

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

PROF. JORGE A. SABATO

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y
MAGNÉTICAS DE MONOCAPAS Y
NANOCINTAS DE DICALCOGENUROS
DE METALES DE TRANSICIÓN

TESIS PRESENTADA POR LIC. JEREMÍAS DANIEL PEREA ACOSTA

DIRECTORA: DRA. ANA MARÍA LLOIS.
CO-DIRECTORA: DRA. MARÍA ANDREA BARRAL.

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA, MENCIÓN EN FÍSICA

2021

República Argentina

Resumen

En esta tesis se analizan propiedades electrónicas y magnéticas de nanoestructuras de dicalcogenuros de metales de transición. Estos son una familia de compuestos con estructura laminar, como su nombre lo indica, formados por un metal de transición y dos calcógenos que tienen la fórmula MX_2 ($X = S, Se$ o Te). Cada lámina o monocapa, es una estructura cuasi-2D formada por tres planos atómicos enlazados covalentemente entre ellos, un plano central formado por un metal de transición rodeado por dos planos de calcógenos. Estas láminas se unen entre sí por fuerzas de van der Waals, como sucede en otros compuestos laminares como el grafito. En el desarrollo del presente trabajo se puso el foco de estudio en el $PtSe_2$, en particular en nanoestructuras 2D y en su interacción con distintos sustratos, y en nanocintas 1D obtenidas a partir de una monocapa.

Se presentan y estudian dos modelos para el crecimiento de una monocapa de $PtSe_2$ sobre $Pt(111)$. Estos modelos dan como resultado nanoestructuras con propiedades electrónicas muy diferentes y nos permiten inferir qué técnica de síntesis habría que utilizar para obtener sobre $Pt(111)$ una monocapa semiconductora con una barrera Schottky o bien una nanoestructura que se comporte como un contacto metálico. Los modelos de crecimiento estudiados están relacionados con resultados experimentales aparecidos en la literatura que intentamos interpretar en esta tesis.

También abordamos el estudio de sistemas cuasi-1D, nanocintas cortadas a partir de monocapas de $PtSe_2$. Calculamos sus propiedades electrónicas y magnéticas en función de distintos tipos de borde, así también los efectos resultantes de dopar estos últimos con metales de transición de la serie $3d$. Ponemos el foco en el magnetismo de borde resultante y en las propiedades de transporte. Se obtiene una rica gama de propiedades emergentes que podrían dar lugar al desarrollo de nanodispositivos con diversas funcionalidades.

Palabras clave: Dicalcogenenuros de Metales de Transición, Nanoestructuras, Nanomagnetismo, Contactos.

Abstract

In this thesis we study the electronic and magnetic properties of nanostructures of transition metal dichalcogenides. These last ones are a family of compounds with lamellar structure, formed by a transition metal atom and two chalcogen ones which meet the formula MX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$ or Te). Each nanosheet or monolayer in these compounds, is a quasi-2D structure built by three atomic layers covalently bound among themselves, with a central layer of transition metal atoms surrounded by two layers of chalcogen ones, one on each side. The monolayers are held together by forces of van der Waals, as it also happens with other lamellar systems such as graphite. In this work we have mainly focused on PtSe_2 , its 2D nanostructures and the interactions with different substrates, and also on 1D nanoribbons obtained from the monolayer.

We present and study two models for the growth of a PtSe_2 monolayer on $\text{Pt}(111)$. These models result in nanostructures with very different electronic properties and this allows us to which kind of synthesis or growth method should be used in order to obtain either a semiconducting monolayer on $\text{Pt}(111)$ together with a Schottky barrier, or a nanostructure which behaves as a metallic contact. The studied growth models are related to experimental results appeared in the literature, which we have tried to explain in this thesis.

We also addressed the study of quasi-1D systems, namely nanoribbons, cut out of PtSe_2 monolayers. We calculated electronic and magnetic properties of these systems as a function of different possible edges, as well as the effect of doping its edges with transition metals from the $3d$ series. The focus was set on border magnetism and on their transport character. A broad range of emergent properties have been obtained, which could lead to the development of nanodevices with a diversity of functionalities.

Keywords: Transition metal dichalcogenides, Nanostructures, Nanomagnetism, Contacts.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Christian Helman y Francisco Guller por su incalculable ayuda en mis primeros pasos en los cálculos con VASP y los DMTs. A Christian Helman y Dario Carabellino por el compilado del código VASP y el mantenimiento de los clusters del grupo.

Deseo agradecer el apoyo de la Universidad Nacional de San Martín, a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), al Grupo de Materia Condensada y al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN) por acogerme como miembro de sus instituciones. Ha sido un orgullo poder pertenecer a tan prestigiosas casas de altos estudios.

Al grupo del almuerzo y compañeros de oficina, Christian, Diana, Diego, Gustavo, Leo, Manuel, Mariano, Marina, Nahuel, Pablo, Pancho y Paula por los buenos momentos, por las risas, por su ayuda, por darme ánimo y en general por hacer esta experiencia mucho más placentera.

A mis padres, hermanos y mi familia por su continuo apoyo, confianza y amor. A mi pareja Mónica por apoyarme y aguantarme en los buenos y malos momentos, y empujarme hacia adelante cuando lo necesité.

Se agradece también el apoyo institucional del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de la beca doctoral interna en Diciembre de 2015 y a la Universidad Nacional de San Martín por el otorgamiento de la beca puente en 2020 para la finalización del doctorado.

Por último, me gustaría agradecer a Ana María Llois y María Andrea Barral, mi directora y co-directora de esta tesis doctoral, no solo por su incansable guía y ayuda en el camino académico, sino también por sus consejos y apoyo en las vicisitudes de la vida. Su calidez humana es tan grande como su calidad como científicas y mentoras.

A todos mi más grande y sincero agradecimiento, porque como dijo Sir Isaac Newton:

"Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes"

gracias por ser mis gigantes.

Publicaciones

“Monolayer of PtSe₂ on Pt(111): is it metallic or insulating? “, Jeremías Daniel Perea Acosta, María Andrea Barral, and Ana María Llois, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(23), 235002 (2020).

Índice

Agradecimientos	v
Publicaciones	vi
Índice	viii
Introducción	1
1 Método de Cálculo	5
1.1 DFT en VASP	5
1.2 Criterios de convergencia de los cálculos DFT	6
1.3 Optimización de las posiciones atómicas y constantes de red	8
2 Dicalcogenuros de Metales de Transición	10
2.1 Tabla periódica de los DMTs: las distintas estructuras cristalinas	10
2.2 Monocapas	11
2.3 Dependencia de las propiedades electrónicas con la dimensionalidad	14
El caso del PtSe ₂ : Transición de metal a semiconductor	15
2.4 Estabilidad de las monocapas 2D	16
2.5 Importancia de la introducción de la interacción de van der Waals.	19
3 Efectos de la interacción del sustrato con la monocapa de PtSe₂	21
3.1 Monocapa de PtSe ₂ /Pt(111)	21
Síntesis y resultados experimentales	21
¿Es la monocapa de PtSe ₂ sobre Pt(111) realmente aislante?	23
3.2 Monocapa de PtSe ₂ /Se/Pt(111)	28
3.3 Transición metal-semiconductor de la monocapa en función del grado...	31
3.4 Interfaces en Modelo I y II: ¿contacto óhmico o barrera Schottky?	35
3.5 Conclusiones del capítulo	36
4 Nanocintas de PtSe₂	38
4.1 Tipos de nanocintas de PtSe ₂	40
Nanocintas ZZ-1Se	41
Nanocintas ZZ-2Se	43
Nanocintas ZZ-1Pt	45
Nanocintas armchair	47
4.2 Propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de PtSe ₂	48
4.3 Estabilidad de las nanocintas de PtSe ₂	50
4.4 Conclusiones del capítulo	51

5 Dopaje de nanocintas de PtSe₂ con metales de transición 3d	52
5.1 Modificación estructural de nanocintas dopadas	53
Nanocinta dopada con Ti	54
Nanocinta dopada con V	54
Nanocinta dopada con Cr	55
Nanocinta dopada con Mn	56
Nanocinta dopada con Fe	56
Nanocinta dopada con Co	57
Nanocinta dopada con Ni	58
Nanocinta dopada con Cu	58
Nanocinta dopada con Pd	59
Resumen de las modificaciones estructurales de las nanocintas dopadas	60
5.2 Propiedades electrónicas y magnéticas de las nanocintas dopadas	61
5.3 Cargas de Bader	65
5.4 Conclusiones del capítulo	66
6 Conclusiones	67
A Apéndice A	69
A.1 Monocapas 2D	69
A.2 Nanocintas 1D	69
Bibliografía	72

Introducción

Como es bien sabido, las propiedades de los materiales no solo están determinadas por la composición y el ordenamiento atómico, sino también por la dimensionalidad de los fenómenos físicos que ocurren en ellos. Al adentrarse en la nanoescala, sus propiedades físicas y químicas pueden variar de forma apreciable, por ejemplo, el cobre se vuelve transparente, o el oro, que es un material insoluble, se transforma en soluble. En los últimos 15 años, el material sobre el que se ha puesto el foco de las investigaciones ha sido el grafeno. Esto se debe a la gran facilidad para manipularlo y a las propiedades especiales que posee debido a su baja dimensionalidad, que están ausentes en el grafito [1–3]. Los estudios teóricos y los métodos desarrollados para aislar monocapas de grafeno hicieron hincapié en explorar su utilidad en otros materiales con similar estructura laminar, entre ellos se encuentran los dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) [4–17].

Los DMTs que cristalizan en estructura similar grafito, presentan una interesante y variada gama de propiedades que han sido objeto de atención en los últimos años. Entre las ventajas que ofrecen estos materiales se destaca su abundancia en la naturaleza y su fácil manipulación como con el grafeno. Además, algunos de los DMTs son semiconductores con gaps¹ de energía de tamaños adecuados para ser usados en dispositivos electrónicos. [15, 16].

En cuanto a la estructura de los DMTs, podemos destacar algunas diferencias y similitudes con el grafito. En el caso del grafito, su estructura está compuesta por monocapas bidimensionales (2D) de grafeno apiladas y unidas por fuerzas de van der Waals. Sin embargo, los DMTs laminares consisten en el apilamiento de capas cuasi-2D, cuya fórmula general es MX_2 con M un metal de transición y X un átomo de la familia de los calcógenos. Se dice que son cuasi-2D, ya que están formadas por tres planos atómicos que a los efectos físico-químicos funcionan como una capa bidimensional. Estas capas cuasi-2D tienen un plano central compuesto por átomos de metal de transición con dos planos de calcógenos a cada lado. Las sucesivas capas cuasi-2D (de ahora en adelante 2D) se apilan y mantienen cohesionadas por medio de fuerzas de tipo van der Waals. La distribución relativa entre los átomos de cada plano da origen a diferentes tipos de arreglos, tal como pasa en el grafito, pero que en el caso de los DMTs es mucho más rico al no ser un compuesto monoatómico. El arreglo denominado 1H ocurre cuando la distribución de los átomos metálicos tiene coordinación prismática-trigonal, asimismo se denomina 1T cuando la coordinación es octaédrica y 1T' cuando se dimeriza el caso 1T. También puede ocurrir el apilamiento entre capas unidas por las interacciones débiles, tales como el tipo 2H

¹gap en inglés quiere decir literalmente brecha, en el estudio de semiconductores al hablar de gap se hace alusión a la banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción.

que se observa en los casos de MoS₂, WS₂, NbS₂.

La ligadura fuerte entre los átomos de metal y los calcógenos, dentro de una monocapa (ML²), tiene carácter covalente. Otra diferencia a destacar entre el grafeno y las monocapas de DMTs, es que el primero es químicamente inerte, mientras que los segundos son químicamente muy versátiles. Esta propiedad de los DMTs ofrece un espectro amplio de posibilidades, tales como aplicaciones a catálisis, almacenamiento de energía, sensores y dispositivos electrónicos del tipo MOSFET y circuitos lógicos. Esto se puede observar por ejemplo el caso de los DMTs en volumen, donde pueden ser aislantes (ej. HfS₂[18]), semiconductores (ej. MoS₂ y WS₂[19]), semimetálicos (ej. WTe₂[20]) y metálicos (ej. NbS₂[21] y VSe₂[22]). Unos pocos de ellos como el NbSe₂[23] y el TaS₂[24] presentan excitaciones de baja energía, tales como superconductividad, ondas de densidad de carga y transición de Mott.

Al igual que en el caso del grafeno, se puede utilizar un proceso de exfoliación para obtener monocapas o películas de pocas capas. En este proceso se logra preservar algunas de las propiedades de volumen e incorporar nuevos efectos debido al confinamiento. [4–6]. Actualmente existen diversos métodos para obtener las monocapas de DMTs: Epitaxia de haces moleculares (MBE³), Deposición Química de Vapor (CVD⁴), métodos de exfoliación en líquido, entre otros. Cabe destacar que se puede ampliar aún más el rango de propiedades de los DMTs usando técnicas de dopaje, aleación o cambiando la secuencia de apilamiento. Además se han observado efectos de baja dimensionalidad en el compuesto MoS₂: cuando se pasa de una bicapa a una monocapa, el gap semiconductor pasa de ser indirecto a directo. Es por esto que se espera poder obtener también cambios importantes al construir bicapas o armar heteroestructuras con distintos DMTs [17, 25].

Los sistemas semiconductores bidimensionales (2D) han mostrado un gran potencial para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas[26–29]. Sin embargo, su desarrollo está limitado por la aparición de una barrera de Schottky en la unión metal-semiconductor, que es difícil de ajustar con metales convencionales debido al efecto de una fuerte fijación del nivel de Fermi. A pesar de ello, este problema puede solucionarse usando metales 2D, que se unen a los semiconductores 2D a través de interacciones de van der Waals. Escogiendo adecuadamente el metal 2D se puede modular la barrera de Schottky hasta hacerla desaparecer [30]. Por lo mismo, se ha empezado a prestar atención a las interfases metal-semiconductor en los DMTs, ya sea enfocados en contactos [31–33] para dispositivos o en las heterouniones en las heteroestructuras como un nanodispositivo.

Existen una cantidad innumerable de trabajos teóricos y experimentales sobre nanocintas de grafeno cuasi-1D que presentan propiedades magnéticas y electrónicas novedosas. Así también, el número de trabajos sobre nanocintas a base de materiales 2D va en aumento, h-BN[34, 35], h-AlN[36], Germaneno[37], Fosforeno[38], Siliceno[39], MgO[40], ZnO[41, 42] y BeO[43], entre muchos otros compuestos. Por parte de los DMTs en los últimos años se han investigado y publicado artículos sobre nanocintas de MoS₂, WS₂, WS₂, WS₂, ReS₂, ReSe₂, TiS₂, TiSe₂, NbS₂, NbSe₂, TaS₂, TaSe₂, PtS₂, ZrS₂, etc. [44–50]. Estas poseen propiedades novedosas e interesantes,

²del inglés monolayer, y ser la forma generalizada de abreviarla en la literatura

³por sus siglas en inglés Molecular Beam Epitaxy

⁴por sus siglas en inglés Chemical Vapour Deposition

por ejemplo, las nanocintas MoS₂ tipo zig-zag presentan el surgimiento de momentos magnéticos y la metalización de uno de sus bordes, las nanocintas zig-zag de 1H-NbS₂ presentan ondas de densidad de espín, las nanocintas de ZrS₂ tipo armchair tienen una dependencia tipo par-impar que produce una oscilación de la energía del gap con el ancho de la nanocinta, etc.

A pesar del gran trabajo experimental y teórico desarrollado en los últimos años sobre los dicalcogenuros de metales de transición, son muchos los aspectos que aún quedan por entender. Teniendo en cuenta esta circunstancia, en la presente tesis se ha enfocado en el estudio de nanoestructuras de PtSe₂, que comienza a vislumbrarse como un sistema de gran interés dentro de la familia de los DMTs. El primer trabajo que logró sintetizar una monocapa de PtSe₂ es el de Wang Y. et al. [51], donde se reporta esta síntesis por selenización directa de un sustrato de platino. Determinan que su configuración es 1T y que es un semiconductor con un gap en torno a 1.2 eV con una elevada movilidad electrónica. Además, demostraron su capacidad como fotocatalizador mediante la fotodegradación del azul de metileno, como puede verse en la Fig. 1.

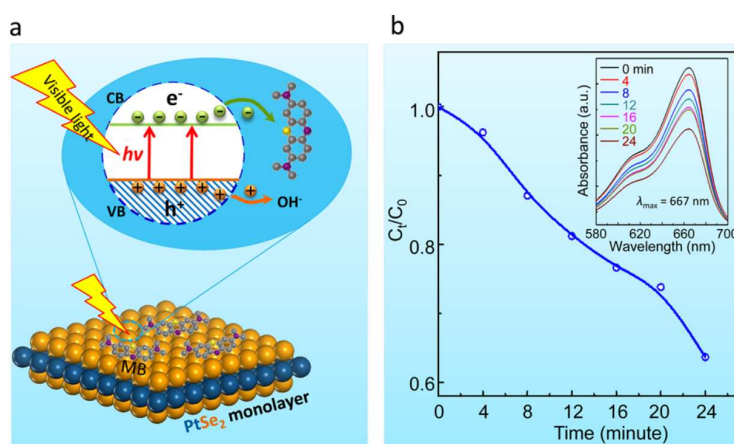


Figura 1: Actividad fotocatalítica de una película de PtSe₂ de una ML. (a) Diagrama esquemático de la degradación fotocatalítica de moléculas de azul de metileno (MB). Los electrones y los huecos se excitan mediante la irradiación con luz visible de películas epitaxiales de monocapa de PtSe₂. La degradación de MB por electrones fotoinducidos demuestra la actividad fotocatalítica de la ML de PtSe₂. (b) Trazo de tiempo de la concentración normalizada (C_t/C_0 , donde C_t y C_0 son las concentraciones de MB en el tiempo t min y 0 min, respectivamente) de la absorbancia a una longitud de onda de 667 nm, el pico de absorbancia principal de MB. El recuadro muestra los espectros de absorción UV-vis de MB, registrados a intervalos de tiempo de 4 min. Extraído Ref.[51].

Motivados por el trabajo de Wang Y. et al., nuestro interés es estudiar en forma teórica el crecimiento de una monocapa de PtSe₂ por selenización directa de una superficie de platino, así como las propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de PtSe₂ en función del tipo de borde y dopaje.

En el Capítulo 1 explicaremos superficialmente las generalidades de DFT en VASP y los criterios de convergencia que utilizaremos a lo largo de toda la tesis.

En el Capítulo 2 presentaremos las características generales de los DMTs, sus estructuras y los elementos que los pueden componer, los distintos politipos de monocapa que poseen y su estabilidad, una breve explicación de por qué las MLs de

distintos DMTs prefieren un politipo u otro a través de un modelo de uniones fuertes (*tight binding*), también la dependencia de sus propiedades con la dimensionalidad y, por último el papel que juegan las interacciones de van der Waals.

En el Capítulo 3 se estudia el crecimiento de la ML de PtSe₂ sobre Pt(111) y realizamos un análisis del contacto que surge en la interfaz.

En el Capítulo 4 se calculan las propiedades de nanocintas de monocapas de PtSe₂ en función de su tipo de borde, los distintos tipos de nanocintas que se pueden obtener a partir de una ML 1T de un DMT y un estudio detallado para los cuatro tipos de borde para las nanocintas, sus reconstrucciones estructurales, ordenamientos, y propiedades electrónicas y magnéticas.

En el Capítulo 5 se estudian las propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de PtSe₂ dopadas con metales de transición, hallamos sus reconstrucciones y sus ordenamientos magnéticos.

En el Capítulo 6 presentamos nuestras conclusiones.

Capítulo 1

Método de Cálculo

Las simulaciones computacionales se realizaron dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [52]. En esta tesis se usó en todos los casos la aproximación PBE-GGA[53] para el potencial de intercambio y correlación, a menos que se indique otra cosa. Los potenciales tipo GGA son buenas aproximaciones para describir estados con componentes de orbitales de metales de transición, tales como los que aparecen en los dicalcogenuros.

Se utilizó el código VASP [54, 55] que implementa la teoría DFT para la resolución de sistemas periódicos tridimensionales.

1.1 DFT en VASP

El programa VASP resuelve el hamiltoniano electrónico en una base de ondas planas que ocupan todo el espacio [50]. Esta base tiene la ventaja de ser muy simple, facilitando enormemente el cálculo de las funciones y los elementos de matriz del hamiltoniano. La desventaja es que se requiere un gran número de ondas planas para describir correctamente las funciones de onda. Una manera de subsanar este problema es mediante el uso de los llamados pseudopotenciales. Un pseudopotencial es una aproximación al potencial electrostático de un ión (el núcleo y los electrones internos) diseñado para reproducir exactamente la función de onda por fuera de una esfera de radio dado, reemplazándola por una función más suave en el interior (ver 1.1). Gran parte de las propiedades electrónicas de los sólidos no dependen del valor de la función de onda en las cercanías de los núcleos atómicos, por lo que el uso de pseudopotenciales es una alternativa viable. En el código VASP se utiliza el llamado método PAW (“Projector Augmented Waves”) [55], que consiste en calcular la función de onda a partir de pseudopotenciales y aplicar, posteriormente, correcciones que la acercan a la función de onda que se obtendría sin aproximaciones de forma. La función de onda exacta (ψ) se expresa de la siguiente manera:

$$\psi = \psi' + \sum_i (\phi_i - \phi'_i) c_i \quad (1.1)$$

donde ψ' es la función de onda autoconsistente obtenida a partir de pseudopotenciales, ϕ'_i denota a los orbitales atómicos correspondientes a dichos pseudopotenciales, ϕ_i son los orbitales atómicos que surgen del potencial exacto y c_i son tales que $\psi' = \sum_i \phi'_i c_i$

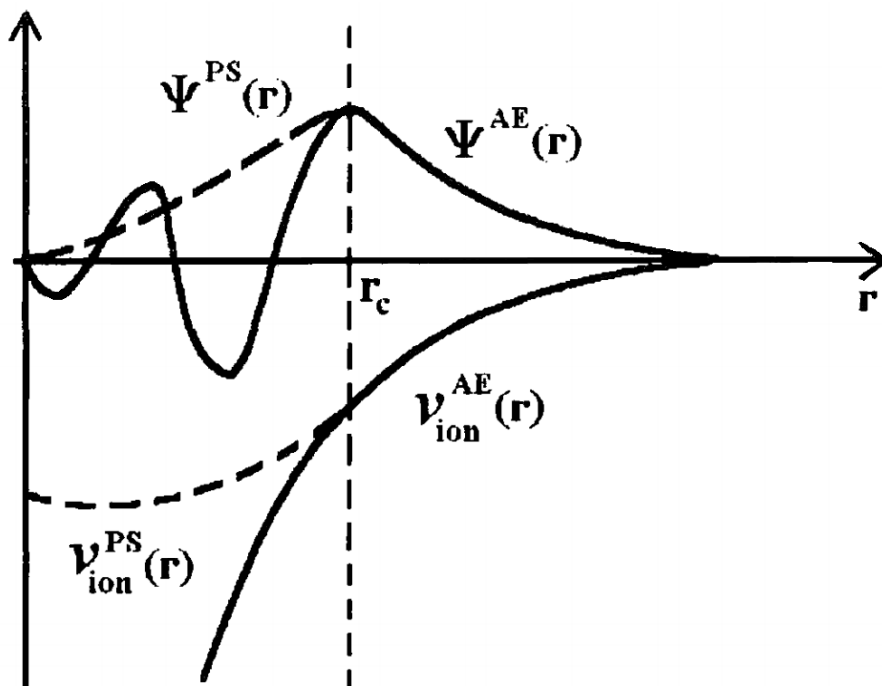


Figura 1.1: Representación de los potenciales iónicos V_{ion} y funciones de onda correspondientes ψ , exactos (líneas gruesas) y aproximados por pseudopotenciales (líneas punteadas). Los pseudopotenciales y pseudo-orbitales son más suaves y se describen más fácilmente con una base de ondas planas. Imagen extraída de la Ref. [56].

Dentro del método PAW, la influencia de los electrones internos se toma en cuenta en la generación de los pseudopotenciales, pero las interacciones de los mismos con los electrones de valencia no entran explícitamente en el Hamiltoniano. Los orbitales de los electrones internos se toman como los del átomo aislado y no se modifican durante el cálculo autoconsistente, al contrario de lo que ocurre en un cálculo "all electron". Esta aproximación es la llamada "frozen core".

1.2 Criterios de convergencia de los cálculos DFT

La precisión de los cálculos en DFT está dada principalmente por dos parámetros: la grilla de puntos k y la cantidad de funciones de onda incluidas en la base, las que son determinadas por el parámetro ENCUT en el caso del código VASP. Para obtener un resultado confiable, la base de funciones de onda y la malla de puntos k deben ser lo suficientemente grandes. Pero cuanto más grande son la base y la malla de puntos k , más aumenta el costo computacional y, en cierto punto, se vuelve prohibitivo, por lo que es crucial encontrar el equilibrio entre precisión y costo computacional, siempre teniendo en cuenta el resultado que se desea obtener (por ejemplo, la energía del sistema). En ciertas ocasiones puede ser necesario estudiar la convergencia en otras cantidades, como momentos magnéticos, densidades de estado en energía, etc.

Si bien el VASP ha sido diseñado para resolver sistemas 3D, en esta tesis se lo usa, principalmente, para resolver sistemas 2D y 1D, lo que se logra al agregar espacio vacío en la dirección en la que se desea romper la periodicidad, de modo tal que las réplicas de la celda unidad no interactúen entre sí. Cuanto mayor sea el vacío, más se acerca al caso ideal donde la interacción entre réplicas de la celda unidad

(c.u.) son nulas. En la práctica, poner un espacio vacío excesivamente grande es muy caro computacionalmente, ya que todo ese espacio debe ser llenado por ondas planas. A esta técnica suele llamársela “aproximación de la supercelda” o “método de la supercelda”.

En la Fig.1.2 se muestra la evolución de la energía total de una monocapa aislada de PtSe₂ en función del número de puntos k. Se ve que a partir de considerar una grilla de 21 puntos k ($8 \times 8 \times 1$), en adelante, la energía total comienza a estabilizarse. Con un mallado de puntos k lo suficientemente denso se puede hacer converger, entonces, el valor de la energía total con la precisión deseada para el conjunto de parámetros elegidos. La grilla de puntos k empleada es del tipo Monkhorst [57].

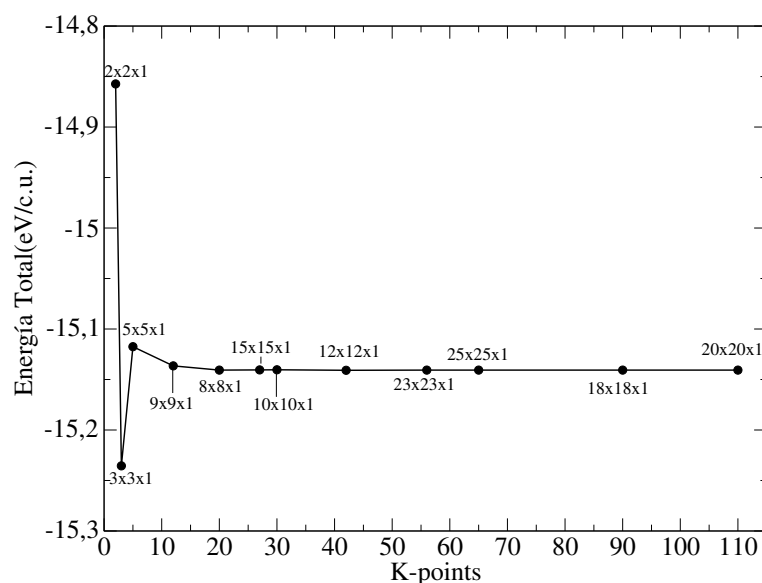


Figura 1.2: Ajuste de la energía de la monocapa de PtSe₂ en función de los punto k.

Se realizó un tratamiento similar para determinar el valor de ENCUT, parámetro de VASP que determina la cantidad de ondas planas que son necesarias para que la energía converja. A modo de ejemplo, en la Fig. 1.3, se puede ver la curva de energía en función del ENCUT para la ML de PtSe₂, el valor de la energía se estabiliza para valores de ENCUT superiores a 450, y cuando este parámetro está por encima de 500 la energía oscila aproximadamente un meV.

Los dicalcogenuros tienen estructuras laminares unidas entre sí por fuerzas de van der Waals y se puede obtener una buena aproximación para una monocapa (ML) partiendo del sistema 3D y separando las MLs lo suficiente como para que no interactúen entre ellas.

En la monocapa de PtSe₂ a partir de un espacio vacío de 7.5Å, no se observan cambios en la densidad de estados, como puede verse en la Fig. 1.4; no obstante, como margen de seguridad y por ser la distancia más ampliamente utilizada y sugerida en la bibliografía, todos nuestros cálculos se realizaron con un mínimo de 15Å de espacio vacío.

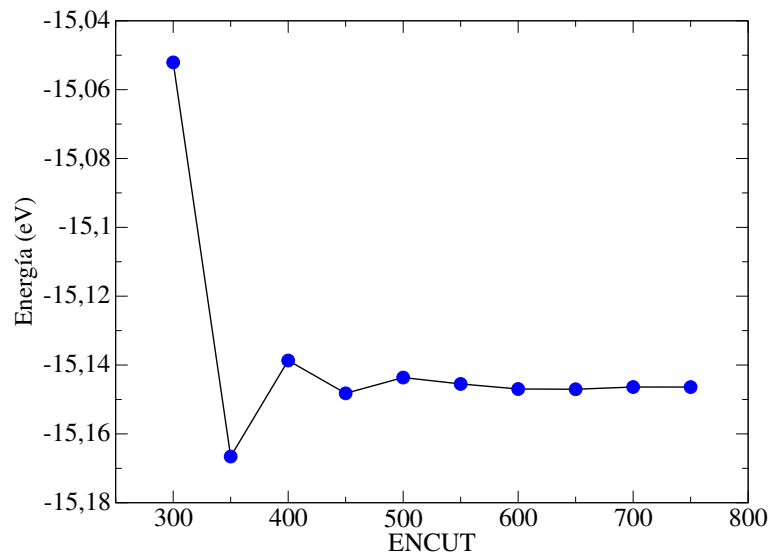


Figura 1.3: Ajuste de la energía de la monocapa de PtSe_2 en función del parámetro ENCUT.

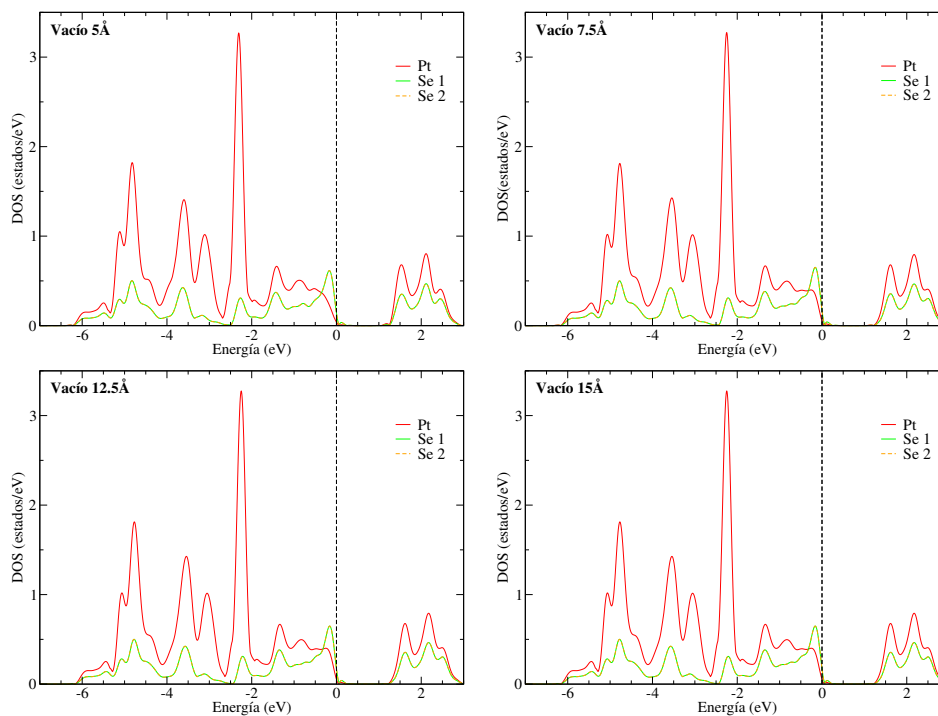


Figura 1.4: DOS de monocapas de PtSe_2 con espacios vacíos de 5\AA , 7.5\AA , 12.5\AA y 15\AA .

1.3 Optimización de las posiciones atómicas y constantes de red

Si bien el cálculo de la estructura electrónica de un sistema sin relajar puede dar información relevante, esto no representa necesariamente una estructura física real. Normalmente es necesario realizar una relajación de las posiciones atómicas dentro de una celda para encontrar las posiciones de equilibrio correctas. Como en la gran mayoría de los cálculos dentro del marco de DFT, la relajación en VASP implica un proceso iterativo autoconsistente que involucra el cálculo de los estados electrónicos y fuerzas para una configuración dada. En base a esto, el programa realiza el movimiento de los átomos obteniendo una nueva configuración y vuelve a empezar.

