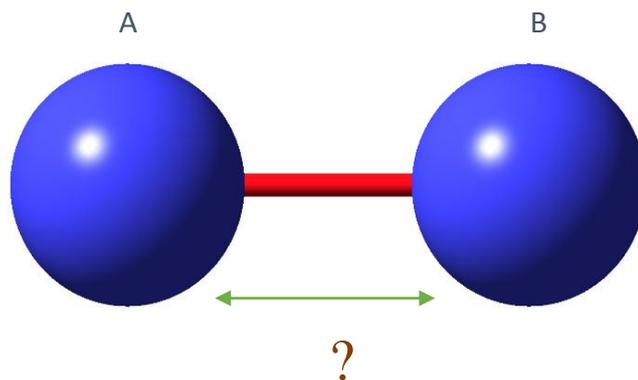
### **2.4. OPTIMIZACIÓN DEL GRAFENO CON RESPECTO A MALLAS DE PUNTOS-K**

Nuestro primer cálculo corresponderá a la selección de malla de puntos-k, seleccionamos la estructura del grafeno para la optimización (menor número atómico (C=6) menor que el germaneno (Ge=32)) debido a que posee menor número atómico esto implica la ventaja del cálculo con respecto al tiempo y a la capacidad menor de almacenamiento de los archivos de salida. Las mallas de puntos-k a tomar en cuenta son:

- a. 10x10x1 (grid k-point)
- b. 20x20x1 (grid k-point)
- c. 30x30x1 (grid k-point)
- d. 40x40x1 (grid k-point)

#### **2.4.1. CÁLCULO DE LOS VECTORES PRIMITIVOS ORTOGONALES**

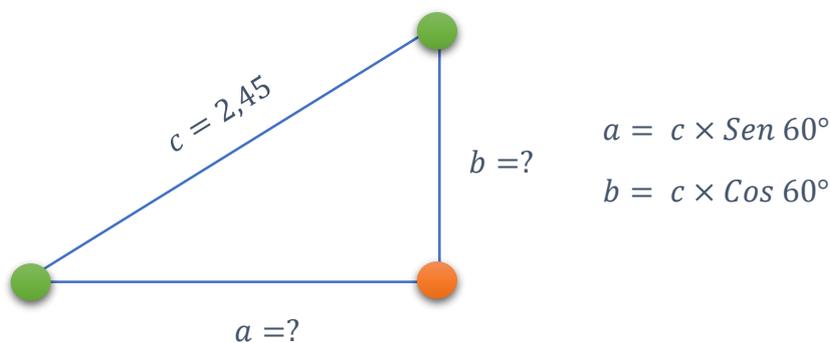
En la [Figura 2. 2](#) presenta la celda unitaria con base de dos (A y B) átomos, la misma que representa la longitud de enlace entre A y B para configuraciones planares no buckled las cuales no conocemos y para el procedimiento del cálculo se empleará código Abinit



**Figura 2. 2** Representación de la distancia atómica que se desea calcular con el código Abinit.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

Para el cálculo de las distancias interatómicas necesitamos conocer la red constante, por ejemplo para el caso del grafeno  $a = 2,45 \text{ \AA}$ , a partir de esta constante procedemos al cálculo los vectores primitivos que Abinit utiliza mediante el teorema de Pitágoras.

En la [Figura 2. 3](#) presentamos en la hipotenusa la constante de red y en los catetos adyacentes y opuestos los vectores **rprim** que deseamos calcular.



**Figura 2. 3.** Cálculo de los vectores primitivos aplicando el Teorema de Pitágoras.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

Donde;

$a$  , pertenece a las coordenadas en  $x$

$b$  , pertenece a las coordenadas en  $y$

Los valores de  $a$  y  $b$  se transforman a unidades de Bohr y a continuación se representa en el archivo Input en las variables **rprim**.

La **Tabla 2. 1** representa los vectores primitivos ortogonales que se usaran para cada malla de punto-k las mismas que son obtenidas aplicando el teorema de Pitágoras.

**Tabla 2. 1** Representa las posiciones de los vectores primitivos ortogonales que corresponden a la constante  $a=2,45 \text{ \AA}$

Átomo	Posiciones de coordenadas $r_{\text{prim}}(x)$ (Bohr)		
	x	Y	z
1	2.323902011467433	4.025116355673106	0.0
2	2.323902011467433	-4.025116355673106	0.0
3	0.0	0.0	-1

Fuente: José Luis Guayllas Sarango

#### 2.4.2. SELECCIÓN DE LA MALLA DE PUNTOS-K

Se basara en función de la Energía total mínima, es decir la malla de puntos-k que tenga la menor energía será seleccionada para el estudio.

La selección de malla de puntos-k implica una mayor exactitud y precisión de resultados a obtener.

### 2.5. CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER PLANAR

#### 2.5.1. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA

La tabla representa los vectores primitivos ortogonales que se utilizara para la optimización del grafeno. La optimización geométrica se realizara directamente en función de la malla puntos-k optimizada. Es decir será directamente seleccionada para el análisis sin necesidad de realizar otro procedimiento de cálculo.

#### 2.5.2. CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS Y ESTRUCTURA DE BANDAS

La energía total mínima en función de la longitud de enlace resultante de la optimización geométrica será la clave inicial para este procedimiento.

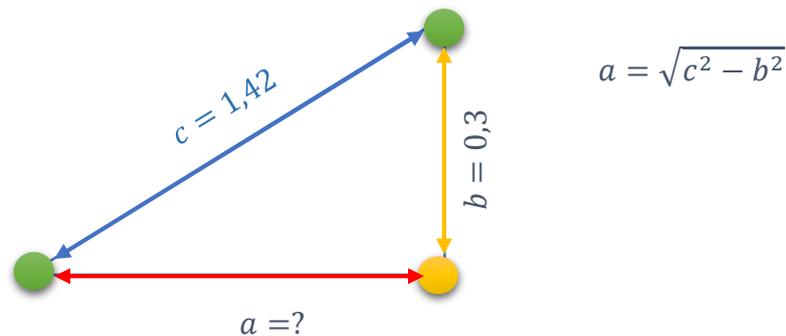
El objetivo es encontrar la DOS utilizaremos el input “GrDOS.in (Anexo), y modificaremos las variable ngkpt a 100x100x1.

La estructura de bandas consiste en utilizar la densidad obtenida

## 2.6. CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER BUCKLED

Calculamos la posible inclinación del material en el *eje z* utilizando el valor de la longitud de enlace optimizada como por ejemplo la longitud de enlace C-C del grafeno ( $c = 1.42$ ).

Utilizamos como siguiente punto el teorema de Pitágoras.



**Figura 2. 4** Cálculo de la nueva longitud de enlace C-C.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

En la [Figura 2. 4](#) indica la longitud de enlace optimizada del grafeno  $c = 1,42$  y  $b = 3$  es el movimiento que asignamos al átomo en el *eje z* hasta una distancia de 0,3 angstroms en nuestro estudio. Este movimiento nos permite encontrar si la estructura estudiado posee o no una estructura buckled. El valor de  $a$  calculada por el teorema de Pitágoras es la nueva longitud de enlace C-C.

### 2.6.1. CÁLCULO DE DENSIDAD DE ESTADOS Y ESTRUCTURA DE BANDAS

En función de la mínima energía se procederá a calcular la DOS y la estructura de bandas siguiendo con cuarenta números de banda en la zona irreducida de brillouin (Axexos Inputs).

### 2.6.2. SELECCIÓN DE LA CONSTANTE DE RED PARA EL GERMANENO MONOLAYER PLANAR

Para un estudio óptimo de la estructura de Germaneno es necesario calcular y analizar las constantes de red en función de su energía total mínima para el cual vamos a utilizar seis constantes de red [Tabla 2. 2](#) con sus respectivos **rprim**.

**Tabla 2. 2** Representa las coordenadas de los vectores primitivos con sus respectivas constantes de red.

Grid puntos-k 10x10x1 para Germaneno Monolayer Planar				
	Constante	rprm (Bohr)		
		x	y	z
<b>a</b>	3.890	3.675517048	6.366182271	0.0
		3.675517048	-6.366182271	0.0
		0.0	0.0	-1
<b>b</b>	3.968	3.749216362	6,493833222	0.0
		3.749216362	-6,493833222	0.0
		0.0	0.0	-1
<b>c</b>	3.97	3.751106087	6.497106328	0.0
		3.751106087	-6.497106328	0.0
		0.0	0.0	-1
<b>d</b>	4.0	3.779451978	6,546202845	0.0
		3.779451978	-6,546202845	0.0
		0.0	0.0	-1
<b>e</b>	4.01	3.788900607	6.562568356	0.0
		3.788900607	6.562568356	0.0
		0.0	0.0	-1
<b>f</b>	4.063	3.838978346	6,649305545	0.0
		3.838978346	6,649305545	0.0
		0.0	0.0	-1

Fuente: (65)

## 2.7. CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR

### 2.7.1. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA

Se basara de acuerdo a la optimización de la constante red, a partir de la misma se optimizará nuevamente con una malla de puntos-k 30x30x1.

A diferencia del **método I** no genera 50 conjuntos de datos esta variable **ndtset** no existe. Este **método III** consiste en expresar en un único valor la energía total mínima, esto implica que no observaremos una curva sino directamente en un solo punto estará contenida el resultado de la energía mínima en función de la longitud de enlace. La ventaja de este método es que los dos átomos se mueven hasta encontrar un punto de

equilibrio de fuerzas, debido a este procedimiento nos permitirá obtener resultados mucho más precisos.

### **2.7.2. CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS Y ESTRUCTURA DE BANDAS**

La densidad de estados se calculara a partir de la longitud de enlace Ge-Ge optimizada por el Método III, el siguiente paso a seguir es el mismo que en las secciones anteriores. Se utilizara malla de puntos-k 60x60x1

## **2.8. OPTIMIZACIÓN DE ESTRUCTURAS DEL GERMANENO MONOLAYER BUCKLED**

### **2.8.1. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA**

Partiremos seleccionando la distancia optimizada y a continuación trabajamos con el parámetro buckled de 0.6 Angstroms, en este **Método III** no se utilizara del teorema de Pitágoras para el cálculo de la nueva distancia Ge-Ge, debido a la definición del **Método III**.

### **2.8.2. CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS Y ESTRUCTURA DE BANDAS**

Se comenzara a partir de la longitud de enlace Ge-Ge y su parámetro buckled optimizado utilizando una malla de puntos-k 60x60x1

## 2.9. MÉTODO COMPUTACIONAL

La optimización geométrica de los átomos fue realizada con el paquete ABINIT que emplea la Teoría del Funcional de la Densidad con el enfoque de Kohn Sham, usando los pseudo-potenciales no-conservadas de Troullier-Martins.

La energía de intercambio y de correlación se llevó a cabo con la Aproximación de la Densidad Local (LDA). La optimización se realizó manteniendo un átomo fijo y variando la distancia de otro átomo en el plano obteniendo la energía del sistema con un grado de tolerancia  $0.000272114eV$

El parámetro<sup>6</sup>  $c$  se mantuvo muy grande  $21.167\text{\AA}$ , de modo que la interacción periódica entre capas intermedias puede ser tratada como insignificante. Para la integración de la zona de Brillouin se utilizó una malla de  $30 \times 30 \times 1$  k-puntos tanto para el Grafeno (monolayer, bilayer) Germaneno (monolayer, buckled, bilayer). La energía (cut-off) corte de malla fuera de  $680.28eV$  resultó ser suficiente para la convergencia de la función de onda plana para ambos cristales de grafeno y germaneno. Usando el esquema Monkhorst-Pack<sup>7</sup> con una malla de  $100 \times 100 \times 1$  k-punto fue elegido para el cálculo de la densidad de estados para el grafeno (monolayer),  $60 \times 60 \times 1$  para el germaneno (monolayer) mientras que  $30 \times 30 \times 1$  tanto para el grafeno y germaneno bilayer.

