



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

Adsorción de Galio sobre una superficie de AlP(111):  
Cálculos de la teoría funcional de la densidad

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

por

Nava Blanco Fernando Alejandro

asesorado por

Asesor: Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi

Coasesor: Dr. Reyes García Díaz

Puebla Pue.  
Agosto 2018





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

Adsorción de Galio sobre una superficie de AIP(111):  
Cálculos de la teoría funcional de la densidad

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

por

Nava Blanco Fernando Alejandro

asesorado por

Asesor: Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi

Coasesor: Dr. Reyes García Díaz

Puebla Pue.  
Junio 2018



**Título:** Adsorción de Galio sobre una superficie de AlP(111):  
Cálculos de la teoría funcional de la densidad  
**Estudiante:** NAVA BLANCO FERNANDO ALEJANDRO

COMITÉ

---

Severino Muñoz Aguirre  
Presidente

---

Benito Flores Desirena  
Secretario

---

Cecilia Uribe Estrada  
Vocal

---

María Josefina Robles Águila  
Suplente

---

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi  
Asesor

---

Dr. Reyes García Díaz  
Coasesor

# Es hora de levantarse y vivir...

*El éxito es un montón de fracasos, Yokoi Kenji.*

Gracias padre y madre por darme esperanza, paciencia y tanto amor.

*Mamá no me hables mal de mi padre..., papá no me hables mal de mi madre..., no dañen la imagen de lo más sagrado que tengo... el odio entre ustedes para mi es dolor, lágrimas y soledad, juntos o separados para mi ustedes son MIS PADRES.*

*Gobierna tu casa y sabrás cuánto cuesta la leña y el arroz; cría a tus hijos, y sabrás cuánto debes a tus padres.* Proverbio oriental, de donde se deduce lo mucho que le debo a mis padres.

*”¿Crees que los perros no irán al cielo? Te digo que ellos estarán ahí mucho antes que cualquiera de nosotros.”* Robert Louis Stevenson.

Para mis perro, por ser fieles y cariñosas hasta el final de sus días.

*Mientras no te lastimes, te hagas daño o te pongas en peligro, tienes la obligación de probarlo todo al menos una vez en la vida.*

*”La verdad te hará libre, pero... primero te va a frustrar o a deprimir o a indignar; te va a entristecer, confundir, angustiar, horrorizar, decepcionar; te va a ofender, apanicar, estresar, aturdir, paralizar y/o a sobrecoger. La verdad te va a romper y a enfurecer. Te va a rasgar... pero, si no la evades, si la ves de frente con coraje y la aceptas... sí!, es irrefutable; LA VERDAD TE HARÁ LIBRE”* Odin Dupeyron

*Amar duele así como vivir mata. Pero... ¿Dejarías de vivir sólo por que te vas a morir?*

# Índice general

<b>Es hora de levantarse y vivir...</b>	<b>II</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>X</b>
<b>Resumen</b>	<b>XI</b>
<b>Introducción</b>	<b>XII</b>
0.1. Justificación . . . . .	XVI
0.2. Objetivo general . . . . .	XVI
<b>1. Formalismo</b>	<b>1</b>
1.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . .	1
1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	2
1.3. Primer teorema de Hohenberg y Kohn . . . . .	2
1.4. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn . . . . .	4
1.5. Método de Kohn-Sham . . . . .	5
1.5.1. Funcional de la energía de Kohn-Sham . . . . .	5
1.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	6
1.6. Campo autoconsistente . . . . .	7
1.7. Energía de intercambio y correlación . . . . .	10
1.8. Aproximación de densidad local y de gradiente generalizado . . . . .	10
1.8.1. Aproximación de densidad local (LDA) . . . . .	10
1.8.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) . . . . .	12
1.9. Método de la supercelda . . . . .	13
1.10. Teorema de Bloch . . . . .	15
1.11. Puntos k . . . . .	16
1.12. Pseudopotenciales . . . . .	16
1.12.1. Pseudopotenciales ultrasuaves . . . . .	20
1.13. Adsorción . . . . .	24
1.14. Fisisorción . . . . .	24
1.15. Quimisorción . . . . .	26
1.16. Enlace metálico . . . . .	27
1.17. Epitaxia . . . . .	27