Lo ideal es partir de una configuración lo más cercana posible a la configuración de menor energía, para lo cual uno se basa en parámetros de red experimentales y en datos bibliográficos existentes sobre el sistema en estudio. Por lo general, se busca llegar a la configuración de menor energía. No obstante, en ocasiones se busca una configuración específica, ya conocida, que existe bajo ciertas condiciones. En estos casos se deben tomar los recaudos necesarios para que el sistema no se desvíe del régimen deseado. En esta tesis, las constantes de red se ajustaron utilizando el método de cuadrados mínimos, a una parábola formada por los valores de energía de configuraciones relajadas con distintos parámetros de red. El mínimo de la parábola representa la estructura de menor energía, por ende la energéticamente más estable, cuyo valor de parámetro de red se tomó como óptimo. Como ejemplo se muestra en la Fig. 1.5 el ajuste para la constante de red de la monocapa de PtSe₂.

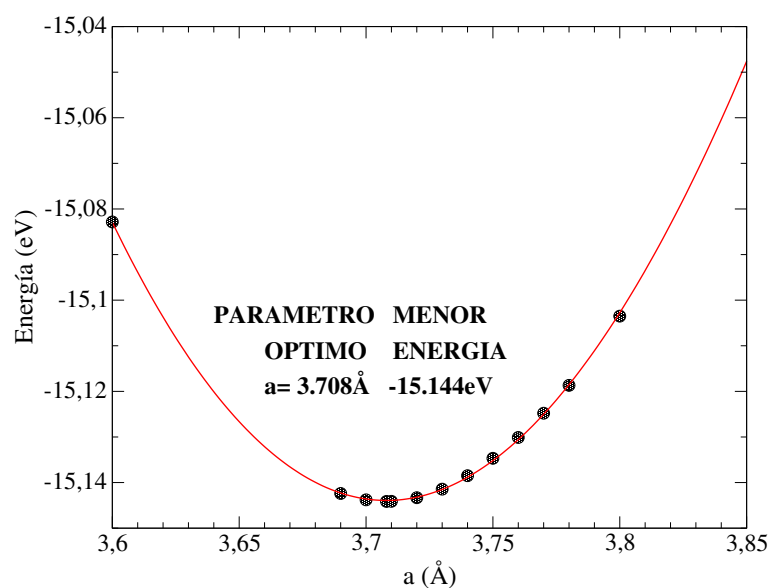


Figura 1.5: Ajuste por cuadrados mínimos de la energía de la monocapa de PtSe₂ en función de la constante de su red "a". El mínimo de la parábola indica la constante de red óptima.

Capítulo 2

Dicalcogenuros de Metales de Transición

En este capítulo se discuten características generales de los dicalcogenuros de metales de transición. Los DMTs son materiales que presentan estructuras laminares de monocapas cuasi-2D. Cada monocapa está formada por tres planos atómicos, una capa de metal de transición, con un arreglo hexagonal centrado, se encuentra entre dos capas de calcogénos (S, Se o Te). Los átomos dentro de una monocapa están ligados por medio de uniones covalentes y, a su vez, las monocapas están unidas entre ellas por fuerzas de van der Waals.

Si bien existen DMTs que no son laminares o que se componen de un metal de transición y dos oxígenos, estos escapan al alcance de esta tesis [58]. En la Sección 2.2 se dan más detalles sobre las monocapas de DMTs y sus configuraciones.

2.1 Tabla periódica de los dicalcogenuros: las distintas estructuras cristalinas

1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98,91)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	58 Hf 178,49	59 Ta 180,95	60 W 186,21	61 Re 186,21	62 Os 190,23	63 Ir 192,22	64 Pt 195,08	65 Au 196,97	66 Hg 200,59	67 Tl 204,38	68 Pb 207,20	69 Bi 208,98	70 Po (208,98)	71 At (209,99)	72 Rn (222,02)
87 Fr (223,02)	88 Ra (226,03)	89 Ac (227,03)	90 Rf (261,11)	91 Db (262,11)	92 Sg (263,12)	93 Bh (264,12)	94 Hs (265,13)	95 Mt (268)	96 Ds (269)	97 Rg (272)	98 Uub (277)			99 Uuq (285)	100 Uuh (289)		

58 Ce 141,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (144,91)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237,05)	94 Pu (244,06)	95 Am (243,06)	96 Cm (247,07)	97 Bk (247,07)	98 Cf (251,08)	99 Es (252,08)	100 Fm (257,10)	101 Md (258,10)	102 No (259,10)	103 Lr (262,11)

Figura 2.1: Se marcan en la tabla periódica los metales de transición (azul) y los calcógenos (verde) que forman compuestos de la familia de los DMTs.

Hasta el momento, se conocen aproximadamente 40 compuestos diferentes en esta familia [19] y en principio pueden obtenerse sistemas 2D y 1D a partir de todos ellos. En la Fig. 2.2 se muestran los 3 politipos más frecuentes y más estudiados de los DMTs en volumen, estos son el 1T, 2H y 3R. Cabe aclarar que existen más configuraciones[59] posibles, pero son casos raros o limitados a una serie de condiciones poco frecuentes. Las estructuras de las monocapas pueden ser 1T, 1T' y 1H, las mismas se describirán con más detalle en la siguiente sección.

Estos politipos corresponden al apilamiento sucesivo de monocapas individuales que se unen por interacción de van der Waals, como se indicó más arriba. El primer politipo es el más sencillo; consiste en un apilamiento de monocapas 1T, la celda unidad solo contiene 3 átomos y en el apilamiento de las ML están alineados los metales de transición y los calcógenos a lo largo del eje z , de manera tal que la secuencia de planos es del tipo AAAA (tomando cada ML como un plano). El arreglo 2H está formado por el apilamiento de monocapas 1H, pero que están desplazadas entre sí, de modo tal que los metales de transición quedan alineados en el eje z con los calcógenos de la segunda monocapa, obteniendo un apilamiento de planos del tipo ABAB, por lo que la celda unidad (c.u.) de los DMTs 2H está formada por 6 átomos (2 ML). La configuración 3R es menos frecuente, su c.u. está formada por 3 MLs, desplazadas siguiendo un apilamiento ABCABC y simetría romboédrica. Al igual que en la 2H, el metal de una monocapa coincide con el calcógeno de la siguiente, pero esto se repite en 3 MLs sucesivas.

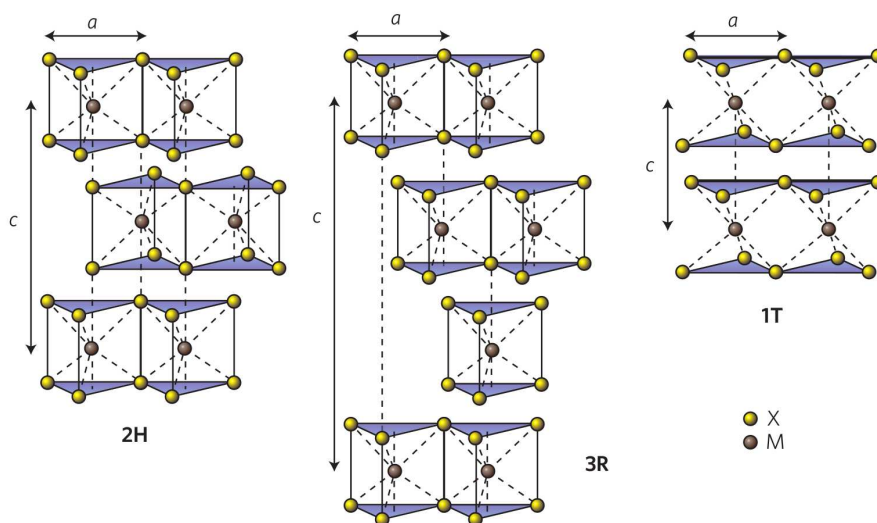


Figura 2.2: Representación de las estructuras de los politipos: 2H (simetría hexagonal, dos monocapas por c.u., coordinación prismática trigonal), 3R (simetría romboédrica, tres monocapas por c.u., coordinación prismática trigonal) y 1T (simetría tetragonal, una capa por c.u., octaédrica coordinación). Los átomos de calcógeno (X) son amarillos y los átomos metálicos (M) son grises. (Extraído de Ref. [17]).

2.2 Monocapas

Cada monocapa está formada por tres planos atómicos, un plano central de átomos de metal de transición se encuentra entre dos planos de calcógenos. Los átomos están ligados entre sí por uniones covalentes. En la Fig. 2.3 se esquematizan los dos tipos de monocapas y los parámetros estructurales que las caracterizan: los dos vectores

primitivos de la red, a_1 y a_2 , de largo a , y zc , la separación entre el plano de átomos metálicos y los de calcógenos (S/Se/Te). La monocapa tipo 1T presenta la simetría puntual D_{3d} y la 1H la del grupo D_{3h} , que resultan de considerar las posiciones de los primeros vecinos de cada átomo metálico en cada caso, como se muestra en la Fig. 2.3. En las monocapas 1T la coordinación es octahédrica y en el caso 1H es prismática trigonal.

Las monocapas de DMTs son termodinámicamente muy estables y rígidas [19, 60, 61]. Su estructura se preserva al separarlas de sus apilamientos 3D respectivas y su rigidez puede llegar, en algunos casos, a 2/3 de la del grafeno, comparable a la del nitruro de boro (BN) [19].

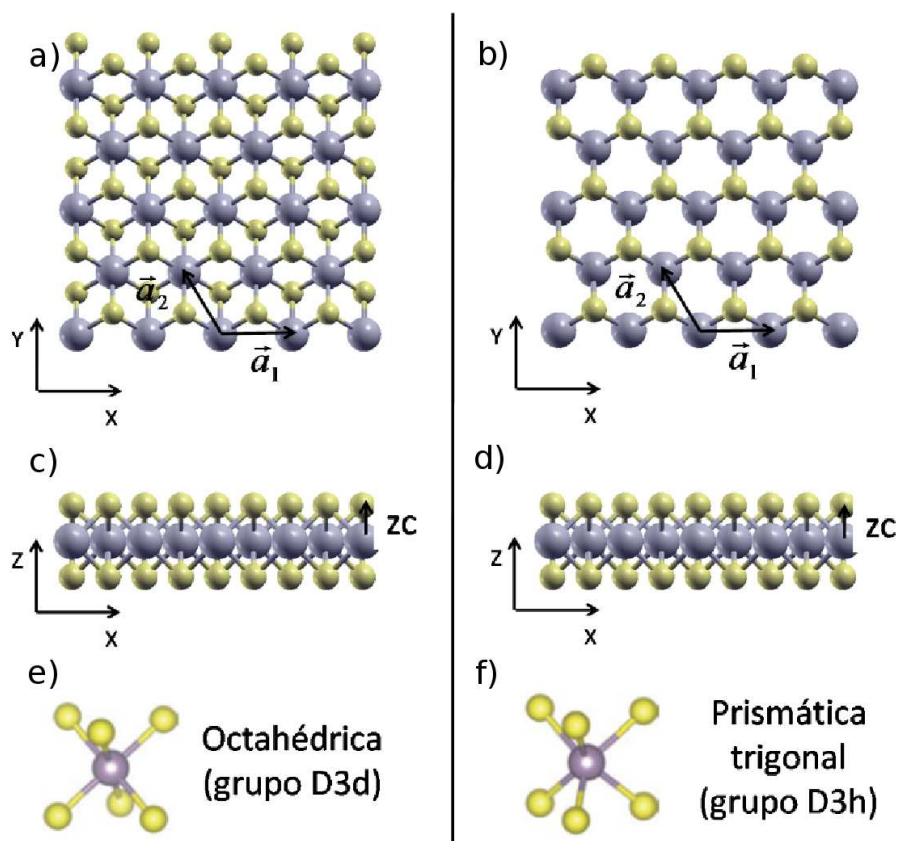


Figura 2.3: Vista a) y b) superior, c) y d) lateral, e) y f) simetría puntual, para las monocapas de DMTs, 1T (izquierda) 1H (derecha). Las esferas amarillas representan los átomos de calcógenos (S, Se o Te) y las violetas representan átomos de metal de transición. a_1 y a_2 son los vectores primitivos de la red de Bravais y $2zc$ marca el espesor de la monocapa. Las simetrías puntuales dadas por la posición de los primeros vecinos de los átomos metálicos son del grupo D_{3d} y D_{3h} , respectivamente.

Las dos configuraciones para monocapas, 1T y 1H, difieren solamente en las posiciones internas de los átomos. En el caso de la configuración 1T, los calcógenos ubicados en los planos superior e inferior difieren en la ubicación de los átomos según x e y . Desde una vista superior se ve una red hexagonal centrada, mientras que la configuración 1H presenta los planos de calcógenos alineados a lo largo del eje z y en su vista superior se ve un arreglo tipo panal de abejas (ver Fig. 2.3 a y b).

El carácter y las energías de los estados electrónicos pueden entenderse a partir de un simple modelo de uniones fuertes (*tight binding*). Los orbitales dsp de los metales de transición se reorganizan en nuevos estados híbridos orientados según las direcciones de sus primeros vecinos. Estos orbitales híbridos, a su vez, se mezclan con

los orbitales tipo p de los S/Se/Te para formar estados enlazantes y antienlazantes tipo σ . Los orbitales híbridos del metal de transición correspondientes a la geometría 1T son los llamados d^2sp^3 y los correspondientes a la 1H, d^4sp . En ambos casos existen estados sobrantes, que no participan de las uniones químicas. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 muestran las combinaciones lineales de orbitales dsp que dan lugar a los híbridos d^2sp^3 y d^4sp , respectivamente (Ref. [62]).

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\
 \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \\
 \psi_7 &= d_{x+y} \\
 \psi_8 &= d_{x+z} \\
 \psi_9 &= d_{y+z}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{51}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{3}p_x + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{3}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{x+z} \\
 \psi_2 &= \frac{51}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
 &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
 \psi_3 &= \frac{51}{18}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
 &\quad + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
 \psi_4 &= \frac{51}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z + \frac{\sqrt{2}}{3}p_x + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} + \frac{1}{3}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{x+z} \\
 \psi_5 &= \frac{51}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
 &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} - \frac{1}{2}d_{y+z} \\
 \psi_6 &= \frac{51}{18}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{\sqrt{2}}{6}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{6\sqrt{3}}d_{z^2} - \frac{1}{6}d_{x^2-y^2} \\
 &\quad + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2\sqrt{3}}d_{x+z} + \frac{1}{2}d_{y+z} \\
 \psi_7 &= \frac{1}{\sqrt{18}}s - \sqrt{\frac{17}{18}}d_{z^2} \\
 \psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{3}}p_x - \sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2}
 \end{aligned}$$

$$\psi_9 = \frac{1}{\sqrt{3}}p_y + \sqrt{\frac{2}{3}}d_{y+z}$$

(2.2)

En los dicalcogenuros de metales de transición, el orden de las energías de los orbitales es $d < s < p$. Para el caso del Mo, por ejemplo, los orbitales que intervienen en la hibridación son los $4d$, el $5s$ y los $5p$. Los estados ψ_{1-6} forman uniones σ con los orbitales p de los S/Se/Te, como se esquematiza en la Fig. 2.4. Los estados ψ_{7-9} terminan siendo estados no enlazantes del compuesto.

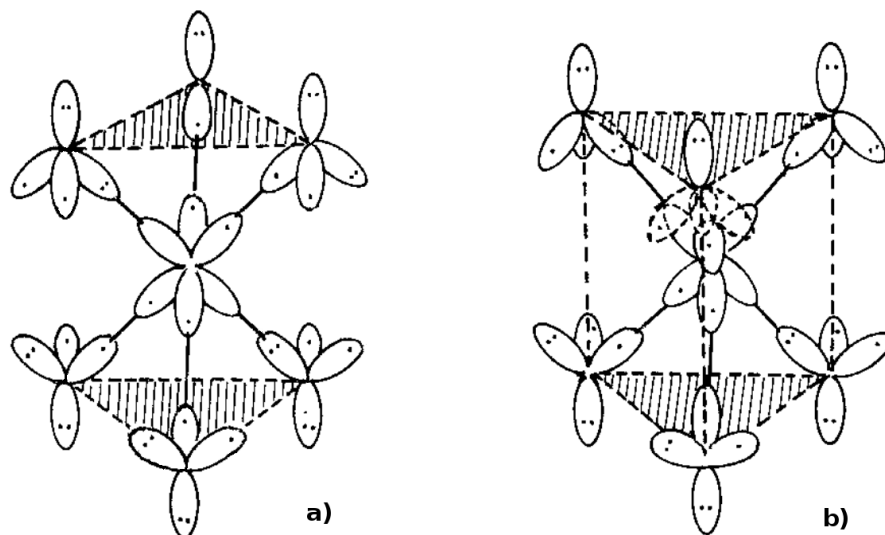


Figura 2.4: Orbitales híbridos para la geometría a) 1T (d^2sp^3) y b) 1H (d^4sp). Las funciones ψ_{1-6} se mezclan con orbitales p de los S/Se/Te para formar uniones σ . No se incluyen en el diagrama los estados no enlazantes ψ_{7-9} . Extraído de la Ref. [59].

De esta forma, la estructura de bandas de una monocapa de DMT contiene 6 estados enlazantes, 6 estados antienlazantes y 3 estados no enlazantes. El caso 1T corresponde a los orbitales $d_{xy,xz,yz}$ que están degenerados. En el caso 1H, los estados no enlazantes se separan en dos grupos: un estado que es esencialmente el orbital de simetría d_{z^2} y dos estados de mayor energía con carácter d_{xy,x^2-y^2} y p de metal de transición. La situación se representa esquemáticamente en la Fig. 2.5.

2.3 Dependencia de las propiedades electrónicas con la dimensionalidad

Como ya hemos dicho en la introducción, en volumen los DMTs pueden ser aislantes (ej. HfS_2), semiconductores (ej. MoS_2 y WS_2), semimetálicos (ej. WTe_2 y TeSe_2) y metálicos (ej. NbS_2 y VSe_2).

Las monocapas suelen presentar efectos de confinamiento [4–6] y esto puede verse reflejado, por ejemplo, en la transformación de semiconductor indirecto en volumen a semiconductor directo para la monocapa o pocas capas, y también cambios más drásticos, como la ocurrencia de una transición metal-aislante.

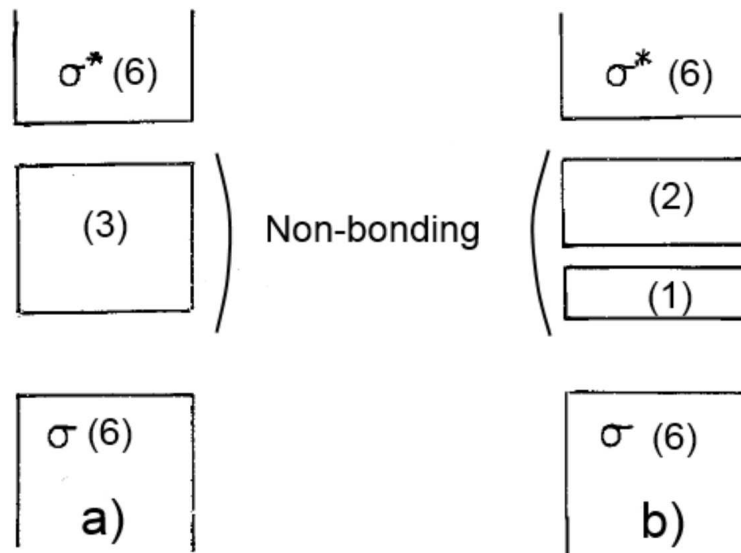


Figura 2.5: Representación esquemática de los niveles de energía en dicalcogenuros del politipo a) 1T y b) 1H. Extraído de la Ref. [59].

Tabla 2.1: Parámetros de red optimizados para el volumen, monocapa, bicapa y tricapa de PtSe₂. '*a*' es la constante de red en el plano, '*c*' es la distancia entre las capas de Pt en la dirección z para el volumen y *d*_{Pt-Se} es la distancia Pt-Se de enlace más cercana.

Sistema	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> _{Pt-Se} (Å)
monocapa	3.708	-	2.519
bicapa	3.738	-	2.522
tricapa	3.750	-	2.524
volumen	3.774	4.835	2.528
volumen(exp) [71]	3.727	5.087	-

El caso del PtSe₂:

Transición metal a semiconductor al ir de 3D a 2D

Los parámetros de red para el PtSe₂ en volumen han sido ampliamente estudiados y reportados, tanto teórica como experimentalmente, por lo que se supuso un buen punto de partida para ajustar nuestros parámetros de cálculo. Partiendo de los parámetros experimentales, obtuvimos la estructura electrónica del PtSe₂ en volumen relajando el sistema. El valor del parámetro de red obtenido a través de la optimización está en buen acuerdo con los valores experimentales (ver tabla 2.1). El error en el parámetro de red en el plano, *a*, y en el parámetro de red perpendicular, *c*, comparada con los valores experimentales es de 1% y -4.5%, respectivamente. Las correspondientes estructuras de bandas (Ver Fig. 2.7 a)), muestran que el PtSe₂ en volumen es un metal, dato que es bien conocido y consistente con los resultados experimentales [31, 51, 63–70].

La estructura electrónica de la monocapa aislada de PtSe₂ se obtuvo después de relajar el parámetro de red y las coordenadas internas (Ver Fig 1.5). La constante de red optimizada aparece en la Tabla 2.1 y la estructura de bandas se muestra en la Fig. 2.7 b). Estos resultados también son consistentes con trabajos anteriores que aparecen en la literatura [51, 72–74]. El gap indirecto obtenido para la monocapa aislada es de 1.23 eV, y resulta similar a los cálculos que aparecen en la literatura [51, 74, 75]. Cuando la dimensionalidad aumenta de 2D a 3D, el PtSe₂ presenta, como se menciona

en la introducción, una transición de semiconductor a metal.

Esto concuerda con lo que propuso Zhao Y. et al.[76], un aumento en la interacción entre las capas al aumentar el número de monocapas PtSe₂. A medida que aumenta el número de monocapas, la hibridación del orbital p_z también aumenta, dando lugar a un desdoblamiento de niveles y generando un nuevo tope para la banda de valencia (VBM¹). Tan pronto como el número de monocapas supera cuatro o cinco, el VBM excede el mínimo de la banda de conducción, dando lugar a la transición en el comportamiento de semiconductor-metálico.

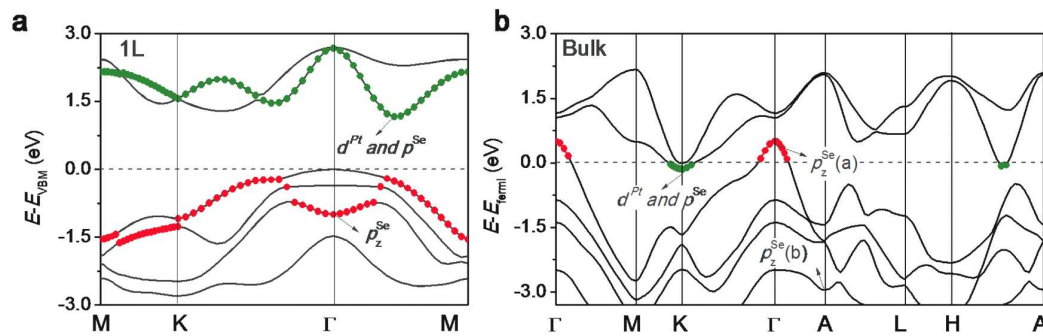


Figura 2.6: Estructura de Bandas de a) monocapa y b) en volumen de PtSe₂. Extraída de la Ref. [76].

Ya hemos mencionado con anterioridad que el PtSe₂ pasa de ser un metal en fase volumen a un semiconductor con gap de 1.2eV al reducir el número de capas a una sola ML. Puede observarse en la Fig. 2.7 la evolución de las bandas en función del número de monocapas. Al comparar la monocapa (Fig. 2.7 b)) con la bicapa (Fig. 2.7 c)), más allá del hecho de que la bicapa tiene el doble de bandas que la monocapa, se observa una nueva banda dentro del rango de energías en el cual antes se encontraba el gap y el nivel de Fermi se ha movido en energía por encima de esta nueva banda. La bicapa sigue siendo un semiconductor pero con un gap muy pequeño, tanto que a simple vista cuesta verlo, ya que es de apenas 0.2eV. Esta nueva banda proviene de la interacción de van der Waals entre las dos ML.

De manera similar, al comparar la bicapa con la tricapa (Fig. 2.7 d)), se observa la aparición de una nueva banda por arriba (en energía) de la anterior y, a esta altura, se cierra por completo el gap, el sistema pasa a ser metálico de aquí en adelante. A medida que crece el número de capas, la estructura de bandas se aproxima cada vez más a la del PtSe₂ en volumen.

2.4 Estabilidad de las monocapas 2D

De acuerdo a observaciones experimentales, los DMTs de Ti, Zr y Hf (grupo 4) cristalizan en el politipo 1T, mientras que los de Mo y W (grupo 6) lo hacen en la estructura 2H. Entre estos dos grupos están los dicalcogenuros de V, Nb y Ta (grupo 5), que se hallan en una u otra estructura dependiendo de la otra especie atómica (S/Se/Te); y los de Ni, Pd y Pt (grupo 10) tienen estructura 1T. Esta tendencia en la estabilidad 1T-2H surge ya claramente en los cálculos de las energías totales para las correspondientes monocapas. Los dos tipos de monocapas se diferencian por la

¹por sus siglas en inglés Valence Band Maximum

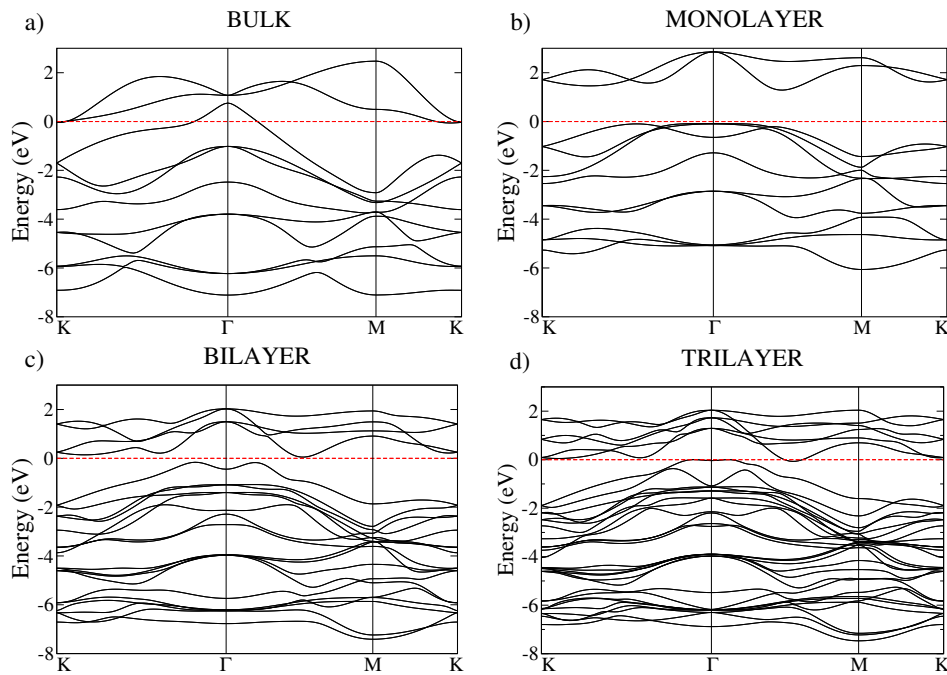


Figura 2.7: Estructura de Bandas de a) volumen, b) monocapa, c) bicapa y d) tricapa de PtSe₂ dibujadas en el camino K- Γ -M-K. El nivel de Fermi está localizado en 0eV (línea de trazos roja).

posición relativa de los dos planos de S/Se/Te. Partiendo de la simetría 1H, donde ambos planos están superpuestos en la dirección perpendicular, se puede generar una monocapa 1T por medio de una rotación de uno de los planos según el ángulo α (ver Fig. 2.8). El valor $\alpha = 0^\circ$ corresponde a la geometría 1H y $\alpha = 60^\circ$ a la 1T. Valores mayores del ángulo repiten las configuraciones entre estos dos límites cada 60° .

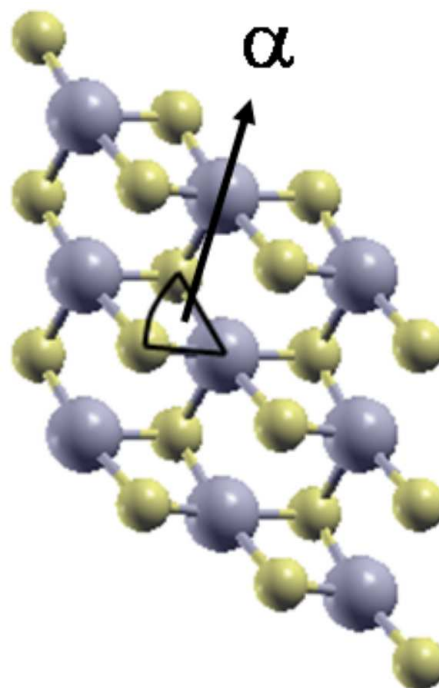


Figura 2.8: Vista superior de la monocapa con ángulo arbitrario α entre planos de S/Se/Te. $\alpha = 0^\circ$ corresponde a una monocapa 1H. $\alpha = 60^\circ$, a una monocapa 1T.

A modo de ejemplo, se analizan a continuación las diferencias entre las energías totales de monocapas de los DMTs ZrS_2 , NbS_2 , MoS_2 y PtSe_2 , tomados como representantes de dicalcogenuros de metales para los grupos 4, 5, 6 y 10, respectivamente (Fig.2.9).

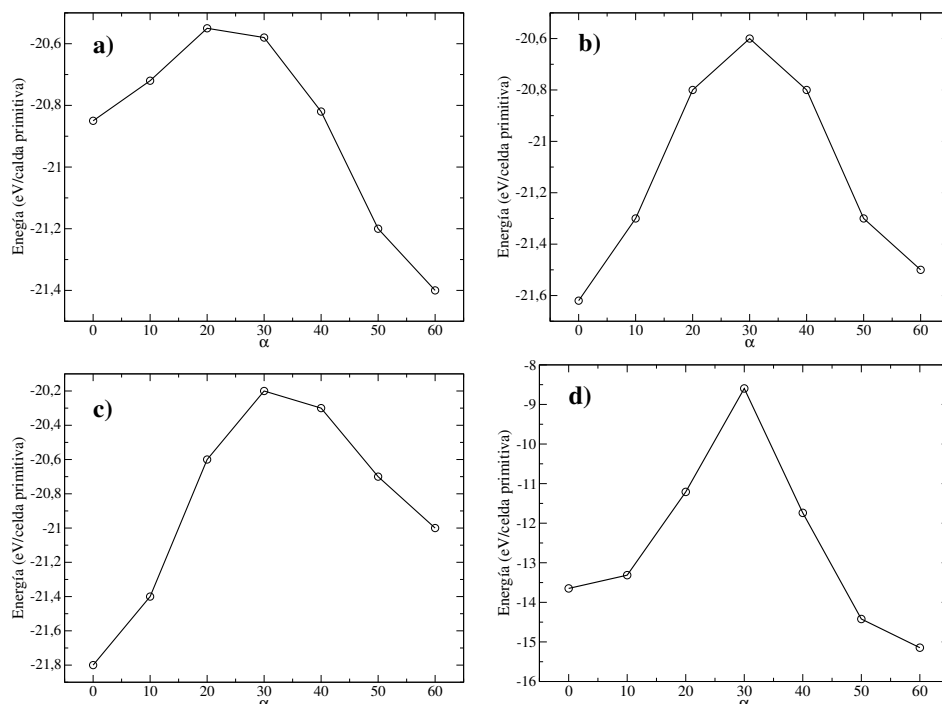


Figura 2.9: Energías totales de las monocapas de a) ZrS_2 , b) NbS_2 , c) MoS_2 y d) PtSe_2 en función del desplazamiento entre las monocapas de calcógeno, dadas por el ángulo α .

En todos los casos pueden observarse dos mínimos de energía, correspondientes a las configuraciones 1T y 1H. Estas son las únicas estructuras estables y están separadas por una barrera de energía. Las diferencias de energía entre ellas, $(E_{1T} - E_{1H})$, son de -0.55 eV/celda para el ZrS_2 , 0.8 eV/celda para el MoS_2 , 0.1 eV/celda para el NbS_2 , y -1.5 eV/celda para el PtSe_2 . Por lo tanto, las monocapas de ZrS_2 y el PtSe_2 cristalizan en la estructura 1T; las de MoS_2 y el NbS_2 , en estructura 1H.