---

<sup>6</sup>La experiencia del grupo de investigación de la Universidad de Calabria utiliza ( $40\text{Bohr} = 21.167\text{\AA}$ )

<sup>7</sup> (Monkhorst & Pack, 1976)

# CAPITULO III

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. SELECCIÓN DE GRID DE PUNTOS-K GRAFENO

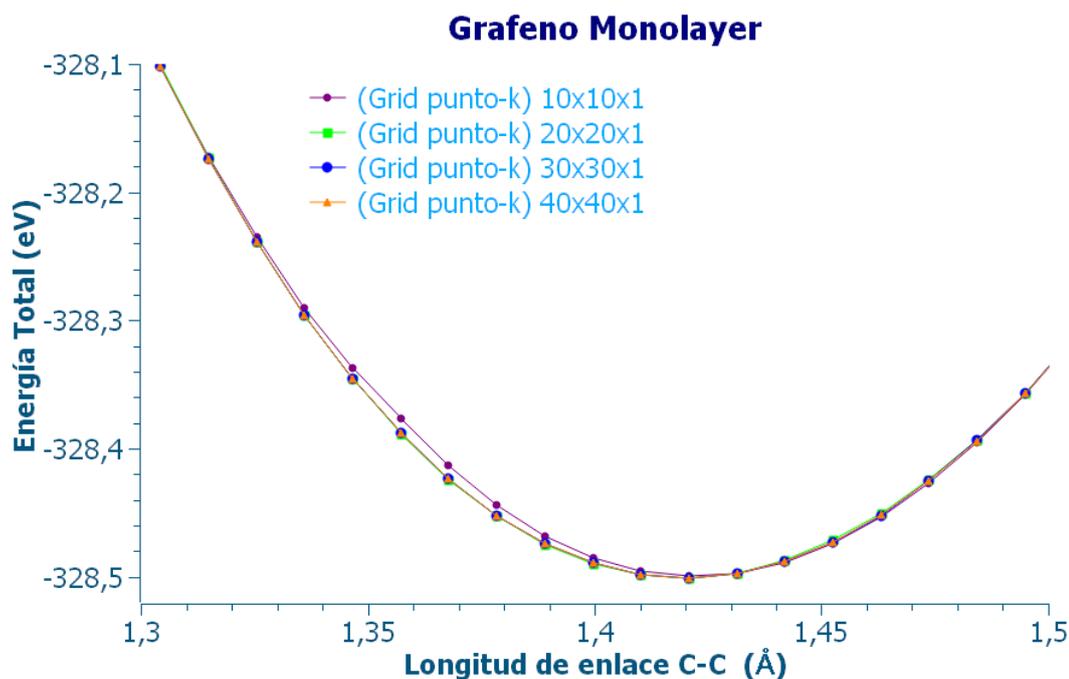
En la [Tabla 3. 1](#) se presentan las energías totales ( $eV$ ) para el Grafeno monolayer con una constante de red  $a = 2,45$ , donde se puede observar que para cada *Malla de puntos-k* se tiene una energía total.

**Tabla 3. 1** Energía total de grafeno monolayer con grid de puntos-k de (10x10x1 a 40x40x1)

<i>Malla de puntos – k</i>	Energía Total ( $eV$ )	Longitud (Å)
<b>10x10x1</b>	-328.499838611	1.4207683046
<b>20x20x1</b>	-328.500907012	1.4207683046
<b>30x30x1</b>	<b>-328.501031205</b>	<b>1.4207683046</b>
<b>40x40x1</b>	-328.500924157	1.4207683046

Fuente: José Luis Guayllas Sarango

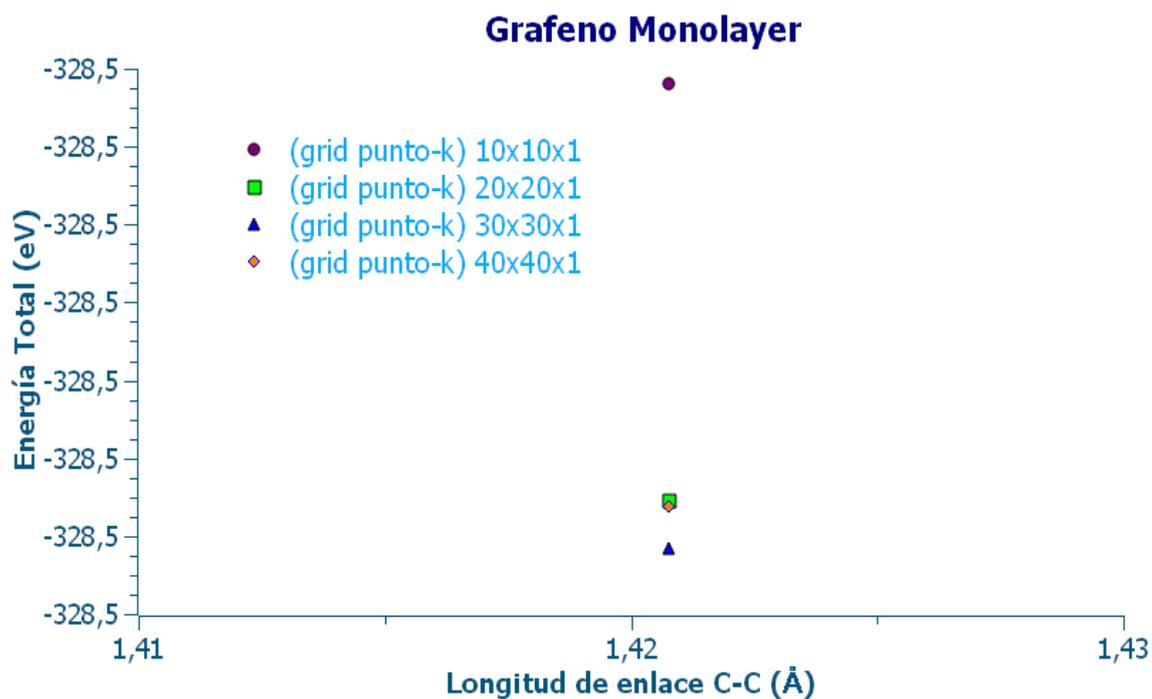
Las gráficas del proceso de optimización geométrica dado para los diferentes *Grid de puntos-k* son mostradas en [Figura 3. 1-Figura 3. 2](#), donde se puede observar como las energías se minimizan y muestran el criterio de convergencia hacia una configuración más estable.



**Figura 3. 1** Curva de convergencia hacia una energía total mínima para los diferentes grid de puntos-k.

Fuente: José Luis Guayllas Sarango

La [Figura 3. 2](#) muestra de forma real las energías mínimas correspondientes a cada grid de mallas de puntos-k. Donde la grid de puntos-k 10x10x1 tiene una energía de **-328.499838611 eV**, la misma que constituye la mayor energía con respecto a las demás, mientras la energía **-328.501031205 eV** representa la menor energía correspondiendo a la grid de puntos-k 30x30x1, siendo esta seleccionada debido a brinda una mayor precisión para el cálculo computacional y para el análisis de las propiedades.



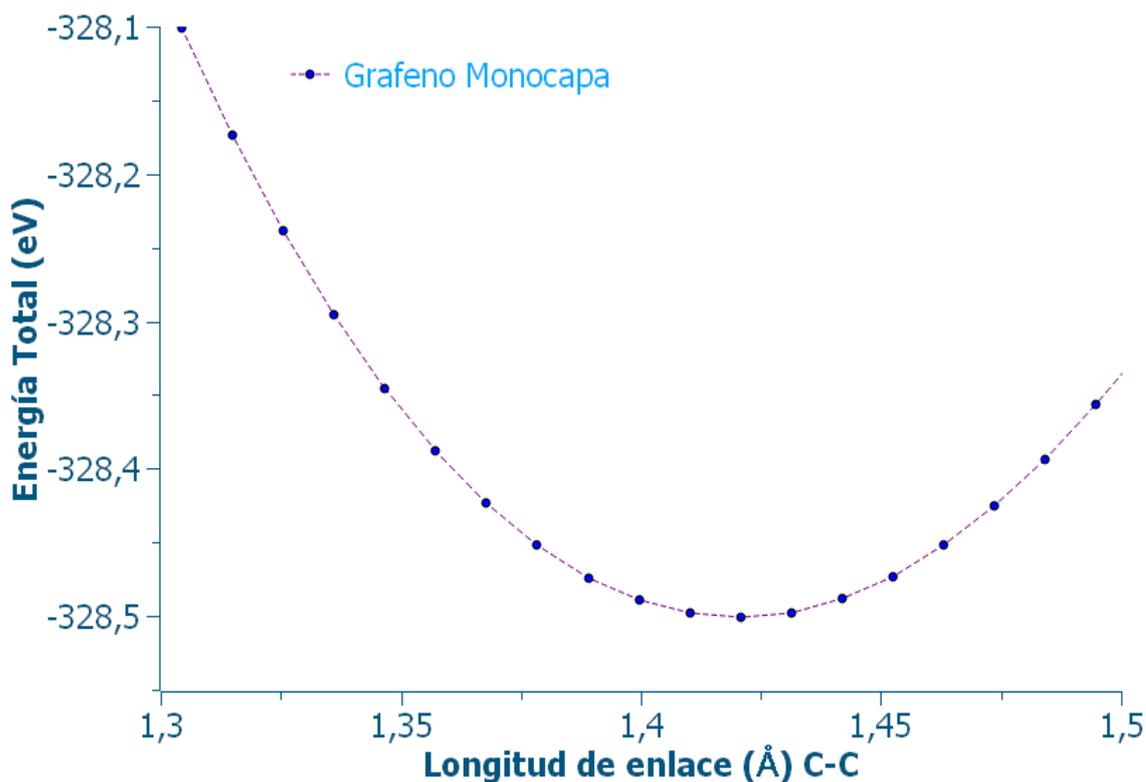
**Figura 3. 2** Representa el criterio de convergencia a una misma longitud pero con diferente energía.

Fuente: José Luis Guayllas Sarango

## 3.2. ESTRUCTURA DEL GRAFENO MONOLAYER PLANAR

### 3.2.1. OPTIMIZACIÓN

En la [Figura 3. 3](#) se puede ver una curva la cual representa la convergencia de la energía total en cada punto hasta llegar a una distancia interatómica óptima la misma que es  $1.4207683046\text{Å}$  y una energía mínima que representa el equilibrio de la configuración.