<b>2. Propiedades estructurales</b>	<b>29</b>
2.1. Empaquetamiento compacto . . . . .	29
2.2. Parámetros estructurales . . . . .	34
2.2.1. Fosfuro de aluminio (AlP) . . . . .	34
2.2.2. Fosfuro de galio (GaP) . . . . .	35
2.3. La superficie AlP(111)-2x2 . . . . .	35
2.4. Heteroestructuras . . . . .	37
2.5. Galio . . . . .	38
2.6. Metodología . . . . .	39
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
3.1. Adsorción de Ga sobre la superficie AlP(111)-2x2 . . . . .	41
3.2. Migración de Ga para la primera monocapa de Al . . . . .	44
3.3. Crecimiento epitaxial de GaP sobre la superficie AlP(111) . . . . .	52
3.4. Densidad de estados . . . . .	60
3.4.1. Densidad de estados para la adsorción de Ga sobre la superficie de AlP(111) . . . . .	62
3.4.2. Migración de Ga a la primera capa de Al . . . . .	63
3.4.3. Formación de una nano estructura de GaP sobre la superficie de AlP	65
<b>4. Conclusión</b>	<b>70</b>
<b>5. Apéndice</b>	<b>71</b>
5.1. QUANTUM ESPRESSO . . . . .	71
<b>Referencias</b>	<b>79</b>



# Índice de figuras

1.	Representación de las bandas de conductividad intrínseca de un semiconductor puro. . . . .	XIII
2.	a)Representación esquemática de un semiconductor de banda directa y b)de un semiconductor de banda indirecta. . . . .	XIV
3.	a)Representacion de los estados donadores (izquierda) y aceptores (derecha) en las bandas de un semiconductor extrínseco. . . . .	XV
1.1.	Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de Kohn-Sham, para un sistema molecular con geometría fija y para la optimización de la geometría. . . . .	8
1.2.	Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de la energía total de un sólido sin optimización de la geometría. . . . .	9
1.3.	Modelo de supercelda para el estudio de defectos. . . . .	14
1.4.	Modelo de supercelda para multi rebanadas en el estudio de superficies. . . . .	15
1.5.	Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones (línea punteada) y para los pseudoelectrones (línea continua) y sus correspondientes funciones de onda. El radio a partir del cual los valores del potencial y función de onda para todos los electrones y los pseudoelectrones coinciden, se conoce como radio de corte $r_c$ . . . . .	17
1.6.	Representación de la adsorción sobre una superficie. . . . .	24
1.7.	Representación esquemática de un proceso de fisisorción. . . . .	25
1.8.	Representación esquemática de un proceso de quimisorción. . . . .	26
1.9.	Representación esquemática del crecimiento epitaxial. . . . .	27
2.1.	Representación de empaquetamiento, las estructuras densas y con empaquetamiento ordenado tienden a tener menores energías. . . . .	29
2.2.	Ordenamiento compacto para una capa de esferas. . . . .	30
2.3.	Los círculos pequeños representan las posiciones que puede tomar una capa igual de compacta sobre la capa que llamamos $a$ , las posiciones B y C corresponden a las posiciones que permiten el empaquetamiento más compacto. . . . .	31
2.4.	Figura a) capa $aba$ que corresponde a una estructura tipo hcp, figura b) capas $abc$ corresponde a una estructura tipo fcc. . . . .	31
2.5.	En la figura a) celda de la estructura hexagonal, b) celda unitaria de la estructura cúbica centrada en las caras. . . . .	32

2.6. a) Las esferas azules pertenecen a elementos del empaquetamiento compacto, mientras que la esfera central roja representa el vacío dentro del intersticio que se forma cuando las esferas azules se tocan. b) La esfera central roja representa el espacio vacío del espacio intersticial octaédrico, donde debe de haber un elemento del arreglo compacto en cada vértice del octaedro. . . . .	33
2.7. Representación de sitios tetraédricos para un sistema fcc. . . . .	33
2.8. Representación de sitios octaédricos para un sistema fcc. . . . .	34
2.9. Representación de la estructura wurzita. . . . .	34
2.10. Estructura del AIP. El parámetro de red $a=b$ , las esferas amarillas representan el fósforo y las grises, al aluminio . . . . .	35
2.11. a) vista superior de la superficie (111) del AIP, las líneas representan el camino de difusión más probable y también aparecen marcados los puntos de interés considerados en los cálculos (sitios de alta simetría), b) vista lateral. . . . .	36
2.12. Representación de una combinación de múltiples heterouniones. . . . .	37
3.1. Superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4. . . . .	42
3.2. Superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición H3. . . . .	42
3.3. Superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición Top. . . . .	43
3.4. Superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición <i>Bridge</i> , en la izquierda es la posición ideal para <i>Bridge</i> , la derecha es la geometría <i>Bridge</i> no preservada. . . . .	43
3.5. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición H3 de primera clase. . . . .	45
3.6. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición T4 de primera clase. . . . .	45
3.7. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición <i>Top</i> de primera clase. . . . .	46
3.8. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición H3 de segunda clase. . . . .	47
3.9. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición T4 de segunda clase. . . . .	47
3.10. Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición <i>Top</i> de segunda clase, en la izquierda es la posición ideal para <i>Top</i> , mientras que la derecha es la geometría <i>Top</i> no preservada. . . . .	48
3.11. Superficie AIP(111) con un monocapa de Al en la posición H3 . . . . .	49
3.12. Superficie AIP(111) con un monocapa de Al en la posición T4. . . . .	50
3.13. Superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición <i>Top</i> , en la izquierda es la posición ideal para <i>Top</i> , mientras que la derecha es la geometría <i>Top</i> no preservada. . . . .	50
3.14. Superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición <i>Bridge</i> , en la izquierda es la posición ideal para <i>Bridge</i> , mientras que la derecha es la geometría <i>Bridge</i> no preservada. . . . .	51
3.15. Representación del crecimiento epitaxial de GaP tomando como sustrato la superficie estudiada AIP. . . . .	52
3.16. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P esta en posición H3, tomando como sustrato la superficie estudiada AIP. . . . .	53