La preferencia de un dicalcogenuro dado por uno u otro tipo de monocapa viene dada principalmente por dos factores: el llenado de los estados d de los metales de transición, y la transferencia de carga hacia los S/Se/Te. El fenómeno puede entenderse a partir del modelo *tight binding* introducido en la sección 2.2. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 muestran los orbitales híbridos adoptados por los átomos metálicos en las geometrías 1T y 1H, respectivamente. Las funciones ψ_{1-6} de los orbitales d^4sp (1H) tienen energías más bajas que las correspondientes a los d^2sp^3 (1T), simplemente por tener una componente menor de orbitales tipo p de metales de transición. Al mismo tiempo, para las funciones ψ_{7-9} ocurre lo contrario. Estos orbitales son no enlazantes; son estados d puros en el caso 1T, pero dos de ellos contienen además componentes p en el caso 1H, aumentando su energía. Entonces, desde el punto de vista puramente electrónico, la geometría 1H es la más favorable, a menos que el material tenga electrones suficientes como para ocupar los estados $\psi_{8,9}$, en cuyo caso la configuración de más baja energía podría terminar siendo la 1T. En efecto, el MoS_2 (grupo 6) que completa el estado ψ_7 , cristaliza en la estructura 1H,

pero dicalcogenuros de metales de grupos mayores al 6, tales como el PtSe_2 (grupo 10), cristalizan en la estructura 1T [59]. Por otra parte, a esta contribución electrónica a la energía total se suma la contribución proveniente de la repulsión coulombiana que se da entre los átomos de S/Se/Te, que llevan carga negativa. El potencial electrostático entre los S/Se/Te de la monocapa aumenta con la ionicidad del compuesto y es más reducida en la geometría 1T, donde los átomos se encuentran más separados. Así ocurre que los DMTs del grupo 4, tales como el ZrS_2 , que poseen las transferencias de carga más altas, cristalizan en la geometría 1T, a pesar de tener todos los estados no enlazantes ($\psi_{7,8,9}$) vacíos. En los DMTs del grupo 5, como el NbS_2 , ambos mecanismos compiten de forma muy pareja y la diferencia de energía entre ambos politipos es mucho menor que para DMTs de otros grupos. Cuál es la geometría más favorable en estos casos depende de aspectos más sutiles de la estructura electrónica. Independientemente del politipo preferencial, algunas monocapas presentan distintos tipos de inestabilidades que producen distorsiones en la red. La monocapa de 1T- MoS_2 , por ejemplo, sufre espontáneamente una dimerización que da lugar a una nueva celda de 2×1 . Esta nueva fase, llamada 1T', se muestra en la Fig. 2.10 y es de menor energía que la fase 1T. En este caso, el origen de la distorsión proviene de una inestabilidad en el espectro fonónico del sistema 1T [77]. Nuestro sistema de estudio, el PtSe_2 , no presenta una fase 1T', aún cuando se le aplique estrés uniaxial.

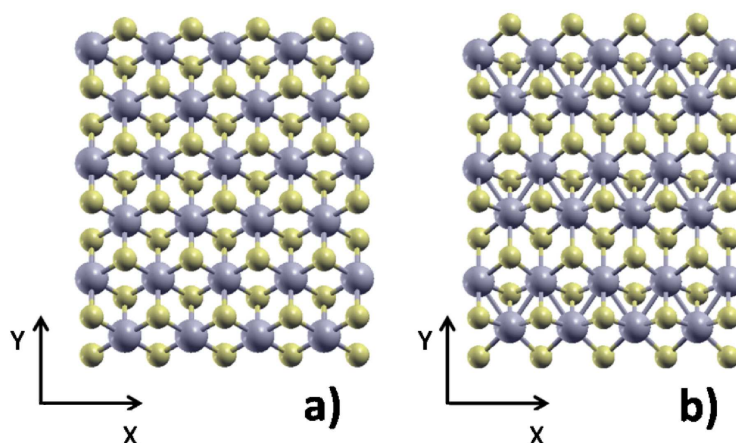


Figura 2.10: Monocapa de MoS_2 con configuración a) 1T y b) 1T'. La monocapa tipo 1T del MoS_2 se dimeriza espontáneamente dando lugar a la estructura 1T'.

2.5 Importancia de la introducción de la interacción de van der Waals.

Entre los puntos débiles de la teoría DFT, está la incapacidad de describir correctamente las interacciones de van der Waals, pero esto puede subsanarse a través de la utilización de una aproximación DFT+D [78], que consiste en sumar un potencial de dispersión semi-empírico. En el código VASP, las interacciones de van der Waals no están puestas por defecto, ya que estas aumentan el costo computacional y para la gran mayoría de los sólidos esta corrección es absolutamente despreciable, al ser las interacciones atómicas principalmente iónicas y covalentes. Pero en los DMTs la interacción de van der Waals es la que mantiene unidas a las monocapas entre sí, como ya se dijo más arriba. Al igual que ocurre al depositar DMTs sobre otros sustratos, esta

Tabla 2.2: Parámetros de red optimizados para el PtSe₂ en volumen, sin corrección de van der Waals(vdW), con corrección de van der Waals D2, D3 y parámetro experimental. '*a*' es la constante de red en el plano, '*c*' es la distancia entre las capas de Pt en la dirección *z* para el volumen y *d*_{Pt-Se} son la distancia Pt-Se de enlace más cercanas.

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> _{Pt-Se} (Å)
sin vdW	3.758	6.050	2.532
D2	3.771	4.624	2.560
D3	3.774	4.835	2.528
Exp. [71]	3.728	5.087	-

interacción tiene una gran importancia, puesto que sin esta corrección, la predicción de si se produce una adsorción o no puede ser errónea, dado que esta interacción es esencialmente de tipo van der Waals.

Se hicieron pruebas usando los distintos métodos de corrección de van der Waals accesibles. Por dar los mejores resultados y por ser el más ampliamente utilizado en la bibliografía, se utilizó el método de Grimme revisado D3[79]. En este método, las interacciones de van der Waals son descritas mediante una simple interacción de pares.

Desde los primeros cálculos para el PtSe₂ en volumen, nos quedó clara la importancia de incorporar las correcciones de van der Waals en nuestro sistema. En la Tab. 2.2, se pueden apreciar las diferencias obtenidas sin las correcciones y con las correcciones D2, D3 y los parámetros experimentales.

Si bien no se logra un ajuste perfecto a los parámetros experimentales y, de hecho, se sobreestima la atracción entre las monocapas, las correcciones representan mejor los parámetros experimentales que cuando no se las tiene en cuenta. Tal es así que el error en el parámetro '*c*' sin corrección es 19% más grande que el experimental, pero al aplicar la corrección de van der Waals D3, esto se reduce a un 4.8% más pequeño que lo reportado. El método D2 brinda una sobreestimación que es mayor, aumentando el error casi al doble, -9%.

Por estos motivos, todos los cálculos serán realizados con la corrección D3, salvo que se aclare lo contrario.

Capítulo 3

Efectos de la interacción del sustrato con la monocapa de PtSe₂

Las películas delgadas de PtSe₂ han despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en electrónica de alta velocidad, espintrónica, catálisis, sensores de gas y fotodetectores. En los dispositivos cobran importancia las uniones interfaciales entre DMT/sustrato, en particular en la integración eléctrica de los mismos a través de los contactos.

Motivados por la reciente síntesis de una única monocapa de PtSe₂, crecida epitaxialmente por selenización directa de un sustrato de Pt(111), y con el fin de reproducir resultados experimentales del espectro obtenido usando espectroscopía de fotoemisión de resolución angular (ARPES)(ver Fig.3.1a)), estudiamos la posibilidad que esta forma de crecimiento dé lugar a la estructura de bandas que se observa. También se analizaron situaciones en las que estructuras intermedias pudiesen estar ubicadas entre sustrato y monocapa. Calculamos, entonces, las propiedades electrónicas para diferentes posibilidades de crecimiento y llegamos a la conclusión de que el resultado experimental no es compatible con el crecimiento de una monocapa de PtSe₂ directamente sobre el sustrato de Pt(111).

3.1 Monocapa de PtSe₂/Pt(111)

Síntesis y resultados experimentales

La técnica de selenización directa de la superficie de Pt(111) para obtener PtSe₂ reportada por Wang et al[51], consiste en depositar átomos de selenio sobre una superficie de Pt(111) y recocinar a aproximadamente 200°C, obteniendo de esta forma una película epitaxial de PtSe₂. Tal como reportan los autores, posteriormente se somete la muestra a un segundo recocido a 270°C. Controlando el crecimiento de la película mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS) se comprueba, en este caso, que los picos correspondientes al Se⁰ desaparecen, demostrando que no queda selenio libre. La caracterización de la estructura atómica de la monocapa fue determinada combinando difracción de electrones de baja energía (LEED¹), microscopía de barrido de efecto túnel (STM²) y microscopía electrónica de

¹por sus siglas en inglés Low-Energy Electron Diffraction

²por sus siglas en inglés Scanning Tunneling Microscopy

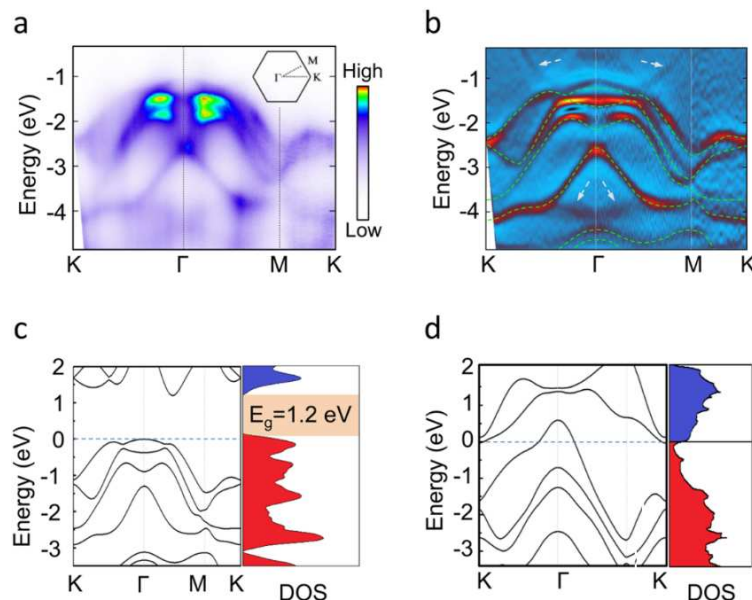


Figura 3.1: a) Espectro ARPES y b) segunda derivada del espectro ARPES de monocapas de PtSe₂ sobre Pt(111), c) bandas de monocapas de PtSe₂ y d) bandas de PtSe₂ en volumen. Extraído de la Ref [51].

transmisión (STEM³). En la imagen de STM de resolución atómica se puede distinguir un patrón de Moiré que se repite cada 11.11Å (ver Fig.3.2), siendo el parámetro de red del PtSe₂ de 3.7Å y 2.77Å el del Pt(111). Los autores del experimento sugieren una supercelda de superficie de 3×3 c.u. para la ML de PtSe₂ sobre una de 4×4 para Pt(111).

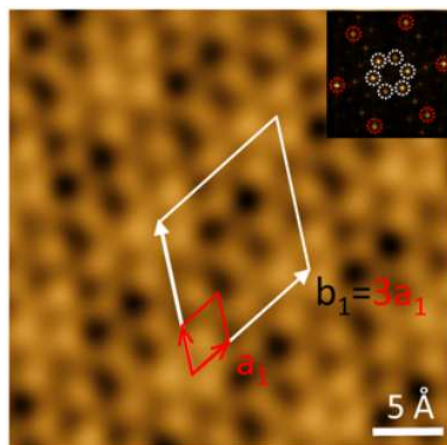


Figura 3.2: Imagen de microscopía de barrido túnel de una monocapas de PtSe₂ sobre Pt(111). Extraído de la Ref [51].

La estructura de bandas obtenida experimentalmente usando ARPES revela que la monocapa es semiconductor (ver Fig.3.1 a)), y que compara bien con la correspondiente a la de la monocapa de PtSe₂ aislada calculada con DFT (ver Fig.3.1 c)). Wang Y. et al. midieron la movilidad, encontrando que es alta y comparable a la movilidad del fosforeno negro, lo que hace a este sistema interesante para ser utilizado en electrónica de alta velocidad [51, 80, 81]. Se ha comprobado que el sistema es estable en aire y, entre otras propiedades, que es un buen fotocatalizador y un sistema apropiado para su aplicación en valleytrónica [51, 82].

³por sus siglas en inglés Scanning Transmission Electron Microscopy

La comprensión de la naturaleza y de las propiedades de las interfaces metal/semiconductor, en particular de las interfaces entre TMDs con diferentes metales, es muy importante, entre otros, en el diseño de dispositivos electrónicos tales como transistores de efecto de campo, fotodetectores, dispositivos fotoelectrónicos, etc.[31]. En la publicación de Wang et al., se ha sugerido y asumido que la ML de PtSe₂ crece directamente sobre el sustrato de Pt(111)[51, 83]. La pregunta que nos surgió y que tratamos de responder en este trabajo fue si este es realmente el caso o si existe, como dijimos antes, alguna estructura intermedia que separe al sustrato de la ML. Para reproducir los espectros de fotoemisión experimentales consideramos en este trabajo, ambas posibilidades, el crecimiento de una ML de PtSe₂ directamente sobre Pt(111) y la posible existencia de una estructura intermedia formada por átomos de Se separando la superficie de Pt de la monocapa de PtSe₂.

¿Es la monocapa de PtSe₂ sobre Pt(111) realmente aislante?

Para estudiar el efecto del sustrato en una monocapa de PtSe₂ crecida directamente sobre Pt(111) y comparar con los resultados de ARPES de la Ref.[51](ver Fig. 3.1a)), calculamos la estructura electrónica para el sistema, que a partir de ahora llamaremos **Modelo I** de crecimiento. Con este fin trabajamos con una supercelda formada por 5 capas atómicas de Pt(111) de espesor con celda de superficie 4×4, oficiando de sustrato, y un ML de PtSe₂ con celda de superficie de 3×3 c.u., como se ve experimentalmente y se sugiere en la Ref.[51].

Consideramos tres configuraciones iniciales para la ML de PtSe₂ sobre la superficie del Pt(111). Cabe destacar que la simetría del sistema compuesto por la ML y el sustrato limita las posibles configuraciones iniciales, ya que al desplazar una con respecto a la otra se vuelven a obtener las mismas configuraciones. Después de realizar las optimizaciones, se obtuvieron las energías totales, encontrando que la diferencia de energía entre configuraciones está en el rango de 10⁻⁴ eV por átomo y las densidades de estado son casi las mismas.

Mostramos en la Fig. 3.3 las vistas superior y lateral de las tres configuraciones finales. También se presentan las correspondientes densidades locales de estado (LDOS⁴). En el panel superior de la LDOS se grafica la contribución promedio de los átomos de la superficie de Pt(111) (Pt^{su}) y en los paneles inferiores, las contribuciones promedio de cada tipo de átomo de la ML depositada, o sea, de los átomos de Se de la ML de PtSe₂ de la cara que da al vacío (Se^{vac}_{ML}) de Se que pertenecen a la ML que están en contacto con la superficie de Pt(111) (Se^{int}_{ML}), y los átomos de Pt de la ML PtSe₂(Pt_{ML}). El comportamiento electrónico de la ML de PtSe₂ no depende de los detalles de la disposición geométrica relativa del sustrato con respecto a la ML de PtSe₂. Esto indica que considerar una celda más grande en el plano no revelaría diferencias importantes en las propiedades electrónicas.

En la Fig. 3.4 a) y b), se presentan las vistas superior y lateral de la configuración de menor energía para el estudio del **Modelo I** de crecimiento. En la Tabla 3.1, se dan las longitudes de enlace promedio de los primeros vecinos, más cercanos, entre los diferentes átomos de Pt y Se del sistema en estudio. La longitud de enlace promedio entre un átomo de Pt^{su} y un átomo de Se^{int}_{ML} es de 2.48Å y varía entre 2.38Å y 2.57Å.

⁴por sus siglas en inglés Local Density Of States

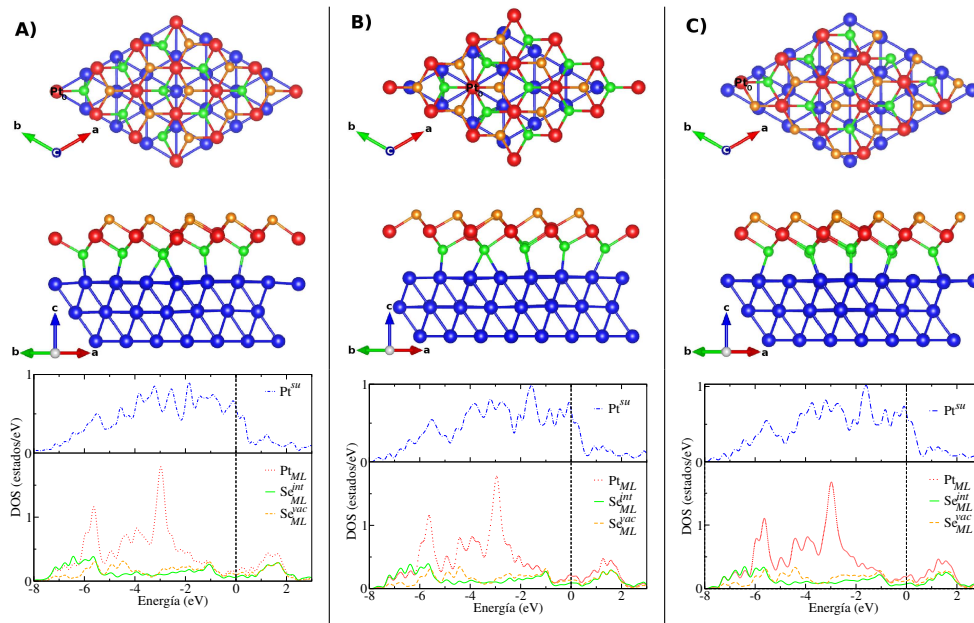


Figura 3.3: Vista superior y lateral antes de la relajación y LDOS de la monocapa de PtSe₂ sobre Pt(111) para las configuraciones iniciales A, B y C. Código de color: Pt_{ML}: rojo, Pt(111): azul, Se^{vac}_{ML}: naranja, Se^{int}_{ML}: verde.

Esta variación se debe a la falta de coincidencia del parámetro de red entre las c.u. de la ML y la del sustrato.

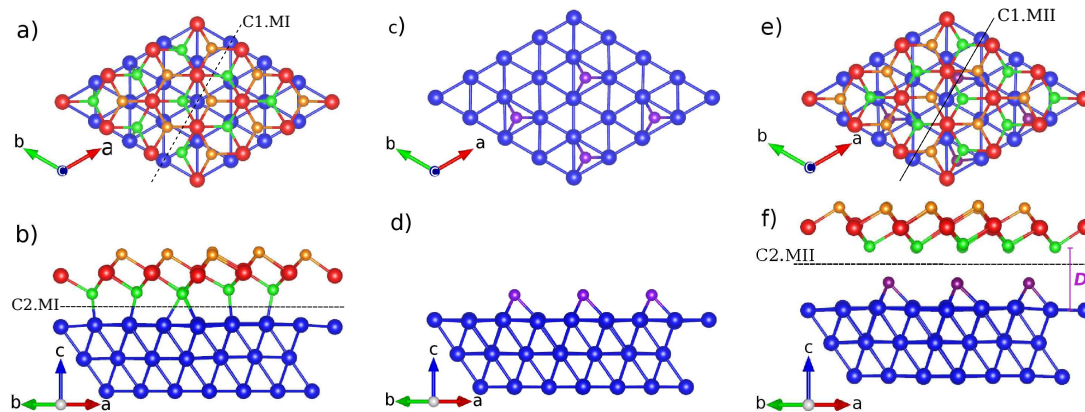


Figura 3.4: (a-b) Modelo I: Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ sobre Pt(111). (c-d) Vista lateral y superior de los átomos de Se adsorbidos sobre Pt(111). (e-f) Modelo II: Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ sobre Se adsorbido sobre Pt(111). Código de color: Pt_{ML}: rojo, Pt(111): azul, Se_{buffer}: violeta, Se^{vac}_{ML}: naranja, Se^{int}_{ML}: verde. La nomenclatura es la misma que en la Tabla 3.1. (En todos los casos solo se muestran las primeras tres capas de Pt).

Esta longitud de enlace promedio es aproximadamente 1.5% más pequeña que la longitud de enlace entre los átomos de Pt y Se, tanto en la monocapa aislada, como en el volumen de PtSe₂ y también dentro de la ML de PtSe₂ depositada siguiendo este Modelo I, como se puede ver en la Tabla 3.1. La menor longitud de enlace promedio apunta hacia la existencia de una superposición entre los orbitales de los átomos de Se de la monocapa y los átomos de platino de la superficie del sustrato, lo que sugiere la hibridación entre ML y sustrato y la aparición de estados electrónicos en el intervalo de energías en el cual se hallaba originalmente el gap de la monocapa aislada.

Tabla 3.1: Longitudes de enlace promedio, d (Å), entre los primeros vecinos más cercanos a la ML de $PtSe_2$, los átomos de Se de la nanoestructura interfacial y la capa superficial del slab Pt(111). Se_{ML}^{vac} indica átomos de Se de la ML de $PtSe_2$ de la cara que da al vacío. Se_{ML}^{int} denota átomos de Se que pertenecen a la ML y que están en contacto con la superficie de Pt(111) con átomos de Se que forman la nanoestructura interfacial. Pt_{ML} representa a los átomos de Pt de la ML $PtSe_2$. Pt^{su} indica átomos de Pt de la superficie de Pt(111). Se_{NS} indica átomos de Se adsorbidos y construyendo una nanoestructura en el sustrato de Pt debido a las condiciones de crecimiento en una atmósfera de Se.

$PtSe_2/Pt(111)$	
$d_{Se_{ML}^{int}-Pt^{su}}$	2.481
$d_{Pt_{ML}-Se_{ML}^{vac}}$	2.520
$d_{Pt_{ML}-Se_{ML}^{int}}$	2.521
$PtSe_2/Se/Pt(111)$	
$d_{Se_{NS}-Pt^{su}}$	2.399
$d_{Se_{NS}-Se_{ML}^{int}}$	3.072
$d_{Pt_{ML}-Se_{ML}^{vac}}$	2.517
$d_{Pt_{ML}-Se_{ML}^{int}}$	2.515

Si comparamos las LDOSs de la monocapa de $PtSe_2$ calculadas con PBE, (Fig. 3.5 a)), con las LDOS del Modelo I, Fig. 3.5 (b-c) donde se muestran las LDOS promediadas por átomo de la ML de $PtSe_2$ (panel inferior) y de la capa Pt^{su} (panel superior), se ve que el gap presente en la ML aislada efectivamente ha desaparecido.

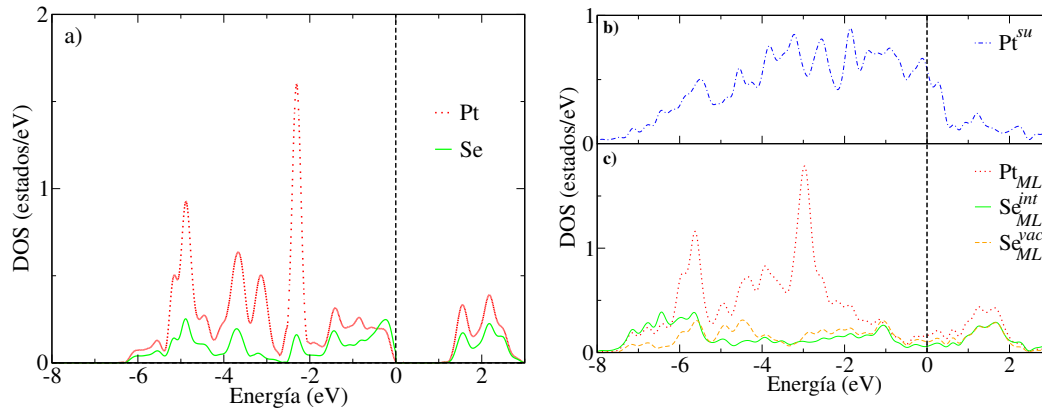


Figura 3.5: LDOS's correspondientes a la ML de $PtSe_2$ aislada a) y al Modelo I(b-c), calculados con PBE. La nomenclatura es la misma que en la Tabla 3.1.

En la Fig. 3.6 a), mostramos la densidad de carga aportada por los estados con energías que se encuentran entre -0.8eV a 0.0eV , en un plano perpendicular al sustrato para el Modelo I (Véase la línea punteada indicada por C1.MI en la Fig. 3.4 a)). Este gráfico muestra que existe una unión entre átomos de Pt del sustrato y los átomos de Se de la ML. En la Fig. 3.6 b), se presenta la densidad de carga dentro en un plano paralelo a la superficie del sustrato, que se encuentra ubicado entre la monocapa y el sustrato de Pt, considerando estados dentro del mismo rango de energías mencionado anteriormente (Véase la línea punteada indicada por C2.MI en la Fig. 3.4 b)). Hay una contribución importante a esta densidad de carga proveniente de estados que se unen covalentemente o hibridizan al sustrato y la ML. Estas distribuciones de carga ponen en evidencia la fuerte interacción entre los átomos de Se_{ML}^{int} de la ML y los de Pt^{su} del sustrato dentro de este modelo de crecimiento.

En la Ref. [32], los contactos metálicos con monocapas semiconductoras de dicalcogenuros de metales de transición se han estudiado teóricamente. Los autores se centraron en monocapas MoS₂ y WSe₂ en contacto con diferentes metales (In, Ti, Au, Pd, Mo y W) y clasifican a los tipos de contacto como aquellos con enlaces muy débiles (tipo 1), enlaces intermedios (tipo 2) y enlaces fuertes (tipo 3). El último tipo de enlace corresponde a uno covalente, y conduce a una metalización de la ML. Para una ML de MoS₂ sobre un sustrato de Mo, los autores obtienen un enlace covalente; lo mismo sucede en el caso de una ML de WSe₂ sobre W. En estos dos casos, el gap existente en las MLs aisladas desaparece y el nivel de Fermi del sistema viene dado por el nivel de Fermi del sustrato. Esto es lo que sucede también en el sistema que estamos estudiando, las funciones de onda de la ML se superponen con las del sustrato originando una interfaz metálica.

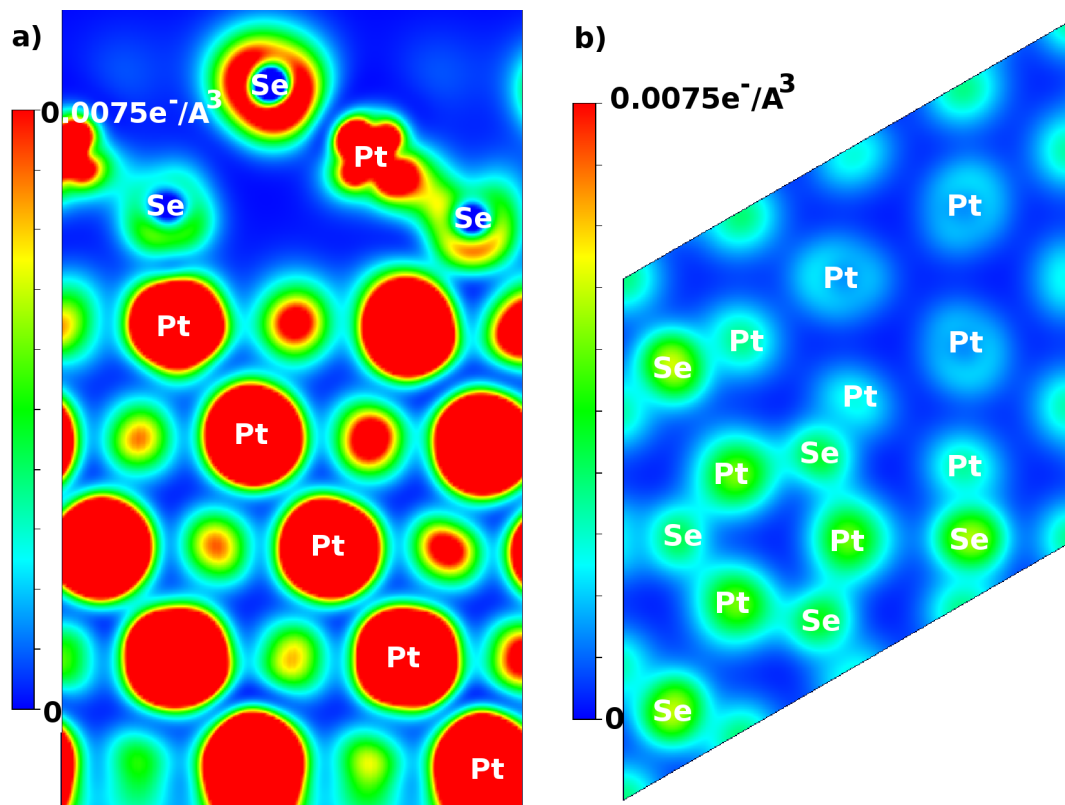


Figura 3.6: Contribución a la densidad de carga de los estados que se encuentran en el rango de energías desde -0.8eV a 0eV (Modelo I), a) en un plano perpendicular a la superficie que contiene la línea punteada C1.M1 y b) en un plano paralelo a la superficie, entre Se_{ML}^{int} y Pt^{su} , que contiene la línea punteada C2.M1 (ver Fig. 3.4 a) y b)).

La suma de los radios covalentes también se puede utilizar para caracterizar la hibridación interfacial [84]. Este parámetro para los átomos de Se y Pt es de 2.56\AA , mientras que la longitud de enlace promedio entre los átomos de Se de la interfaz de la ML y los átomos de Pt de la superficie del sustrato es de 2.48\AA en el Modelo I (ver Tabla 3.1). Esto también indica la presencia de superposición entre las funciones de onda del sustrato y de la ML.

Un análisis de cargas de Bader [85–87] para el Modelo I aparece en la Tabla 3.2. Debido a la hibridación, existe una pequeña transferencia de carga desde los átomos de Se de la interfaz de la ML (Se_{ML}^{int}) hacia los átomos de la superficie del Pt(111) (Pt^{su}).

La interacción entre la ML y el sustrato se puede cuantificar a través de la energía de unión por contacto con los átomos de Se de la interfaz:

$$E_b = (E_{[PtSe_2/Pt(111)]} - E_{[PtSe_2]} - E_{[Pt(111)]}) / N_{Se} \quad (3.1)$$

en esta expresión $E_{[PtSe_2/Pt(111)]}$ es la energía total del sistema, sustrato y monocapa combinado, $E_{[PtSe_2]}$ es la energía total de la monocapa aislada, $E_{[Pt(111)]}$ es la energía total del sustrato de Pt y N_{Se} es el número de átomos de Se de la monocapa en contacto directo con el sustrato en la interfaz, que están contenidos en la superficie de la supercelda. Obtenemos $E_b = -1.46$ eV, que es mucho mayor (en valor absoluto) al valor esperado en el caso de interacciones de van der Waals⁵ entre los dos componentes del sistema.

En resumen, el resultado de este modelo de crecimiento no reproduce los experimentos de la Ref. [51], que indican que la ML es un semiconductor bajo las condiciones experimentales de síntesis. Por otro lado, es bien sabido que los Pseudopotenciales GGA-PBE no suelen describir correctamente a los gaps semiconductores, tendiendo a subestimarlos. Por esta razón hicimos cálculos utilizando una funcional híbrida de intercambio y correlación para explorar los efectos de un posible cierre prematuro del gap cuando la ML se pone en contacto con la superficie de Pt.

La función de intercambio y correlación denominada HSE(Heyd-Scuseria-Ernzerhof)[88] utiliza un potencial de Coulomb que introduce una mayor contribución de la energía de intercambio. Estos cálculos son computacionalmente muy exigentes y, debido a esto, consideramos en este caso que la ML de PtSe₂ se depositó en un sustrato de tres capas de Pt de espesor, solo para proporcionar una idea del efecto de la subestimación del gap en la descripción de este sistema.

Al comparar los resultados obtenidos para la ML aislada de PtSe₂ con PBE (ver Fig.3.5 a) y con HSE (ver Fig.3.7 a)), se aprecia que la banda de valencia se ensancha con HSE, pero la contribución relativa de Se y Pt a la LDOS no varía sustancialmente a lo largo de la banda. Como se esperaba, la banda de conducción se corre en energía a energías más altas y el gap se agranda alrededor del 33% con respecto al valor obtenido usando PBE.

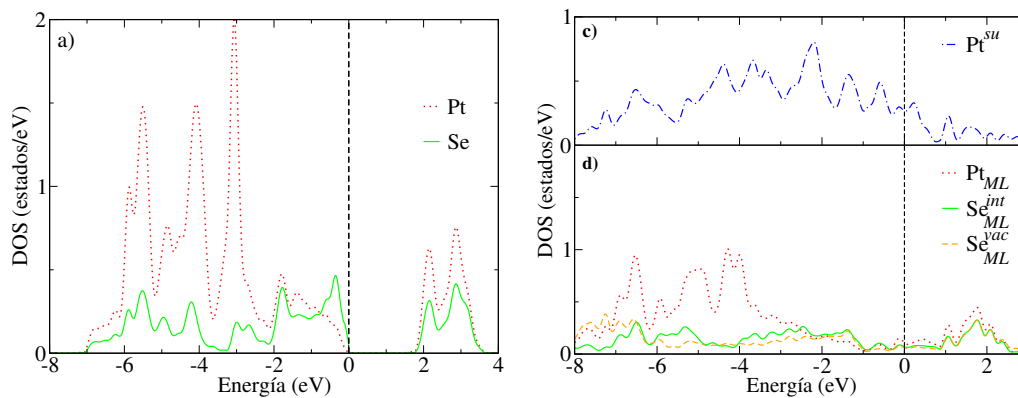


Figura 3.7: LDOSs correspondientes a la ML de PtSe₂ aislada a) y al Modelo I(b-c) calculados con HSE. La nomenclatura es la misma que en la Tabla 3.1.

⁵típicamente del orden de 0.1-0.3eV[79]

Tabla 3.2: Cargas de Bader de los átomos de PtSe₂ de la ML en el caso de la ML aislada y para las dos configuraciones de crecimiento diferentes propuestas. En la última columna se da la carga total.