**Figura 3. 3** Energía Total en función de la longitud de enlace Carbono-Carbono.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

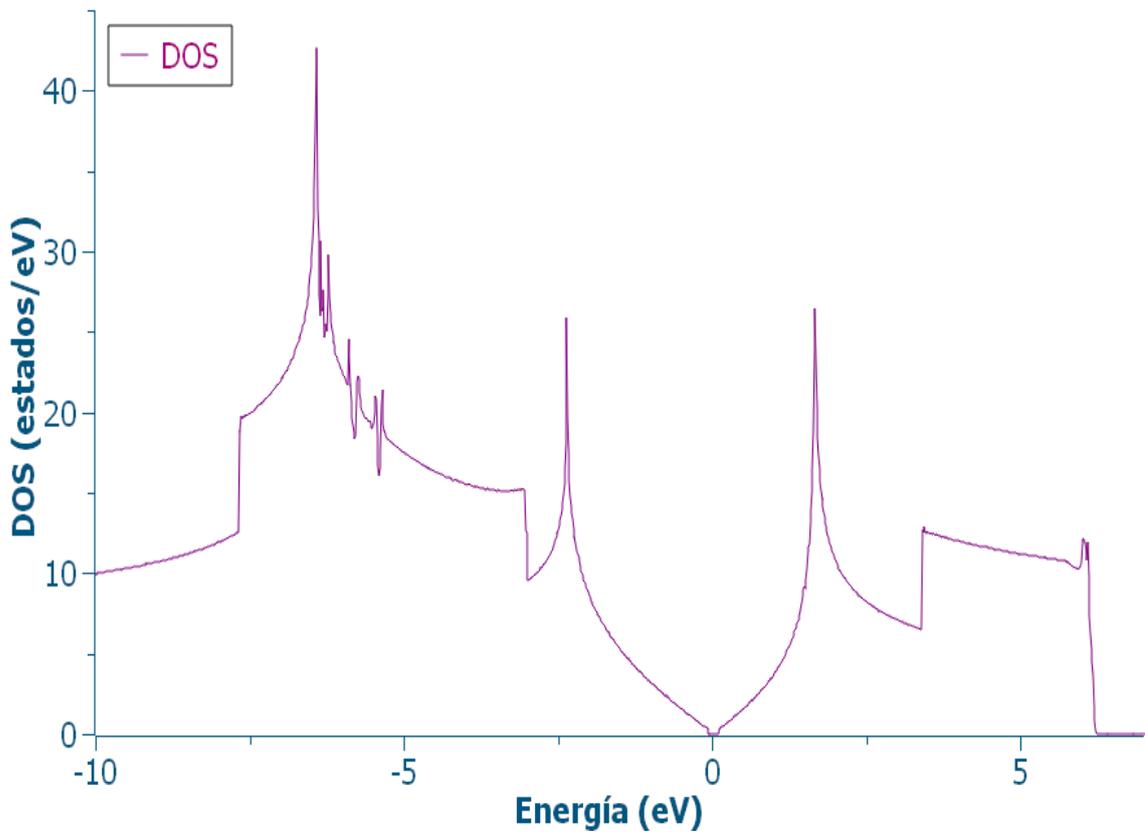
### 3.2.2. DENSIDAD DE ESTADOS GRAFENO MONOLAYER

En la [Figura 3. 4](#) presenta como están distribuidos los electrones valencia y de conducción. En un rango de 5 a -5 eV. Los electrones de valencia se encuentran en un rango desde -10 eV hasta el nivel de fermi 0 eV mientras que los electrones de conducción están representados desde 0 eV hasta todos los enteros positivos.

Los picos altos representan la mayor probabilidad de encontrar electrones, en el rango de -7,5 a 5 eV se encuentran las bandas sigma la misma que representa la mayor energía, en el rango aproximadamente de -3 a 1 eV representa los picos de la banda pi correspondiente a la menor energía, la banda pi\* se encuentra en el rango de 0 a 2,5 eV.

Las transiciones se pueden dar entre las bandas pi-pi\* y sigma-pi\* siendo las más importantes para la comprensión de las propiedades ópticas, la formación del cono de Dirac se puede observar en el rango de energía de -2,5 a 2,5 eV.

El carbono no es un metal sin embargo mediante la formación del cono de Dirac se comporta como metal dando propiedades sumamente importantes.

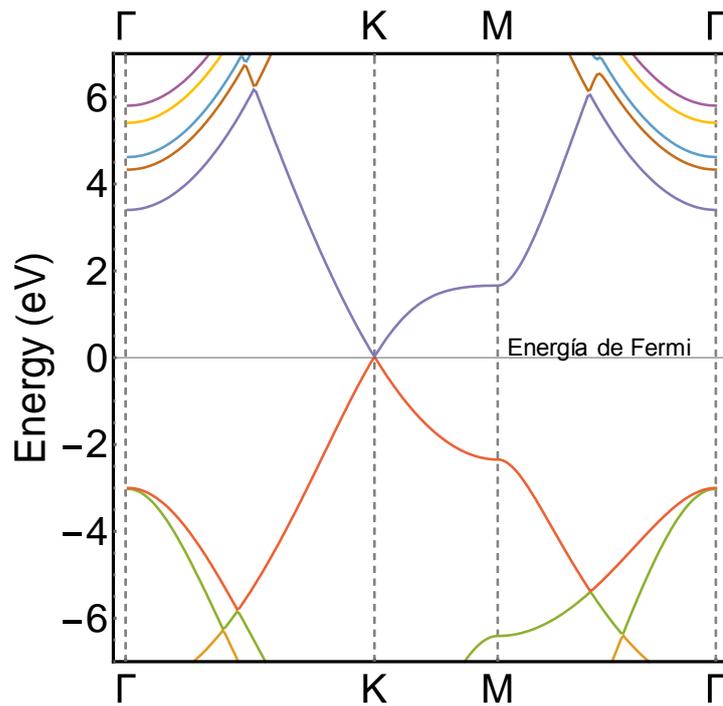


**Figura 3. 4** Densidad de estados electrónicos del Grafeno Monolayer.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

### 3.2.3. ESTRUCTURA DE BANDAS DE GRAFENO MONOLAYER

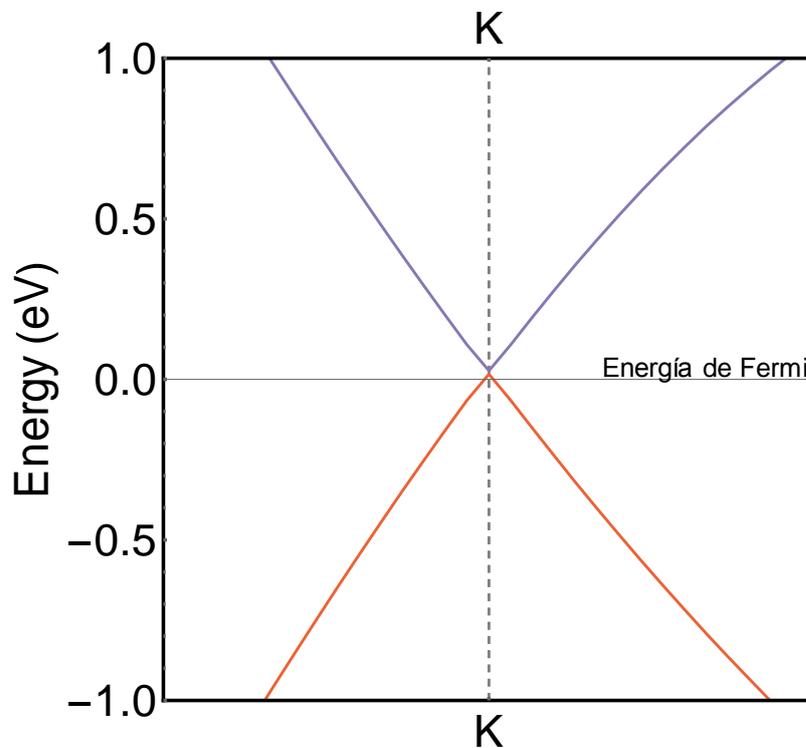
En la [Figura 3. 5](#) se presenta banda de valencia de 0 a -6 eV y la banda de conducción de 0 a 6eV. La línea morada representa el movimiento del electrón desde la banda  $\Gamma$  partiendo de 3eV a la banda K 0eV formando una pendiente hasta llegar a la energía de fermi, de la banda K a la banda M recorre un rango de energía de 0eV a 1.9 eV aproximadamente hasta llegar a  $\Gamma$ .

La línea tomate representa el recorrido del electrón de la banda de valencia en las regiones  $\Gamma - K - M - \Gamma$ .



**Figura 3. 5** Estructura de Bandas del Grafeno Monolayer  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

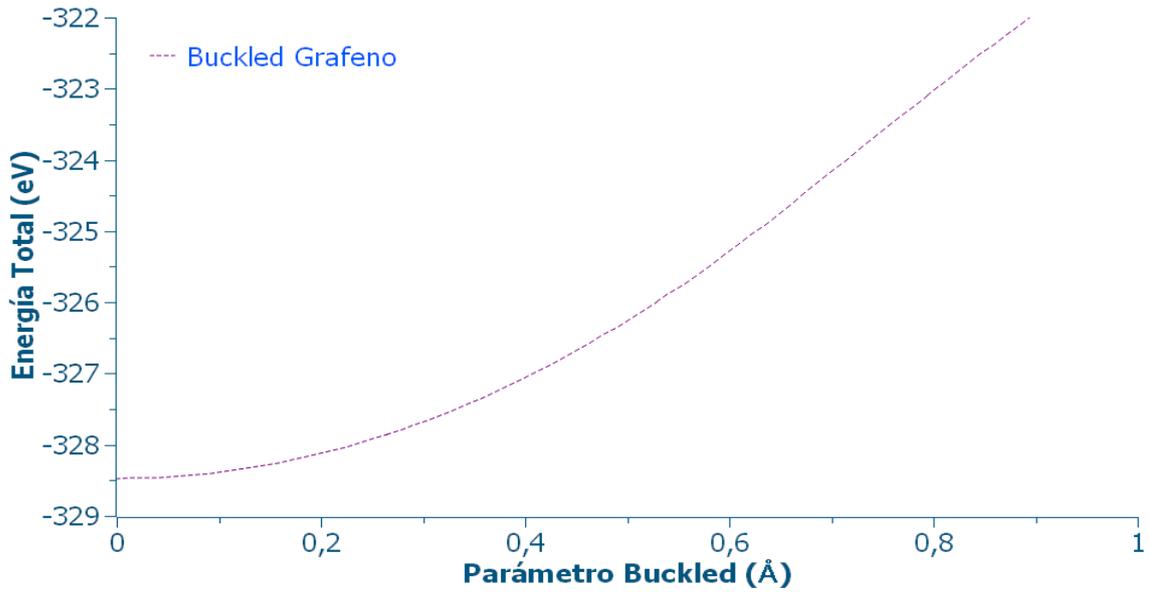
El cono de Dirac formado por la banda de valencia y la banda conducción a nivel de la energía de fermi representando la mayor conductividad.



**Figura 3. 6** Cono de Dirac del Grafeno Monolayer  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 3.3. ESTRUCTURA BUCKLED DEL GRAFENO MONOLAYER

La [Figura 3. 7](#) representa el movimiento del átomo sobre el eje z desde 0 a 1 Å. De 0 a 0,01 la variación de energía es mínima es decir que puede existir una estructura buckled por lo cual se puede considerar al grafeno como una estructura bidimensional cuasi-plana.



**Figura 3. 7** Estructura buckled del grafeno monolayer.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

### 3.4. SELECCIÓN DE LA DE LA RED CONSTANTE PARA EL GERMANENO

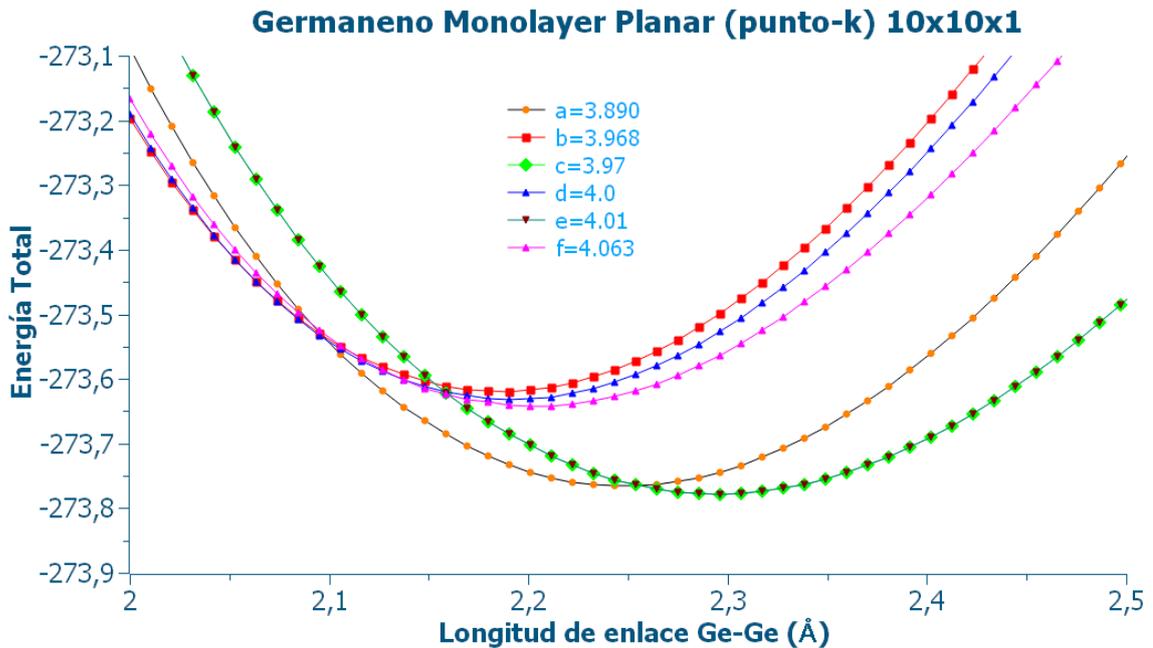
En la [Tabla 3. 2](#) se presentan seis constantes de redes que son propios para la configuración de la red de germaneno con sus respectivas energías totales y longitud de enlace Ge-Ge.

