

REVISIÓN. USO DE FLUORACIÓN DE MATERIALES 2D PARA SU APLICACIÓN EN ESPINTRÓNICA

REVISION: 2D MATERIALS FLUORINATION FOR SPINTRONICS APPLICATIONS

MARÍA FERNANDA RODRÍGUEZ-FLORES¹

MARÍA TERESA ROMERO-DE LA CRUZ²

YULIANA ELIZABETH ÁVILA-ALVARADO³

RESUMEN

La espintrónica es un área de estudio que recientemente ha incrementado el interés de la comunidad científica. La manipulación del espín del electrón, como propiedad del material, podrá generar avances en sistemas de tecnología cuántica, sensores magnéticos y discos duros más rápidos y de mayor capacidad. En esta área es necesario producir dispositivos electrónicos de bajo voltaje con materiales que permitan generar, transportar y manipular el espín. Los materiales bidimensionales de monocapa pueden obtener propiedades espintrónicas siendo halogenados. La halogenación es un proceso en el que se adicionan uno o varios átomos del grupo 17 (comúnmente flúor o cloro) sobre un material. En este trabajo se presenta un panorama general de los materiales bidimensionales fluorados para aplicaciones en espintrónica.

Palabras clave: materiales 2D; fluoración; aplicaciones en espintrónica.

ABSTRACT

Spintronics is a study area that has recently increased the scientific community interest. Electron spin manipulation, as a material property, would allow advances in quantic technology, magnetic sensors and faster, higher-capacity hard drives. It is necessary to

1. Facultad de Ciencias Químicas, Unidad Saltillo, UAdeC.

2. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Unidad Saltillo, UAdeC.

3. Facultad de Sistemas, Unidad Saltillo, UAdeC.

Correspondencia
teresa_romero.cruz@uadec.edu.mx

Recepción de artículo
2 de enero de 2024.

Artículo aceptado
6 de junio de 2024.



CienciAcierta

fabricate low voltage electronic devices with materials that could generate, transport, and manipulate the electrons spin. Bidimensional monolayer materials may obtain spintronic properties by halogenation. Halogenation is the process in which one or more atoms of the group 17 (fluorine or chlorine, commonly) are added onto a material. In this work, a general view of fluorinated bidimensional materials for applications in spintronics is presented.

Keywords: 2D materials; fluorination; spintronic applications.

INTRODUCCIÓN

Al hablar de los materiales en dos dimensiones (2D) podríamos imaginarnos una hoja de papel muy delgada, que tiene el espesor de algunos átomos. Los átomos se unen en una red, casi siempre en forma de panal de abeja y, ese acomodo, les confiere propiedades que no tienen en su forma volumétrica. Los materiales 2D más comunes, como el grafeno y el siliceno, además de otros como fosforeno y nitruro de boro, se han estudiado para lograr su conformación más estable y, sobre todo, la que mejor permita el aprovechamiento de sus propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas; las cuales tienen aplicaciones en nanotecnología (Cao y col., 2022).

Para modular estas propiedades, desde 2010 se ha estudiado la modificación de los materiales 2D mediante dopaje o funcionalización, es decir, “agregarle” a la red átomos de otro elemento. Uno de los métodos que se utilizan para funcionalizar es la fluoración, que consiste en unir átomos de flúor a los materiales base. El interés de aplicar este método en el grafeno surgió porque el carbono muestra mayor reactividad en 2D que en 3D (Nair y col., 2010).

La fluoración del grafeno permite controlar las propiedades de transporte de electrones para su uso en espintrónica, es decir, le permite manipular el espín de los electrones para modificar su



conductividad. La fluoración también afecta propiedades ópticas y magnéticas del grafeno (Liu y col., 2012). Estas propiedades son útiles para producir electrodos y baterías de litio (Xu y col., 2014), además de transistores y dispositivos optoelectrónicos (Bulusheva y Okotrub, 2017).

De la misma forma, se mejoran las propiedades del siliceno. Por ejemplo, Wang y col. realizaron, en 2015, una comparación simulada de tres estructuras de siliceno parcialmente-fluorado, donde se encontró que sí obtienen propiedades magnéticas y electrónicas. Años después, otro estudio de Gani y col., en 2023, mencionó que teóricamente, este material fluorado es útil en la composición de sensores magnéticos.