	Se _{ML} ^{int}	Pt _{ML}	Se _{ML} ^{vac}	total
PtSe ₂ ML	6.05	15.90	6.04	28.00
PtSe ₂ /Pt(111)	5.92	15.94	6.05	27.92
PtSe ₂ /Se/Pt(111)	6.05	15.91	6.05	28.00

Si analizamos las LDOSs del Modelo I con y sin HSE (Fig 3.5(b-c) y Fig.3.7(b-c)) puede observarse que no hay una diferencia sustancial con los resultados usando PBE. Por lo tanto, podemos decir que el comportamiento metálico que se encuentra cuando la ML de PtSe₂ está en contacto con el sustrato de Pt no puede atribuirse a una subestimación del gap cuando se usa GGA-PBE. El comportamiento metálico se debe a la hibridación de estados de la ML con estados del sustrato de Pt. En nuestro sistema y para las propiedades en las que centramos nuestra atención, los resultados de GGA-PBE se mantienen. Si bien, como es de esperar, el gap y las LDOS se ensanchan espontáneamente con HSE.

Concluimos, entonces, que los experimentos de la Ref. [51] no corresponden al crecimiento de una monocapa directamente sobre la superficie de Pt(111).

3.2 Monocapa de PtSe₂/Se/Pt(111)

Hemos intentado reproducir los resultados experimentales agregando una segunda ML de PtSe₂ encima de la primera, es decir, depositando una bicapa de PtSe₂ directamente sobre Pt(111). En este caso, las LDOS de la capa de PtSe₂ en contacto con el sustrato y de la capa de PtSe₂ más externa de la bicapa, muestran que ambas son conductoras. Ninguna de las dos monocapas presenta un gap. Por consiguiente, esta configuración tampoco reproduce los resultados del espectro ARPES. Según la imagen de STEM de un corte transversal de la muestra que sintetizaron los autores [51], no queda lugar a duda que crece una monocapa, y que en la zona poco clara entre el volumen de Pt y la ML no hay espacio para una segunda ML por lo que no tiene sentido continuar analizando la presencia de más capas MLs.

Como el crecimiento experimental de Ref. [51] tiene lugar en una atmósfera de Se, consideramos, a continuación, la posible existencia de una estructura de Se intermedia separando la monocapa del sustrato. Supusimos que la adsorción de Se en el sustrato Pt ocurre antes de la formación de la ML de PtSe₂. En la literatura se ha demostrado que la adsorción en equilibrio de Se sobre Pt(111) puede ocurrir hasta un recubrimiento máximo del 25% y que los átomos de Se se adsorben en sitios tipo agujero (hollow) de la superficie del Pt(111) [89]. Teniendo esto en cuenta, propusimos el Modelo II de crecimiento, en el que una estructura intermedia de Se (buffer) se adsorbe sobre el Pt(111) y separa esta superficie de la ML de PtSe₂. Ocupamos con átomos de Se el 25% de los sitios tipo agujero de la superficie de Pt siguiendo una periodicidad p(2×2) y fijamos el tamaño de la supercelda en el plano, mientras que las coordenadas internas del sistema se relajaron. En la Fig. 3.4 c) y d), mostramos vistas superior y lateral de la estructura resultante. La longitud de enlace promedio entre los átomos del buffer de Se y los de la superficie de Pt(111) es de 2.405Å. Luego añadimos la monocapa de PtSe₂ sobre la estructura buffer de Se. Todo el sistema se

relajó nuevamente. En la Fig. 3.4 e) y f), se muestran vistas superior y lateral del Modelo II. La longitud promedio de los enlaces vecinos más cercanos entre los átomos de Se de la estructura del buffer y los átomos de Se de la monocapa de PtSe₂ es 3.072Å. Esto se debe comparar con la distancia entre los vecinos más cercanos de los átomos de Se que se encuentran en monocapas adyacentes en el sistema en volumen, que es de 3.14Å. Dentro de la ML de PtSe₂ del Modelo II, la longitud del enlace Pt-Se es muy similar al valor del caso aislado (Ver Tabla 2.1). La distancia perpendicular promedio entre la capa superficial de Pt(111) y la capa de Se más cercana de la ML de PtSe₂, D(ver Fig.3.4 f), es de 4.3Å, que está dentro del rango de lo que se puede observar en la Fig. 2 (d) de la Ref. [51] y cerca del valor de 4.5Å, asumido en la Ref. [83] para calcular la textura de espín de la ML de PtSe₂. Esta distancia garantiza que la monocapa se desacople electrónicamente del sustrato de Pt(111).

La suma de los radios covalentes de dos átomos de Se es de 2.44Å, mientras que la distancia promedio al vecino más cercano entre los átomos de Se de la estructura buffer (Se_{buffer}) y los átomos de Se de la interfaz de la ML es 3.072Å dentro de este modelo de crecimiento. El hecho de que esta distancia sea mucho mayor que la suma de los radios de Se covalentes apunta hacia un pequeño acoplamiento entre ellos. Este análisis indicaría que es razonable esperar un comportamiento semiconductor para la ML [84].

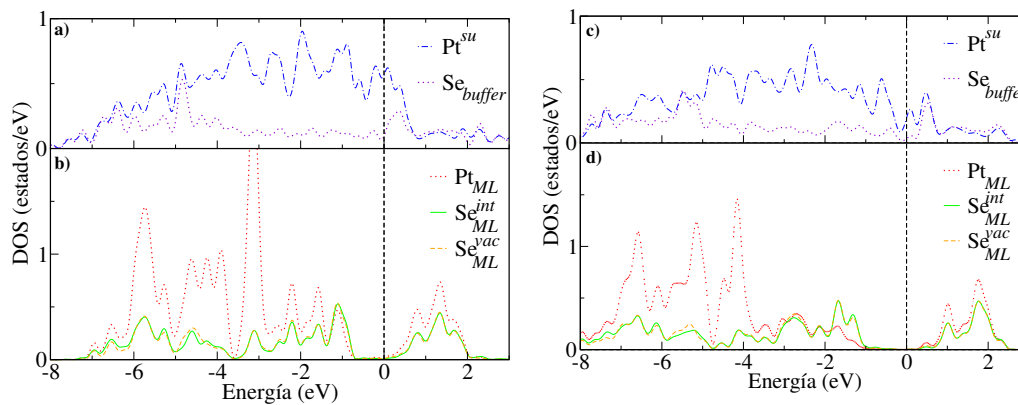


Figura 3.8: LDOSs correspondientes al Modelo II calculado con PBE (a-b) y HSE (c-d). La nomenclatura es la misma que en la tabla 3.1.

Las LDOS del Modelo II, obtenidas usando PBE, se muestran en la Fig. 3.8 a) y b). Las LDOS de los átomos de la monocapa, así como el ancho de banda correspondiente, de alrededor de 9 eV, son muy similares a los obtenidos para la ML aislada (Fig. 3.5 a)). Esto también es un indicador de desacople entre el sustrato de Pt y la ML, producido por el buffer de Se, en comparación con el Modelo I. Por otro lado, un análisis de cargas de Bader de los átomos de la ML revela que no hay transferencia de carga entre la ML y el sistema subyacente (Ver Tabla 3.2). La estructura de los átomos de Se parece proporcionar un mecanismo de desacople natural entre el sustrato de Pt y la ML. La distancia perpendicular entre capas, D(ver Fig.3.4 f), está muy próxima a la observada experimentalmente (ver Ref. [51]).

Mostramos en la Fig. 3.9 imágenes calculadas de STM tanto para el Modelo I como para el Modelo II, así como la imagen STM experimental. Cuando se contrastan las imágenes calculadas con la experimental, se pone en evidencia que el Modelo II de crecimiento es el que reproduce bien la distancia D mencionada más arriba.

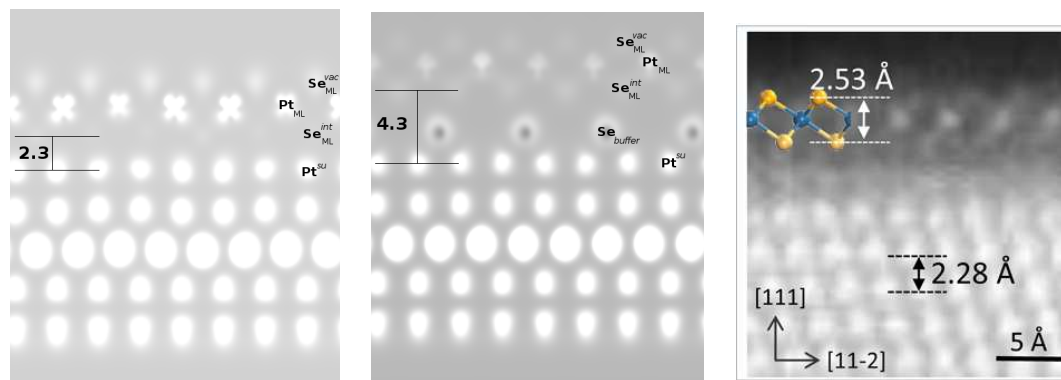


Figura 3.9: Imágenes calculadas de STM para el a) Modelo I, b) Modelo II y c) STM experimental[51].

Como se ve en la Fig 3.8 (a-b), la posición del nivel de Fermi en el Modelo II, usando PBE, se encuentra entre 0.7-0.8eV por encima del tope de la banda de valencia de la ML de PtSe_2 . Este resultado se aproxima al obtenido en los experimentos ARPES, en los cuales el nivel de Fermi se encuentra alrededor de 1eV por encima del tope de la banda de valencia de la ML de PtSe_2 . De hecho, no esperamos obtener el mismo valor para el tamaño del gap que el observado en el experimento, debido entre otras cosas a las deficiencias ya mencionadas de PBE, pero el efecto de la presencia del buffer de Se puede observarse claramente en estos resultados. La energía de unión por átomo de Se interfacial de la monocapa, en este caso, es de -0.33eV . Este valor es mucho menor que el obtenido en el Modelo I, si bien es algo mayor a las que provienen de la interacciones habituales de van der Waals.

Otros autores han calculado la energía de unión de la monocapa de PtSe_2 sobre otros sustratos. Por ejemplo, en la Ref [31] se informa una energía de unión por átomo de Se de una ML de PtSe_2 sobre grafeno de -0.216eV , que es bastante más grande que la energía de unión por átomo de Se en contacto con otras monocapas de dicalcogenuros de metales de transición. Esto muestra que las fuertes interacciones de van der Waals son una característica de la ML de PtSe_2 , probablemente debido a su estructura 1T [31].

En la Fig. 3.10 a), mostramos la contribución a la densidad de carga proveniente de estados que se encuentran dentro del gap de la ML aislada, en el rango de energías dado por el borde superior de la banda de valencia de la ML y el nivel de Fermi del sistema compuesto. El diagrama corresponde a un plano perpendicular al sustrato, que contiene la línea punteada indicada por C1.MII en la Fig. 3.4 e). Al comparar con la Fig. 3.6 a), está claro que en el Modelo II los estados en este rango de energía no contribuyen a unir la ML al resto del sistema, mientras que hay una superposición entre los estados de los átomos buffer y los estados del sustrato de Pt, lo cual resulta en una unión covalente entre ellos. También se puede observar que la ML está desacoplada del sustrato en la Fig. 3.10 b), donde se muestra que casi no hay contribución de la ML a la densidad de carga en el plano denotado por C2.MII de la Fig. 3.4 f) en el rango de energía mencionado. Si bien hay algunos escasos estados distribuidos en el espacio entre buffer y monocapa, cuando uno desplaza el plano de observación ligeramente hacia el buffer, la pequeña contribución derivada de los átomos de Se de interfaz de la ML desaparece y, si uno desplaza este plano ligeramente hacia la ML, la contribución debida al buffer desaparece, lo que indica que los pocos

estados que aparecen en el gap de la LDOS correspondiente a la ML están localizados en la ML.

Finalmente, mostramos la LDOS correspondiente al Modelo II para una cobertura de 25% de Se y una periodicidad $p(2 \times 2)$. Incluimos también la LDOS obtenida usando HSE con el objeto de comparar con el valor experimental la distancia en energía desde el nivel de Fermi hasta la banda de valencia de la ML. Se ve en la Fig. 3.8 c) y d) que esta diferencia de energía resulta ser de alrededor de 1eV, coincidiendo bastante bien con los experimentos de la Ref [51].

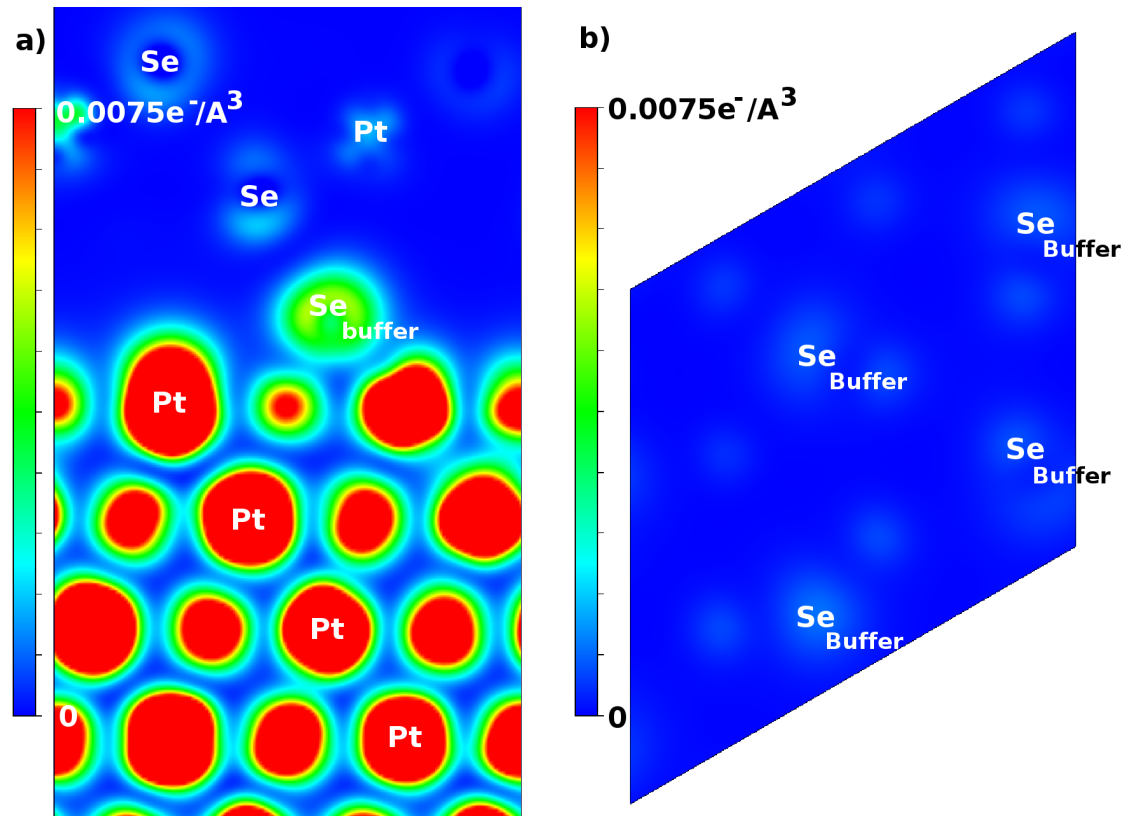


Figura 3.10: Contribución a la densidad de carga de los estados que se encuentran en el rango de energías de -0.8eV a 0eV (Modelo II), a) en un plano perpendicular a la superficie y que contiene la línea punteada C1.M2 y b) en un plano paralelo a la superficie y entre Se_{ML}^{int} y Se_{buffer} , que contiene la línea punteada C2.M2 (ver Fig. e) y f)).

3.3 Transición metal-semiconductor de la monocapa en función del grado de recubrimiento del sustrato con Se

En esta sección presentamos los resultados obtenidos al considerar diferentes porcentajes de recubrimiento del sustrato con átomos de Se, para lograr desacople electrónico entre monocapa y sustrato.

Se estudiaron recubrimientos del 12.5%, 18.75% y 25% de Se, que corresponden a 2, 3 y 4 átomos de Se en la interfaz del Modelo II, respectivamente. Adicionalmente, se probaron diferentes disposiciones para los átomos del buffer de Se para los casos de 18.75 y 25% de recubrimiento. Para 12.5% de cobertura solo se consideró una única distribución posible para los átomos de Se, dos distribuciones para una cobertura de 18.75% Se y tres en el caso de 25%. En las figuras que van desde la Fig. 3.11 hasta la

Fig. 3.15, mostramos las vistas superiores y laterales correspondientes a los distintos cubrimientos de Se buffer en el Modelo II, presentamos las estructuras utilizadas para cada cobertura y sus respectivas LDOS.

En la Tabla 3.3, presentamos distancias interatómicas para las diferentes situaciones. $d_{Se-Pt(111)}$ representa la distancia promedio al vecino más cercano entre los átomos de Se buffer y los de Pt del sustrato. " d_{Se-Se} mas cercano" es la menor distancia entre los átomos de Se buffer y selenio interfacial de la ML de PtSe₂. " d_{Se-Se} planos" es la distancia promedio perpendicular entre los planos atómicos del Se buffer y el plano atómico del selenio interfacial de la ML de PtSe₂. En el caso 2Se (cobertura del 12.5% que tiene 2 átomos de Se en la superficie de la supercelda), no reportamos la distancia promedio, pero damos el valor más grande y más chico que toma debido a la gran deformación de la monocapa y la variación de las distancias.

Tabla 3.3: Distancias interatómicas para diferentes coberturas de Se en el Modelo II. $d_{Se-Pt(111)}$ es la distancia promedio a primeros vecinos más cercana entre los átomos del buffer de Se y los átomos del sustrato de Pt. " d_{Se-Se} más cercana" es la distancia más pequeña entre un átomo Se del buffer y un átomo Se de interfaz de la monocapa de PtSe₂. " d_{Se-Se} planos" es la distancia perpendicular promedio entre el plano de los átomos del buffer y el plano atómico de la interfaz de Se de la monocapa de PtSe₂. Distancias medidas en Å.

cobertura	sistema	$d_{Se-Pt(111)}$	d_{Se-Se} mas cercano	d_{Se-Se} (planos)
12.5%	2Se	2.360	2.542	1.1-2.1
18.75%	3Se(Caso 1)	2.394	2.900	2.390
	3Se(Caso 2)	2.392	3.010	2.284
25%	4Se p(2x2)	2.399	3.070	2.260
	4Se-desordenado	2.416	3.100	2.310
	4Se-en línea	2.469	2.975	2.430

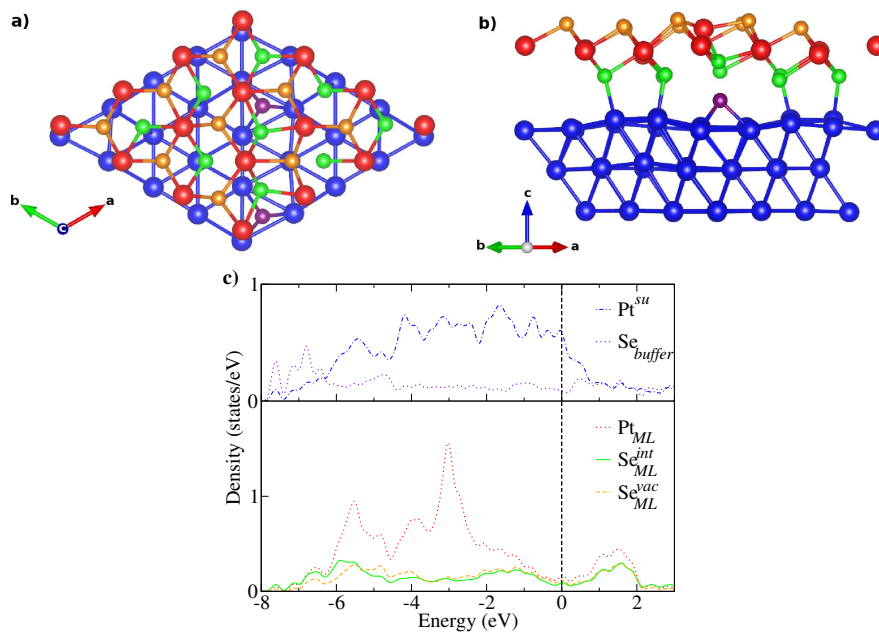


Figura 3.11: a)-b) Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ con un buffer de átomos de Se cubriendo el 12.5% de los sitios hollow del Pt(111). c) LDOSs de la monocapa de PtSe₂ soportada.

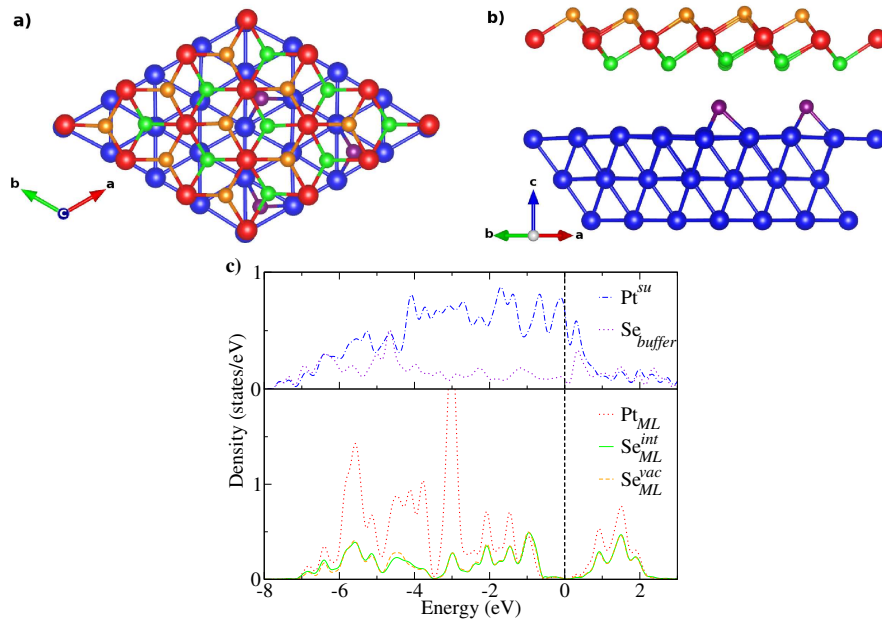


Figura 3.12: a)-b) Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ con un buffer de átomos de Se cubriendo el 18.75% de los sitios hollow del Pt(111). Caso 1. c) LDOSs de la monocapa de PtSe₂ soportada.

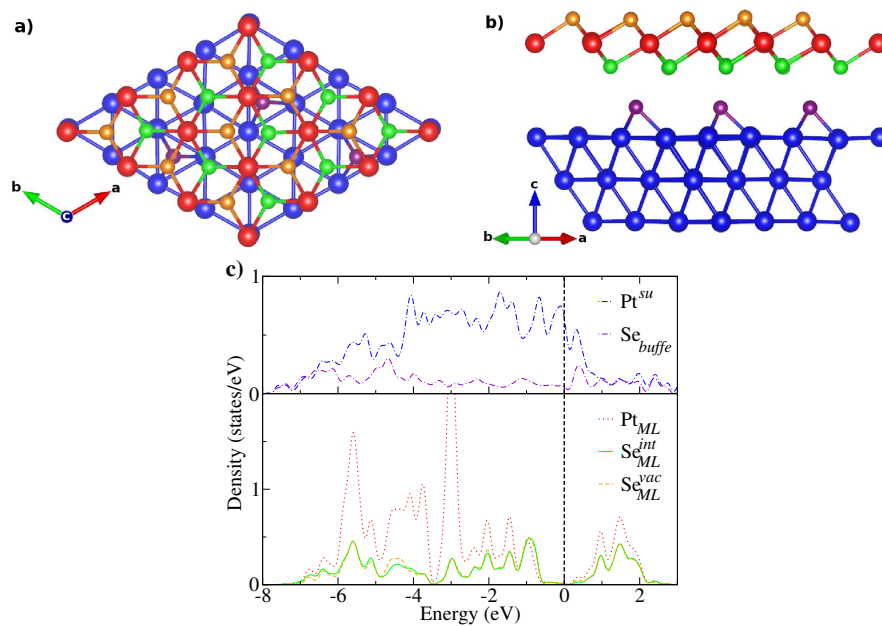


Figura 3.13: a)-b) Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ con un buffer de átomos de Se cubriendo el 18.75% de los sitios hollow del Pt(111). Caso 2. c) LDOSs de la monocapa de PtSe₂ soportada.

Para un recubrimiento de 12.5% de los sitios tipo agujero del sustrato de Pt(111), la ML no presenta un gap, mientras que para un cubrimiento del 18.75% existe un gap, indicando que para algún recubrimiento intermedio se produce una transición de una ML metálica a una ML semiconductor. Todos los arreglos probados para los átomos de Se del buffer dan resultados de la misma naturaleza que los probados para el arreglo ordenado, siendo este último el que tiene la menor energía.

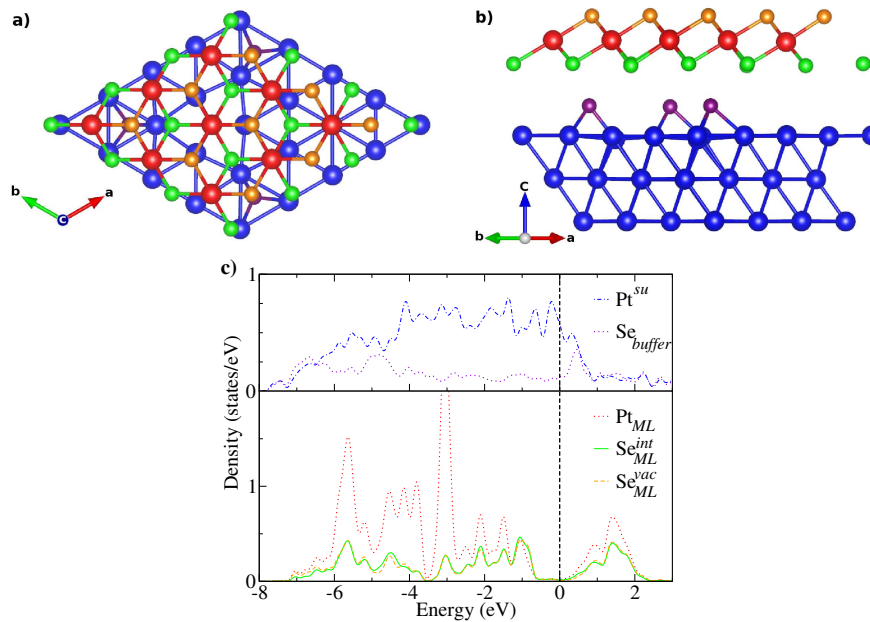


Figura 3.14: a)-b) Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ con un buffer de átomos de Se "desordenados" cubriendo el 25% de los sitios hollow del Pt(111). c) LDOSs de la monocapa de PtSe₂ soportada.

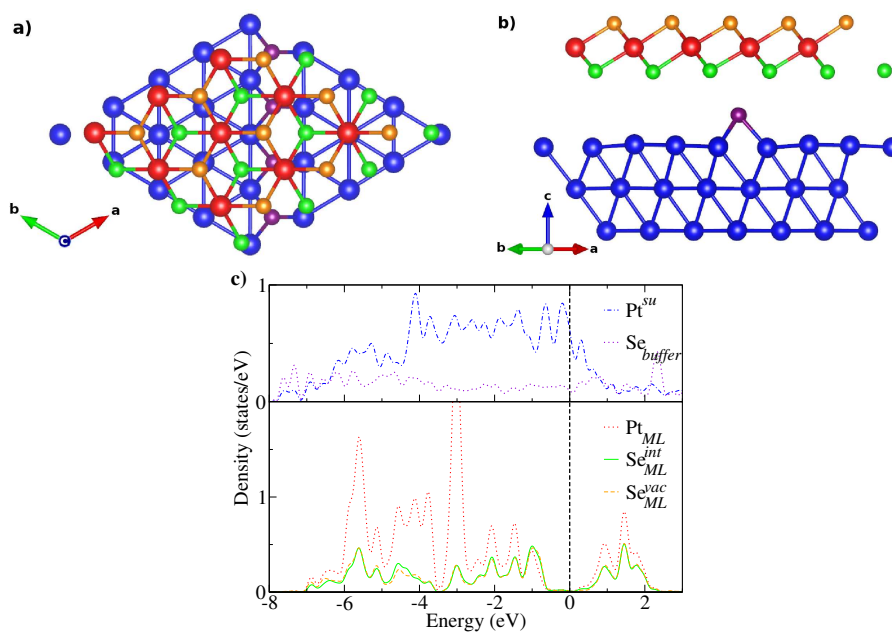


Figura 3.15: a)-b) Vista lateral y superior de la ML de PtSe₂ con un buffer de átomos de Se inicialmente arreglados sobre un línea y cubriendo el 25% de los sitios hollow del Pt(111). c) LDOSs de la monocapa de PtSe₂ soportada.

El caso correspondiente a un recubrimiento de 25% con átomos de Se dispuestos en forma ordenada es el que tiene la energía más baja para esta cobertura y también es la que presenta la unión más fuerte con el sustrato entre todas las coberturas y distribuciones consideradas.

3.4 Interfaces en Modelo I y II: ¿contacto óhmico o barrera Schottky?

Las uniones metal/semiconductor constituyen un tipo de junta eléctrica ampliamente estudiada por la física del estado sólido y la electrónica basada en semiconductores. Las uniones metal/semiconductor pueden ser rectificadoras o no. Las uniones rectificadoras presentan una barrera Schottky[90], dando lugar a dispositivos conocidos como diodos Schottky, mientras que las uniones no rectificadoras son los llamados contactos óhmicos.

El desempeño de los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en cristales laminares 2D, entre ellos los semiconductores de dicalcogenuros de metales de transición, se ve fuertemente afectado por el contacto de estos materiales con los metales que forman parte de los circuitos a los que están integrados o con los que forman el dispositivo. Se plantean, entonces, preguntas del tipo: ¿Cómo debería ser el crecimiento para lograr contactos óhmicos cuando se quiere obtener una inyección de carga eficiente?, o ¿qué defectos o estructuras interfaciales se deberían introducir si lo que se pretende obtener son juntas de tipo Schottky?

Si bien los TMDs constituyen la familia de materiales 2D más estudiados hasta el momento, su integración en dispositivos electrónicos se ve limitada debido a los grandes valores de las barreras Schottky que presentan en general, barreras que caracterizan a las interfaces metal/semiconductor y que limitan su funcionamiento. La técnica y condiciones de crecimiento así como los tratamientos de recocido posteriores al crecimiento son los caminos usuales para hacer “ingeniería de interfaces” con el objetivo de obtener una mejor performance.

Las preguntas planteadas más arriba surgen naturalmente al analizar los dos tipos de interfaces que surgen de los modelos I y II para el crecimiento de una ML de PtSe₂ sobre Pt(111) y que forman juntas del tipo metal/semiconductor. Una gran ventaja del PtSe₂ es que en principio se puede controlar el tipo de transporte, de semiconductor a metálico, en función del número de capas y que, por otro lado, se puede, en principio, diseñar el tipo de contacto buscado introduciendo defectos en la interfaz a través de las técnicas de crecimiento, como hemos visto en la primera parte de este capítulo.

Teniendo en cuenta lo antedicho, realizamos un análisis de los modelos de crecimiento I y II para PtSe₂ sobre Pt(111) desde el punto de vista de las propiedades de las mismas como contactos. Con este objetivo hemos obtenido las funciones trabajo, W , para el sustrato y para los sistemas I y II. Todas las funciones trabajo se han obtenido considerando un sustrato con cinco capas de platino. Para ambos modelos de crecimiento las funciones trabajo caen dentro del gap de energías de la monocapa de PtSe₂.

Si uno usa el modelo de Schottky, los dos sistemas presentan una barrera de Schottky, pero en realidad, en el caso del Modelo I, el contacto con la superficie provoca una modificación importante de las bandas de energía cercanas al gap. En el caso del Modelo II, el sustrato interactúa fuertemente con los átomos de los selenios intermedios y las bandas de la monocapa de PtSe₂ prácticamente no se ven deformadas, de tal manera que el modelo de Schottky se aplica mejor al tipo de crecimiento representado por este modelo. Las funciones trabajo fueron calculadas

teniendo en cuenta correcciones dipolares.

En el modelo I, la monocapa de PtSe₂ se metaliza provocando que la función trabajo del sistema PtSe₂/Pt(111) sea menor que la de la superficie de Pt(111) desnuda. La función trabajo pasa de 5.7eV, para la superficie de Pt(111) a 4.67eV para el sistema PtSe₂/Pt(111).

En el caso del Modelo II, la superficie metálica, Se/Pt(111), sobre la cual crece la monocapa de PtSe₂, tiene una función trabajo de 4,56eV.

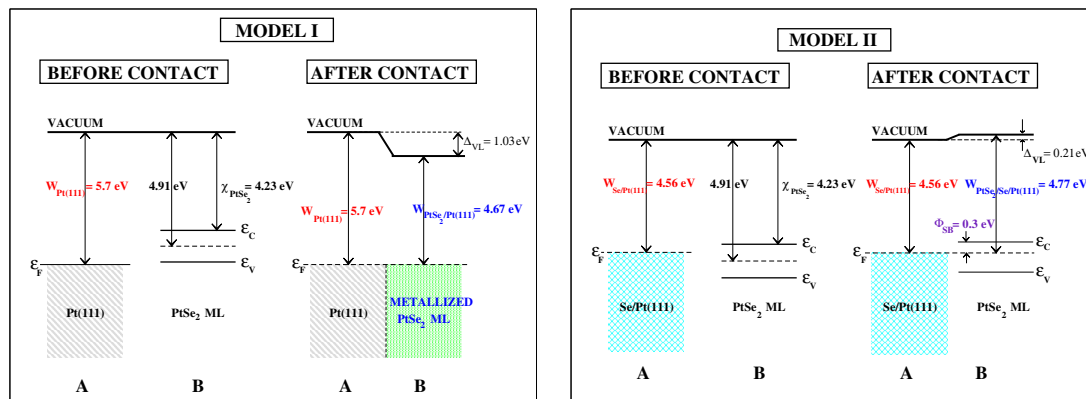


Figura 3.16: Diagramas de niveles de energía para el Modelo I y II antes y después de la puesta en contacto de la monocapa PtSe₂ con los respectivos sustratos. En el caso del Modelo I, **A** denota el sustrato Pt(111), mientras que en el caso del Modelo II, indica el sustrato dado por Pt(111) y el buffer de Se crecido sobre él. **B** en ambos modelos representa a la monocapa de PtSe₂. ϵ_F indica el nivel de Fermi y ϵ_V y ϵ_C los bordes de la banda de valencia y conducción de la monocapa PtSe₂ semiconductor. ϕ_{SB} es la barrera de Schottky calculada, W indica funciones de trabajo y χ significa afinidad electrónica. Los cambios de nivel de vacío después del contacto, Δ_{VL} , para cada modelo se indican correspondientemente.