**Tabla 3. 2** Energía total y longitud de enlace Ge-Ge en función de la constante de red

Grid puntos-k 10x10x1			
	Constante	Longitud (Å)	Energía (eV)
<b>a</b>	3.890	2.2434213631	-273.7658086320
<b>b</b>	3.968	2.1905036423	-273.6195210372
<b>c</b>	3.97	2.2963390840	-273.7781047816
<b>d</b>	4.0	2.1905036423	-273.6319662508
<b>e</b>	4.01	2.2963390840	-273.7781047816
<b>f</b>	4.063	2.2010871865	-273.6423055745

Fuente: José Luis Guayllas Sarango

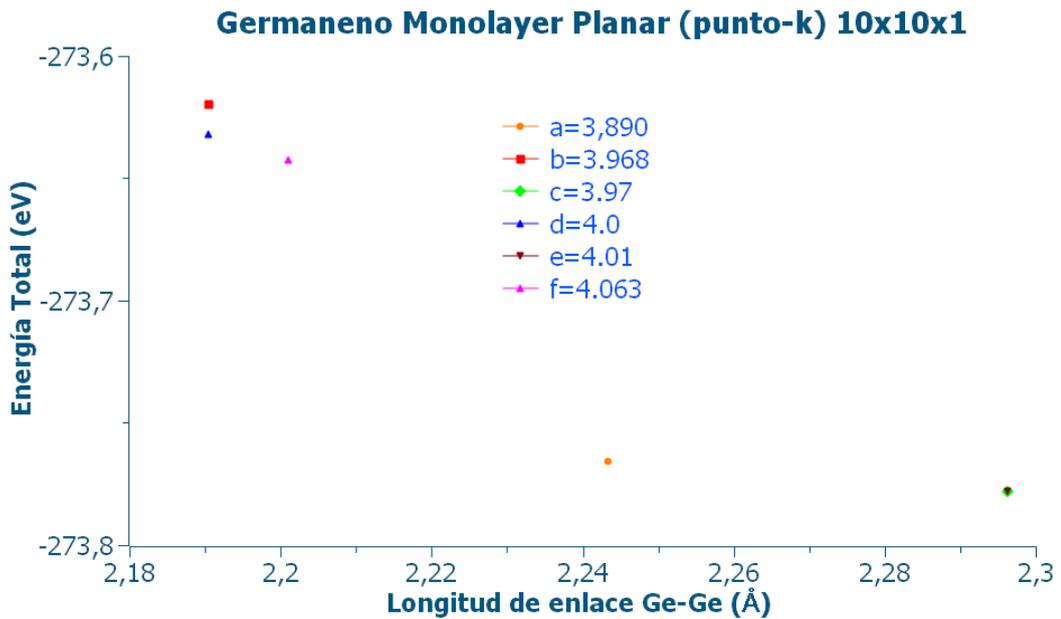
La [Figura 3. 8](#) presenta para cada constante la convergencia de la energía total con respecto a longitud de enlace Ge-Ge en donde se puede ver que la constante de red **b** converge con una curva de mayor energía con respecto a otras constantes mientras que las constantes **c** y **e** muestran que dos curvas de convergencias tienen la misma energía en todos los puntos.



**Figura 3. 8** Curvas de convergencia de la energía total para red constante en función de la longitud de enlace Ge-Ge  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

La [Figura 3. 9](#) presenta puntos que corresponden a la ubicación de la energía total mínima para cada constante de red con su respectiva longitud de enlace Ge-Ge.

Como se indicó, la constante **b** = 3.890 Å tiene una mayor energía total de -273.7658086320 eV por otro lado la constante (**b**) presenta la misma longitud de enlace Ge-Ge con la constante **d** (2.1905036423 Å) pero con diferente energía total, mientras que las constantes **c** y **e** presentan la misma energía total y longitud de enlace Ge-Ge, las cuales corresponden a los puntos de menor energía total. Las constantes de red **c** y **e** se pueden elegirse debido a que las dos constantes representan la energía más mínima en nuestro la constante de red corresponderá a **e** = 4.01 Å.

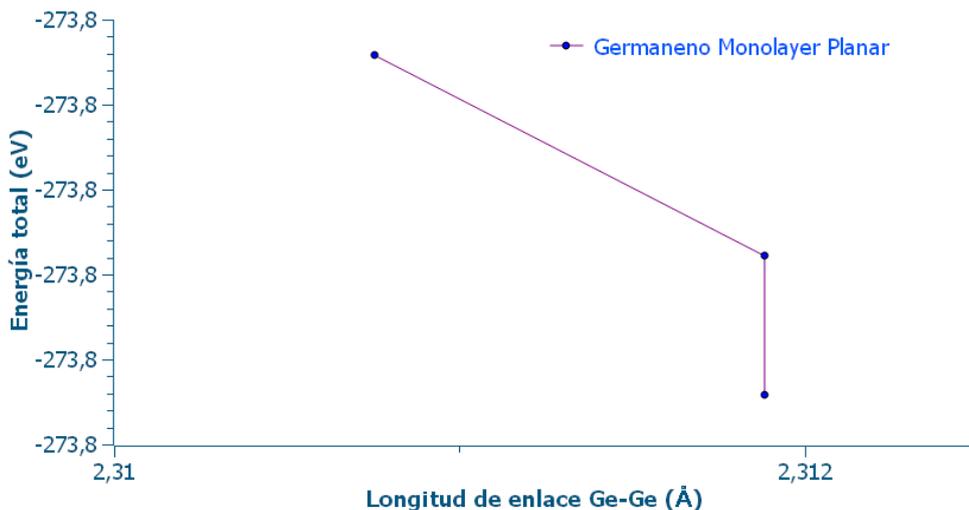


**Figura 3. 9** Energía total mínima de las constantes de red.  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 3.5. ESTRUCTURA DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR

#### 3.5.1. OPTIMIZACIÓN

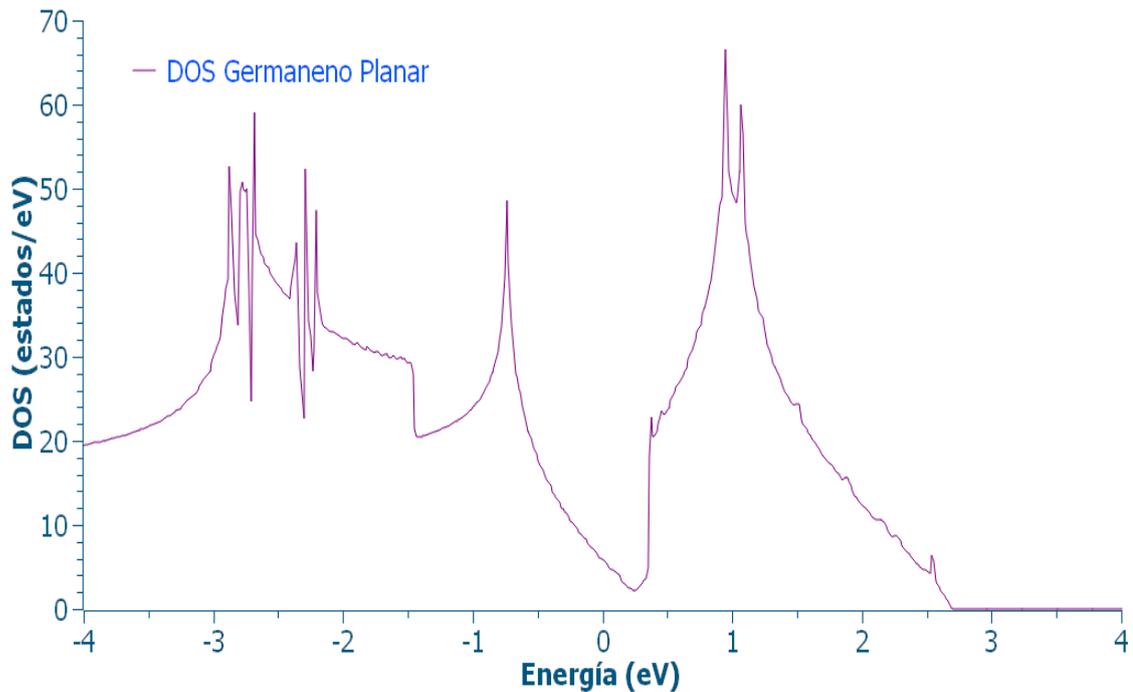
En la [Figura 3. 10](#) se puede visualizar los tres pasos que recorre la energía hasta conseguir a una energía mínima. En este recorrido, las interacciones repulsivas y atractivas entre los dos átomos interactúan entre si hasta llegar a un equilibrio (Fuerzas=cero). La energía corresponde a -273.822520649 eV con una longitud de enlace Ge-Ge de 2.311882383Å.



**Figura 3. 10** Convergencia de la energía total del germaneno monolayer planar  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

### 3.5.2. DENSIDAD DE ESTADOS DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR

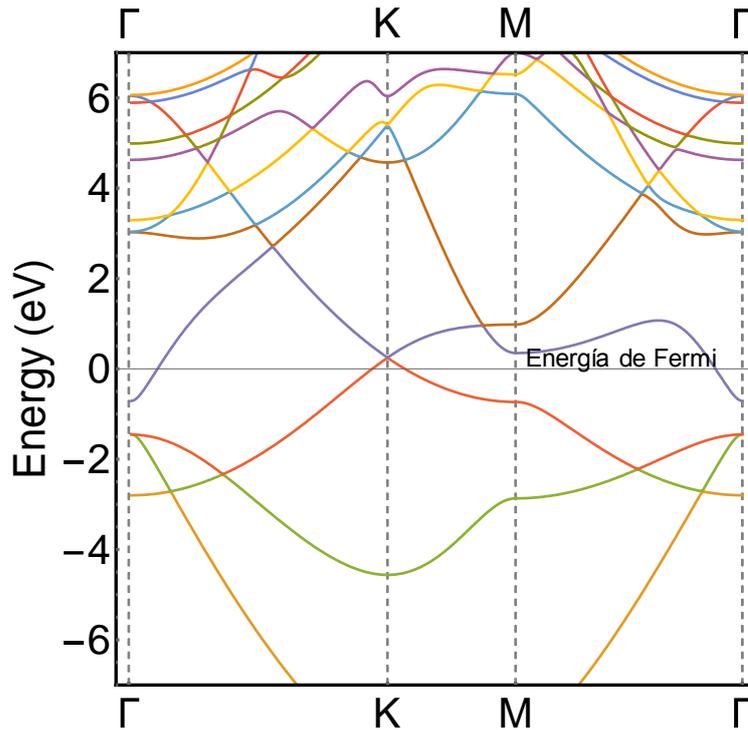
Las bandas sigma se encuentran en el rango de -3.5 a -2,5 eV, las bandas pi están en un rango de -1 a 0eV, la banda pi\* se encuentra en el rango de -0,5 a 1 eV la misma que representa la mayor energía.