Por otro lado, en 2017 un estudio de Yang y col., predice, por simulación, la fluoración de una monocapa de fósforo azul, asegurando que se puede usar a temperatura ambiente. Posteriormente, Deng y col. (2019) investigaron, también por simulación, sus propiedades de vibración comparadas con el fósforo negro; y Plutnar y col lograron la fluoración de este material en el 2018 como alternativa al uso del grafeno. En el mismo año, Tang y col. (2018) realizaron un estudio similar con el método de exfoliación electroquímica, para mejorar la estabilidad y la tolerancia electrónica, una cualidad muy importante en nanofotónica y nanoelectrónica.

Estas metodologías y logros de la continua búsqueda de nuevos materiales 2D modificados, específicamente por fluoración, se destacan en este escrito.

1. FLUORACIÓN

El proceso de fluoración puede ser total o parcial, distinguiendo entre ellos la cantidad de átomos del halógeno que se agrega a la red. La elección de uno u otro se hace con el fin de ajustar las propiedades del material final, tomando en cuenta la aplicación que se busca. Diferentes trabajos se han reportado en la literatura para



las fluoraciones de materiales 2D, algunos de ellos se mencionan a continuación.

1.1. FLUORACIONES EXPERIMENTALES

Cuando se realiza un estudio de fluoración, además del propio método, se llevan a cabo distintos análisis de la estabilidad de los materiales. Estos pueden ser: de configuración, es decir, la forma en la que se acomodaron los átomos; estabilidad ambiental, cómo se comportan a temperatura ambiente, y estabilidad fototérmica, qué tanto pueden producir de calor a partir de la luz que se les incide; entre otros.

La premisa de que el flúor y el carbono presentan una alta energía de enlace sirvió como base para lograr la primera halogenación de un material 2D, el grafeno. Los pioneros de la fluoración de una monocapa de grafeno fueron científicos guiados por Andre Geim y Kostya Novoselov. Este método fue realizado en fase de gas usando fluoruro de xenón (XeF_2) a una temperatura de 200°C con una base de níquel (Nair y col., 2010). A partir de entonces, se ha llevado a cabo a 120°C (Withers y col., 2010) con una exfoliación mecánica posterior para formar monocapas; a 70°C (Bulusheva y Okotrub, 2017) e incluso a temperatura ambiente (Shin y col., 2023). El uso de una menor temperatura simplifica los procesos y conlleva un ahorro de recursos y energía. Así, con distintos ajustes, se ha logrado obtener el fluorografeno térmicamente estable en temperaturas de hasta 400°C .

Otro método de fluoración del grafeno es la reacción hidrotérmica entre óxido de grafeno (GO) y ácido fluorhídrico (HF), que se realiza en un medio acuoso, dentro de una autoclave (con una alta presión) a una temperatura de 180°C por 30 horas (Wang y col., 2012). Se confirmó que la brecha energética del grafeno se amplía desde 1.8 hasta 3 eV, logrando un comportamiento de semiconductor. Con el mismo método, aunque usando el tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4) como fuente del flúor, Cao y col., (2022), lograron la fluoración del grafeno para usarlo en un súper capacitor.



En la Figura 1 se ejemplifica gráficamente la brecha energética (también llamada banda prohibida o *bandgap*), que es la diferencia entre la energía de los electrones de valencia y la requerida para que el material sea conductor. La diferencia entre una brecha energética directa e indirecta es la forma en la que el electrón llega a la banda de conducción al ser excitado (Trejo García, 2016). En el primer caso, sólo se necesita ganar la cantidad de energía igual al ancho de banda prohibida, mientras que en el segundo, además del proceso anterior es necesario cambiar el vector de onda del electrón.

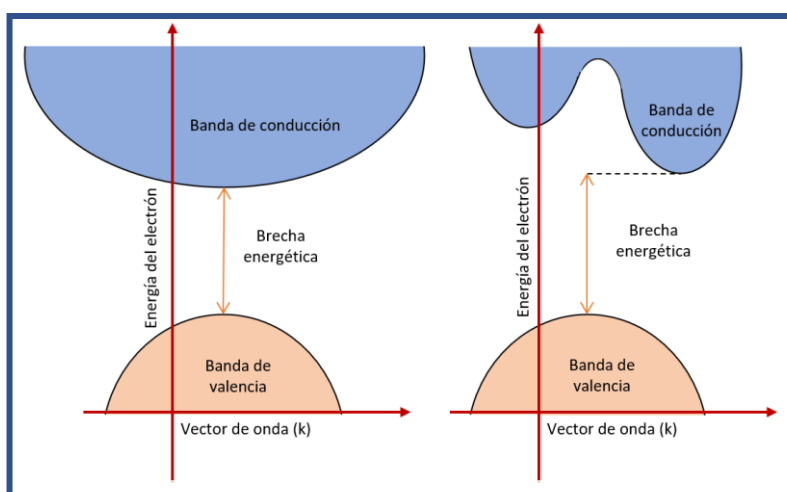


Figura 1. Esquema de una brecha energética directa (izquierda) e indirecta (derecha) de los materiales semiconductores.