Después del crecimiento de la ML de PtSe₂, aparece una barrera de Schottky de alrededor de 0.3 eV. Este último contacto interfacial sigue el modelo convencional de Schottky-Mott. Dicho modelo predice una altura de barrera Schottky de alrededor de 0.3 eV también, dada por la diferencia entre la función de trabajo del sustrato metálico Se/Pt(111) y la afinidad electrónica de la monocapa semiconductor. En la Fig.3.16, se presentan diagramas esquemáticos para los niveles de energía del Modelo I y del Modelo II, antes y después de la formación del contacto con la monocapa.

3.5 Conclusiones del capítulo

Es bien sabido que las condiciones de crecimiento determinan las propiedades de un sistema. Se espera que las monocapas de PtSe₂ crecidas sobre un sustrato de Pt(111) presenten características fuertemente dependientes de la técnica de crecimiento empleada. Si se usara una técnica de deposición como la epitaxia de haces molecular, esperamos que la monocapa crezca directamente sobre Pt(111) y presente una metalización, debido a la hibridación de estados de la monocapa con los del sustrato, provocando la aparición de estados en el rango de energías donde se hallaba el gap en la ML aislada. Esta superposición de estados interfaciales debería derivar en una fuerte perturbación de las bandas electrónicas de la monocapa y dar lugar a una metalización, como se describe en nuestro Modelo I, evitando la formación de una

barrera Schottky en la interfaz.

Si la monocapa se crece por selenización directa del sustrato de Pt, se ha demostrado en la Ref. [51] que sigue siendo semiconductor. De la comparación de los resultados experimentales de Ref. [51] con el resultado de los cálculos de estructura electrónica, concluimos que una monocapa de PtSe₂ obtenida por selenización directa de Pt(111) no crece directamente sobre el sustrato de Pt. En lugar de esto, la única suposición de una estructura intermedia de Se, el Modelo II, proporciona los ingredientes necesarios para obtener una monocapa semiconductor, que reproduce lo esencial de los resultados experimentales de ARPES.

Hemos podido mostrar que la monocapa de PtSe₂ crecida por selenización directa sobre Pt genera, debido a las condiciones de crecimiento, una estructura intermedia de Se que separa el sustrato de la monocapa, de tal manera que la juntura resultante debería ser de tipo Schottky. Para obtener una juntura óhmica es necesario que la monocapa de PtSe₂ crezca directamente sobre el sustrato de Pt y esto no se lograría por selenización directa. La estructura intermedia de Se es el defecto interfacial que inhibe la formación de un contacto óhmico, pero que permitiría a la monocapa darle otra funcionalidad en optoelectrónica, como por ejemplo, para la fabricación de fotodetectores.

Capítulo 4

Nanocintas de PtSe₂

Partiendo de materiales 2D tales como las monocapas de PtSe₂, se pueden cortar nanoestructuras cuasi unidimensionales (1D) llamadas nanocintas, tal es el caso de las nanocintas de grafeno, ya muy estudiadas a esta altura. En el caso de los TMDs, ya hay varios estudios que han abordado el estudio de nanocintas obtenidas a partir de monocapas. El objetivo es el ya expuesto en la introducción: manipular las propiedades electrónicas, magnéticas, catalíticas, entre otras, variando el ancho de las nanocintas, sometiéndolas a estiramientos, introduciéndoles defectos, pasivando o dopando sus bordes.

Hacemos un breve e incompleto resumen sobre la variedad de situaciones que se pueden presentar en las propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de TMDs. El caso más estudiado es el de las nanocintas de grafeno. Como consecuencia de su simetría de borde hexagonal, los nanocintas del grafeno pueden formar bordes en zig-zag y armchair que determinan directamente sus propiedades magnéticas y electrónicas. La teoría predijo[91–93] que, dependiendo de la forma de sus bordes y el ancho, las nanocintas de grafeno podrían poseer distintos tipos de estados de borde, lo que se confirmó experimentalmente. Se demostró que las nanocintas de grafeno se pueden sintetizar con éxito con propiedades estructurales y electrónicas controlables[94, 95]. En el caso de TMDs, se ha reportado teórica y experimentalmente evidencia de metalicidad en nanocintas con borde zig-zag de MoS₂[14, 46, 96, 97] y WS₂[98–100]. En las nanocintas de MoS₂, WS₂ y MoSe₂ con borde zig-zag se puede observar una competencia entre la configuración 1H y la 1T' al superar un cierto ancho crítico ocurre una transformación en la estructura de las nanocintas que pasan de ser 1T' a ser 1H y que viene acompañada de un cambio de comportamiento de metálico a semiconductor [101]. Las propiedades de las nanocintas dependen del tipo de borde, por ejemplo, en el caso de WS₂, las nanocintas de borde zig-zag presentan comportamiento metálico, mientras que las de tipo armchair son semiconductoras, con un gap de 0.44eV, considerablemente mas pequeño que el gap de la ML infinita que es de 1.89eV. Las nanocintas zig-zag de WS₂ presentan ordenamiento de tipo ferromagnético (FM) mientras que las armchair son no magnéticas (NM) [100]. Ozaydin et al.[102] realizaron estudios teóricos sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de TiSe₂ con bordes zig-zag y armchair, cortadas a partir de una ML 1T. Mostraron que el gap disminuye exponencialmente a medida que el ancho de la nanocinta aumenta. Para borde de tipo zig-zag el tamaño del gap presenta oscilaciones par-impar. En ambos casos a partir del ancho de 7 c.u. el gap desaparece

por completo. Independientemente del tipo de borde y ancho de la nanocinta, las nanocintas de $TiSe_2$ son NM.

Los pocos casos mencionados nos dan una idea de los fenómenos que pueden ocurrir al disminuir la dimensionalidad de 2D a 1D, así como también algunas de las variables a tener en cuenta.

En este capítulo centramos nuestra atención en nanocintas 1D obtenidas a partir de una ML de $PtSe_2$. Focalizamos tanto en aspectos estructurales como en sus propiedades electrónicas y magnéticas.

Como en el caso del grafeno, se pueden cortar nanocintas de distintos anchos a partir de monocapas 2D y para los distintos tipos de borde (ver Fig. 4.1).

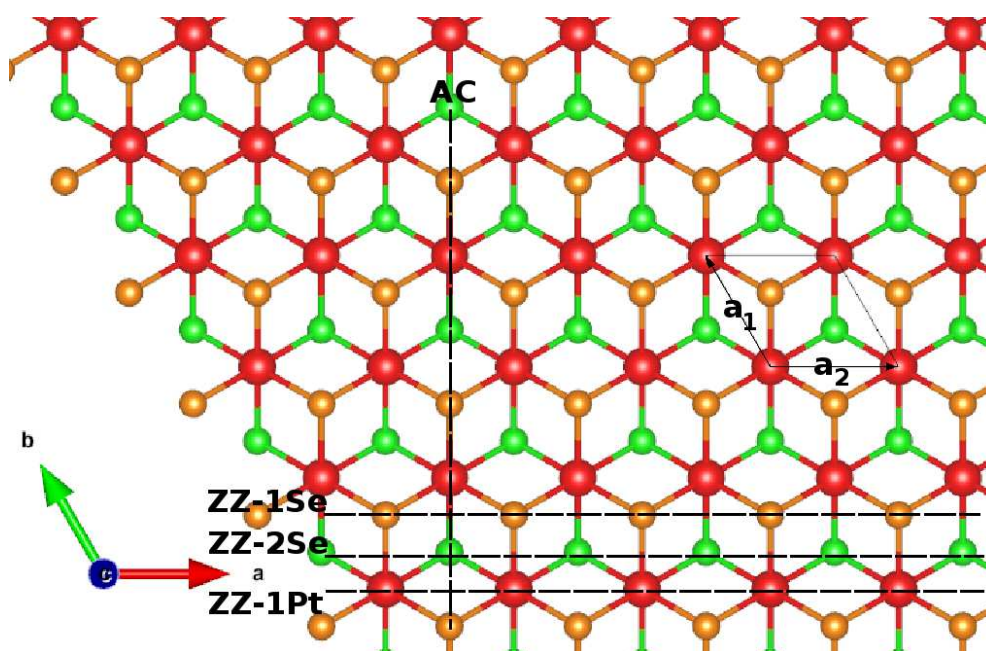


Figura 4.1: Vista superior de ML de $PtSe_2$ con indicación de las líneas de corte para los distintos tipo de borde de las nanocintas de $PtSe_2$.

Hasta ahora en la literatura, las interacciones magnéticas intraborde, para los diferentes tipos de borde de MLs de TMDs, se han estudiado asumiendo interacciones ferromagnéticas o no magnéticas a lo largo de los bordes. En este trabajo, para las nanocintas de $PtSe_2$ consideramos tres configuraciones de espín diferentes para los átomos que se encuentran a lo largo del borde, a saber: no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). El acoplamiento magnético entre los dos bordes opuestos de las nanocintas (interacción entre bordes) es insignificante para los anchos seleccionados, por lo tanto, los cálculos se han hecho considerando nanocintas simétricas. La estructura electrónica de las nanocintas de $PtSe_2$, construidas con bordes asimétricos, presenta un pequeño corrimiento dipolar, pero el mismo es despreciable.

4.1 Tipos de nanocintas de PtSe_2

En general, las nanocintas pueden presentar dos tipos de configuraciones de borde, zig-zag (ZZ) y armchair (AC). Las configuraciones ZZ se obtienen cortando la monocapa a lo largo de la dirección a (ver Fig 4.1) y las nanocintas de AC se obtienen cuando los cortes se realizan perpendicularmente en esta dirección (ver Fig 4.1). Por lo tanto, las nanocintas ZZ tienen una longitud infinita a lo largo de la dirección a , mientras que las AC son periódicas a lo largo de la perpendicular a la dirección a . Dentro de estos dos tipos de estructuras de borde, consideramos cuatro configuraciones atómicas diferentes para los bordes, tal como se muestra en la Fig. 4.2. Tres de ellos corresponden a bordes tipo zig-zag: a) bordes terminados en Pt (Fig 4.2), b) bordes terminados con un átomo de Se (Fig 4.2) y c) bordes terminados con dos átomos de Se (Fig 4.2). Estas terminaciones se denotan como borde ZZ-Pt, borde ZZ-1Se y borde ZZ-2Se, respectivamente. La cuarta configuración corresponde al borde tipo armchair (Fig 4.2 d), denominado AC.

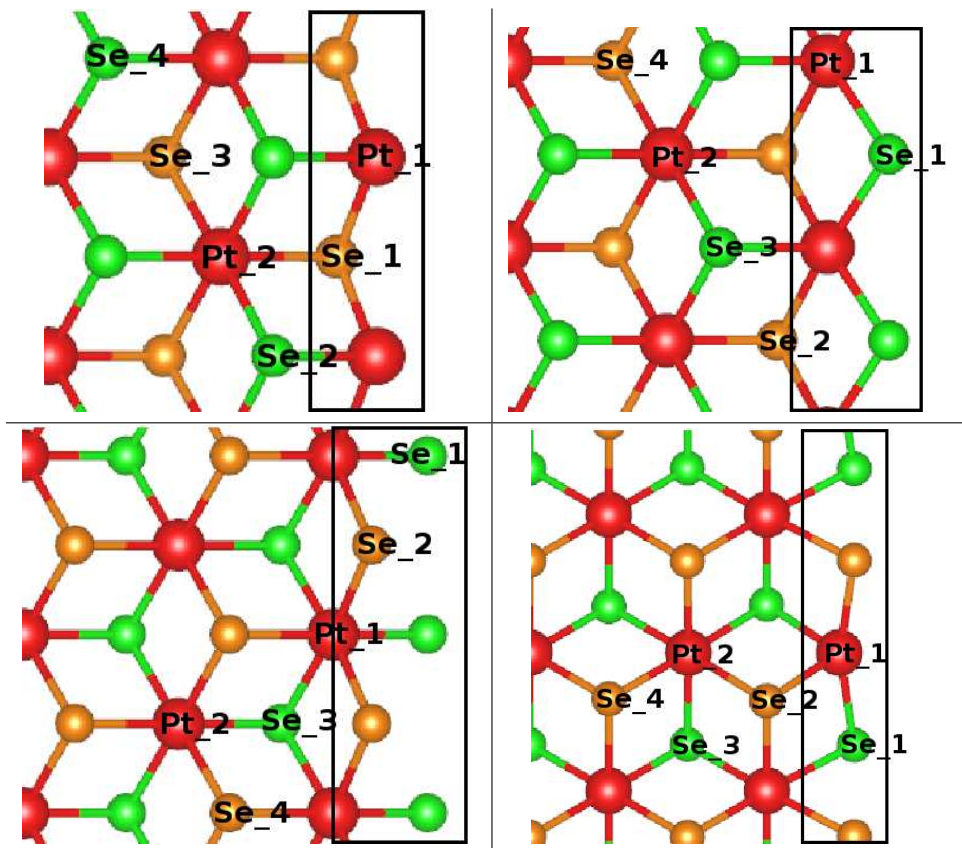


Figura 4.2: Configuraciones atómicas para los bordes: bordes zig-zag terminados en a) Pt (borde ZZ-Pt), b) un átomo de Se (borde ZZ-1Se), c) dos átomos de Se (borde ZZ-2Se) y d) borde armchair (borde AC).

Las propiedades de los bordes determinarán su funcionalidad y aplicabilidad en futuros nanodispositivos. Para analizar y comparar las características de los diferentes tipos de bordes, seleccionamos un ancho de nanocinta para el cual los bordes de las nanocintas son independientes entre sí. Para determinar este ancho en cada caso, comparamos las densidades locales de estados (LDOS), estructuras de bandas, relajaciones estructurales de los bordes, momentos magnéticos y estructura magnética en función del ancho de las nanocintas. Seleccionamos como ancho para los análisis a realizar a aquel a partir del cual las características mencionadas no se modifican.

Asumimos que a partir de este ancho un borde es independiente del otro. El mismo procedimiento se utiliza para los distintos tipos de borde. Para los bordes ZZ-Pt, ZZ-1Se, ZZ-2Se y AC este límite es 22.07\AA , 22.03\AA , 23.57\AA , 24.66\AA , respectivamente, y son estos anchos los considerados en cada caso en este capítulo.

Nanocintas ZZ-1Se

De los resultados obtenidos para las nanocintas ZZ-1Se se desprende que se trata de cintas semiconductoras con un ancho de gap muy pequeño, y que son no magnéticas. La solución NM es la única configuración para la cual se logró convergencia. Los intentos por obtener soluciones FM o AFM siempre relajaron a la solución NM, como ya se informó en las Ref [103, 104].

Como los átomos de los bordes de las nanocintas tienen menos vecinos y, por lo tanto, enlaces rotos comparados con los átomos de una ML, los efectos de la relajación atómica pueden resultar importantes en nanocintas. Las estructuras relajadas para las nanocintas del tipo ZZ-1Se se presentan en la Fig. 4.3.

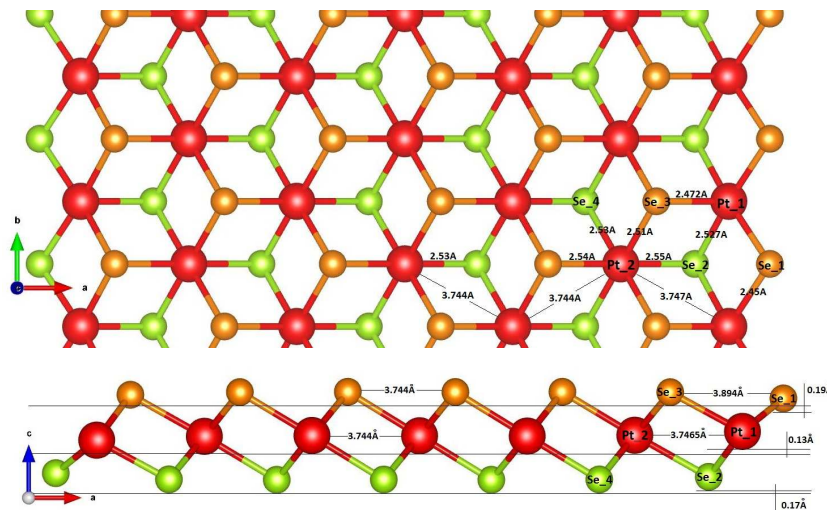


Figura 4.3: Vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica de nanocinta ZZ-1Se.

La reconstrucción del borde de las nanocintas ZZ-1Se consiste en una reducción de las longitudes del enlace Pt-Se en el borde, llegando a ser 3% más cortas que en el centro de las cintas. Esta reconstrucción afecta solo a la zona inmediata a los bordes, alcanzando hasta la fila de Pt, indicada en la Fig. 4.3 como Pt_2. A partir de este punto se recupera la estructura de la ML aislada.

En la Fig. 4.4 a), se presentan las LDOSs correspondientes a la nanocinta ZZ-1Se, proyectadas sobre los átomos del borde de la nanocinta (panel superior) y sobre los átomos del centro de la misma (panel inferior).

Al comparar las LDOS del centro de la nanocinta con las LDOS de la ML de $PtSe_2$ (ver Fig.3.5 a)), podemos afirmar que el centro de la misma se comporta como una ML aislada, confirmando que el ancho de la nanocinta es suficiente para que ambos bordes no interactúen. En la LDOS del borde se observan nuevos estados alrededor del nivel de Fermi, como así también un achatamiento y ensanchamiento de los picos más característicos de la ML de $PtSe_2$. En estas LDOSs, debido a que el gap que resulta es pequeño y a los ensanchamientos originados en las colas de las gaussianas usadas

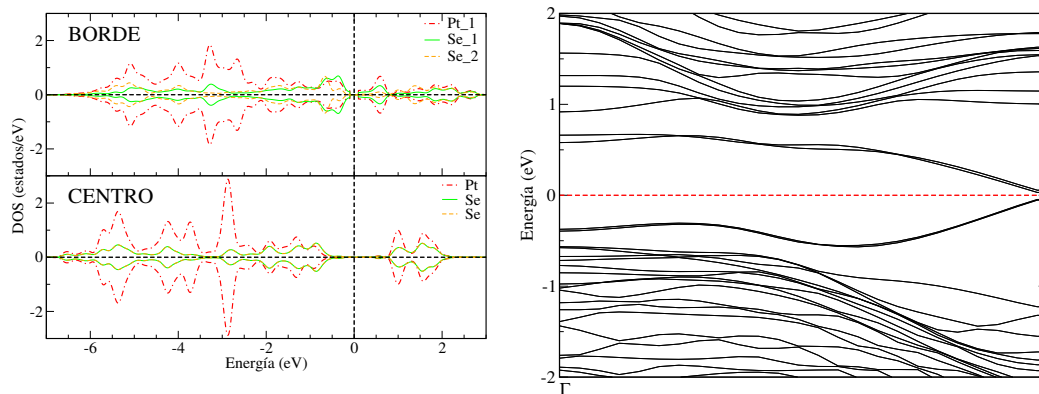


Figura 4.4: a) LDOS átomos del borde (arriba) y del centro (abajo); y b) Bandas de la nanocinta ZZ-1Se.

por el método de cálculo de las densidades de estado, no es fácil identificar el tamaño del gap. En la Fig. 4.4 b), presentamos la estructura de bandas del sistema. Puede observarse claramente la presencia de un gap de aproximadamente 0.077 eV.

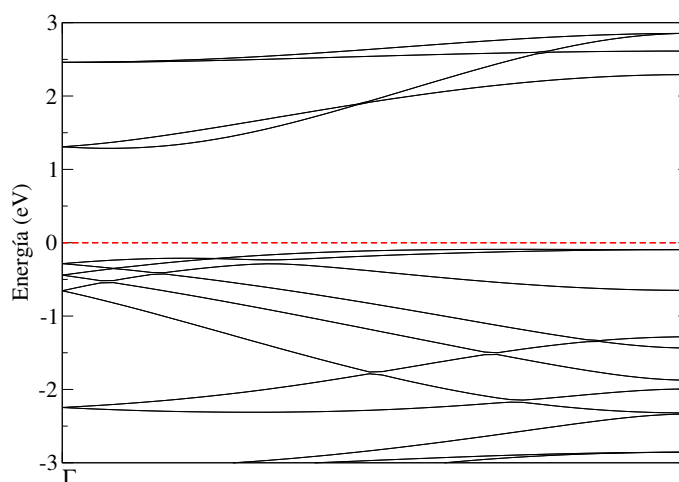


Figura 4.5: Estructura de bandas para una ML de PtSe₂ según el mismo recorrido en el espacio recíproco que se utiliza para las nanocintas.

Si comparamos la estructura de bandas de la nanocinta ZZ-1Se con la estructura de bandas para una ML de PtSe₂ sobre la misma dirección que la que se utiliza para las nanocintas, podemos observar el surgimiento de nuevas bandas que no corresponden al foldeo de las réplicas de la celda unidad de la monocapa dentro de la nanocinta. Se trata de nuevos estados electrónicos originados por la presencia de los bordes. Esto se comprobó graficando la contribución de los orbitales de los átomos que conforman el borde, coincidiendo con estas nuevas bandas (no mostrado). Estas nuevas bandas determinan un nuevo máximo y mínimo para las bandas de conducción y valencia (CBM¹ y VBM), y delimitan el nuevo gap de 0.077eV.

En la Fig.4.6, se grafica la densidad de carga correspondiente a estados que se encuentran dentro del intervalo de energías del gap de la ML. La densidad de carga se concentra espacialmente en los bordes de la nanocinta, lo que nos indica que estos son estados localizados y que dispersan poco.

¹por sus siglas en inglés Conduction Band Minimum

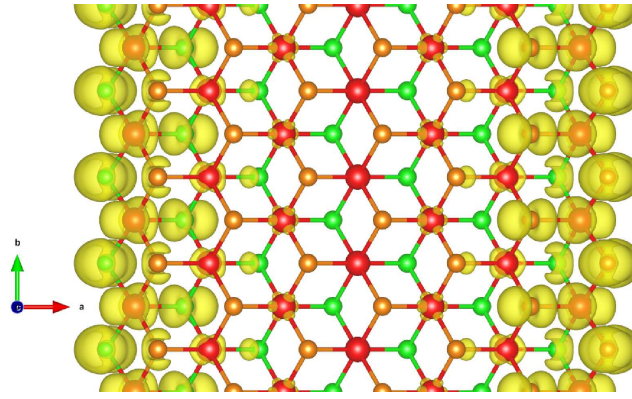


Figura 4.6: Densidad de carga de nanocinta ZZ-1Se.

Nanocintas ZZ-2Se

Las nanocintas de PtSe₂ con bordes ZZ-2Se presentan preferencia por la configuración magnética FM, por sobre la AFM y la NM, en ese orden. En la Tabla 4.1 presentamos las diferencias de energía total por átomo terminal (Se) en los bordes entre los distintos arreglos magnéticos. En las nanocintas ZZ-2Se FM los átomos que presentan mayor momento magnético son los Se cercanos al borde, Se.1 y Se.2, con valores $0.40\mu_B$ y $0.28\mu_B$, respectivamente.

Tabla 4.1: Diferencias de energía total (ΔE) por borde y átomo terminal con respecto a la configuración magnética del estado fundamental para la nanocinta de tipo zig-zag terminada en dos átomos de Se, ZZ-2Se (en meV).

ZZ-2Se			
Orden magnético	FM	AFM	NM
ΔE	0	67	115

Estas nanocintas presentan bordes de características metálicas. Al igual que las nanocintas ZZ-1Se sufren una reconstrucción de sus bordes, que llega hasta la fila de Pt.2, y consiste en una reducción de las distancias de enlace entre los átomos del borde, siendo la mayor reducción la correspondiente al enlace Pt.1-Se, que es un 4.3% más corto que en el centro de la nanocinta. Esto es esperable ya que el átomo de Se.1 es el que más vecinos ha perdido en este tipo de borde y el que más enlaces cortados presenta. Esta reconstrucción se puede ver en la Fig.4.7.

En la Fig. 4.8, se presentan a) las LDOSs de la nanocinta ZZ-2Se FM, la LDOS para los átomos del borde (panel superior) y la LDOS para los átomos del centro de la nanocinta (panel inferior); y b) estructura de bandas.

Nuevamente se puede observar que el centro de la nanocinta se comporta como una ML aislada. Mientras que las LDOSs de los bordes muestran nuevos estados en el intervalo de energías en el cual se ubica el gap en la ML, estos estados están polarizados en espín y atraviesan el nivel de Fermi. Esto se confirma en la estructura de bandas (Fig.4.8 b)), donde se observa que hay bandas que cruzan el nivel de Fermi.

En la Fig.4.9, se presenta la densidad de carga de las nanocintas ZZ-2Se FM, correspondiente a los estados que aparecen en el intervalo de energías del gap de la ML. La densidad de carga se localiza en el borde de la nanocinta, alcanzando hasta el Se.4.

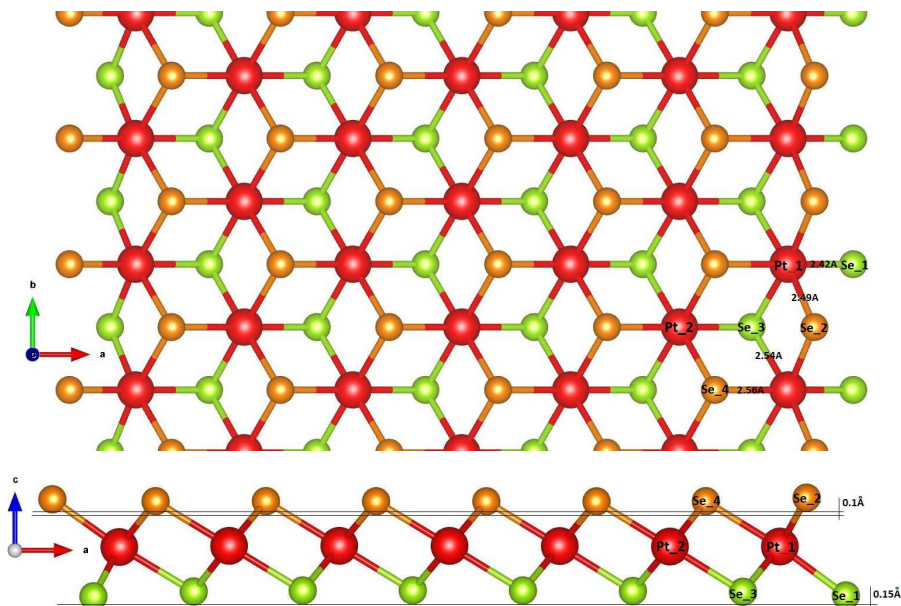


Figura 4.7: Vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica de nanocinta ZZ-2Se.

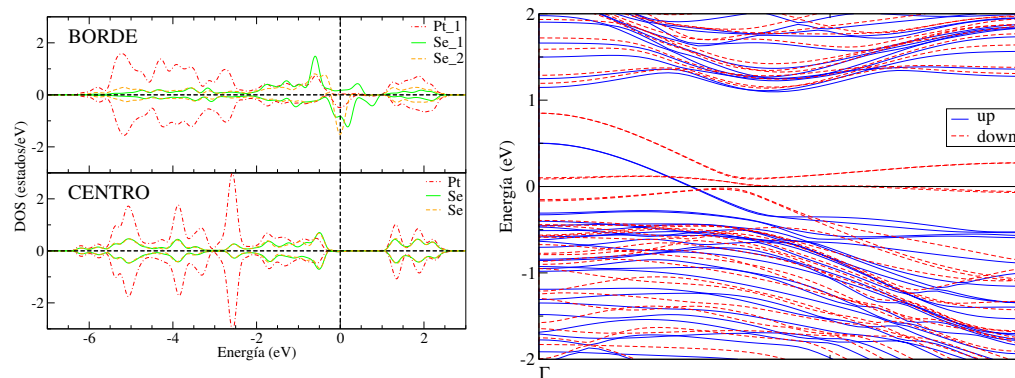


Figura 4.8: a) LDOS átomos del borde (arriba) y del centro (abajo), b) Bandas de la nanocinta ZZ-2Se. Las bandas correspondientes al espín up (down) las indicamos con líneas continuas (punteadas).

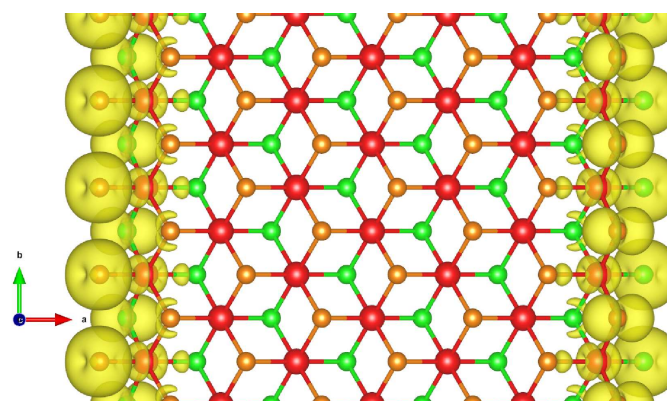


Figura 4.9: Densidad de carga de la nanocinta ZZ-2Se.

Tabla 4.2: Diferencias de energía total (ΔE) por borde y átomo terminal con respecto a la configuración magnética del estado fundamental para la nanocinta de tipo zig-zag terminada en un átomo de Pt, ZZ-1Pt (en meV).

ZZ-1Pt			
Orden magnético	FM	AFM	NM
ΔE	125	0	196

La LDOS correspondiente al centro de la nanocinta ZZ-1Pt, tal como en los casos anteriores, es comparable con las de una ML aislada. Al mismo tiempo que la LDOS de los bordes muestra una modificación en la estructura de los picos con respecto a la de la LDOS de la ML. Además, se pueden observar nuevos estados alrededor del nivel de Fermi. De la estructura de bandas se desprende que los nuevos estados que se alojan en el intervalo de energías del gap de la ML (Ver Fig. 4.11 b)) provienen de contribuciones de los átomos de Pt₁ (rojo), Se₁ y Se₂ (verde). Estos estados provienen, entonces, de los átomos de los bordes de la nanocinta. Estas nanocintas se comportan como un semiconductor de gap muy pequeño de 0.0875eV. Es interesante destacar que las soluciones NM y FM son metálicas con estados que cruzan el nivel de Fermi, como se puede ver en la Fig. 4.12, donde se muestran las bandas para estas configuraciones magnéticas, pero en la solución AFM se abre este pequeño gap de 0.087eV alrededor del nivel de Fermi.

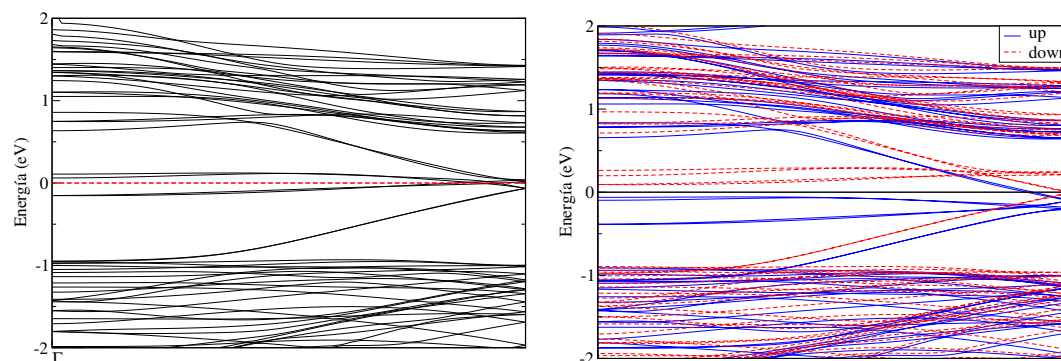


Figura 4.12: Bandas de la nanocinta ZZ-1Pt, a) solución NM y b) solución FM, en la dirección periódica. Las bandas correspondientes al espín up (down) las indicamos con líneas continuas (punteadas).

La densidad de carga obtenida con los estados que se encuentran en el intervalo de energías correspondientes al gap de la ML está localizada, proviniendo estas contribuciones de átomos que no van más allá de la fila de los Pt₃. La mayor parte de la densidad de carga proviene del borde (hasta la fila de Pt₂), como puede verse en la Fig. 4.13.

Al comparar nuestros resultados con los publicados por Lui S. et al.[104], encontramos una discrepancia; si bien en este caso nuestros resultados para las bandas correspondientes a las nanocintas ZZ-1Pt son prácticamente iguales, para la celda simple los autores mencionados concluyen que la cinta es NM, mientras que nuestros resultados muestran que la configuración AFM es la más estable con un MM de $0.27\mu_B$ localizado en el átomo de Pt de los bordes, un valor pequeño pero no despreciable.