**Figura 3. 11** Densidad de estados de germaneno monolayer planar.  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

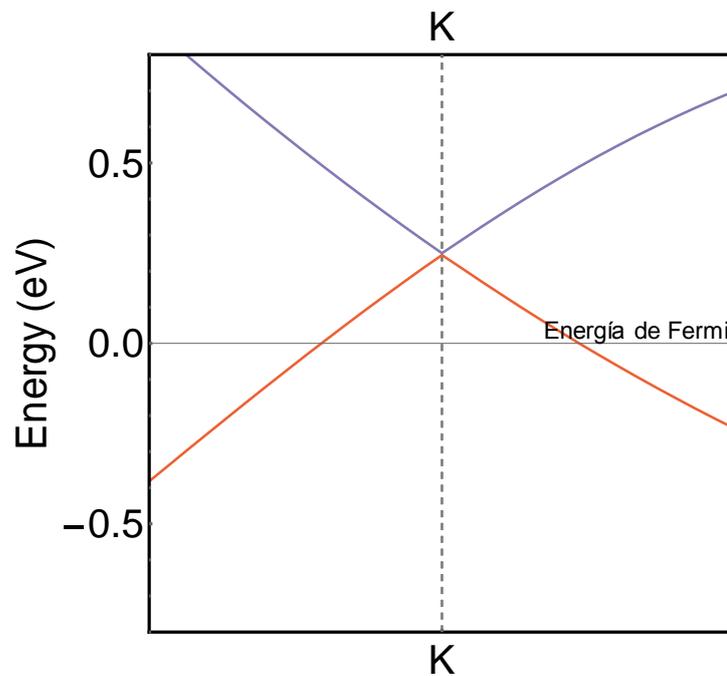
### 3.5.3. ESTRUCTURA DE BANDAS DEL GERMANENO MONOLAYER PLANAR

La [Figura 3. 12](#) representa el camino recorrido del electrón (tomate) de la banda de valencia en las direcciones  $\Gamma - K - M - \Gamma$  en el punto K el electrón está sobre la banda de conducción. El electrón de la banda de conducción en punto K está por encima de la energía de Fermi.



**Figura 3. 12** Estructura de bandas de Germaneno monolayer planar  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

En la [Figura 3. 13](#) se puede observar que el Punto de Dirac esta sobre la energía de Fermi por lo cual germaneno en su configuración planar representa una conductividad escasa.

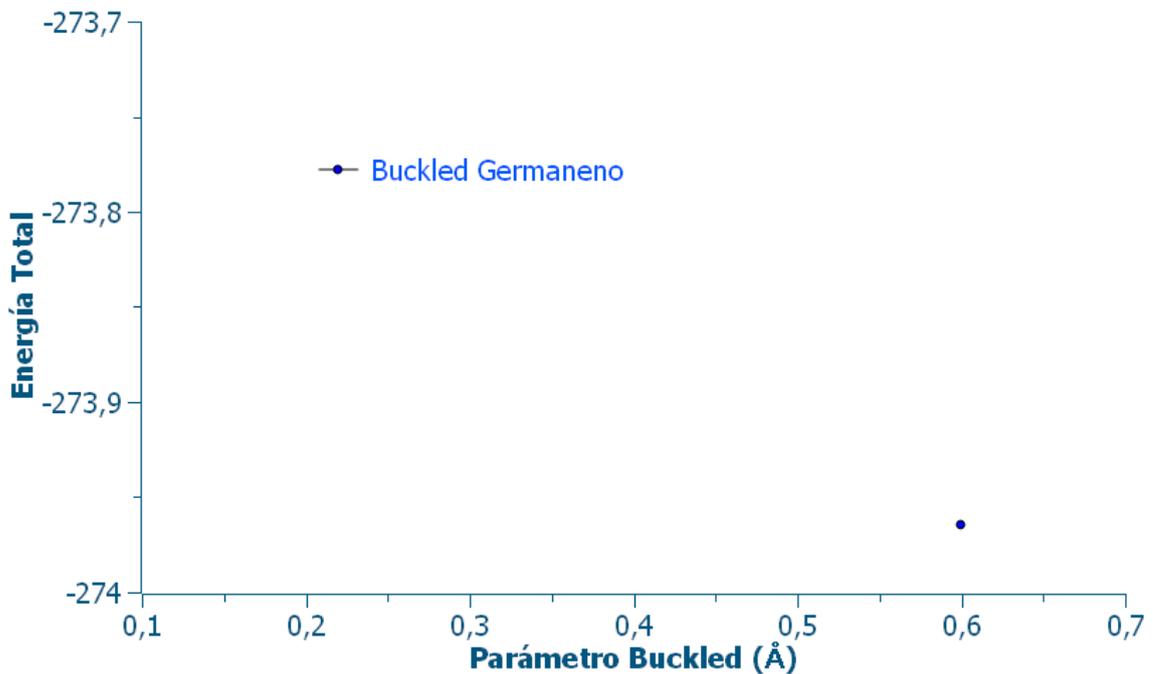


**Figura 3. 13** Cono de Dirac de germaneno monolayer Planar  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

## 3.6. ESTRUCTURA BUCKLED DEL GERMANENO MONOLAYER

### 3.6.1. OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA

En la [Figura 3. 14](#) representa el equilibrio de estructura a una energía -273.964521047eV el cual representa la mínima energía, en función del parámetro buckled que corresponde a  $0.59999 \approx 0.6 \text{ \AA}$ .

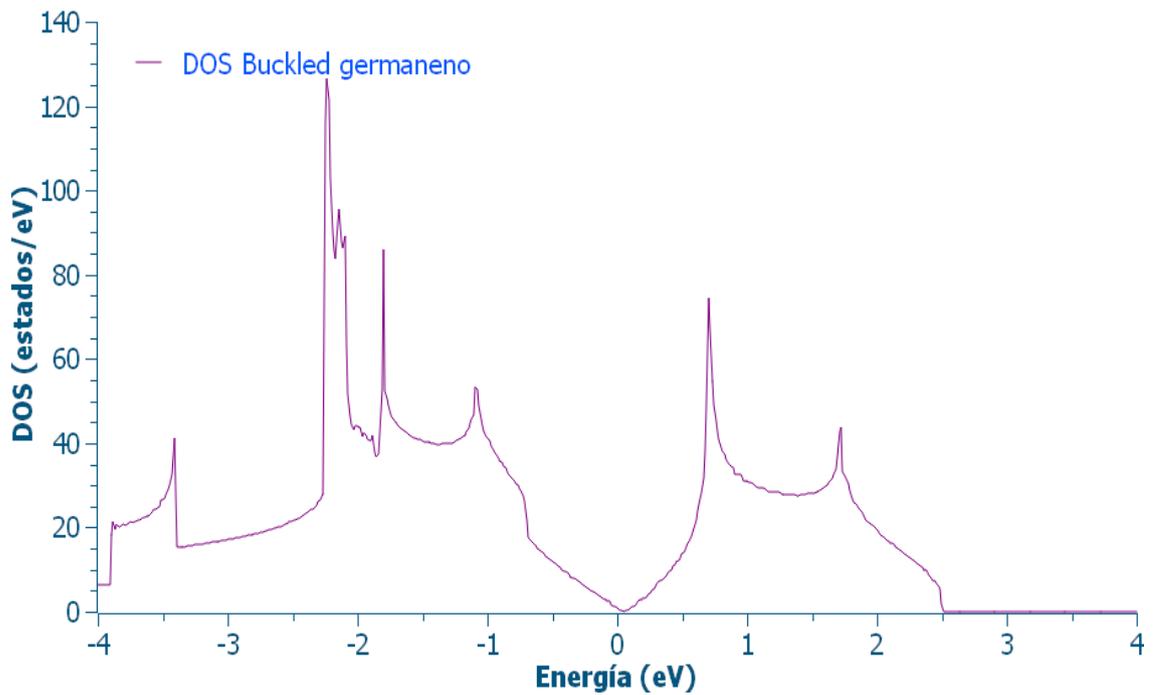


**Figura 3. 14** Buckled del germaneno monolayer  
Fuente: José Luis Guayllas Sarango

### 3.6.2. DENSIDAD DE ESTADOS

En la [Figura 3. 15](#) bandas sigma se encuentran en el rango de -3 a -2 eV representando la mayor energía, las bandas pi se encuentran en un rango de -1,5 a 0,5eV representando la menor energía la banda pi\* se encuentra en el rango de -0,5 a 1 eV.

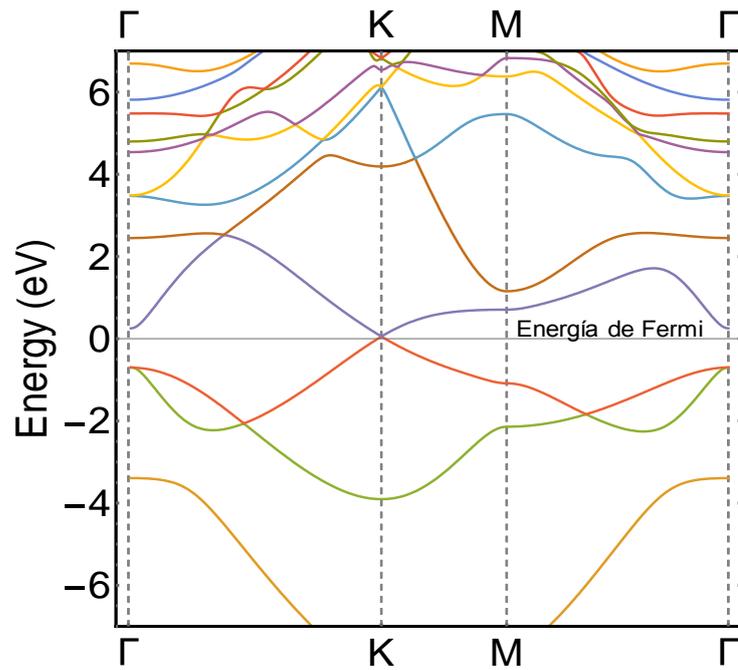
Las transiciones se pueden presentarse de sigma-pi\* y pi-pi\*, la formación del cono de Dirac puede verse entre un rango de -1 a 1eV, proporcionando propiedades muy atractivas, se puede observar que la banda de valencia y de conducción no coinciden en el nivel de fermi debido a que se ha tratado a temperatura ambiente.