Otros métodos de fluoración en materiales 2D incluyen: reacción en cadena de radicales, que se ha realizado en vacío con una mezcla de gases de flúor y nitrógeno moleculares a una temperatura de 180°C por 30 minutos (Lai y col., 2018), para tener un alto grado de fluoración en el grafeno; fluoración fotoquímica (Gao y col., 2019) como método ecológico por irradiación con láser UV, con lo que se adquiere la propiedad de luminiscencia y solubilidad en agua; y fluoración en plasma a presión atmosférica, para transferencia rápida de carga electroquímica y su uso como supercapacitor (Sim y col., 2022), usando nitrógeno (N_2), trifluoruro de nitrógeno (NF_3) e hidrógeno (H_2).



Además del carbono, el fósforo también puede formar estructuras bidimensionales, llamadas fosforenos, que forman hexágonos regulares (fósforo azul) e irregulares (fósforo negro), como se muestra en la Figura 2. En el 2017, Tang y col. usaron una exfoliación electroquímica y simultánea al proceso de fluoración del fosforeno. Esto se hace dentro de una celda electroquímica sellada de tres electrodos. Estas celdas funcionan como una batería con polos positivo y negativo, y en este caso, uno neutro; y se llenan con un líquido llamado electrolito, el cual permite el flujo de los electrones. En este estudio se usó platino para el ánodo, plata para el espacio neutro y fósforo negro (BF) en el cátodo. Los análisis de estabilidad ambiental y fototérmica mostraron que el fosforeno fluorado se mantiene sin problema en el ambiente y permite convertir el 27% de la luz en calor.

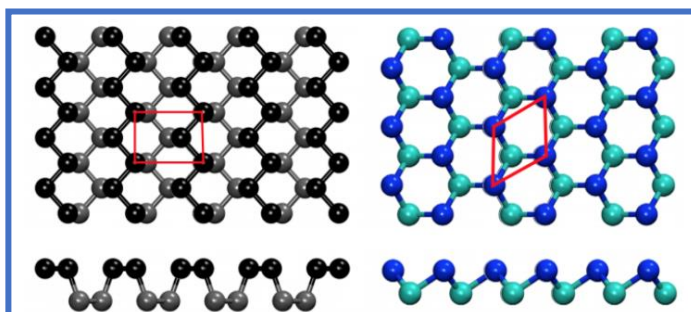


Figura 2. Estructuras del fosforeno (Villatoro, 2018) A la izquierda fósforo negro, a la derecha fósforo azul.

Usando el mismo método que en 2017, Tang y col., (2018), alcanzaron un 68% de eficiencia en la fluoración de fósforo negro. Más tarde, en 2018, Plutnar y col. usaron una modificación covalente, la cual se realizó a una temperatura de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión de 500 mbar, burbujeando una mezcla al 20% de flúor elemental con nitrógeno como gas portador. El logro específico en este trabajo fue evitar una reacción violenta de combustión y, por lo tanto, la destrucción del material.

Para la fluoración del nitruro de boro hexagonal (h-BN) se ha utilizado la degradación de Nafión, que es un polímero que contiene

flúor. Este procedimiento se realiza dentro de un reactor a 200°C por 12 h; mientras el Nafión se va degradando, el flúor liberado se une al BN (Radhakrishnan y col., 2017). A temperatura ambiente la propiedad de ferromagnetismo alcanzada fue débil, pero su estabilidad química y térmica, junto con la reducción de la brecha energética permiten su uso como semiconductor magnético.

1.2. FLUORACIONES SIMULADAS

La Teoría del Funcional de Densidad (*Density Functional Theory*, DFT por sus siglas en inglés) es un método de simulación del tipo *ab initio* (de primeros principios), donde se usan las reglas de mecánica cuántica, también llamadas Hamiltonianas, para calcular la energía total de un sistema (Payne y col., 1992) y, a partir de ésta, determinar otras propiedades, como los son las propiedades estructurales y electrónicas. Este método ha sido comprobado experimentalmente para modelar desde un átomo, hasta una molécula compleja y permite ahorrar tiempo y recursos en la creación de nuevos materiales. En el estudio de los materiales 2D existen trabajos por DFT de la fluoración del grafeno, siliceno, fosforeno, entre otros.