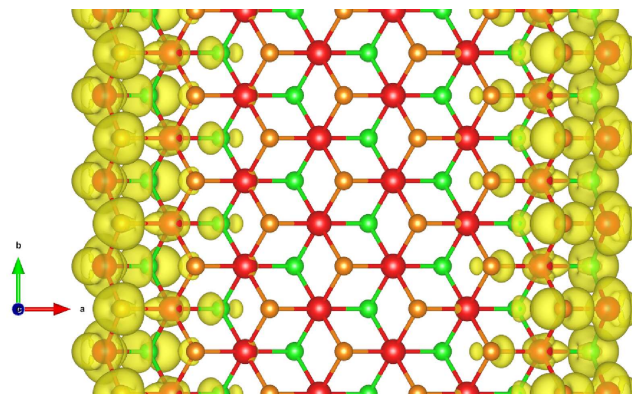


Figura 4.13: Densidad de carga de nanocinta ZZ-1Pt.

Nanocintas armchair

Al formarse las nanocintas AC la estructura se relaja y, al igual que en las nanocintas anteriores, la reconstrucción se centra en las dos primeras hileras más exteriores de las mismas. Podemos ver cómo la distancia entre el Pt₁-Pt₂ y Pt₁-Pt₃ se reduce, tal como se ve en la Fig 4.14. En un corte a través de la dirección periódica, se observa que los platinos se mantienen en el mismo plano. En cuanto a los selenios, el Se₁ es el más afectado, ya que su distancia de enlace con el Pt₁ se reduce a 2.42Å, su distancia de enlace al Pt₂ se reduce levemente a 2.52Å, pero el Se₁ se desplaza de la línea de los Pt₁, encontrándose ligeramente desplazados hacia fuera de la nanocinta.

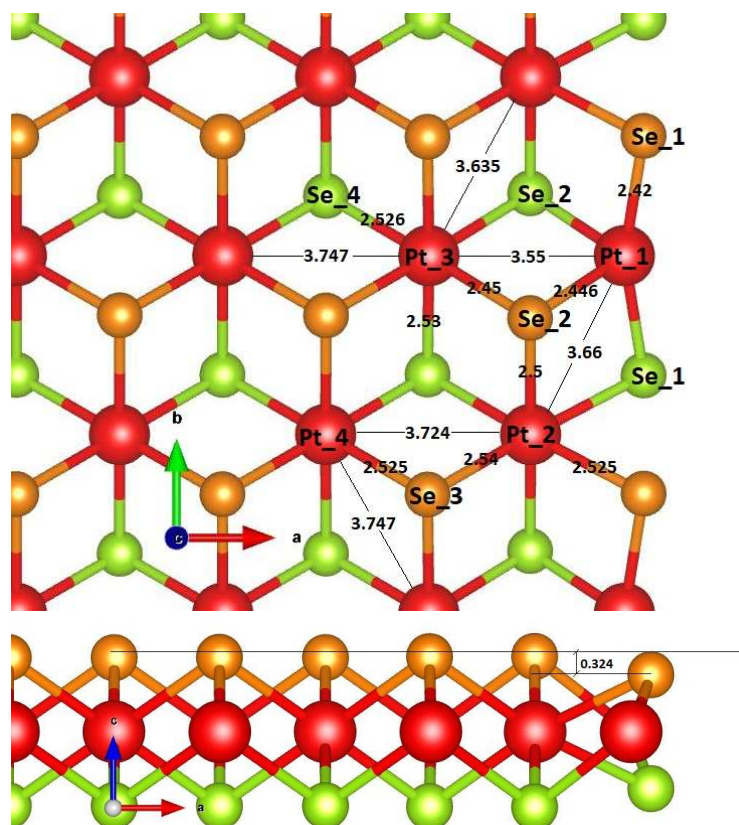


Figura 4.14: Vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica de nanocinta AC.

Al mirar el corte, advertimos que además, en un esfuerzo por mantener las distancias de enlace Pt-Se, los selenios de los bordes pierden los planos de los selenios, acercándose al plano de los platinos 0.324Å. Sumado a esto, el Se₂ y Se₃ se mantienen en el plano de los selenios para conservar la estructura 1T, pero reduciendo ligeramente sus enlaces Pt-Se (ver Fig. 4.14), desde este punto y hacia el centro de la nanocinta, se recuperan las distancias de la monocapa aislada.

En las nanocintas con bordes AC, la única configuración estable es la NM. Todos los intentos por conseguir una configuración FM o AFM terminaron convergiendo a la solución NM. Son semiconductoras como las nanocintas con borde ZZ-1Se. El gap es más pequeño que en la monocapa debido a que los bordes de bandas recorren un amplio rango de energías. En la Fig. 4.15 se presentan a) las LDOSs de la nanocinta AC NM, la LDOS para los átomos del borde (panel superior) y la LDOS para los átomos del centro de la nanocinta (panel inferior); y b) estructura de bandas. En la LDOS del centro de la nanocinta se observa un comportamiento igual al de la ML aislada. En la LDOS correspondiente al borde de la nanocinta, al igual que en el caso de la nanocinta ZZ-1Se y por mismos motivos, se ve que se produce un cierre completo del gap.

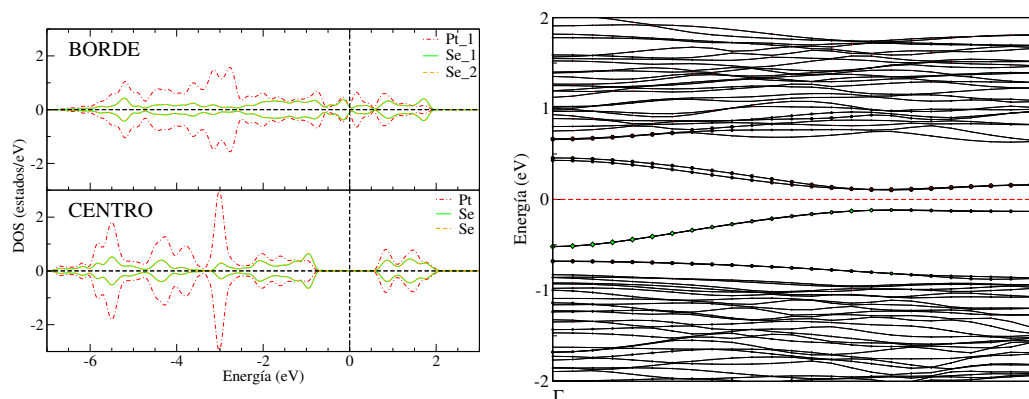


Figura 4.15: a)LDOS átomos del borde (arriba) y del centro (abajo), b) Bandas de la nanocinta AC.

Pero el gap existe como se puede observar en la estructura de bandas y es de 0.22eV. Ver Fig. 4.15 b). En la Fig. 4.16, se puede ver con claridad el gap a pesar de la presencia de nuevos estados provenientes de la formación del borde AC. También se observan que las contribuciones electrónicas de estos nuevos estados provienen casi exclusivamente de los átomos del borde Pt₁, Se₁ y Se₂.

En la Fig. 4.17, se muestra la densidad de carga correspondiente al intervalo de energías que comprenden el gap en la ML de PtSe₂. En la misma se aprecia que la densidad de carga se encuentra localizada en los bordes de la nanocinta AC, con pequeñas densidades de carga que llegan al Pt₄, pero que se concentran sobre todo en los átomos hasta el Pt₃.

4.2 Propiedades electrónicas y magnéticas de nanocintas de PtSe₂

En la Tabla 5.3 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para las distintas nanocintas de PtSe₂ para sus configuraciones más estables. Para los cuatro tipos de borde se obtiene que dos dan lugar a nanocintas NM y semiconductoras, las cintas

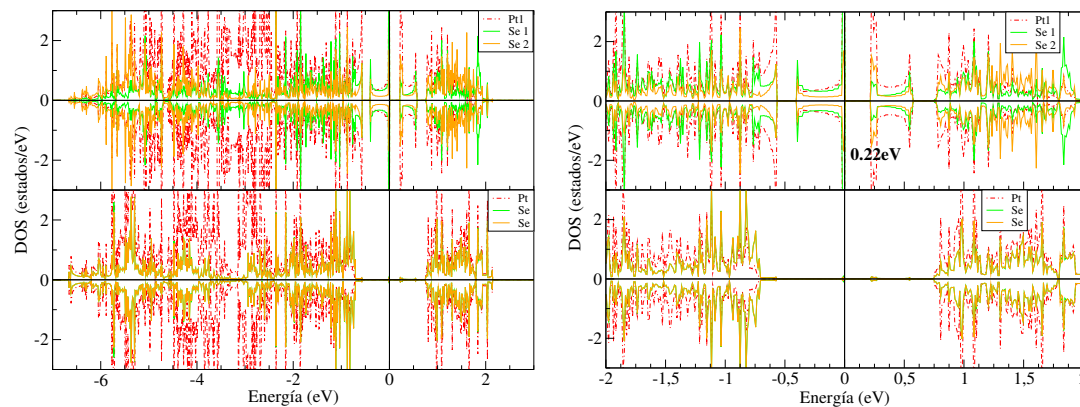


Figura 4.16: a)DOS nanocinta AC con tetraedros, arriba solo contribución de los átomos Pt₁, Se₁ y Se₂ y completa abajo, b) zoom alrededor del gap.

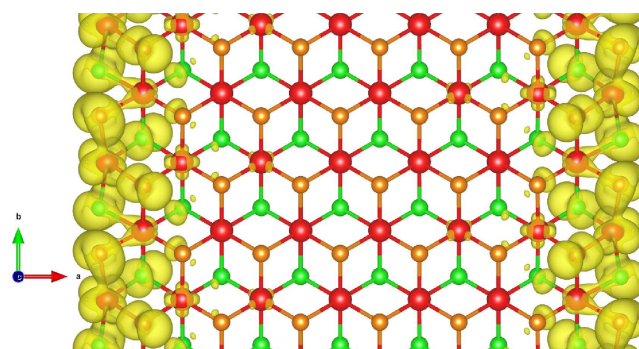


Figura 4.17: Densidad de carga de nanocinta AC.

denominadas ZZ-1Se y AC; y dos dan lugar a cintas magnéticas, en un caso metálicas y en el otro semiconductoras, las denominadas ZZ-2Se y ZZ-1Pt, respectivamente. De estas últimas, las nanocintas ZZ-2Se prefieren ser FM con su MM más grande localizado en el Se₁ y de $0.395\mu_B$ y $0.28\mu_B$ en el Se₂, con todos sus espines orientados FM entre sí. Por su parte, las nanocinta ZZ-1Pt tiene como configuración de más baja energía el arreglo AFM. El momento magnético más grande lo presenta el Pt₁ y es de $0.27\mu_B$. Como es de esperar el selenio que se encuentra entre los dos Pt con espines opuestos se torna NM (Se₁). El selenio que se une directamente al Pt₁ (Se₂) orienta su espín en dirección opuesta, con un MM de $0.17\mu_B$. En cuanto al resto de átomos en ambas nanocintas, presentan MMs despreciables.

Tabla 4.3: Configuración magnética para las nanocintas. Momentos magnéticos en magnetones de Bohr(μ_B).

Nanocinta	ZZ-1Se	ZZ-2Se	ZZ-1Pt	AC
Gap (eV)	0.077	Metálico	0.087	0.22
Conf.Mag.	NM	FM	AFM	NM
MM Pt ₁	0	0.009	0.27	0
MM Se ₁	0	0.4	0	0
MM Se ₂	0	0.28	0.17	0

4.3 Estabilidad de las nanocintas de PtSe₂

La estabilidad relativa de las nanocintas con los distintos tipos de borde puede ser determinada a partir del cálculo de energía de borde, σ , que se obtiene mediante de la siguiente ecuación:

$$\sigma = (E - N_{Pt} \times \mu_{Pt} - N_{Se} \times \mu_{Se}) / (N \times 2L),$$

donde E , N y L representan la energía total de la nanocinta, el número de átomos y la longitud del borde de la supercelda, respectivamente. A su vez, μ_{Pt} y μ_{Se} son los potenciales químicos de Pt y Se respectivamente y satisfacen la fórmula de $E_{PtSe_2} = \mu_{Pt} + 2\mu_{Se}$, donde E_{PtSe_2} es la energía total de la monocapa de PtSe₂ por celda unidad. Para obtener las energías relativas de borde a partir de superceldas con diferente estequiometría, variamos el potencial químico del átomo de Se. Para cada valor del potencial químico la energía correspondiente al borde más estable es la más baja. Las energías de los posibles bordes para todas las nanocintas se resumen en la Fig.4.18. En este gráfico puede verse que todo los bordes son estables.

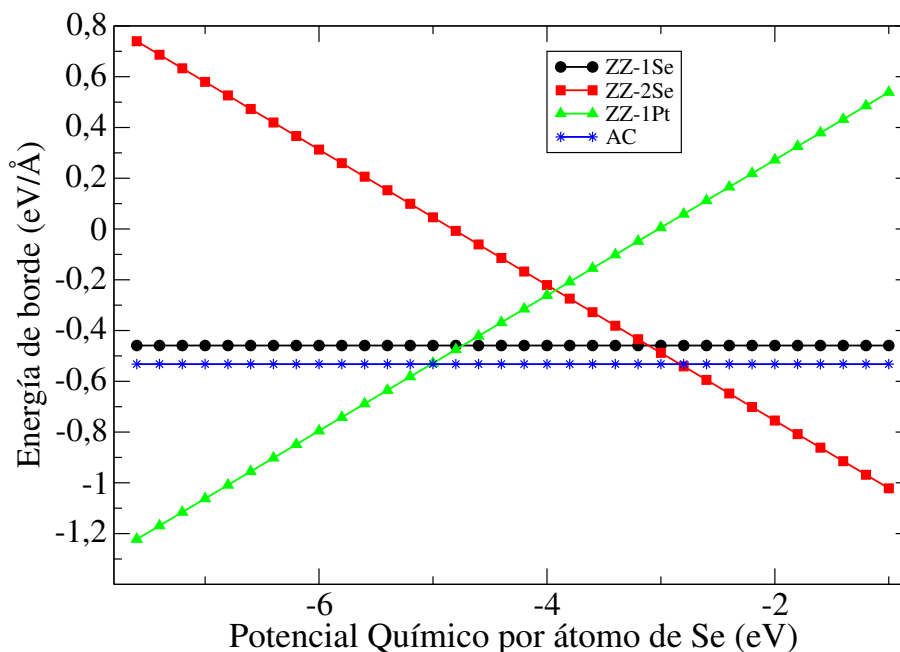


Figura 4.18: Energía relativa para los bordes de las nanocintas de PtSe₂ en función del potencial químico del átomo de Selenio.

Los resultados muestran que en el caso de las cintas de PtSe₂, los tipos de borde más estables son el ZZ-1Pt para $\mu_{Se} < -5.0$ eV, el borde armchair para -5.0 eV $< \mu_{Se} < -2,8$ eV y el borde ZZ-2Se para $\mu_{Se} > -2,8$ eV. Estos resultados pueden entenderse relacionando un alto valor para el potencial químico de Se con una mayor estabilidad de los bordes ricos en Se y, cuando el potencial químico de Se es mas bajo (más negativo), los bordes más estables son aquellos pobres en Se (o bordes ricos en Pt). Una definición de energía de borde similar se empleó para obtener las estabilidades relativas para los bordes de nanocintas de MoS₂ [96] y de PtS₂ [48].

4.4 Conclusiones del capítulo

Se desprende de lo expuesto en este capítulo que las propiedades electrónicas y magnéticas de las nanocintas de PtSe₂ están dadas principalmente por el tipo de borde. A pocos nanómetros de los bordes de las nanocintas, el comportamiento retorna al de una monocapa aislada semiconductor. Las nanocintas ZZ-2Se, en principio, presentarían canales conductores a lo largo de sus bordes.

Ciertamente, la variabilidad de las propiedades de las nanocintas de PtSe₂ las hacen candidatas interesantes para nuevos nanodispositivos. En particular uno de los resultados más interesantes es que las cintas ZZ-1Pt presentan bordes AFM, y que son las cintas más estables para un cierto rango de valores del potencial químico. Este resultado podría ser de interés para la espintrónica antiferromagnética y no ha sido reportado aún.

Vinculado con esto, hay que tener en cuenta que en el proceso de obtención de estas MLs se superan los 400°C y en las MLs se generan vacancias de Se[105]. Por lo tanto, es esperable que las nanocintas ZZ-1Se y ZZ-2Se tiendan a convertirse en nanocintas ZZ-1Pt, antes de que se generen vacancias en el centro de la nanocintas. La razón para esto es que los selenios de los bordes tienen pocos enlaces. Esto podría acontecer a temperaturas más bajas que las requeridas para generar vacancias en la ML y tornaría aún más interesante la conclusión expuesta en el párrafo anterior sobre la estabilidad de los bordes AFM presentes en las nanocintas ZZ-1Pt.

Capítulo 5

Dopaje de nanocintas de PtSe₂ con metales de transición 3d

Tras haber estudiado las propiedades magnéticas de los bordes de nanocintas de PtSe₂, nos preguntamos cómo aumentar los momentos magnéticos que presentan los bordes ZZ-2Se y ZZ-1Pt. Planteamos dopar los bordes con átomos metálicos con capa 3d o 4d semillena que podrían dar lugar a estructuras magnéticas en las nanocintas en estudio. Como es ampliamente conocido, los átomos metales de transición de la serie 3d presentan comportamiento magnético no solo en estado puro u óxidos, sino también al ser implantados como dopantes o impurezas, tal como se ve reflejado en la literatura.

Dentro de este marco existen diversos estudios sobre sistemas 2D, en los cuales se analiza el efecto de dopar monocapas de grafeno [106] y h-BN [107] con metales de transición de la serie 3d (como por ej. V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni), y en los cuales se determinó que la adsorción de átomos de metales de transición es una manera eficaz de modular las propiedades electrónicas y magnéticas de estos sistemas. En cuanto a monocapas de DMTs dopadas con metales de transición de la serie 3d, la mayoría de las publicaciones se centran en el MoS₂[108–111] y el WS₂[112, 113], pero paulatinamente estos estudios se han extendido a otras ML de DMTs, como por ejemplo MoSe₂ y MoTe₂[114], WSe₂[115–117], ZrS₂[118], VS₂[119], PtSe₂[120], entre otros. Además, se han hechos estudios para determinar el efecto de dopar los bordes de nanotriángulos de MoS₂ y WS₂ con metales 3d Cr, Mn y Co [121]. Estos trabajos reportan un incremento de la actividad catalítica de los bordes para la reacción de evolución de hidrógeno, la aparición de magnetismo al dopar con Co y Mn, la presencia de ordenamiento AFM para el caso del Mn, y la metalización de los nanotriángulos que originalmente eran semiconductores. Por otra parte, los nanotriángulos con bordes dopados con Cr permanecen NM y semiconductores como los nanotriángulos prístinos.

En cuanto a las nanocintas de DMTs, se han reportado trabajos sobre el dopado con átomos 3d, principalmente estudios teóricos de nanocintas de MoS₂ con bordes zigzag que fueron dopadas con Ti, V, Cr, Mn[122] y con bordes tipo armchair que fueron dopadas con V, Cr, Mn[123] y Co[110]. Se encontró que todas las nanocintas ZZ-MoS₂ asimétricas dopadas con metales de transición exhiben características magnéticas y metálicas y que la mayor densidad de espín está concentrada en los bordes de las mismas. También se encontró que el borde de Mo es el sitio más favorable para la

sustitución con átomos dopantes.

Para el caso de las nanocintas de MoS₂ con bordes tipo armchair se encontró que las propiedades electrónicas de los bordes dependen del metal de transición usado como dopante. El magnetismo se concentra en los átomos dopantes y en el Mo de borde. Más importante aún, las nanocintas dopadas con Mn son ferromagnéticas y pueden ser buenas candidatas para la espintrónica debido a su acoplamiento magnético de largo alcance y a su gran estabilidad.

En el caso de las nanocintas de PtSe₂, pensando en la situación experimental más probable, hicimos el ejercicio mental de cortar una de ellas y suponerla expuesta a una atmósfera con una alta concentración de vapores de metales 3d atomizados. Decidimos tomar como base una nanocinta con bordes ZZ-2Se de 6 átomos de Pt de ancho y agregar un átomo de metal de transición en ambos extremos, quedando así una configuración tipo ZZ-1Pt, llamada ahora ZZ-1M, siendo M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Pd. Estas nanocintas dopadas tienen 8 átomos de metales de transición de borde a borde, y sus anchos van desde 21.01 Å hasta 22.52Å. Consideramos que es más probable que un átomo de metal de transición se una a dos átomos de Se, que tienen enlaces faltantes, que un proceso de sustitución en el cual el dopante, M, debería desplazar un Pt del borde. A estos platinos, si bien les falta un enlace, están fuertemente unidos a dos átomos de Se.

Estudiamos el orden magnético en los bordes de las nanocintas dopadas permitiendo la presencia de soluciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas colineales, además de la solución no magnética. También estudiamos la interacción magnética entre bordes de las nanocintas. Con este objetivo, duplicamos la celda unidad en la dirección *b*, al igual que lo hicimos en el capítulo anterior. Consideramos, entonces soluciones no magnéticas (NM), ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM) entre los átomos dopantes dentro de cada borde. En todos los casos se relajaron las posiciones atómicas internas, pero igual que en el caso de las nanocintas sin dopar, se mantuvo un tamaño constante para la supercelda, con el suficiente espacio vacío en las direcciones no periódicas (*a* y *c*), de modo que evitar interacciones con sus propias réplicas.

5.1 Modificación estructural de nanocintas dopadas

Al dopar con M (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Pd), y debido a las diferencias de radios atómicos y electronegatividades de los átomos dopantes (Tab. A.2), la distancia entre el dopante y el Pt más cercano se modifica, con respecto a la situación en la cual hay átomos de Pt en el borde. También cambia la posición con respecto al plano de los metales. En general, se observa una reconstrucción del borde mucho más importante que en el caso ZZ-1Pt. Lo veremos con más detalle en cada caso. Debido a la similitud con las nanocintas que tienen borde ZZ-1Pt, tomamos a estas últimas como punto de partida para determinar las modificaciones electrónicas y estructurales. Se utiliza la misma nomenclatura para las nanocintas dopadas que para las nanocintas de borde ZZ-1Pt, con la salvedad que se reemplaza el Pt₁ por el dopante M, para cada caso (ver Fig.4.2).

Nanocinta dopada con Ti

El primer elemento de la serie 3d es el titanio con número atómico 22, con configuración electrónica $[Ar]3d^24s^2$ y una electronegatividad relativa de 1.54.

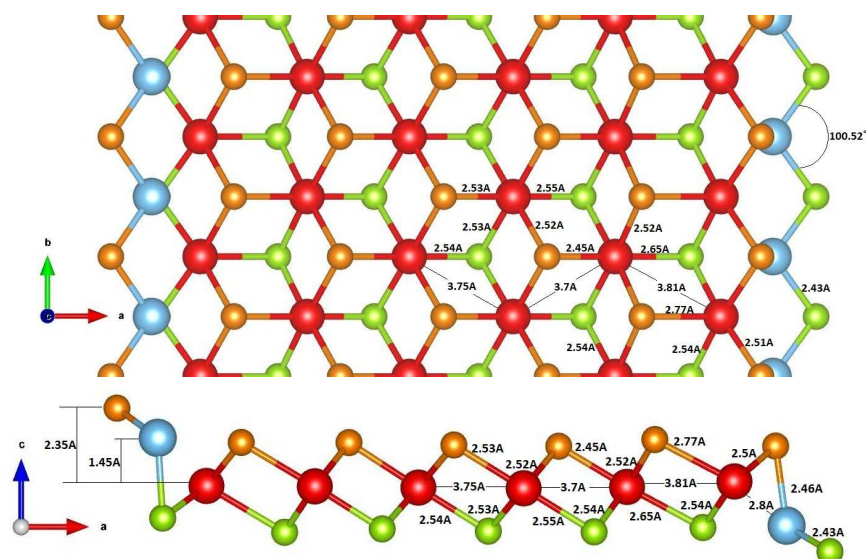


Figura 5.1: Nanocinta dopada con M, ZZ-1Ti vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica, Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Ti: Celeste.

Puede observarse la nanocinta relajada y dopada con Ti en la Fig. 5.1. La misma presenta una reconstrucción de los bordes, pero si bien los efectos van más allá del Pt más externo, las mismas consisten en pequeñas modificaciones de las distancias de enlace sin demasiada importancia. Pero el Ti modifica sustancialmente su posición en comparación con la nanocinta ZZ-1Pt, abandonando por completo el plano de los Pts y ubicándose más cerca del plano de los Se, a aproximadamente 1.45\AA del plano de los Pts. Además, el Se que antes hacía de puente entre Ti y Pt primeros vecinos (Se₁), ha sido reubicado de manera tal que solo se encuentra unido a los Ti, formando un ángulo entre los átomos de Ti de 100.52° . El otro selenio que une a los dos metales, se ve más atraído por el Pt, y presenta un enlace más corto, de 2.5\AA . A pesar de este desplazamiento del Ti, en este sistema los átomos metálicos se encuentran mucho más cerca entre sí, a una distancia de 2.8\AA .

Nanocinta dopada con V

El segundo elemento de la serie 3d es el vanadio con número atómico 23, configuración electrónica $[Ar]4s^23d^3$ y electronegatividad relativa 1.63.

Las vistas de la nanocinta ZZ-1V, con posiciones atómicas relajadas, se muestran en la Fig. 5.2. Presenta una reconstrucción en sus bordes. El V se aparta por completo del plano de los Pts y se ubica más cerca del plano de los Se (en el cual se encontraba el Se₁), aproximadamente a 1.23\AA del plano de los Pts. Observado desde una vista superior, queda prácticamente debajo del Se₂. Además, el Se (Se₁), que previamente hacía de puente entre el V y el Pt primeros vecinos (Pt₂), ha sido reubicado de manera tal que solo se encuentra unido a los V, formando un ángulo entre V de 104.23° . Debido a este desplazamiento del V, los átomos metálicos se acercan mucho, hasta una distancia de 2.8\AA .

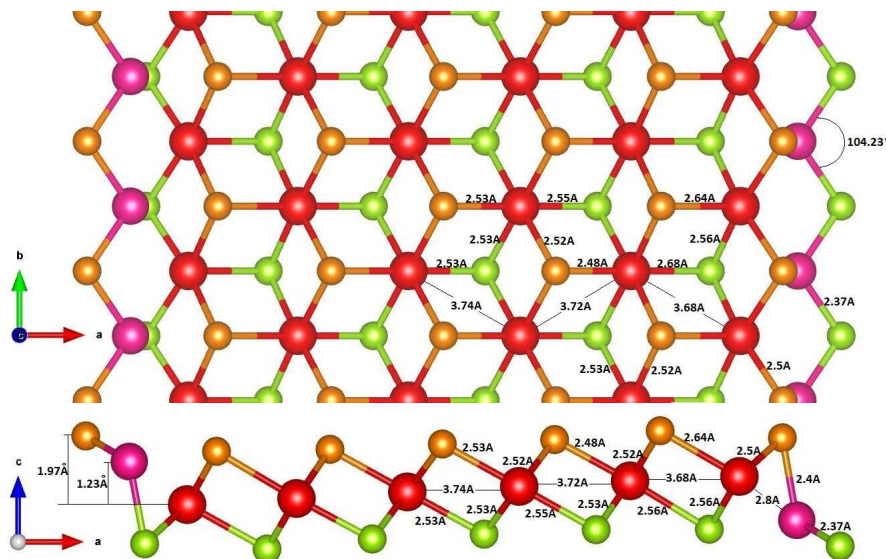


Figura 5.2: Nanocinta dopada con V, ZZ-1V vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica, Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y V: Rosa.

Nanocinta dopada con Cr

El tercer elemento de la serie 3d es el cromo con número atómico 24, configuración electrónica $[Ar]3d^54s^1$ y una electronegatividad relativa 1.66.

La reconstrucción del borde de la nanocinta ZZ-1Cr es similar a la del V. Tal como se puede observar en la Fig. 5.3, el Cr abandona por completo el plano de los Pts y se ubica más cerca del plano de los Se, aproximadamente a 1.25\AA del plano de los Pts. Además, el Se que antes hacía de puente entre Cr y Pt primeros vecinos, se reubica de manera tal que solo se encuentra unido a los Cr, formando un ángulo entre con los Cr de 105.61° . El otro selenio que une a los dos metales, ahora se ve más atraído al Pt, con un enlace ligeramente menor a 2.51\AA . El Cr se ubica más cerca del Pt₂, a una distancia de 2.78\AA .

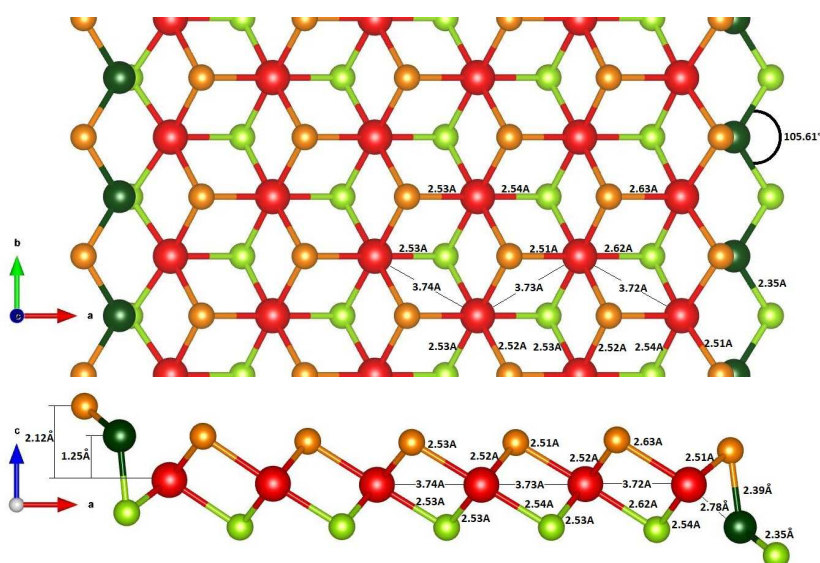


Figura 5.3: Nanocinta dopada con Cr, ZZ-1Cr vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica. Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Cr: Verde Oscuro.

Nanocinta dopada con Mn

El cuarto elemento de la serie 3d es el manganeso con número atómico 25, configuración electrónica [Ar]4s²3d⁵ y una electronegatividad relativa 1.55.

Como se puede ver en la Fig. 5.4, la nanocinta de Mn también presenta una reconstrucción de sus bordes. El Mn se ubica cerca del plano de selenios, abandonando por completo el plano de los Pts y aproximadamente a 1.04Å del plano de los Pts. Además, el Se que antes hacía de puente entre Mn y Pt primeros vecinos, solo se encuentra unido a los Mn, y forma un ángulo entre Mn de 104.69°. La distancia Mn-Pt.2 después de la relajación es de 2.8Å.

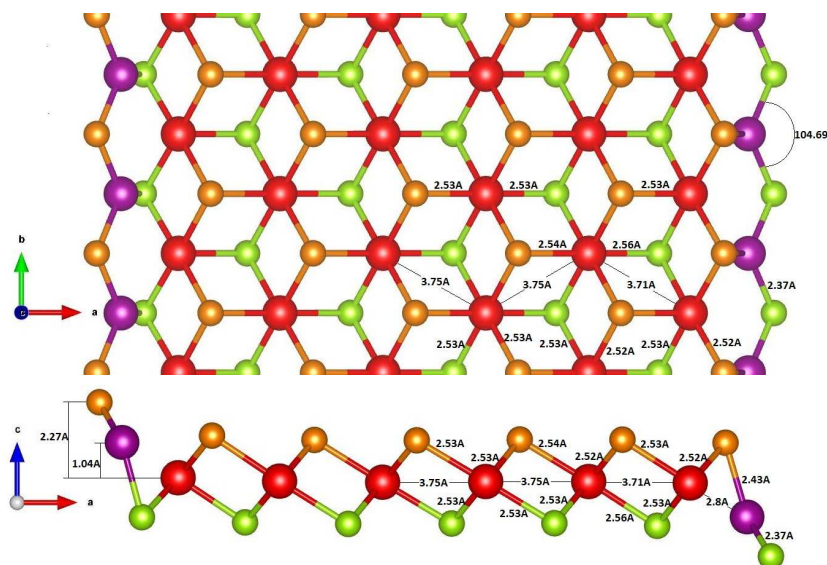


Figura 5.4: Nanocinta dopada con Mn, ZZ-1Mn vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica. Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Mn: Violeta.

Nanocinta dopada con Fe

El quinto elemento de la serie 3d es el hierro con número atómico 26, configuración electrónica [Ar]4s²3d⁶ y una electronegatividad relativa 1.83.

El dopado con Fe produce una reconstrucción del borde de la nanocinta, como se puede ver en la Fig. 5.5. El Fe como en los casos anteriores, abandona por completo el plano de los Pts y se ubica más cerca del plano de los Se, aproximadamente a 1.12Å del plano de estos últimos. El Se.1 solo se encuentra unido a los Fe, formando un ángulo entre los Fe de 109.87°. El Se.2 que une a los dos metales ahora se une más al Pt, con un enlace más corto, de 2.5Å. El Fe y Pt.2 terminan ubicándose a una distancia de 2.7Å.

Nanocinta dopada con Ni

El séptimo elemento de la serie 3d es el níquel con número atómico 28, configuración electrónica de [Ar]4s²3d⁸ y electronegatividad relativa de 1.91.