**Figura 3. 15** Densidad de estados del germaneno Buckled  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

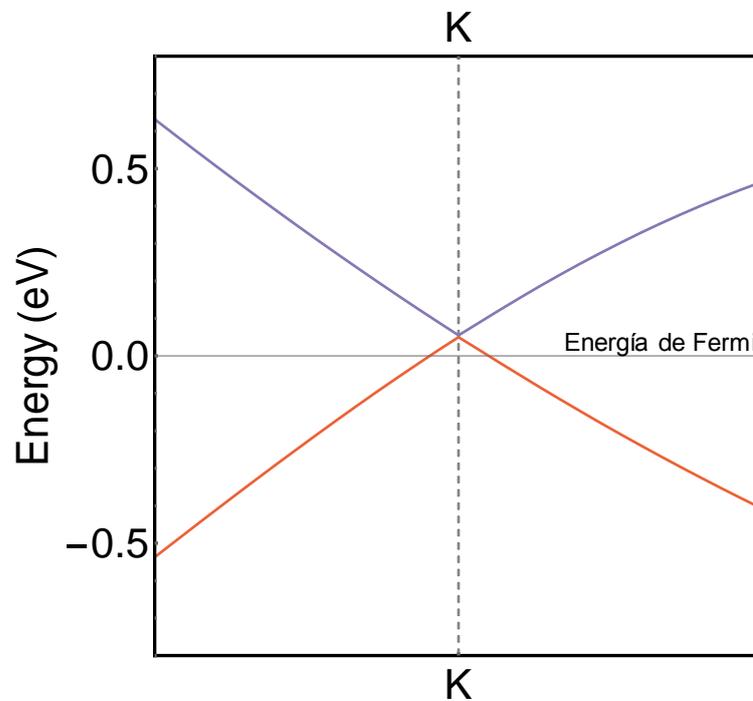
### 3.6.3. ESTRUCTURA DE BANDAS DEL GERMANENO BUCKLED MONOLAYER

La [Figura 3. 16](#) representa tres electrones en la banda de valencia y nueve electrones en la banda de conducción con sus respectivos movimientos en las diferentes regiones de las bandas  $\Gamma - K - M - \Gamma$ . Los movimientos de los electrones de la banda de valencia y la banda de conducción en el punto K corresponde a la energía de Fermi, lo que implica que el material tiene un comportamiento metálico.



**Figura 3. 16** Estructura de bandas de Germaneno Buckled  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

La [Figura 3. 17](#) representa la formación del cono de Dirac sobre la energía de Fermi en el punto K esto se debe al tratamiento de la estructura a temperatura ambiente y no al estado fundamental ( $0^{\circ}\text{K}$ ).



**Figura 3. 17** Cono de Dirac de germaneno buckled  
**Fuente:** José Luis Guayllas Sarango

# CAPITULO IV

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- Se realizaron simulaciones cuanto-mecánicas basadas en la Teoría del Funcional de Densidad y la aproximación de densidad local para explorar las propiedades electrónicas y estructurales de grafeno y germaneno.
- La longitud de enlace entre átomos de C-C en el grafeno es **1,421 Å**, en perfecta concordancia con los datos experimentales que reporta una distancia de **1,420 Å**. En el germaneno planar y germaneno buckled la longitud de enlace Ge-Ge es **2,311Å** y **2.390 Å** respectivamente. Y el parámetro buckled encontrado es **0,60Å**.
- En su conformación estructural más estable en función de su estado fundamental de mínima energía muestran: para el grafeno **-328.501031205 eV**, germaneno en su configuración planar **-273.822520649 eV** y para el germaneno buckled **-273.964521047**, demostrando que el germaneno en su configuración estructural buckled es mucho más estable que en la configuración planar.
- El cono de Dirac está presente en las tres estructuras. En el caso del grafeno y germaneno buckled la densidad de estados y la estructura de bandas demuestran que son materiales conductivos. Ese no es el caso para el germaneno planar que muestra una conductividad escasa.

## 4.2. RECOMENDACIONES

- Fomentar el uso del paquete computacional ABINIT como fuente de investigación en el campo de la Nanotecnología y Nanociencia, dentro de la ESPOCH.
- Se recomienda continuar con este trabajo de investigación dada su concordancia con los datos experimentales.
- Con el fin de obtener mejores optimizaciones se recomienda trabajar con dos métodos de cálculo de distancia interatómica, mediante el cálculo de la ENERGIA TOTAL en cada punto a través de los diferentes puntos (Método I) y utilizando el algoritmo de Broyden para minimizar la energía (Método II)

# BIBLIOGRAFÍA

1. *Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides.* **Mouras, S, et al.** 1987, *Revue de chimie minérale* , pp. 572-582.
2. *Quelques proprietes typiques des corps solides.* **Peierls, R.** 1935, *Ann. I. H. Poincare*, pp. 5, 177-222.
3. *Zur Theorie der phasenumwandlungen II.* **Landau, L D.** 1937, *Phys. Z. Sowjetunion*, pp. 11, 26-55.
4. *Crystalline Order in Two Dimensions~.* **Mermin, M D.** 1968, *Phys. Rev*, pp. 176, 250-254.
5. *Nucleation and growth of thin films.* **Venables, J A, Spiller, G D and Hanbucken, M.** 1984, *Rep. Prog. Phys*, pp. 47, 399.
6. *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds.* **Evans, J W, Thiel, P A and Bartelt, M C.** 2006, *Surface Science Reports*, pp. 1-128.
7. *The rise of graphene.* **Novoselov, Konstantin and Andre, Geim.** 2007, *Nature Materials*, pp. 6, 183 - 191.
8. *"Simulation of electronic structure of nanomaterials by central insertion scheme".* **Gao, Bin, Jiang, Jun and Luo, Yi.** September 2009, *Frontiers of Physics in China*, Volume 4, Issue 3 , pp 307-314, pp. DOI: 10.1007/s11467-009-0025-7.
9. **Chang, Raymond.** *Química.* Mexico : Décima edición, Mc Graw Hill, 2010.
10. *Raman Spectrum of Graphite.* **Tuinstra, F and Koenig, J L.** 1970, *J. Chem. Phys*, pp. 53, 1126.
11. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.* **Lijima, Sumio and Ichihashi, Toshinari.** 1993, *Nature*, pp. 363, 603 - 605.
12. *C60: Buckminsterfullerene.* **Kroto, H W, et al.** 1985, *Nature*, pp. 318, 162 - 163 .
13. *Graphene: The perfect atomic lattice.* **Meyer, Jannik.** 2009, *Science*, p. 324.
14. *The electronic properties of graphene.* **Castro Neto, A, et al.** 2009, *Rev. Mod. Phys*, pp. 81, 109.
15. *Electronic properties of disordered two-dimensional carbon.* **Peres, N M, Guinea, F and Castro Neto, A H.** 2006, *Phys. Rev. B*, pp. 73, 125411.
16. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.* **Novoselov, K , et al.** 2005, *Nature*, pp. 438, 197-200.
17. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.* **Lee, Changgu, et al.** 2008, *Science*, pp. 385-388.

18. *Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper*. **Chen, Haiqun, et al.** 2008, *Adv. Mat.*, pp. 20; 3557–3561.
19. *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. **Zhu, Y, et al.** 2010, *Adv Mater*, pp. 22,3906-3924.
20. *Graphene photonics and optoelectronics*. **Bonaccorso, F, et al.** 2010, *Nature Photonics* , pp. 4, 611 - 622.
21. *Universal Optical Conductance of Graphite*. **Kuzmenko, A B, et al.** 2008, *Phys. Rev. Lett*, pp. 100, 117401 .
22. *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. **Nair, R R, et al.** 2008, *Science*, p. 6;320(5881):1308.
23. *Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*. **Mak, Kin Fai, et al.** 2008, *Phys. Rev. Lett*, pp. 101, 196405.
24. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. **Bae, Sukang, et al.** 2010, *Nature Nanotechnology*, pp. 5, 574–578.
25. *Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films*. **Li, Xiaolin, et al.** 2008, *Nature Nanotechnology*, pp. 538 - 542.
26. *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*. **Yi, Min and Shen, Zhigang.** 2015, *J. Mater. Chem. A.*, pp. 11700-11715.
27. *Multilayered graphene efficiently formed by mechanical exfoliation for nonlinear saturable absorbers in fiber mode-locked lasers*. **Chang, You Min, et al.** 2010, *Appl. Phys. Lett.*, pp. 97, 211102.
28. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. **Novoselov, K S, et al.** 2004, *Science*, pp. 666-669.
29. *Direct synthesis of large area graphene on insulating substrate by gallium vapor-assisted chemical vapor deposition*. **Murakami, Katsuhisa , et al.** 2015, *Appl. Phys. Lett.* , pp. 106, 093112 .
30. *Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals*. **Seah, Choon-Ming, Chai, Siang-Piao and Mohamed, Abdul Rahman .** 2014, *Carbon*, pp. 70,1–21.
31. *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*. **Lotya, Mustafa, et al.** 2009, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3611–3620.
32. *Exfoliated graphite from various intercalation compounds*. **Yoshida, A, Hishiyama, Y and Inagaki, M.** 1991, *Carbon*, pp. 1227-1231.
33. *Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films*. **Dai, H, et al.** 2008, *Nat Nanotechnol*, pp. 3(9):538-42.
34. *A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of Graphene Nanosheets at the Liquid–Liquid Interface*. **Biswas, Sanjib and Drzal, Lawrence T.** 2009, *Nano Lett*, pp. 167–172.

35. *Graphene-based liquid crystal device*. **Blake, P, et al.** 2008, Nano Lett, pp. 8(6):1704-8.
36. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. **Hernandez, Yenny, et al.** 2008, Nature Nanotechnology , pp. 563 - 568 .
37. *One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite*. **Liu, Na, et al.** 2008, Adv. Funct. Mater, pp. 18,1518–1525.
38. *One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids*. **Lu, Jiong , Yang, Jia-xiang and Wang, Junzhong.** 2009, ACS Nano, pp. 2367–2375.
39. *Graphene synthesis on SiC: Reduced graphitization temperature by C-cluster and Ar-ion implantation*. **Zhang, R, et al.** 2015, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, pp. 356-357,99–102.
40. *Epitaxial graphene on SiC {0001}: advances and perspectives*. **Norimatsu, Wataru and Kusunokib, Michiko.** 2014, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 3501-3511, pp. 16, 3501-3511.
41. *Structure of Silicene Grown on Ag(111)*. **Lin, Chun-Liang, et al.** 2012, Appl. Phys. Express, p. 5 045802.
42. *Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon*. **Vogt, Patrick, et al.** 2012, Phys. Rev. Lett, pp. 108, 155501.
43. *Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films*. **Fleurence, Antoine, et al.** 2012, Phys. Rev. Lett, pp. 108, 245501.
44. *Silicene field-effect transistors operating at room temperature*. **Tao, L, et al.** 2015, Nat Nanotechnol, pp. 10(3):227-31.
45. *Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics*. **Schwierz, F, Pezoldt, J and Granzner, R.** 2015, Nanoscale, pp. 7, 8261-8283.
46. *Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium*. **Cahangirov, S, et al.** 2009, Phys. Rev. Lett. 102, 236804.
47. *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*. **Dávila, M E, et al.** 2014, New J. Phys, p. 16 095002.
48. *Continuous Germanene Layer on Al(111)*. **Derivaz, Mickael, et al.** 2015, Nano Lett., pp. 2510–2516.
49. *Buckled Germanene Formation on Pt(111)*. **Li, Linfei, et al.** 2014, Adv. Mater, pp. 26, 4820–4824.
50. *Germanene: the germanium analogue of graphene*. **Acun, A, et al.** 2015, J. Phys.Condens. Matter , p. 27 443002.