Con el fin de mejorar las propiedades magnéticas del siliceno, Wang y col. usaron en 2015 la simulación por DFT para comparar tres conformaciones distintas de las hojas de siliceno parcialmente fluorado: zigzag, bote y silla (Figura 3). Usando el paquete computacional CASTEP se modelaron celdas de la estructura nanométrica del silicio. Los resultados mostraron que las tres conformaciones son semiconductores de gap directo, además, las dos primeras no presentan comportamiento magnético, mientras que la de tipo silla tiene propiedades antiferromagnéticas.

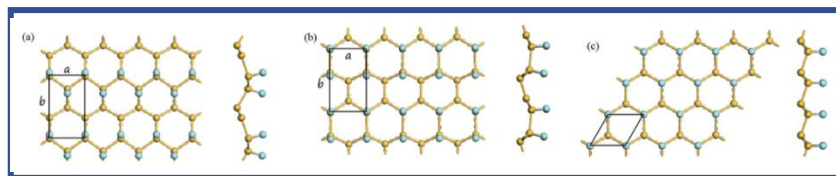


Figura 3. Conformaciones del siliceno parcialmente fluorado: a) zigzag, b) bote y c) silla (Wang y col. 2015).

Recientemente, el equipo de Gani y col. estudió la estabilidad de las configuraciones de zigzag y de silla del siliceno completamente-fluorado y parcialmente-fluorado, con el software Atomistic Tool Kit (ATK), que utiliza DFT para los cálculos de transporte. El resultado fue un 100% de eficiencia en la inyección de espín, es decir, permitir el paso de un tipo específico de espín, y una razón de magnetorresistencia casi 20 mil veces más alta que la del siliceno puro (Gani y col., 2023).

Por otra parte, el fosforeno azul, como el grafeno, tiene una configuración de panal de abeja, pero con una vista lateral de zigzag, la cual se estudió por Yang y col. (2017) repitiendo una celda unitaria, como la que se muestra en la Figura 4. Se realizó el modelado con el paquete Vienna de simulación *ab initio* (VASP) y, a diferencia del siliceno, se demostró que este compuesto es un semiconductor de gap indirecto.

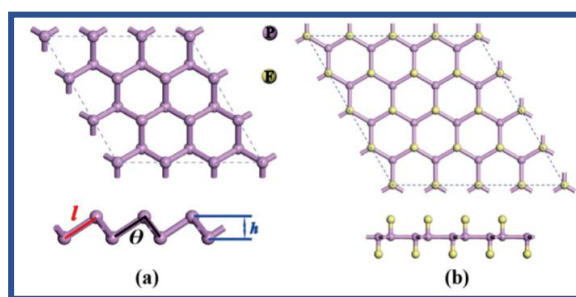


Figura 4. Vistas superior y lateral del fósforo azul original (a) y fluorado (b) (Yang y col 2017).

La optimización de la estructura cristalina del fosforeno azul se realizó después, también por DFT, usando el paquete Quantum Espresso, para estudiar las propiedades vibracionales y el espectro Raman, un tipo de espectroscopía que da información de la estructura química, la morfología, la cristalinidad de los compuestos y las interacciones entre las moléculas. En este trabajo se demostró la estabilidad de las estructuras pura y fluorada (Deng y col., 2019).

1.3. APLICACIONES

La fluoración de los materiales bidimensionales les confiere propiedades distintas a las originales. Tang y col. (2021) mencionan que estos materiales presentan aplicaciones electrónicas, espintrónicas, fotoluminiscentes, magnéticas, catalíticas, biomédicas, entre otras. Se exponen a continuación algunas aplicaciones resaltadas en el área de electrónica en los estudios previamente comentados.

Como se mencionó anteriormente, la espintrónica o electrónica de espín es una rama de la electrónica que se encarga de manipular el estado cuántico de los electrones. A diferencia de un dispositivo electrónico, en donde las corrientes electrónicas tienen espín aleatorio, en un dispositivo espintrónico las corrientes electrónicas tienen un espín polarizado, lo que confiere un grado de libertad adicional. Esta característica es relevante en aplicaciones de transferencia y almacenamiento de información, ya que se pueden diseñar dispositivos con mayores capacidades.