Como se puede ver en la Fig. 5.7, la nanocinta de Ni presenta una reconstrucción de sus bordes. El Ni, a diferencia de los dopantes que vimos anteriormente, no modifica su posición con respecto al plano de Pts, probablemente por pertenecer al mismo grupo que el Pt. solo se desplaza de este plano pero ubicándose aproximadamente a 0.75Å del plano de los Pts. Además, el Se que antes hacía de puente entre el Ni y el Pt primeros vecinos, se reubica de manera tal que solo se encuentra unido a los Ni, formando un ángulo entre ellos de 114.98°. A pesar de este desplazamiento del Ni, ahora los átomos metálicos se encuentran mucho más cerca, a una distancia de 2.72Å.

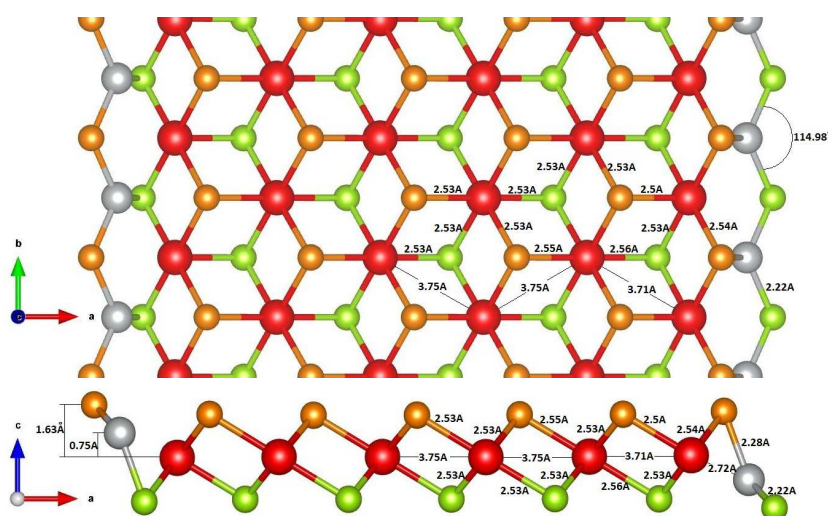


Figura 5.7: Nanocinta dopada con Ni, ZZ-1Ni vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica. Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Ni: Gris.

Nanocinta dopada con Cu

El cobre es el octavo elemento de la serie 3d es con número atómico 29. Tiene una configuración electrónica de [Ar]3d¹⁰4s¹ y una electronegatividad relativa de 1.9. Es el ultimo elemento de la serie 3d que estudiaremos.

Como se puede ver en la Fig. 5.8, la nanocinta de Cu tiene una muy leve reconstrucción de sus bordes. El Cu apenas acorta su distancia al Pt primer vecino, a 3.18Åy apenas se desplaza 0.17Å con respecto al plano de los Pts. En este caso, el Se más externo apenas se mueve de su posición, alarga su distancia de enlace con el Pt a 2.59Å, sin romper su enlace con este y manteniéndose dentro de la estructura original. Sin desplazarse más allá de la línea de dopantes, como en los casos anteriores, se forma un ángulo entre los Cu de 109.12°. Sin embargo, en este caso, al igual que el ZZ-1Pt, este ángulo es cóncavo y no convexo como en los casos anteriores. El segundo selenio que une ahora a los dos metales tiene un enlace más largo con el Pt de 2.55Å y de 2.35Å con el átomos de Cu.

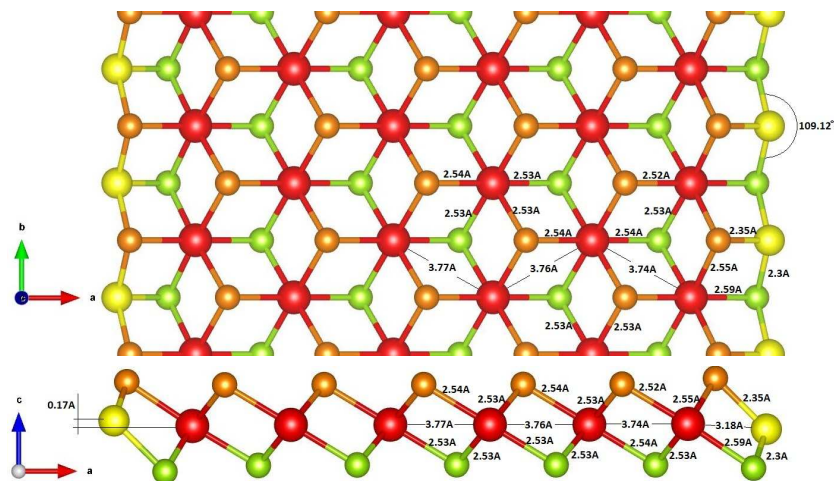


Figura 5.8: Nanocinta dopada con Cu, ZZ-1Cu vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica. Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Cu: Amarillo.

Nanocinta dopada con Pd

Por completitud y para tener el grupo 10 completo, decidimos estudiar las cintas dopadas con paladio, un $4d$ con configuración electrónica de $[\text{Kr}]4d^{10}$ y electronegatividad relativa de 2.2.

En la Fig. 5.9, se puede observar que la nanocinta de Pd a primera vista parece ser igual a la nanocinta ZZ-1Pt y, siendo el Pd lo más parecido al Pt dentro de la tabla periódica, esto no sorprende. En realidad hay una muy pequeña reconstrucción en sus bordes, parecida a la de las nanocintas ZZ-1Pt. El Pd acorta su distancia con respecto al Pt primer vecino a 3.52Å y apenas se desplaza 0.12Å del plano de los Pts. En este caso, el Se más externo apenas se mueve, alarga la distancia de enlace con el Pt a 2.56Å , sin romperlo. Manteniéndose dentro de la estructura y sin desplazarse más allá de la línea de dopantes, forma un ángulo entre los Pd de 104.07° , pero en este caso, al igual que para el ZZ-1Pt y la nanocinta dopada con Cu, es cóncavo y no convexo como en los casos anteriores.

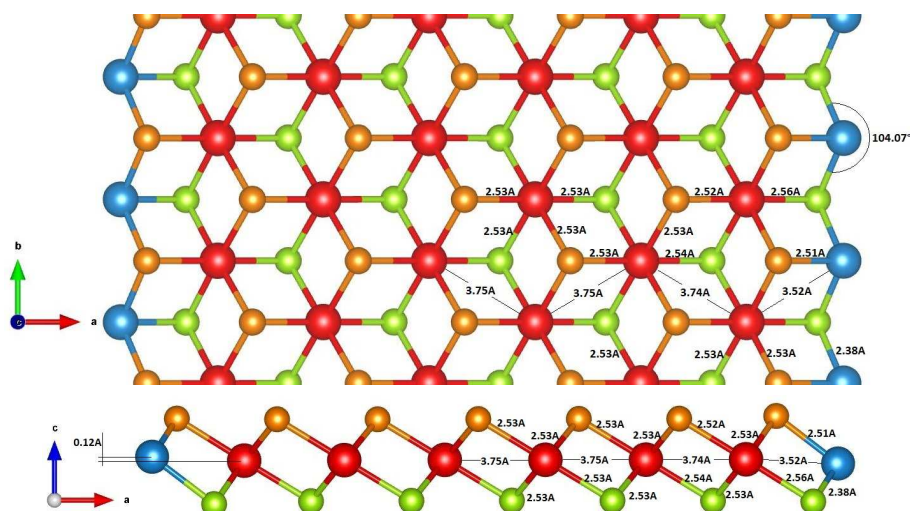


Figura 5.9: Nanocinta dopada con Pd, ZZ-1Pd vistas a) superior y b) corte a través de la dirección periódica. Código de color: Pt: rojo, Se cara superior: Naranja, Se cara inferior: Verde y Pd: Celeste.

Resumen de las modificaciones estructurales de las nanocintas dopadas

En la Tabla 5.1, se presenta un resumen de las distancias interatómicas más relevantes después de la reconstrucción de los bordes para las nanocintas ZZ-1M y el ángulo formado entre los dopantes y el átomo de Selenio que los une (Se.1).

En todos los casos donde la diferencia de electronegatividades entre el átomo de Pt y el átomo dopante supere aproximadamente los 0.3, se observa que el Se.1 se desplaza hacia fuera de la nanocinta, desvinculándose del Pt adyacente dopante y permaneciendo solo unido a los átomos dopantes. En los casos donde la diferencia fue menor, las modificaciones fueron menores.

Tabla 5.1: Distancias de enlaces de las reconstrucciones estructurales de los bordes de las nanocintas de PtSe₂ dopadas y el ángulo formado por los átomos dopantes y el selenio que los conecta. $d_{z_{M-(planoPts)}}$ y $d_{z_{Se.1-(planoPts)}}$ son las distancias perpendiculares entre el plano que contiene a los platinos y la posición en z del átomo dopante M y el Se.1, respectivamente; \angle_{M-Se-M} es el ángulo formado entre dos átomos dopantes y el Se.1 que se encuentra en el vértice; $d_{M-Pt.2}$ es la distancia entre el átomo dopante M y el platino más cercano (Pt.2); $d_{Pt.2-Pt.3}$ es la distancia entre el átomo Pt.2 y Pt.3; $d_{M-Se.1}$ y $d_{M-Se.2}$ son distancias de enlace entre el átomo dopante M y el átomo de Se.1 Se.2, respectivamente; y $d_{Pt.2-Se.2}$ es la longitud del enlace entre el átomo Pt.2 y el Se.2. Todas las medidas están expresadas en Å con excepción del ángulo M-Se-M que está dado en grados sexagesimales.

Nanocinta	ZZ-1Ti	ZZ-1V	ZZ-1Cr	ZZ-1Mn	ZZ-1Fe
$d_{z_{M-(planoPts)}}$	1.45	1.23	1.25	1.04	1.12
$d_{z_{Se.1-(planoPts)}}$	2.35	1.97	2.12	2.27	2.05
$\angle_{Mn-Se-M}$	100.52	104.23	105.61	104.69	109.87
$d_{M-Pt.2}$	2.8	2.8	2.78	2.8	2.7
$d_{Pt.2-Pt.3}$	3.81	3.68	3.72	3.71	3.67
$d_{M-Se.1}$	2.43	2.37	2.35	2.37	2.29
$d_{M-Se.2}$	2.46	2.4	2.39	2.43	2.36
$d_{Pt.2-Se.2}$	2.5	2.5	2.51	2.52	2.5
Nanocinta	ZZ-1Co	ZZ-1Ni	ZZ-1Cu	ZZ-1Pd	ZZ-1Pt
$d_{z_{M-(planoPts)}}$	1.08	0.75	0.17	0.12	-
$d_{z_{Se.1-(planoPts)}}$	1.75	1.63	-	-	-
$\angle_{Mn-Se-M}$	115.62	114.98	109.12	104.07	105.77
$d_{M-Pt.2}$	2.68	2.72	3.18	3.52	3.48
$d_{Pt.2-Pt.3}$	3.68	3.71	3.74	3.74	3.74
$d_{M-Se.1}$	2.21	2.22	2.3	2.38	2.35
$d_{M-Se.2}$	2.26	2.28	2.35	2.51	2.49
$d_{Pt.2-Se.2}$	2.25	2.54	2.55	2.53	2.53

5.2 Propiedades electrónicas y magnéticas de las nanocintas dopadas

Comparando las energías de configuraciones con borde NM, FM y AFM se obtienen los resultados de la Tab. 5.2 para el orden magnético del estado fundamental.

Cada nanocinta resultante del dopado con metales 3d adopta su propia configuración magnética para minimizar la energía total de cada sistema. Esto lo podemos observar en la Tabla 5.2, en la cual se presentan las configuraciones magnéticas más estables para cada caso, como así también el gap y la diferencia de energía con respecto al caso de menor energía (ΔE). En la Tabla 5.3, se muestran los MMs más relevantes de las distintas soluciones magnéticas obtenidas.

Cabe destacar que para las nanocintas ZZ-1Ti, tras la reconstrucción estructural en los bordes, se probaron las tres configuraciones magnéticas, NM, FM y AFM, pero todos los intentos por obtener soluciones magnéticas siempre derivaron a un estado NM, por lo que concluimos que la configuración ZZ-1Ti NM es la de menor energía y la más estable.

En las nanocintas ZZ-1V, la solución AFM tiene valores de energía muy cercanos al NM y sus MM son muy pequeños por lo que no se los agregó en la Tabla 5.3.

En el caso de las nanocintas ZZ-1Fe, si bien se consiguió converger una solución FM, la misma es prácticamente NM, con apenas $0.012\mu_B$ en los átomos de Fe y cuyas diferencias de energías están dentro del error numérico de cálculo. Por lo tanto, asumimos que la configuración FM es muy desfavorable y que la misma no se dará experimentalmente, al menos en condiciones normales. Por lo antedicho este caso tampoco fue agregado a la Tabla 5.3.

El caso de las nanocintas dopadas con Co ha sido una de las batallas perdidas en esta tesis, ya que pese a haber usado todas y cada una de las técnicas y trucos conocidos que pudiéramos encontrar en foros de VASP, no conseguimos obtener soluciones magnéticas para el sistema. Siendo el Co un elemento típico para el dopado y obtención de magnetismo, resulta difícil aceptar que la solución NM sea la más estable y la única posible.

Todos los intentos por obtener soluciones magnéticas en las nanocintas dopadas con Cu derivaron en soluciones no magnéticas.

Del análisis y comparación de las LDOSs de las nanocintas dopadas de la Fig. 5.10 a la 5.18 con las nanocintas ZZ-1Pt, podemos apreciar dos cosas importantes; la primera es que aunque los centros de las nanocintas se mantienen prácticamente inalterados con respecto a la de la ML aislada, se observa que la posición relativa del nivel de Fermi a la banda de valencia y a la de conducción se modifica dependiendo del átomo dopante que se encuentre en el borde. Pero a diferencia del caso ZZ-1Pt, el centro de las nanocintas sufre pequeñas modificaciones en sus picos, así como MM producidos por variaciones entre los estados up y down, inducidos por los MMs de los átomos dopantes. Se puede observar que en los casos con soluciones magnéticas FM y AFM, el magnetismo se debe principalmente a los estados de conducción, con excepción de ZZ-1Ni y ZZ-1Pd. Esto no es de extrañar dado la similitud con el caso ZZ-1Pt y sus MM relativamente pequeños.

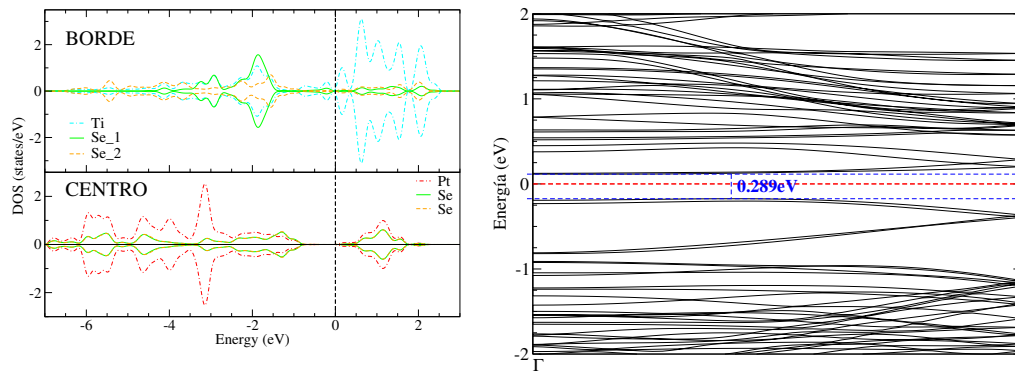


Figura 5.10: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Ti.

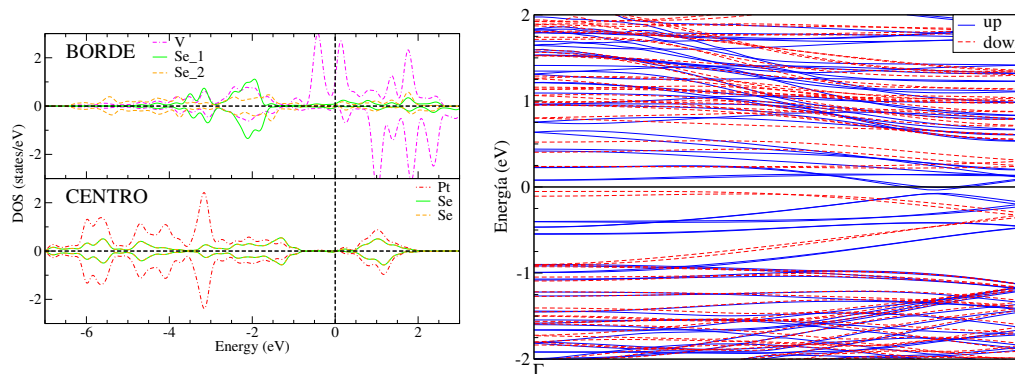


Figura 5.11: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1V. Las bandas correspondientes al espín up (down) las indicamos con líneas continuas (punteadas).

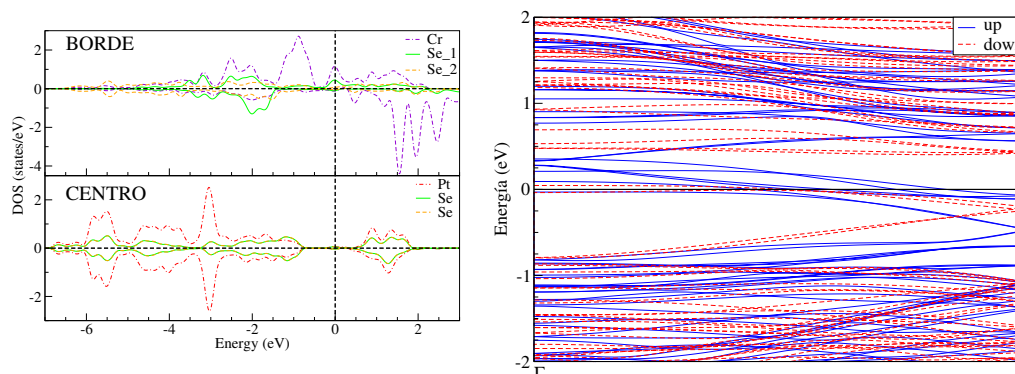


Figura 5.12: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Cr. Las bandas correspondientes al espín up (down) las indicamos con líneas continuas (punteadas).

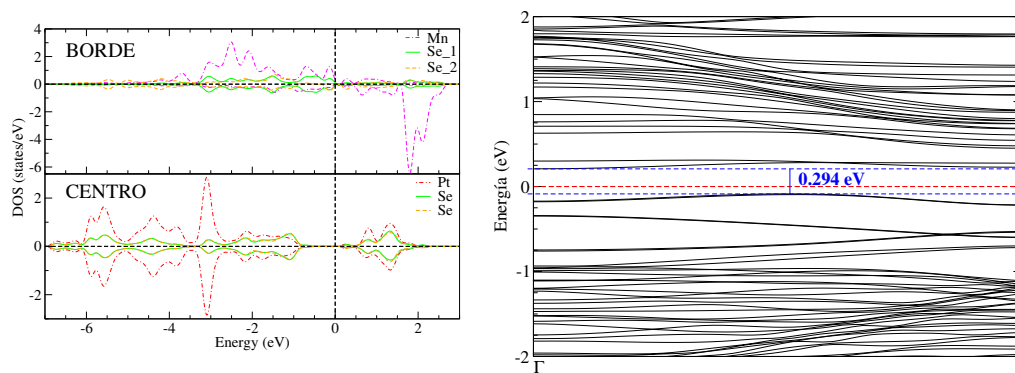


Figura 5.13: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Mn.

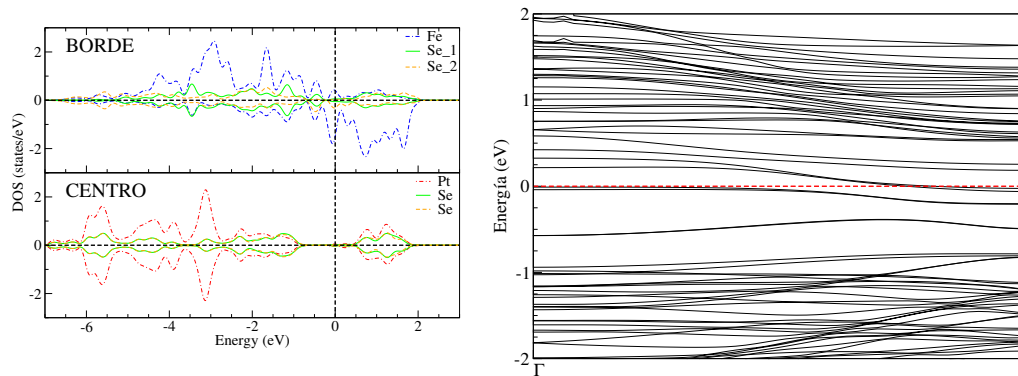


Figura 5.14: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Fe.

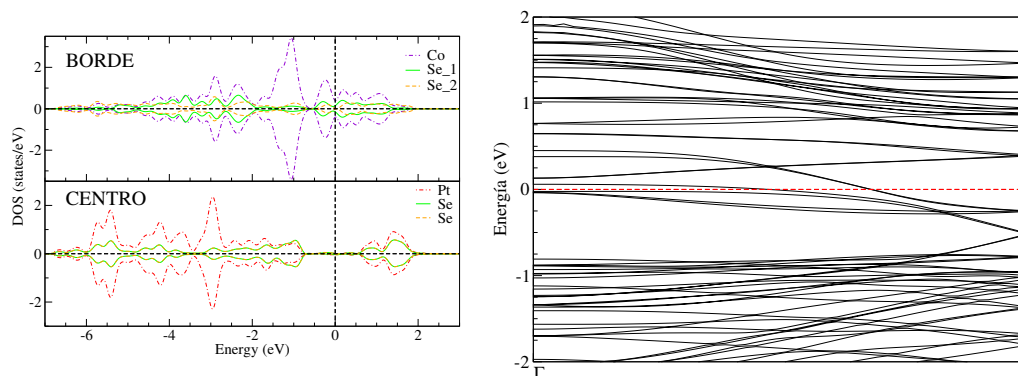


Figura 5.15: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Co.

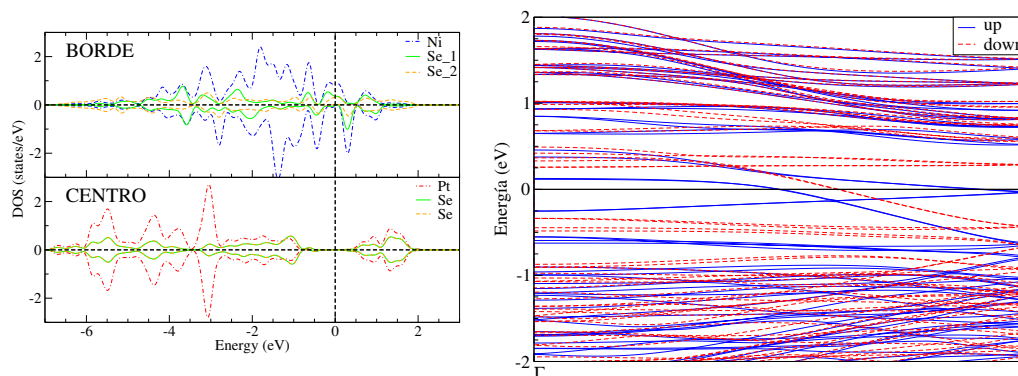


Figura 5.16: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Ni. Las bandas correspondientes al espín up (down) las indicamos con líneas continuas (punteadas).

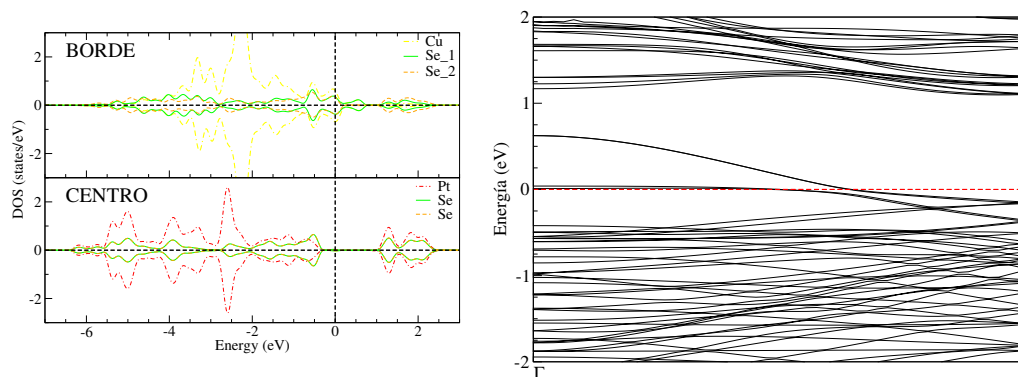


Figura 5.17: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Cu.

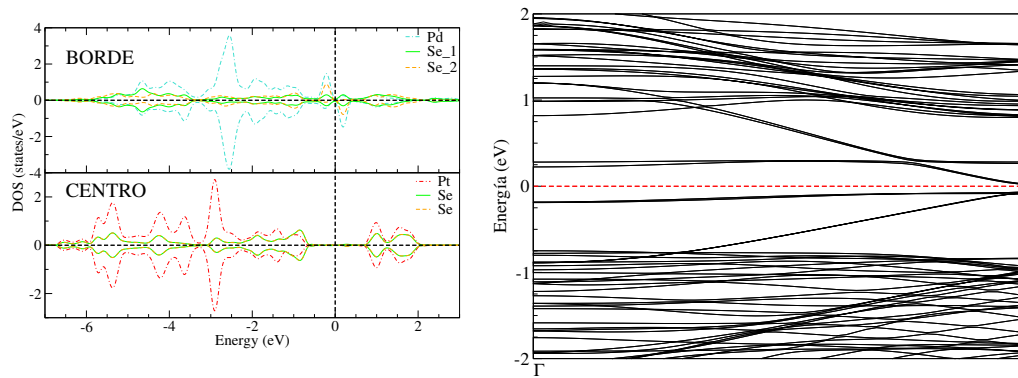


Figura 5.18: a) LDOSs y b) bandas de nanocinta ZZ-1Pd.

Tabla 5.2: Configuración magnética de más baja energía y gap (en eV) para las nanocintas dopadas en cada caso. Diferencia de energía total (ΔE) por borde y átomo terminal con respecto a la configuración magnética del estado fundamental para la nanocinta de tipo zig-zag terminada en dos átomos de M, ZZ-1M (en meV).

Borde	Configuración Magnética	Gap (eV)	ΔE		
			FM	AFM	NM
ZZ-1Ti	NM	0.29	-	-	0
ZZ-1V	FM	Metálico	0	122	125
ZZ-1Cr	FM	Metálico	0	168	535
ZZ-1Mn	AFM	0.294	40	0	550
ZZ-1Fe	AFM	Metálico	140	0	144
ZZ-1Co	-	Metálico	-	-	-
ZZ-1Ni	FM	Metálico	0	28	30
ZZ-1Cu	NM	Metálico	-	-	0
ZZ-1Pd	AFM	0.087	16	0	29
ZZ-1Pt	AFM	0.0875	125	0	196

Por otro lado, se puede apreciar que la LDOS correspondiente a los bordes de las nanocintas varía mucho dependiendo el átomo dopante. A primera vista podría parecer que todas las nanocintas dopadas son metálicas, pero como se indica en la Tabla 5.2 y se muestra en los gráficos de bandas, las nanocintas dopadas con Ti, Mn y Pd son semiconductoras con un gap bastante menor que el presentado en la ML aislada. Al igual que en el caso de ZZ-1Pt, las nanocintas dopadas con Pd y Mn son metálicas en la configuración FM pero se abre un gap en su configuración AFM. En el caso de las nanocintas ZZ-1Ti, tenemos un semiconductor NM, como las nanocintas ZZ-1Se y AC. El resto de casos para V, Cr, Fe, Co, Ni y Cu resultan ser metálicos.

En los gráficos de las bandas de cada caso se puede ver el gap o los estados que atraviesan el nivel de Fermi, según corresponda.

Las LDOSs y las bandas del caso de la nanocinta con borde ZZ-1V FM indican que esta nanocinta es un "half-metal", ya que solo los estados up atraviesan el nivel del Fermi. Un resultado interesante dado la escasez de materiales Half-metal, y su posible aplicación en dispositivos espintrónicos.

En todas las nanocintas donde fue posible conseguir la configuración FM o AFM se hicieron pruebas poniendo los bordes AFM entre sí, de manera que el espín de un átomo dopante estuviera opuesto al del otro extremo. En ningún caso se observó un cambio en la energías totales más allá de la milésima de eV, que cabe dentro del error

Tabla 5.3: Configuración magnética para las nanocintas dopadas y los MMs del átomo dopante (M), del Se.1, del Pt.2, del Se.2 y del Pt.3 . En esta tabla lo que se está dando como información es el valor de los momentos magnéticos de los átomos indicados en magnetones de Bohr (μ_B), para las distintas configuraciones magnéticas colineales analizadas.

Nanocinta	CONF. MAG.	MM M	MM Se.1	MM Pt.2	MM Se.2	MM Pt.3
ZZ-Ti	NM	0	0	0	0	0
ZZ-V	FM	1.3	-0.15	-0.03	-0.05	0
ZZ-Cr	FM	2.6	-0.2	-0.08	-0.09	0
ZZ-Cr	AFM	2.4	0	0	-0.11	-0.07
ZZ-Mn	FM	3.4	-0.09	-0.04	-0.07	0
ZZ-Mn	AFM	3.4	0	0	-0.07	-0.012
ZZ-Fe	AFM	2.5	0	0	-0.06	-0.018
ZZ-Co	-	-	-	-	-	-
ZZ-Ni	FM	0.32	0.17	0.008	0.04	0
ZZ-Ni	AFM	0.29	0	0	0.093	0
ZZ-Cu	NM	0	0	0	0	0
ZZ-Pd	FM	0.32	0.09	0.02	0.2	0
ZZ-Pd	AFM	0.29	0	0	-0.18	-0.008
ZZ-Pt	FM	0.3	0	0	0.169	0
ZZ-Pt	AFM	0.271	0	0	0.169	-0.008

asociado al cálculo. No encontramos, entonces, que exista interacción magnética entre los bordes, aún en casos en los que los dopantes presenten MM grandes, como en el caso Mn.

5.3 Cargas de Bader

El análisis de las cargas de Bader indica que la transferencia de carga desde el metal de transición del borde a los selenios primeros vecinos aumenta conforme disminuye el número atómico y varía la electronegatividad (Fig. 5.19).

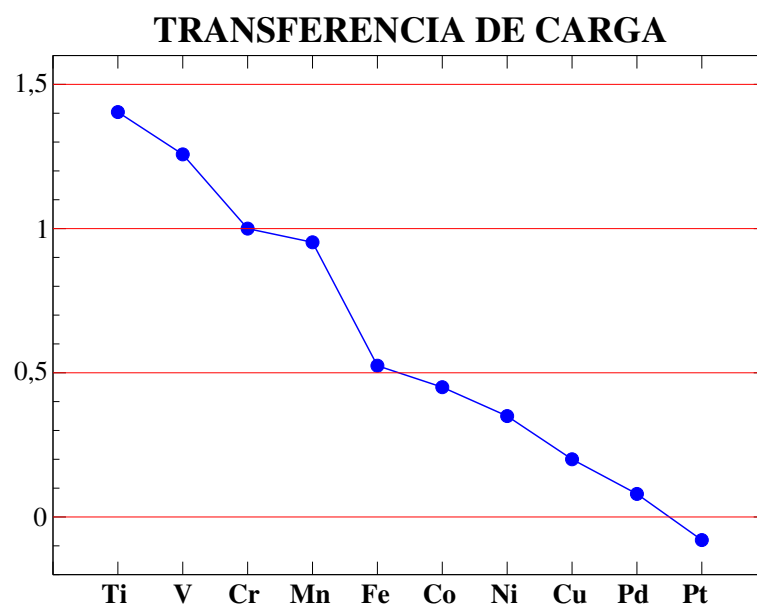


Figura 5.19: Transferencia de carga vs elemento dopante.

5.4 Conclusiones del capítulo

Todas las nanocintas que analizamos en este capítulo sufren en mayor o menor medida una reorganización de los átomos de sus bordes. Esta reconstrucción en parte es debida a la diferencia de electronegatividades y radios atómicos entre los elementos dopantes y el Pt, pero también es debida a mecanismos de compensación para contrarrestar la pérdida de vecinos y la ruptura de enlaces en el borde de las nanocintas.

Ciertamente, las nanocintas ZZ-1Pd presentan una reconstrucción y una configuración magnética muy parecida a la de la nanocinta ZZ-1Pt, ya que estos dos átomos presentan muchas similitudes. Tanto su configuración electrónica, como radio atómico y electronegatividad son muy similares.

Los estados que aparecen en el gap de la monocapa se encuentran mayormente localizados en átomos de los bordes. El centro de las nanocintas sigue teniendo las mismas características electrónicas de la monocapa, cuando el ancho de las nanocintas superan aproximadamente los 21Å, donde ambos bordes no interactúan.

Cuando los momentos magnéticos de los átomos dopantes es grande, pueden dar lugar a un momento magnético de los átomos que se encuentran más cercanos al centro de las nanocintas. Es esperable que en nanocintas más anchas los momentos magnéticos se hagan cero para los átomos alejados del borde.

No se observó interacción magnética entre bordes opuestos de las nanocintas, ni siquiera en el caso dopado con Mn que es el que mayor momento magnético presenta ($3.4\mu_B$).