51. *Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene.* **Matthes, Lars, Pulci, Olivia and Bechstedt, Friedhelm.** 2013, J. Phys. Condens. Matter, pp. 25, 39.
52. *Intrinsic carrier mobility of germanene is larger than graphene's: first-principle calculations.* **Ye, Xue-Sheng, et al.** 2014, RSC Adv., pp. 4, 21216-21220.
53. *"The Slater approximation for Coulomb exchange effects in nuclear covariant density functional theory".* **Huai-Qiang, Gu, et al.** 2013, Phys. Rev. C 87, 041301(R) .
54. *"Tuned Range-Separated Hybrids in Density Functional Theory".* **Baer, Roi, Livshits, Esther and and Salzner, Ulrike.** 2010, Annual Review of Physical Chemistry, pp. pp. 61: 85-109.
55. *Computational predictions of energy materials using density functional theory.* **Jain, Anubhav, Shin, Yongwoo and Persson, Kristin A.** 2016, Nature Reviews Materials , p. 15004.
56. *Constraining density functional approximations to yield self-interaction.* **Gidopoulos, Nikitas I. and Lathiotakis, Nektarios N.** 2012, J. Chem. Phys. , pp. pp. 136 , 224109 .
57. *Inhomogeneous Electron Gas.* **Hohenberg, P and Kohn, W.** 1964, Phys. Rev. 136, , pp. B864-B871.
58. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* **Kohn, W and Sham, L. J.** 1965, Phys. Rev. 140, p. A1133.
59. **Engel, Eberhard and Dreizler, Reiner M.** Density Functional Theory. [book auth.] An Advanced Course. *Theoretical and Mathematical Physics.* s.l. : 1st Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, pp. XV, 531.
60. **Parr, Robert G and Yang, Weitao.** *Density-functional theory of atoms and molecules.* New York : Oxford University Press, 1994.
61. **PAVPLOV, P V.** Teorema de Bloch. *Fisica del Estado Sólido.* Moscu : Mir, 1987, pp. 242-243.
62. **Kohanoff, Jorge.** *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods.* New York : Cambridge University Press, 2006.
63. **Connolly, Jhon W. D.** The X $\alpha$  Method. *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation.* s.l. : Springer US, 1977, pp. pp: 105-132.
64. *Special points for Brillouin-zone integrations.* **Monkhorst, Hendrik J. and Pack, James D.** 1976, Phys. Rev. B, pp. 13, 5188 .
65. *Silicene and Germanene: A First Principle Study of Electronic Structure and Effect of Hydrogenation-Passivation.* **Trivedi, Shyam, Srivastava, Anurag and Kurchania, Rajnish.** 2014, J. Comput. Theor. Nanosci, pp. 11, 781-788.
66. *Electrochemical Synthesis of CdSe Quantum Dot Array on Graphene Basal Plane using Mesoporous Silica Thin Film Templates.* **Kim, Young-Tae, et al.** 2010, Adv. Mater., pp. 515-518 .

67. *Hollow Core–Shell Mesospheres of Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Aggregates for High Capacity Li<sup>+</sup> Ion Storage.* **Deng, Da and Lee, Jim Yang.** 2008, *Chem. Mater.*, pp. 1841–1846.
68. *Mesoporous Hollow Sphere Titanium Dioxide Photocatalysts through Hydrothermal Silica Etching.* **Leshuk, Tim, Linley, Stuart and Baxter, George .** 2012, *ACS Appl. Mater.*, pp. 6062–6070.
69. *Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals.* **Dhas, N Arul and Suslick, Kenneth S.** 2005, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 2368–2369.
70. *TiO<sub>2</sub> nanotubes with a ZnO thin energy barrier for improved current efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized solar cells.* **Lee, Wonjoo, Kang, Soon Hyung and Kim, Jae-Yup.** 2009, *Nanotechnology*, p. 20:335706.
71. *Red, green, and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers.* **Stouwdama, Jan W and Janssen, René A.** 2008, *J. Mater. Chem.*, 2008,18, 1889-1894, pp. 18: 1889-1894.
72. *Long-wavelength quantum dot lasers on GaAs substrates.* **Ustinov, V M, et al.** 2000, *Nanotechnology*, p. 397.
73. *New quantum dot transistor.* **Mokerov, V G, et al.** 2001, *Nanotechnology*, pp. 552-555.
74. *Nanotubes and nanowires.* **Rao, C. N. R, et al.** 2004, *Chemical Engineering Scienc*, pp. 4665–4671.
75. *Surface Decoration of ZnO Nanorod Arrays by Electrophoresis in the Au Colloidal Solution Prepared by Laser Ablation in Water.* **He, Hui, et al.** 2010, *Langmuir*, pp. 8925–8932.
76. *Facile Hydrothermal Synthesis of Yttrium Hydroxide Nanowires.* **Li, Nan, Yanagisawa, Kazumichi and Kum, Nobuhiro .** 2009, *Cryst. Growth Des.*, pp. 978–981.
77. *Silica Nanotubes by Templated Thermolysis of Silicon Tetraacetate.* **Chen, Xin, et al.** 2011, *Chem. Mater.*, pp. 3129–3131.
78. *Ultrathin Na<sub>1.1V3O7.9</sub> Nanobelts with Superior Performance as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries.* **Liang, Shuquan, et al.** 2013, *ACS Appl. Mater.*, pp. 8704–8709.
79. *Nanowires and Nanoribbons of Charge-Density-Wave Conductor NbSe<sub>3</sub>.* **Hor, Y S, et al.** 2005, *Nano Lett.*, pp. 397–401.
80. *Hierarchical ZnO Nanostructures.* **Lao, Jing Yu, Wen, Jian Guo and Ren, Zhi Feng.** 2002, *Nano Letters*, pp. 1287–1291.
81. *Nanowires and nanotubes.* **Dresselhaus, M S, et al.** 2002, *Materials Science and Engineering: C*, pp. 129-140.
82. *Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires.* **Ferré, R, et al.** 1997, *Phys. Rev. B*, pp. 4066-4075.

83. *Ion-beam-assisted fabrication and manipulation of metallic nanowires*. **Rajput, N S, et al.** 2014, Nano Letters, p. 5.
84. *25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications*. **Dasgupta, Neil P, et al.** 2014, Adv. Mater., pp. 2137-2184.
85. *Formation of copper oxide nanowires and nanoparticles via electrospinning*. **Cai, YaNan, et al.** 2015, Science China, pp. 612-616.
86. *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Iijima, Sumio.** 1991, Nature, pp. 54-56.
87. *One dimensional nanostructured materials*. **Kuchibhatla, Satyanarayana V N T, et al.** 2007, Prog. Mater.Sci, pp. 699–913.
88. *High Curie Temperature Bi<sub>1.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>Te<sub>3</sub> Nanoplates*. **Cheng, Lina, et al.** 2012, J. Am. Chem. Soc., pp. 18920–18923.
89. *Chemically exfoliated ReS<sub>2</sub> nanosheets*. **Fujita, Takeshi, et al.** 2014, Nanoscale, pp. 12458-12462.
90. *Two dimensional silicon nanowalls for lithium ion batteries*. **Wan, Jiayu, et al.** 2014, J. Mater. Chem. A, pp. 6051-6057.
91. *Au Nanodisk-Core Multishell Nanoparticles: Synthetic Method for Controlling Number of Shells and Intershell Distance*. **Hong , Soonchang, et al.** 2014, Chem. Mater., pp. 3618–3623.
92. *Recent advances in the shape control of inorganic nano-building blocks*. **Young-wook , Jun, et al.** 2005, Coordination Chemistry Reviews, pp. 1766–1775.
93. *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. **Kim, Keun Soo, et al.** 2009, Nature , pp. 706-710.
94. *Graphene-based nanomaterials for energy storage*. **Pumera, Martin.** 2014, Energy Environ. Sci, pp. 668-674.
95. *Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time*. **Pradhan , D and Leung, K T.** 2008, J. Phys. Chem. C, pp. 1357–1364.



# ANEXOS

## ANEXO A: NANOMATERIALES

Una característica importante que distingue varios tipos de nanoestructuras es su dimensionalidad. El término "nano" se deriva de la palabra griega "nanos", lo que significa enano. Esta palabra "nano" se ha asignado "para indicar el número  $10^{-9}$ , es decir, una milmillonésima parte de cualquier unidad. Los nanomateriales pueden clasificarse según su dimensión es decir 0D, 1D, 2D, los materiales 3D no se incluye debido a superan los 100nm.

### 0D CERO-DIMENSIONAL

Son los bloques de construcciones más simples que se puede utilizar para el diseño de materiales a escala de nanómetros<sup>8</sup>. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las *nanopartículas*, *nanoclusters* y *nanocristales*.

Los *nanoclusters*, como las *nanopartículas*, poseen una estructura amorfa o bien semicristalina, pero son más pequeños que las *nanopartículas*, su diámetro oscila entre 1 y 10 nm. Además, los *nanoclusters* son sensibles a su tamaño y pueden ser más reactivos si se aumentan o se reducen proporcionalmente. Por último, los *nanocristales* son nanoestructuras monocristalinas, cuyo tamaño varía entre 1 y 30 nm. Los *nanocristales* semiconductores se conocen más comúnmente como puntos cuánticos.

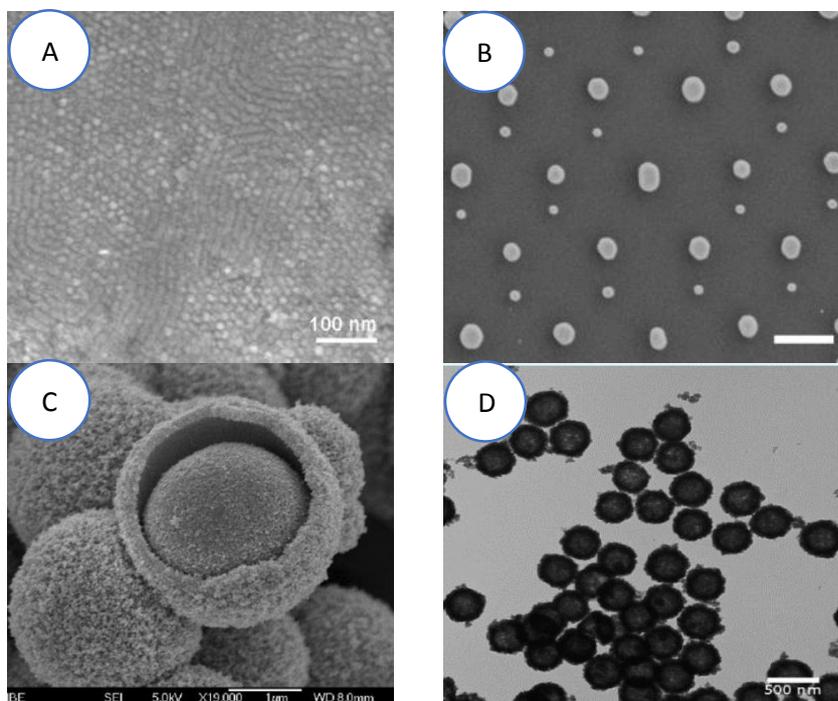


Ilustración 1. 1 Imagen de microscopio electrónico de Nanomateriales estructurados 0D sintetizados por varios grupos de investigación. (a) Los puntos cuánticos (66), (b) las nanopartículas de conjuntos binarias, (c) nanopartículas huecas de núcleo-envoltura (67) (68), (d) esfera hueca (69).

<sup>8</sup>Nanometro,  $1 \times 10^{-9}$ , Sistema Internacional.

Además, los puntos cuánticos 0D ha sido ampliamente considerados en celdas solares (70), diodos emisores de luz (LEDs) (71), láser (72), y los transistores de un solo electrón (73). Los equipos de prueba de embarazo (nanopartículas de oro), vendajes antibacterianos (nanopartículas de plata), varias cremas de protección solar (nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, u otras nanopartículas de óxido cerámico) son ejemplo de los productos de consumo que implica sintetizar químicamente OD. Led azul<sup>9</sup> novedoso nanomaterial 0D recientemente descubierto.

## 1D UNIDIMENSIONAL

Son aquellos en los cuales los electrones están confinados en las dos dimensiones (e. g., eje z y eje y), por lo cual, se mueven en una sola dirección (eje x) del espacio (74).