Con heteroestructuras de grafeno (Nair y col., 2010) y de siliceno (Gani y col., 2023) se pueden formar túneles para tener dispositivos nanoelectrónicos con mayor capacidad de almacenamiento. Estos túneles son estructuras formadas por dos capas externas de materiales 2D ferromagnéticos y una interna que funciona como barrera, por ejemplo, el grafeno fluorado puede utilizarse como aislante eléctrico y como barrera de túnel (Withers y col., 2010). Por estas propiedades, estos materiales fluorados 2D pueden usarse como electrodos y baterías de litio (Xu y col., 2014), transistores y dispositivos optoelectrónicos (Bulusheva y Okotrub, 2017).

Otro ejemplo de fluoración es la del h-BN, que lo convierte en un semiconductor y esto permite su uso en dispositivos electrónicos y sensores (Radhakrishnan y col., 2017), además le confiere una transferencia rápida de carga electroquímica como súper capacitor (Sim y col., 2022). De manera similar, el siliceno parcialmente fluorado, en sus conformaciones de zigzag y de bote, tiene propiedades de semiconductor de gap directo, y, por otro lado, la



conformación de silla tiene la propiedad de antiferromagnetismo (X. Wang y col., 2015).

CONCLUSIONES

La fluoración de materiales 2D, como el grafeno y siliceno, es un área de estudio importante que busca modificar y mejorar sus propiedades a nivel atómico. A través de métodos experimentales y simulaciones teóricas, se han explorado diversas técnicas para introducir átomos de flúor en estas estructuras, lo que resulta en propiedades físicas potencialmente aplicadas en espintrónica. Algunos beneficios logrados son su resistencia a altas temperaturas y a la degradación química, también el cambio de brecha energética para su uso como semiconductor en los campos de electrónica, espintrónica, fotocatalisis, entre otras.

En general, la modulación de las propiedades únicas de estos materiales 2D por fluoración representa un paso importante en el desarrollo de tecnologías innovadoras en nanotecnología y electrónica avanzada, por lo que la fluoración es una metodología importante esta área de investigación.

REFERENCIAS

- Bulusheva, L. G., & Okotrub, A. V. (2017). Electronic structure of fluorinated graphene. En Olga V. Boltalina, Tsuyoshi Nakajima (Eds.), *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications* (pp. 177–213). Novosibirsk: Elsevier Inc., Rusia.
- Cao, N., Wang, T., Boukherroub, R., Cai, Y., Qin, Y., Li, F., Liu, P., Shao, Q., Liu, M., & Zang, X. (2022). Facile and secure synthesis of porous partially fluorinated graphene employing weakly coordinating anion for enhanced high-performance symmetric supercapacitor. *Journal of Materiomics*. 8(1): 113–122. DOI: 10.1016/J.JMAT.20 21.04.012

- Deng, Z., Li, Z., Wang, W., & She, J. (2019). Vibrational properties and Raman spectra of pristine and fluorinated blue phosphorene. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21(3): 1059–1066. DOI: 10.1039/c8cp05699d
- Gani, M., Parah, S. A., Shah, K. A., & Misra, P. (2023). Performance analysis of fluorinated silicene based magnetic tunnel junction. *Chinese Journal of Physics*. 85: 445–454. DOI: 10.1016/j.cjph.2023.07.020
- Gao, F., Liu, F., Bai, X., Xu, X., Kong, W., Liu, J., Lv, F., Long, L., Yang, Y., & Li, M. (2019). Tuning the photoluminescence of graphene oxide quantum dots by photochemical fluorination. *Carbon*. 141: 331–338. DOI: 10.1016/J.CARBON.2018.09.068
- Lai, W., Wang, X., Fu, J., Chen, T., Fan, K., & Liu, X. (2018). Radical chain reaction mechanism of graphene fluorination. *Carbon*. 137: 451–457. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.05.005
- Liu, H. Y., Hou, Z. F., Hu, C. H., Yang, Y. & Zhu, Z. Z. (2012). Electronic and Magnetic Properties of Fluorinated Graphene with Different Coverage of Fluorine. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116(34): 18193-18201. DOI: 10.1021/jp303279r
- Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., Blake, P., Schedin, F., Mayorov, A. S., Yuan, S., Katsnelson, M. I., Cheng, H. M., Strupinski, W., Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Grigorieva, I. V., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2010). Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon. *Small*. 6(24): 2877–2884. DOI: 10.1002/smll.201001555
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*. 64(4): 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045
- Plutnar, J., Šturala, J., Mazánek, V., Sofer, Z., & Pumera, M. (2018). Fluorination of Black Phosphorus—Will Black Phosphorus Burn Down in the Elemental Fluorine? *Advanced Functional Materials*. 28(35). DOI: 10.1002/adfm.201801438
- Radhakrishnan, S., Das, D., Samanta, A., De Los Reyes, C. A., Deng, L., Alemany, L. B., Weldeghiorghis, T. K., Khabashesku, V. N., Kochat, V., Jin, Z., Sudeep, P. M., Martí, A. A., Chu, C. W., Roy, A., Tiwary, C. S., Singh, A. K., & Ajayan, P. M. (2017). Fluorinated h-BN As a magnetic semiconductor. *Science Advances*. 3(7). DOI: 10.1126/SCIADV.1700842
- Shin, Y., Shin, S., Sung, D., Cha, J., Choi, H.-K., Jeong, Y., Ji Im, M., Hui Kim, Y., Ahn, S., Bae, S., Lim, J., Han, E., Huang, P. Y., van der Zande, A. M., Hong, S., Lee, G.-H., & Son, J. (2024). Facilitated fluorination and etching of 2D materials. *Applied Surface Science*. 645. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2023.158857