La estructura magnética de menor energía depende del átomo dopante (M). Si la solución de más baja energía es ferromagnética, los bordes son metálicos. Si la solución de más baja energía presenta antiferromagnetismo de borde, los bordes pueden ser conductores o semiconductores. Lo mismo se puede decir para los casos en los cuales la solución de más baja energía es no magnética.

La interacción magnética entre dopantes dentro de cada borde, cuando existe, es de tipo superintercambio mediada por el átomo de Se que se encuentra entre ellos.

Se esperaba obtener soluciones magnéticas de borde al dopar con metales de transición 3d. Esto se logró con el V, Cr, Mn, y Fe, teniendo además la posibilidad de modular un ordenamiento FM o AFM e incluso NM tan solo con la elección del dopante para los bordes. En el caso del Ni, no crece el MM del borde pero cambia la preferencia de la configuración magnética a FM. Además, se logró obtener una solución NM y metálica, para la nanocinta ZZ-1Cu, combinación que no se daba en las nanocintas sin dopar, y una solución half-metal para las nanocintas ZZ-1V.

Con este abanico de propiedades, podemos asegurar que los dispositivos de PtSe₂ con bordes dopados con metales de transición 3d son excelentes candidatos a tener en cuenta para nuevos nanodispositivos electrónicos.

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de esta tesis estudiamos las propiedades electrónicas y magnéticas de distintas nanoestructuras de PtSe₂ por medio de cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Comprobamos que el PtSe₂ en volumen es un metal, tal como indica la literatura, y que al aislar una monocapa, ésta es semiconductora, presentando un gap de aproximadamente 1.2eV.

Comprobamos la importancia de tener en cuenta en los cálculos las interacciones de van der Waals para los dicalcogenuros de metales de transición, en particular para el PtSe₂.

Estudiamos las propiedades electrónicas de monocapas de PtSe₂ sobre Pt(111) considerando dos tipos diferentes de modelos de crecimiento. Es bien sabido que las condiciones de crecimiento determinan las propiedades de un sistema y es esperable que las monocapas de PtSe₂ crecidas sobre un sustrato de Pt(111) presenten características fuertemente dependientes de la técnica de síntesis empleada. Si se usara epitaxia de haces molecular (MBE) para crecer las monocapas sobre el platino, nuestros cálculos indican que la misma podría crecer directamente sobre el Pt(111) y se metalizaría perdiendo las características semiconductoras de la monocapa libre debido a la hibridación con estados del sustrato. A este modo de crecimiento lo hemos llamado Modelo I y no refleja resultados experimentales en los cuales la monocapa fue crecida por selenización directa del sustrato, en ambiente de Se. La caracterización de monocapas sintetizadas de esta forma indican que las mismas son semiconductoras. Nuestro modelo II de crecimiento reproduce los resultados experimentales y asume que entre monocapa y sustrato se genera una estructura de átomos de Se que evitan la metalización de la monocapa y permiten la aparición de una barrera Schottky [51]. La consideración de una estructura intermedia de Se, en nuestro Modelo II, proporciona el ingrediente necesario para obtener la monocapa semiconductora y reproducir lo esencial de la caracterización por ARPES. La estructura intermedia de Se es el defecto interfacial que inhibe la formación de un contacto óhmico, pero que permitiría darle a la monocapa funcionalidades en optoelectrónica, como por ejemplo, en la fabricación de fotodetectores.

Abordamos también el cálculo de las propiedades electrónicas y magnéticas de distintos tipo de nanocintas obtenidas a partir de monocapas de PtSe₂. Consideramos por un lado nanocintas hechas solo de este material, tanto estequiométricas como no estequiométricas y tanto con borde zigzag como "armchair". Concluimos que las

propiedades electrónicas y magnéticas en estos casos están dadas principalmente por el tipo de borde. En algunos casos obtuvimos bordes magnéticos en estos sistemas cuasi unidimensionales, específicamente cuando un borde termina en platino (ZZ-1Pt) o también cuando terminan con una alta densidad de selenios (ZZ-2Se). En el primer caso se obtiene antiferromagnetismo de borde y carácter semiconductor y en el segundo caso ferromagnetismo de borde y canales conductores en los bordes (el interior de la cinta sigue siendo semiconductor). Las cintas con borde armchair son todas semiconductoras y no magnéticas.

Por último, consideramos el efecto de dopar los bordes de las nanocintas tipo zigzag con átomos de metales de transición con la intención de determinar cuáles darían lugar a sistemas magnéticos con momentos magnéticos más importantes que los que se obtienen para cintas sin dopar. Se obtuvieron tanto cintas con bordes metálicos como semiconductores, entre ellos algunos magnéticos y otros no. Para dopantes de principio de serie $3d$ (Ti) y metal noble (Cu) se obtienen cintas no magnéticas, en el caso del Ti con bordes semiconductores y en el caso del Cu con bordes conductores (única nanocinta no magnética y metálica). Cuando se dopa con V, Cr y Ni se obtienen bordes ferromagnéticos y metálicos. En el caso del V se obtienen bordes de carácter "half metal". Cuando los dopantes son Fe y Mn se obtiene antiferromagnetismo de borde, que en el caso del Fe da lugar a bordes metálicos y en el caso del Mn a bordes semiconductores. También dopamos con Pd ($4d$) y en este caso se obtienen bordes semiconductores (gap chico) y antiferromagnetismo de borde, como para la nanocinta ZZ-1Pt mencionada más arriba. Dopando las nanocintas con átomos de metales $3d$ se logró predecir no solo una gran riqueza de combinaciones posibles sino también nanoestructuras con momentos magnéticos de borde importantes, lo que en principio los tornaría más interesantes y versátiles para el diseño de nanodispositivos espintrónicos.

La variedad de comportamientos que presentan las nanocintas de PtSe₂ y la facilidad con que se pueden crecer las monocapas sugieren que la combinación de nanocintas con distintos dopajes podría resultar muy útil para desarrollar dispositivos complejos que pudiesen aprovechar las distintas características obtenidas que dependen del tipo de borde y de los átomos dopantes.

Cabe destacar, finalmente, la importancia de la predicción de antiferromagnetismo de borde en cuatro de las nanocintas estudiadas que las tornaría útiles para su uso en espintrónica antiferromagnética.

Apéndice A

Apéndice A

En este apéndice se dan los valores de diversos parámetros de entrada utilizados en esta tesis en los cálculos DFT. En particular, el tamaño de la base de funciones ENCUT, la grilla de puntos k y la separación entre réplicas periódicas en cálculos de sistemas 2D y 1D son de especial importancia para la convergencia de los resultados.

En los cálculos realizados con VASP, se utilizó el método de Methfessel-Paxton de orden dos con el parámetro de smearing SIGMA igual a 0.18 en conjunto con el algoritmo RMM-DIIS (ALGO = fast) para el ciclo de autoconsistencia.

En la tabla A.1, se especifican los orbitales considerados de valencia para cada especie atómica. Todas las cargas atómicas se calcularon de acuerdo al método de Bader [85, 86].

A.1 Monocapas 2D

Se utilizó ENCUT = 550, una grilla de puntos k de $23 \times 23 \times 1$, en la c.u., y una separación entre monocapas de 15 \AA . Las iteraciones autoconsistentes se llevaron a cabo hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas fuera de 10^{-5} eV . En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a -0.02 eV / \AA por átomo.

A.2 Nanocintas 1D

En cálculos de nanocintas 1D, se utilizó un ENCUT = 550, una grilla de puntos k empleada es de $1 \times 31 \times 1$ (por supercelda), donde los puntos están dispuestos en el sentido de la periodicidad de las nanocintas. Se debe recordar que la supercelda fue tomada rectangular, con un vacío de 15 \AA en las direcciones no periódicas (x, z). Se realizaron iteraciones autoconsistentes hasta que la diferencia en la energía total entre iteraciones sucesivas fuera de 10^{-5} eV . En las relajaciones de las posiciones atómicas, las fuerzas se minimizaron hasta ser menores a -0.02 eV / \AA por átomo.

Tabla A.1: Orbitales atómicos tomados como de valencia para las especies atómicas consideradas en esta tesis.

Especie atómica	Configuración electrónica de valencia
H	$1s^1$
O	$2s^2 2p^4$
Ti	$3p^6 3d^3 4s^1$
V	$3p^6 3d^4 4s^1$
Cr	$3p^6 3d^5 4s^1$
Mn	$3p^6 3d^5 4s^2$
Fe	$3p^6 3d^6 4s^2$
Co	$3p^6 3d^7 4s^2$
Ni	$3p^6 3d^8 4s^2$
Cu	$3p^6 3d^{10} 4s^1$
Pd	$4s^2 4p^6 4d^{10}$
Se	$4s^2 4p^4$
Pt	$5p^6 5d^9 6s^1$

Tabla A.2: Electronegatividades para las especies atómicas usadas en esta tesis (electronegatividad relativa en la escala de Pauling).

ELEMENTO	ELECTRONEGATIVIDAD
H	2.2
O	3.44
Ti	1.54
V	1.63
Cr	1.66
Mn	1.55
Fe	1.83
Co	1.88
Ni	1.91
Cu	1.9
Pd	2.2
Se	2.4
Pt	2.2

Bibliografía

- [1] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y. Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [3] Andre Konstantin Geim. Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [4] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature communications*, 3:887, 2012.
- [5] Hualing Zeng, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao, and Xiaodong Cui. Valley polarization in mos2 monolayers by optical pumping. *Nature nanotechnology*, 7(8):490, 2012.
- [6] Kin Fai Mak, Keliang He, Jie Shan, and Tony F Heinz. Control of valley polarization in monolayer mos2 by optical helicity. *Nature nanotechnology*, 7(8):494, 2012.
- [7] Hai Li, Gang Lu, Zongyou Yin, Qiyuan He, Hong Li, Qing Zhang, and Hua Zhang. Optical identification of single-and few-layer mos2 sheets. *Small*, 8(5):682–686, 2012.
- [8] Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Photoluminescence from chemically exfoliated mos2. *Nano letters*, 11(12):5111–5116, 2011.
- [9] G Eda. *Acs nano* 2012, 6, 7311–7317; c) g. eda, h. yamaguchi, d. voiry, t. fujita, mw chen, m. chhowalla. *Nano Lett*, 12:526–526, 2012.
- [10] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, and Hua Zhang. Single-layer mos2 phototransistors. *ACS nano*, 6(1):74–80, 2011.
- [11] Andres Castellanos-Gomez, Maria Barkelid, AM Goossens, Victor E Calado, Herre SJ van der Zant, and Gary A Steele. Laser-thinning of mos2: on demand generation of a single-layer semiconductor. *Nano letters*, 12(6):3187–3192, 2012.
- [12] Jun Feng, Lele Peng, Changzheng Wu, Xu Sun, Shuanglin Hu, Chenwen Lin, Jun Dai, Jinlong Yang, and Yi Xie. Giant moisture responsiveness of vs2 ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface. *Advanced materials*, 24(15):1969–1974, 2012.
- [13] HSS Ramakrishna Matte, A Gomathi, Arun K Manna, Dattatray J Late, Ranjan

- Datta, Swapan K Pati, and CNR Rao. Mos2 and ws2 analogues of graphene. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(24):4059–4062, 2010.
- [14] Reza Shidpour and Merhrdad Manteghian. The creation of the magnetic and metallic characteristics in low-width mos2 nanoribbon (1d mos2): A dft study. *Chemical Physics*, 360(1-3):97–105, 2009.
- [15] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13):136805, 2010.
- [16] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [17] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699, 2012.
- [18] George Yumnam, Tribhuwan Pandey, and Abhishek K Singh. High temperature thermoelectric properties of zr and hf based transition metal dichalcogenides: A first principles study. *The Journal of chemical physics*, 143(23):234704, 2015.
- [19] Can Ataca, Hasan Sahin, and Salim Ciraci. Stable, single-layer mx2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(16):8983–8999, 2012.
- [20] Arthur Mar, Stephane Jobic, and James A Ibers. Metal-metal vs tellurium-tellurium bonding in wte2 and its ternary variants tairte4 and nbirte4. *Journal of the American Chemical Society*, 114(23):8963–8971, 1992.
- [21] Sihan Zhao, Takato Hotta, Takashi Koretsune, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Katsuaki Sugawara, Takashi Takahashi, Hisanori Shinohara, and Ryo Kitaura. Two-dimensional metallic nbs2: growth, optical identification and transport properties. *2D Materials*, 3(2):025027, 2016.
- [22] HE Brauer, HI Starnberg, LJ Holleboom, VN Strocov, and HP Hughes. Electronic structure of pure and alkali-metal-intercalated vse 2. *Physical Review B*, 58(15):10031, 1998.
- [23] M Marezio, PD Dernier, A Menth, and GW Hull Jr. The crystal structure of nbse2 at 15 k. *Journal of Solid State Chemistry*, 4(3):425–429, 1972.
- [24] Efrén Navarro-Moratalla, Joshua O Island, Samuel Manas-Valero, Elena Pinilla-Cienfuegos, Andres Castellanos-Gomez, Jorge Quereda, Gabino Rubio-Bollinger, Luca Chirolli, Jose Angel Silva-Guillén, Nicolás Agraït, et al. Enhanced superconductivity in atomically thin tas 2. *Nature communications*, 7(1):1–7, 2016.
- [25] Hannu-Pekka Komsa and Arkady V Krasheninnikov. Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles. *Physical Review B*, 88(8):085318, 2013.
- [26] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.
- [27] Jinbing Cheng, Chunlan Wang, Xuming Zou, and Lei Liao. Recent advances in optoelectronic devices based on 2d materials and their heterostructures. *Advanced Optical Materials*, 7(1):1800441, 2019.

- [28] Hennrik Schmidt, Francesco Giustiniano, and Goki Eda. Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects. *Chemical Society Reviews*, 44(21):7715–7736, 2015.
- [29] Yi-Fang Yuan, Zhi-Tao Zhang, Wei-Ke Wang, Yong-Hui Zhou, Xu-Liang Chen, Chao An, Ran-Ran Zhang, Ying Zhou, Chuan-Chuan Gu, Liang Li, et al. Pressure-induced enhancement of optoelectronic properties in pts₂. *Chinese Physics B*, 27(6):066201, 2018.
- [30] Yuanyue Liu, Paul Stradins, and Su-Huai Wei. Van der waals metal-semiconductor junction: Weak fermi level pinning enables effective tuning of schottky barrier. *Science advances*, 2(4):e1600069, 2016.
- [31] Shahid Sattar and Udo Schwingenschlogl. Electronic properties of graphene-ptse₂ contacts. *ACS applied materials & interfaces*, 9(18):15809–15813, 2017.
- [32] Jiahao Kang, Wei Liu, Deblina Sarkar, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. Computational study of metal contacts to monolayer transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. X*, 4(3):031005, 2014.
- [33] Jiahao Kang, Wei Liu, and Kaustav Banerjee. High-performance mos₂ transistors with low-resistance molybdenum contacts. *Applied Physics Letters*, 104(9):093106, 2014.
- [34] Zhi-Gang Chen, Jin Zou, Gang Liu, Feng Li, Yong Wang, Lianzhou Wang, Xiao-Li Yuan, Takashi Sekiguchi, Hui-Ming Cheng, and Gao Qing Lu. Novel boron nitride hollow nanoribbons. *Acs Nano*, 2(10):2183–2191, 2008.
- [35] Haibo Zeng, Chunyi Zhi, Zhuhua Zhang, Xianlong Wei, Xuebin Wang, Wanlin Guo, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. “white graphenes”: boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. *Nano letters*, 10(12):5049–5055, 2010.
- [36] Jing Zhang, Yan Zhang, Jian-Min Zhang, and Ke-Wei Xu. The effects of the dangling bond on the electronic and magnetic properties of aln nanoribbon. *Computational and Theoretical Chemistry*, 967(1):113–119, 2011.
- [37] Qing Pang, Yan Zhang, Jian-Min Zhang, Vincent Ji, and Ke-Wei Xu. Electronic and magnetic properties of pristine and chemically functionalized germanene nanoribbons. *Nanoscale*, 3(10):4330–4338, 2011.
- [38] Li-Chun Xu, Xian-Jiang Song, Zhi Yang, Ling Cao, Rui-Ping Liu, and Xiu-Yan Li. Phosphorene nanoribbons: passivation effect on bandgap and effective mass. *Applied Surface Science*, 324:640–644, 2015.
- [39] Paola De Padova, Claudio Quaresima, Carlo Ottaviani, Polina M Sheverdyeva, Paolo Moras, Carlo Carbone, Dinesh Topwal, Bruno Olivieri, Abdelkader Kara, Hamid Oughaddou, et al. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 96(26):261905, 2010.
- [40] Francisco Güller, Ana Maria Llois, J Goniakowski, and Claudine Noguera. Polarity effects in unsupported polar nanoribbons. *Physical Review B*, 87(20):205423, 2013.
- [41] Andrés Rafael Botello-Méndez, MT Martínez-Martínez, F Lopez-Urias, M Terrones, and H Terrones. Metallic edges in zinc oxide nanoribbons. *Chemical physics letters*, 448(4-6):258–263, 2007.
- [42] Yanzong Wang, Baolin Wang, Qinfang Zhang, Daning Shi, Seiji Yunoki, Fanjie Kong, and Ning Xu. A simple capacitor model and first-principles study of

- carbon-doped zigzag zno nanoribbons. *Solid state communications*, 152(6):534–539, 2012.
- [43] Wenzhi Wu, Peng Lu, Zhuhua Zhang, and Wanlin Guo. Electronic and magnetic properties and structural stability of beo sheet and nanoribbons. *ACS applied materials & interfaces*, 3(12):4787–4795, 2011.
- [44] M Yagmurcukardes, François M Peeters, Ramazan Tuğrul Senger, and H Sahin. Nanoribbons: From fundamentals to state-of-the-art applications. *Applied Physics Reviews*, 3(4):041302, 2016.
- [45] Tao Chen, Guolin Hao, Guang Wang, Bo Li, Liangzhi Kou, Hang Yang, Xiaoming Zheng, and Jianxin Zhong. Controlled growth of atomically thin mose₂ films and nanoribbons by chemical vapor deposition. *2D Materials*, 6(2):025002, 2019.
- [46] Daphne Davelou, Georgios Kopidakis, Efthimios Kaxiras, and Ioannis N Remediakis. Nanoribbon edges of transition-metal dichalcogenides: Stability and electronic properties. *Physical Review B*, 96(16):165436, 2017.
- [47] Yan Li, Sefaattin Tongay, Qu Yue, Jun Kang, Junqiao Wu, and Jingbo Li. Metal to semiconductor transition in metallic transition metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 114(17):174307, 2013.
- [48] Shan Liu, Heyu Zhu, Ziran Liu, and Guanghui Zhou. Symmetrical metallic and magnetic edge states of nanoribbon from semiconductive monolayer pts₂. *Physics Letters A*, 382(11):776–780, 2018.
- [49] HY Lv, WJ Lu, JY Li, RC Xiao, MJ Wei, P Tong, XB Zhu, and YP Sun. Edge-controlled half-metallic ferromagnetism and direct gap in zrs₂ nanoribbons. *arXiv preprint arXiv:1704.08459*, 2017.
- [50] F Guller, C Helman, and AM Llois. Electronic structure and properties of nbs₂ and tis₂ low dimensional structures. *Physica B: Condensed Matter*, 407(16):3188–3191, 2012.
- [51] Yeliang Wang, Linfei Li, Wei Yao, Shiru Song, JT Sun, Jinbo Pan, Xiao Ren, Chen Li, Eiji Okunishi, Yu-Qi Wang, et al. Monolayer ptse₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of pt. *Nano letters*, 15(6):4013–4018, 2015.
- [52] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [53] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [54] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [55] Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758, 1999.
- [56] Philip Peter Rushton. Towards a non-local density functiona description of exchange and correlatio disponible en: <http://etheses.dur.ac.uk/3746n>. *Durham theses: Durham University*, 1(2002):1–202, 2002.
- [57] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976.

- [58] Mauricio J Piotrowski, Ricardo K Nomiyama, and Juarez LF Da Silva. Role of van der waals corrections for the ptx_2 ($x = \text{o}, \text{s}, \text{se}$) compounds. *Physical Review B*, 88(7):075421, 2013.
- [59] JI A Wilson and AD Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969.
- [60] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and breaking of ultrathin mos_2 . *ACS nano*, 5(12):9703–9709, 2011.
- [61] Eugene Wai Keong Koh, Cheng Hsin Chiu, Yao Kun Lim, Yong-Wei Zhang, and Hui Pan. Hydrogen adsorption on and diffusion through mos_2 monolayer: First-principles study. *International journal of hydrogen energy*, 37(19):14323–14328, 2012.
- [62] Ralph Hultgren. Equivalent chemical bonds formed by s , p , and d eigenfunctions. *Physical Review*, 40(6):891, 1932.
- [63] FREDRIK Grönvold, HAAKON Haraldsen, and ARNE Kjekshus. On the sulfides, selenides and tellurides of platinum. *Acta Chem. Scand*, 14(9):1879–1893, 1960.
- [64] S Soled, A Wold, and O Gorochov. Crystal growth and characterization of several platinum sulfoselenides. *Materials Research Bulletin*, 11(8):927–932, 1976.
- [65] KW Richter and H Ipser. Transition metal-chalcogen systems xi: the platinum-selenium phase diagram. *Journal of Phase Equilibria*, 15(2):165–170, 1994.
- [66] San-Dong Guo. Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer ptse_2 . *Journal of Materials Chemistry C*, 4(39):9366–9374, 2016.
- [67] Zhaoyong Guan, Shuang Ni, and Shuanglin Hu. Band gap opening of graphene by forming a graphene/ ptse_2 van der waals heterojunction. *RSC Advances*, 7(72):45393–45399, 2017.
- [68] Juan Du, Peng Song, Lizhen Fang, Tianxing Wang, Zhongming Wei, Jingbo Li, and Congxin Xia. Elastic, electronic and optical properties of the two-dimensional ptx_2 ($x = \text{s}, \text{se}, \text{and te}$) monolayer. *Applied Surface Science*, 435:476–482, 2018.
- [69] Long-Hui Zeng, Sheng-Huang Lin, Zhong-Jun Li, Zhi-Xiang Zhang, Teng-Fei Zhang, Chao Xie, Chun-Hin Mak, Yang Chai, Shu Ping Lau, Lin-Bao Luo, et al. Fast, self-driven, air-stable, and broadband photodetector based on vertically aligned $\text{ptse}_2/\text{gaas}$ heterojunction. *Advanced Functional Materials*, 28(16):1705970, 2018.
- [70] Yuda Zhao, Jingsi Qiao, Zhihao Yu, Peng Yu, Kang Xu, Shu Ping Lau, Wu Zhou, Zheng Liu, Xinran Wang, Wei Ji, et al. High-electron-mobility and air-stable 2d layered ptse_2 fets. *Advanced Materials*, 29(5):1604230, 2017.
- [71] A Kjekshus. On the reaction between platinum and sulfur, selenium or tellurium. i. preparation of pts , $\text{ptse}_0.8$ and ptte . *Acta Chem. Scand*, 15(1):11, 1961.
- [72] Xuechao Yu, Peng Yu, Di Wu, Bahadur Singh, Qingsheng Zeng, Hsin Lin, Wu Zhou, Junhao Lin, Kazu Suenaga, Zheng Liu, et al. Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor. *Nature communications*, 9(1):1545, 2018.

- [73] GY Guo and WY Liang. The electronic structures of platinum dichalcogenides: Pts₂, ptse₂ and ptte₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(7):995, 1986.
- [74] A Kandemir, B Akbali, Z Kahraman, SV Badalov, M Ozcan, F Iyikanat, and H Sahin. Structural, electronic and phononic properties of ptse₂: from monolayer to bulk. *Semiconductor Science and Technology*, 33(8):085002, 2018.
- [75] A Kandemir, B Akbali, Z Kahraman, SV Badalov, M Ozcan, F Iyikanat, and H Sahin. Structural, electronic and phononic properties of ptse₂: from monolayer to bulk. *Semicond. Sci. and Technol.*, 33(8):085002, 2018.
- [76] Yuda Zhao, Jingsi Qiao, Zhihao Yu, Peng Yu, Kang Xu, Shu Ping Lau, Wu Zhou, Zheng Liu, Xinran Wang, Wei Ji, et al. High-electron-mobility and air-stable 2d layered ptse₂ fets. *Advanced Materials*, 29(5):1604230, 2017.
- [77] Matteo Calandra. Chemically exfoliated single-layer mos 2: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles. *Physical Review B*, 88(24):245428, 2013.
- [78] Stefan Grimme. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12):1463–1473, 2004.
- [79] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15):154104, 2010.
- [80] Mingzhe Yan, Eryin Wang, Xue Zhou, Guangqi Zhang, Hongyun Zhang, Kenan Zhang, Wei Yao, Nianpeng Lu, Shuzhen Yang, Shilong Wu, et al. High quality atomically thin ptse₂ films grown by molecular beam epitaxy. *2D Materials*, 4(4):045015, 2017.
- [81] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5:4475, 2014.
- [82] Shu Ye and Won-Chun Oh. Demonstration of enhanced the photocatalytic effect with ptse₂ and tio₂ treated large area graphene obtained by cvd method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 48:106–114, 2016.
- [83] Wei Yao, Eryin Wang, Huaqing Huang, Ke Deng, Mingzhe Yan, Kenan Zhang, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Linfei Li, Yeliang Wang, et al. Direct observation of spin-layer locking by local rashba effect in monolayer semiconducting ptse₂ film. *Nature communications*, 8:14216, 2017.
- [84] Yanwen Chen, Yuanchang Li, Jian Wu, and Wenhui Duan. General criterion to distinguish between schottky and ohmic contacts at the metal/two-dimensional semiconductor interface. *Nanoscale*, 9(5):2068–2073, 2017.
- [85] Richard FW Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5):893–928, 1991.
- [86] W Tang, E Sanville, and G Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(8):084204, 2009.
- [87] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, 36(3):354–360, 2006.

- [88] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Erratum: Hybrid functionals based on a screened coulomb potential [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.*, 124:219906, 2006.
- [89] MP Kiskinova, A Szabo, and JT Yates Jr. Comparison of sulfur and selenium as surface modifiers: Effect on the co/pt (111) system. *Surface Science*, 226(3):237–249, 1990.
- [90] BL Sharma. *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [91] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [92] Verónica Barone, Oded Hod, and Gustavo E Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, 6(12):2748–2754, 2006.
- [93] Denis A Areshkin, Daniel Gunlycke, and Carter T White. Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. *Nano letters*, 7(1):204–210, 2007.
- [94] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, and Hongjie Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *science*, 319(5867):1229–1232, 2008.
- [95] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [96] Songsong Zhou, Jian Han, Jianwei Sun, and David J Srolovitz. Mos2 edges and heterophase interfaces: energy, structure and phase engineering. *2D Materials*, 4(2):025080, 2017.
- [97] Thomas F Jaramillo, Kristina P Jørgensen, Jacob Bonde, Jane H Nielsen, Sebastian Horch, and Ib Chorkendorff. Identification of active edge sites for electrochemical h2 evolution from mos2 nanocatalysts. *science*, 317(5834):100–102, 2007.
- [98] Nengjie Huo, Yan Li, Jun Kang, Renxiong Li, Qinglin Xia, and Jingbo Li. Edge-states ferromagnetism of ws2 nanosheets. *Applied Physics Letters*, 104(20):202406, 2014.
- [99] Fangping Ouyang, Xiang Ni, Zhixiong Yang, Yu Chen, Xiaojuan Zheng, and Xiang Xiong. Effects of edge hydrogenation on structural stability, electronic, and magnetic properties of ws2 nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 114(21):213701, 2013.
- [100] Florentino Lopez-Urias, Ana Laura Elias, Nestor Perea-Lopez, Humberto R Gutierrez, Mauricio Terrones, and Humberto Terrones. Electronic, magnetic, optical, and edge-reactivity properties of semiconducting and metallic ws2 nanoribbons. *2D Materials*, 2(1):015002, 2014.
- [101] Francisco Güller, Ana Maria Llois, J Goniakowski, and Claudine Noguera. Prediction of structural and metal-to-semiconductor phase transitions in nanoscale mos 2, ws 2, and other transition metal dichalcogenide zigzag ribbons. *Physical Review B*, 91(7):075407, 2015.

- [102] HD Ozaydin, H Sahin, J Kang, François M Peeters, and Ramazan Tuğrul Senger. Electronic and magnetic properties of 1 t-tise2 nanoribbons. *2D Materials*, 2(4):044002, 2015.
- [103] Ming Meng, QiZhen Zhang, Lifen Wang, Yun Shan, Yuandong Du, Nan Qin, and Lizhe Liu. Ferromagnetism regulated by edged cutting and optical identification in monolayer ptse2 nanoribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(22):225007, 2018.
- [104] Shan Liu and Ziran Liu. Hybridization induced metallic and magnetic edge states in noble transition-metal-dichalcogenides of ptx_2 ($x = s, se$) nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(33):21441–21446, 2018.
- [105] X Lin, JC Lu, Y Shao, YY Zhang, X Wu, JB Pan, L Gao, SY Zhu, K Qian, YF Zhang, et al. Intrinsically patterned two-dimensional materials for selective adsorption of molecules and nanoclusters. *Nature materials*, 16(7):717–721, 2017.
- [106] Junjie He, Shuang Ying Ma, Pan Zhou, CX Zhang, Chaoyu He, and LZ Sun. Magnetic properties of single transition-metal atom adsorbed graphdiyne and graphyne sheet from dft+ u calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(50):26313–26321, 2012.
- [107] Jie Li, ML Hu, Zhizhou Yu, JX Zhong, and LZ Sun. Structural, electronic and magnetic properties of single transition-metal adsorbed bn sheet: A density functional study. *Chemical Physics Letters*, 532:40–46, 2012.
- [108] Qu Yue, Shengli Chang, Shiqiao Qin, and Jingbo Li. Functionalization of monolayer mos2 by substitutional doping: a first-principles study. *Physics Letters A*, 377(19-20):1362–1367, 2013.
- [109] Haibo Shu, Pengfei Luo, Pei Liang, Dan Cao, and Xiaoshuang Chen. Layer-dependent dopant stability and magnetic exchange coupling of iron-doped mos2 nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, 7(14):7534–7541, 2015.
- [110] C Ataca, H Sahin, E Akturk, and S Ciraci. Mechanical and electronic properties of mos2 nanoribbons and their defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(10):3934–3941, 2011.
- [111] Ashwin Ramasubramaniam and Doron Naveh. Mn-doped monolayer mos 2: an atomically thin dilute magnetic semiconductor. *Physical Review B*, 87(19):195201, 2013.
- [112] Xu Zhao, Congxin Xia, Tianxing Wang, and Xianqi Dai. Electronic and magnetic properties of x-doped ($x = ti, zr, hf$) tungsten disulphide monolayer. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:574–579, 2016.
- [113] Xu Zhao, Congxin Xia, Xianqi Dai, Tianxing Wang, Peng Chen, and Liang Tian. Electronic and magnetic properties of x-doped ($x = ni, pd, pt$) ws2 monolayer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414:45–48, 2016.
- [114] Rohan Mishra, Wu Zhou, Stephen J Pennycook, Sokrates T Pantelides, and Juan-Carlos Idrobo. Long-range ferromagnetic ordering in manganese-doped two-dimensional dichalcogenides. *Physical Review B*, 88(14):144409, 2013.
- [115] Carmen J Gil, Anh Pham, Aibing Yu, and Sean Li. An ab initio study of transition metals doped with wse2 for long-range room temperature ferromagnetism in two-dimensional transition metal dichalcogenide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(30):306004, 2014.

- [116] S Ahmed, X Ding, Peter P Murmu, Nina N Bao, Rong Liu, J Kennedy, Jun Ding, and JB Yi. Magnetic properties of co doped wse₂ by implantation. *Journal of Alloys and Compounds*, 731:25–31, 2018.
- [117] Xinyi Chia, Nur Ayu Afira Sutrisnoh, Zdeněk Sofer, Jan Luxa, and Martin Pumera. Morphological effects and stabilization of the metallic 1t phase in layered v-, nb-, and ta-doped wse₂ for electrocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, 24(13):3199–3208, 2018.
- [118] Xu Zhao, Tianxing Wang, Shuyi Wei, Xianqi Dai, and Lin Yang. Induced magnetism in transition metal-doped 1t-zrs₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 695:2048–2053, 2017.
- [119] Wenyuan He, Xuejun Zheng, Jinfeng Peng, Hui Dong, Jingwei Wang, and Wei Zhao. Mo-dopant-strengthened basal-plane activity in vs₂ for accelerating hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 396:125227, 2020.
- [120] Moumita Kar, Ritabrata Sarkar, Sougata Pal, and Pranab Sarkar. Engineering the magnetic properties of ptse₂ monolayer through transition metal doping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(14):145502, 2019.
- [121] Yurong An, Xiaoli Fan, Hanjie Liu, and Zhifen Luo. Improved catalytic performance of monolayer nano-triangles ws₂ and mos₂ on her by 3d metals doping. *Computational Materials Science*, 159:333–340, 2019.
- [122] Yan-Ni Wen, Ming-Gang Xia, and Sheng-Li Zhang. Structural and magnetic properties of mos₂ monolayer zigzag nanoribbon doped by ti, v, cr, and mn. *Physics Letters A*, 382(34):2354–2360, 2018.
- [123] Jing Pan, Rui Wang, Xiaoyu Zhou, Jiansheng Zhong, Xiaoyong Xu, and Jingguo Hu. Transition-metal doping induces the transition of electronic and magnetic properties in armchair mos₂ nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36):24594–24604, 2017.