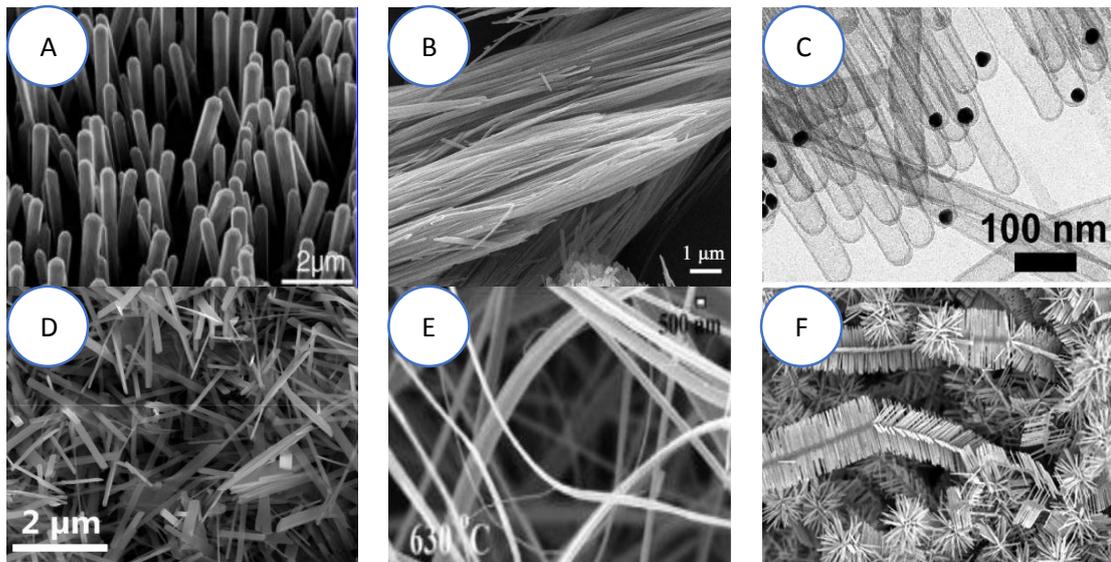


Ilustración 1. 2 Imagen de microscopio electrónico de NSMs 1D, elaborado por varios grupos de investigación. (a) Los nanocables (75), (b) nanovarillas (76), (c) nanotubos (77), (d) nanocintas (78), (e) nanocintas (79), y (f) nanoestructuras jerárquicas (80).

Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos (81). Los nanohilos y nanotubos son estructuras cristalinas con propiedades conductoras o semiconductoras (82) (83) (84) (85). En los últimos años en el campo de NMSs 1D, como los nanotubos ha alcanzado una atención significativa después del trabajos pioneros de (86). 1D NMSs tienen un gran impacto en la nanoelectrónica, nanodispositivos y sistemas, materiales nanocompuestos, recursos de energía alternativa y la seguridad nacional (87).

---

<sup>9</sup>El Premio Nobel 2014 en Física "for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources", *LED azul* reconocida recientemente la profunda novedad de las propiedades físicas que se pueden observar.

## 2D BIDIMENSIONAL

En un pozo cuántico los electrones están confinados en una dirección solamente (por ejemplo, en el eje  $z$ ), mientras que en las otras dos ( $x, y$ ) se mueven libremente.

Existen muchos materiales laminados con fuertes enlaces químicos en el plano y débiles acoplamiento entre laminas (capas), como el grafito. Estas estructuras laminadas proporcionan la oportunidad de ser dividido en láminas individuales independientes del grosor de un átomo. Estas laminas con una dimensión restringidos estrictamente a una sola lamina (capa) se conoce como materiales de dos- dimensionales o bidimensionales.

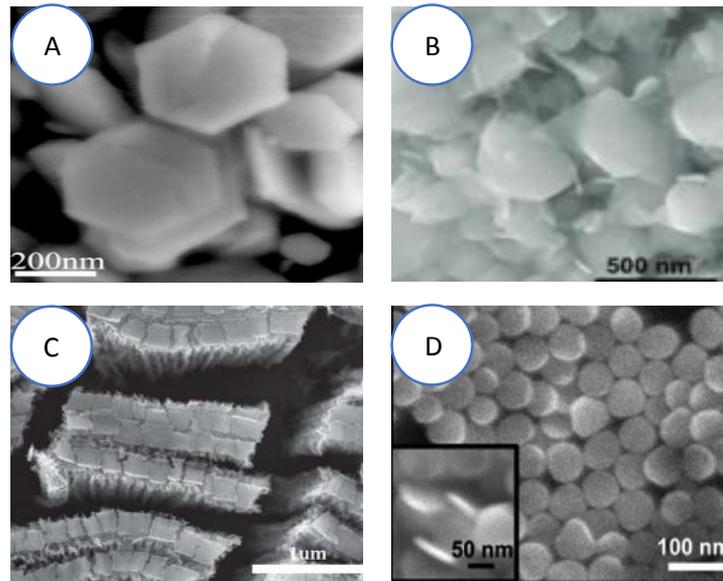


Ilustración 1. 3 Imagen de microscopio electrónico de diferentes tipos de NMSs en 2D. (a) nanoplacas (88), (b) nanoláminas (89), (c) nanowalls (90), y (d) nanodiscos (91).

Actualmente, la fabricación de materiales 2D (incluyendo pozos cuánticos) se ha convertido en un campo importante en la investigación de materiales actuales debido a las características fisicoquímicas que son diferentes de la contraparte de masa. Principalmente, estos materiales con geometrías definidas presentan características exclusivas de forma dependiente y exitosas aplicaciones en dispositivos de nano electrónica (92) (93).

Otras características interesantes de un material 2D no solo es para la comprensión básica del mecanismo de crecimiento, sino también para el desarrollo de aplicaciones innovadoras en fotocatalizadores, sensores, nanoreactores y nanocontenedores, (94) (95).

## ANEXO B: (ARCHIVOS INPUT)

### OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA (MÉTODO 1)

#Define the different datasets

ndtset 100

xcart: 0.0 0.0 0.0  
0.0 0.944862994 0.0

xcart+ 0.0 0.0 0.0 # The increment of xcart from one dataset to the other  
0.0 0.02 0.0

getwfk -1

#Definition of the unit cell

acell 1.0 1.0 40

chksymbreak 0

rprim 2.323902011467433 4.025116355673106 0.0  
2.323902011467433 -4.025116355673106 0.0  
0 0 -1

#Definition of the atom types

ntypat 1

znucl 6

#Definition of the atoms

Natom 2

typat 1 1

#Definition of the planewave basis set

ecut 25.0

#Definition of the k-point grid

kptopt 1

ngkpt 30 30 1

#Definition of the SCF procedure

nstep 450

toldfe 1.0d-6

diemac 10000.0

optforces 1

## CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS

#Definition of the unit cell

acell 1.0 1.0 40

chksymbreak 0

rprim 2.323902011467433 4.025116355673106 0.0

2.323902011467433 -4.025116355673106 0.0

0 0 -1

#Definition of the atom types

ntypat 1

znucl 6

#Definition of the atoms

natom 2

typat 1 1

xangst 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

-1.9408342782E-17 1.4207683046E+00 0.0000000000E+00

#temperature

occopt 3

tsmear 0.01

# energy of cut-off

ecut 25

#Definition of the SCF procedure

nstep 450

diemac 10000.0

# space k

kptopt 1

ngkpt 100 100 1

nshiftk 1

shiftk 0.0 0.0 0.0

prtwf 0

toldfe 1.0e-10

prtdos 2

## CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS

#Definition of the unit cell

acell 1.0 1.0 40

chksymbreak 0

rprim 2.323902011467433 4.025116355673106 0.0

2.323902011467433 -4.025116355673106 0.0

0 0 -1

#Definition of the atom types

ntypat 1

znucl 6

#Definition of the atoms

natom 2

# base

typat 1 1

xangst 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

-1.9408342782E-17 1.4207683046E+00 0.0000000000E+00

#temperature

occopt 3

tsmear 0.01

# energy of cut-off

ecut 25

#Definition of the SCF procedure

nstep 450

diemac 10000.0

# shift space k

nshiftk 1

shiftk 0.0 0.0 0.0

# stampa wf

prtwf 0

iscf -2

nband 40

tolwfr 1.0e-10

getden -1

kptopt -3

prtden 1

prteig 1

prtvol 3

kptbounds 0 0 0

1/3 1/3 0

1/2 0 0

0 0 0

#ndivk 52 26 46

ndivk 104 52 92

enunit 1

## OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA (MÉTODO 2)

```
#Define the methodology to find the minimum
ionmov 3      # Use the modified Broyden algorithm
ntime 30      # Maximum number of Broyden "timesteps"
tolmxf 5.0d-4 # Stopping criterion for the geometry optimization
xcart 0.0 0.0 0.0 # The starting values of the
          0.0 4.365267034 0.0 # atomic coordinates
toldff 5.0d-5
#Definition of the unit cell
acell 1.0 1.0 40.0 # The keyword "acell" refers to the lengths of the primitive vectors
chksymbreak 0
#rprim defined using 4.01 as lattice constant take of reference Trivedi...
rprim 3.788900607 6.562568356 0.0
      3.788900607 -6.562568356 0.0
      0 0 -1
#Optional parameter
ixc 1
occopt 3
tsmear 0.01
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
#Definition of the atom types
ntypat 1
znucl 32
#Definition of the atoms
natom 2      # There are two atoms
typat 1 1    # They both are of type 1, that is, Hydrogen
#Definition of the planewave basis set
ecut 25.0    # Maximal kinetic energy cut-off, in Hartree
#Definition of the k-point grid
kptopt 3     # Enter the k points manually
ngkpt 30 30 1 # Only one k point is needed for isolated system,
#Definition of the SCF procedure
nstep 450    # Maximal number of SCF cycles
```

diemac 10000.0

**Nota:** Los métodos 1 y 2 consisten en cálculos con procedimientos diferentes sin embargo el siguiente paso para el cálculo de la densidad de estados y estructura de bandas es el mismo a seguir es decir:

**I. Procedimiento Método 1**

1. Optimización Geométrica (parte importante del método)
2. Cálculo de la Densidad de estados
3. Calculo de la Estructura de bandas

**II. Procedimiento Método 2**

1. Optimización Geométrica (parte importante del método)
2. Cálculo de la Densidad de estados
3. Calculo de la Estructura de bandas

## **ANEXO C: PROCEDIMIENTO DEL CÁLCULO**

Se explica de una forma detallada el procedimientos seguir para el cálculo de las estructuras de grafeno monolayer (Planar, Buckled) y para Germaneno monolayer (Planar, Buckled) teniendo en cuenta que el procedimiento a seguir es el mismo para cada nanomaterial.

### **OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA (OG)**

1. Selección de la constante de red “a” (grafeno(a=2,45), reportes teóricos)
2. Obtención de los vectores  $r_{prim}$  a partir de la “a” (por el teorema de Pitágoras)
3. Descripción del input “germanene.in” (variables de entrada)
4. Selección del pseudopotencial norma conservada de Trouller-Martins (para grafeno C y para Germaneno Ge).
5. Descripción del archivo input grapheneC-C.files (en este archivo están los inputs de entrada y salida)
6. Ejecutar el cálculo con el código. (mpirun -np 2 abinit <grapheneC-C.files 2>&1 | tee grapheneC-C.log).

### **DENSIDAD DE ESTADOS**

1. Descripción del input “GrDOS.in” (con la longitud de enlace de la OG)
2. Descripción del input “GrDOS.files”
3. Ejecutar el cálculo con el código. (mpirun -np 2 abinit <GrDOS.files 2>&1 | tee gr\_DOS.log).

### **ESTRUCTURA DE BANDAS**

1. Descripción del input “GrGKMG.in”
2. Descripción del input “GrGKMG.files” (Muy importante debido a que este input contiene información de DOS)
3. Ejecutar el cálculo con el código. (mpirun -np 2 abinit <GrGKMG.files 2>&1 | tee gr\_GKMG.log)

**ANEXO D: (SOFTWARE)**



**<http://www.abinit.org/>**