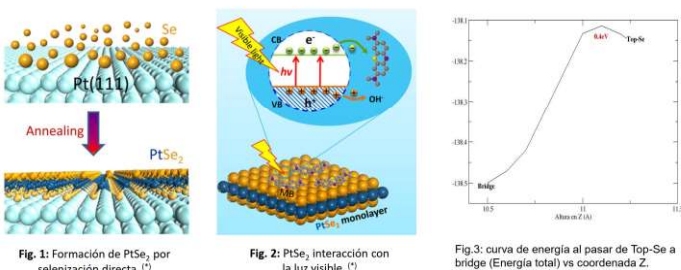


Nuestro estudio de la adsorción de Hidrógenos y Oxígeno sobre monocapas de PtSe₂, los realizamos a través de cálculos computacionales basados en DFT. Nuestro punto de partida fue el cálculos de un átomo en un celda unida de una monocapa aislada, con parámetro de red de 3,747Å y probando los 4 sitios más probables para un DMT, Top-Se, Top-Pt, Bridge y Hollow, y dejar relajar la estructura.

En el caso del H hay una controversia en la literatura sobre la posición más estable: BRIDGE o TOP-Se? [Ref: 7-8] Nuestro resultado: La configuración energéticamente más estable es la BRIDGE. Sin embargo para llegar a ésta se debe superar una barrera de potencial de 0,4 eV. Por lo tanto esperamos que un átomo de H se absorba en posición TOP-Se. (Fig. 3)

Para el caso de Oxígeno nuestros resultados concuerdan con la bibliografía en Top-Se.



Al día de hoy existen varios trabajos publicados sobre la adsorción de átomos y moléculas sobre la monocapa de PtSe₂. En todos ellos salvo pequeñas diferencias en el parámetro de red escogido para la celda unidad de PtSe₂, siempre se usa una monocapa aislada y plana.

Ante este panorama yo les planteo una pregunta que creo que es muy importante para el estudio de superficies delgadas 2D o cuasi-2D:

¿Importa el sustrato a la hora de adsorber un átomo o molécula?

Para responder esta pregunta y apoyándome en un trabajo anterior donde concluimos que el crecimiento de la ML de PtSe₂ por selenización directa (Fig. 1) no crece directamente sobre el Pt(111), sino que debe formarse una estructura buffer de Se en medio, que planteamos 3 sistemas para comparar resultados de adsorción de átomos de H y O:

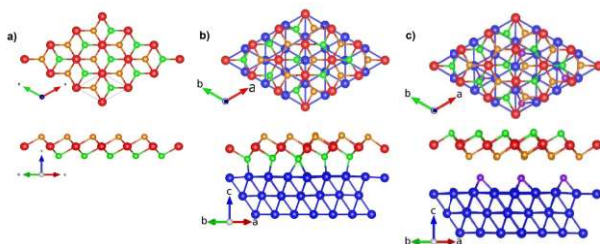


Fig. 4: a) Sistema 1: Monocapa de PtSe₂ aislada, b) Sistema 2: Monocapa de PtSe₂/Pt(111), c) Sistema 3: Monocapa de PtSe₂/Se/Pt(111)
(* Selenios superiores en naranja, inferiores en verdes y Se intercalados entre ML y Pt(111) en violeta; Pt Monocapa rojos y Pt(111) azules).

Átomos de H y H₂: Por un tema del macheo de los parámetros de red del PtSe₂ y el Pt(111), todos los sistemas tiene 4x4 celdas unidad de PtSe₂, y 3x3 de Pt(111). Cabe destacar que el **Sistema 2** es Metálico a diferencia de los otros que son semiconductores con gap alrededor de 1.2eV.

Al realizar una cobertura completa de los tres sistemas con H (9H), se observa una gran diferencia el **Sistema 3** tenemos una movilidad de los H bastante marcada al punto de desprenderse moléculas de H₂, mientras el **Sistema 1** los H permanecen el posición Top-Se, y en el **Sistema 2** apenas si se cantean un poco los H de la posición Top-Se.

Pero estos resultados nos suscitó una pregunta más: ¿el efecto que observamos es debido al sustrato o a la corrugación que se generó en la ML a causa del sustrato?

Porque tanto el **Sistema 2 y 3** tiene una ligera corrugación, y no perfectamente plano. Para responder a esta pregunta realizamos un cálculo eliminando el sustrato y fijando la posición de los átomos de los Pt hacia abajo, y dejando libres a los Se en contacto con los H.

Se observa que la movilidad del **Sistema 3** sin sustrato se mantuvo, y en igual medida se repitió el resultado para el **Sistema 2** sin sustrato.