- Sim, Y., Surendran, S., Cha, H., Choi, H., Je, M., Yoo, S., Chan Seok, D., Ho Jung, Y., Jeon, C., Jin Kim, D., Han, M. K., Choi, H., Sim, U., & Moon, J. (2022). Fluorine-doped graphene oxide prepared by direct plasma treatment for supercapacitor application. *Chemical Engineering Journal*. 428. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.132086
- Tang, X., Chen, H., Ponraj, J. S., Dhanabalan, S. C., Xiao, Q., Fan, D., & Zhang, H. (2018). Fluorination-Enhanced Ambient Stability and Electronic Tolerance of Black Phosphorus Quantum Dots. *Advanced Science*. 5(9). DOI: 10.1002/advs.201800420
- Tang, X., Fan, T., Wang, C., & Zhang, H. (2021). Halogen Functionalization in the 2D Material Flatland: Strategies, Properties, and Applications. *Small*. 17(24). DOI: 10.1002/smll.202005640
- Tang, X., Liang, W., Zhao, J., Li, Z., Qiu, M., Fan, T., Luo, C. S., Zhou, Y., Li, Y., Guo, Z., Fan, D., & Zhang, H. (2017). Fluorinated Phosphorene: Electrochemical Synthesis, Atomistic Fluorination, and Enhanced Stability. *Small*. 13(47). DOI: 10.1002/SMLL.201702739
- Trejo García, P. (2016). *Propiedades ópticas de tetraborato de litio (Li₂B₄O₇) impurificado con iones de manganeso (Mn²⁺) y europio (Eu³⁺)*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Villatoro, F. R. (2018). Síntesis epitaxial de una nueva fase del fosforeno azul, en *La Ciencia de la Mula Francis*. [En línea]. Disponible en: <https://francis.naukas.com/2018/11/14/sintesis-epitaxial-de-una-nueva-fase-del-fosforeno-azul/> Fecha de consulta: 29 de enero de 2024.
- Wang, R., Xu, M.-S., & Pi, X.-D. (2015). Chemical modification of silicene*. *Chinese Physics B*. 24(8). DOI: 10.1088/1674-1056/24/8/086807
- Wang, X., Liu, H., & Tu, S. T. (2015). First-principles study of half-fluorinated silicene sheets. *RSC Advances*. 5(9): 6238–6245. DOI: 10.1039/c4ra12257g
- Wang, Z., Wang, J., Li, Z., Gong, P., Liu, X., Zhang, L., Ren, J., Wang, H., & Yang, S. (2012). Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination. *Carbon*. 50(15): 5403–5410. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.07.026
- Withers, F., Dubois, M., & Savchenko, A. K. (2010). Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 82(7). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.073403
- Xu, J., Jeon, I. Y., Seo, J. M., Dou, S., Dai, L., & Baek, J. B. (2014). Edge-Selectively Halogenated Graphene Nanoplatelets (XGnPs, X = Cl, Br, or I) Prepared by Ball-Milling and Used as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries.



Advanced Materials. 26(43): 7317–7323. DOI: 10.1002/ADMA.201402987

Yang, G., Xu, Z., Liu, Z., Jin, S., Zhang, H., & Ding, Z. (2017). Strain- and Fluorination-Induced Quantum Spin Hall Insulators in Blue Phosphorene: A First-Principles Study. *Journal of Physical Chemistry C*. 121(23): 12945–12952. DOI: 10.1021/ACS.JPCC.7B03808