Detalles Computacionales

Código VASP con pseudopotenciales PAW[2,3]. Potencial de intercambio y correlación: PBE-GGA[4]. Distribución de puntos k: 10x10x1 monocapa, bicapa y tricapa, 5x5x1 en 3x3 PtSe₂ sobre 4x4Pt(111) en 1BZ. Plane wave cutoff: 500 eV. Criterio de convergencia en energía 10⁻⁶ e y en fuerzas de 0,02eV/Å. Fue relajado con interacción de van der Waals por método de Grimmer DFT+D3[5].

Superred. 3x3 celdas de monocapa de PtSe₂ sobre 4x4 celdas de Pt(111) (ver Fig. 7), y 3 capas de Pt de profundidad (ver Fig. 10). En la dirección z, se utilizó un vacío de 15Å, para que no se vean con sus réplicas.

Monocapa de H adsorbida sobre:
ML aislada y ML/Pt(111) →
ML/Se/Pt(111) →

H adsorbidos en posición TOP-Se
Se favorece la movilidad de los H y la posible formación de dímeros de H y su desorción como H₂.

A partir del cálculo de la capa de H sobre la ML de PtSe₂ con la corrugación generada por el sustrato de Se/Pt(111) encontramos el mismo comportamiento que en el sistema completo, podría interpretarse que la monocapa corrugada desprende mas moléculas de H₂, pero esto solo es debido a la aleatoriedad de los primeros movimientos de los H por el algoritmo del programa VASP, hicimos mas pruebas y en ambos sistemas se vi desprender 2 moléculas de H₂.

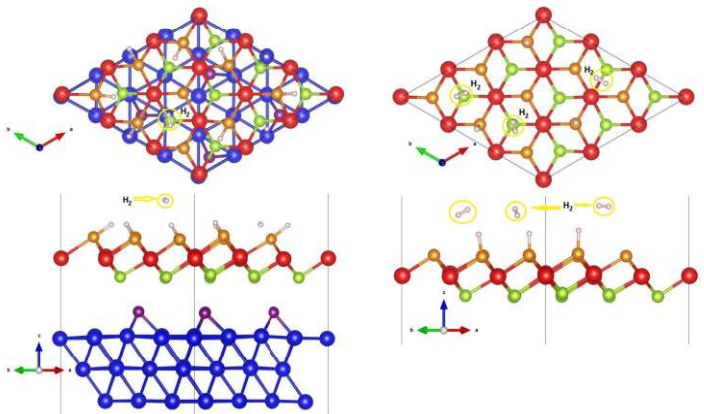


Fig. 5: Vista Superior y lateral del Sistema 3 con cobertura total de 9H después de relajar.

Fig. 6: Vista Superior y lateral del ML con corrugación causado por el sustrato del Sistema 3 con cobertura total de 9H después de relajar.

Átomos de O y O₂: Los cálculos de los átomos de O en los 3 Sistemas arrojaron el mismo resultado adsorción en la posición Top-Se, y aun forzando las posiciones al máximo sin romper la distancia de enlace Se-O para acercar 2 O vecinos regresaban a su posición de Top-Se.

Pero al realizar un calculo donde se ponía un segundo átomo de O a distancia de enlace encontramos que la molécula de oxígeno se desorbe independientemente de si la molécula se encuentra perpendicular o acostada sobre la superficie de la monocapa.

Concluimos que el aumento de la movilidad es un efecto de la corrugación de la monocapa, pero que no cualquier corrugación es válida. También concluimos que el sustrato per se no afecta a la adsorción de los átomos, pero que la corrugación que generan sobre la monocapa debe ser tenida en cuenta.

Como nota a pie de pagina quisiéramos dejar como reflexión que si bien las estructuras 2D pueden llegar a ser fascinantes y con propiedades increíbles rara vez serán autoportantes, y mucho mas frecuentemente las tendremos soportadas en algún sustrato, y por ejemplo ha sido predicho[7] que una monocapa de PtSe₂ con un cubrimiento total de Se (1 por celda unidad) se torna ferromagnética, pero para que esto ocurra hay que dejar relajar el parámetro de red de la monocapa, pero si se tiene un sustrato que la restrinja como en el sistema 2 y 3 esto no ocurre.

Referencias:

- [1] Wang Y. et al, Nanoletters, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b009 .
- [2] Kresse G. and Furthmuller J. Phys. Rev. B **54**(1996), 11169.
- [3] Kresse G. and Joubert D. Phys. Rev. B **59**(1999), 1758.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996), 16533-16539.
- [5] Grimme S., Antony J., Ehrlich S. and Krieg H., The J. of Chem. Phys. **132** (2010), 154104.
- [6] Kiskinova M., Szabo A. and Yates Jr. J., Surface Science **226**(1990), 237-249.
- [7] Manchanda P., Enders A., Sellmyer D. J. and Skomski R., Phys. Rev. B **94**(2016), 104426.
- [8] Zhang W., Song X. J., Zhou N., Li H., and Huang J. Computational Materials Science, **129**(2017), 171-177.