3.17. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P esta en posición <i>Top</i> , tomando como sustrato la superficie AIP, no se preserva la geometría original. . . . .	53
3.18. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P esta en posición T4, tomando como sustrato la superficie estudiada AIP, es claramente una estructura inestable. . . . .	54
3.19. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P más una capa de Ga, donde la última capa de Ga esta en posición <i>Top</i> y la capa anterior de P esta en H3, tomando como sustrato la superficie del AIP. . . . .	54
3.20. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde la última capa de P esta en posición H3 y Ga en posición <i>Top</i> , tomando como sustrato la superficie del AIP, no se preserva la geometría inicial. . . . .	55
3.21. Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde la última capa de P esta en posición <i>Top</i> , tomando como sustrato la superficie del AIP, no se preserva la geometría inicial. . . . .	55
3.22. En esta figura presenta el crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde Ga esta en posición T4, tomando como sustrato la superficie del AIP, no se preserva la geometría inicial. . . . .	56
3.23. Se reporta el crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, donde la última capa de P esta en la posición <i>Top</i> . . . . .	56
3.24. Este es un esquema del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, la última capa de P esta en posición T4. . . . .	57
3.25. Un esquema del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, donde la última capa de P esta en posición T4. . . . .	57
3.26. La figura muestra la energía de formación del crecimiento epitaxial de GaP sobre la superficie AIP(111). . . . .	59
3.27. Densidad de estados total para la superficie AIP(111) limpia. . . . .	61
3.28. Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) limpia. . . . .	61
3.29. Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4. . . . .	62
3.30. Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4. . . . .	63
3.31. Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición T4. . . . .	64
3.32. Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición T4. . . . .	64
3.33. Estructuras más estables del crecimiento de GaP sobre la superficie de AIP. . . . .	65
3.34. Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición H3. . . . .	66
3.35. Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición H3. . . . .	66
3.36. Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición T4. . . . .	67
3.37. Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición T4. . . . .	67

3.38. Densidad de estados total para la superficie AlP(111) con crecimiento de GaP en la posición <i>Top</i> . . . . .	68
3.39. Densidad de estados proyectados para la superficie AlP(111) con crecimiento de GaP en la posición <i>Top</i> . . . . .	69
5.1. Estructura para archivo de entrada . . . . .	72
5.2. Bloque con los nombres de pseudopotenciales usados en el cálculo. . . . .	74
5.3. Posiciones atómicas de la superficie AlP . . . . .	74
5.4. Información proporcionada en el archivo de salida . . . . .	75
5.5. Coordenadas del sistema optimizado y energía final . . . . .	76
5.6. Estructura para el cálculo de campo autoconsistente . . . . .	77
5.7. Coordenadas atómicas para el cálculo de campo autoconsistente . . . . .	77
5.8. Estructuras de los archivos para calcular a) densidad de estados proyectados y b) densidad de estados. . . . .	78

# Índice de tablas

3.1. Energías relativas para la adsorción de Ga en la superficie AlP(111). El cero corresponde al sitio T4 por ser la estructura más estable. . . . .	44
3.2. Enlaces entre Al y Ga en los sitios de alta simetría. . . . .	44
3.3. Enlace de Ga-Al y Al-Al en los sitios de alta simetría de primera clase. . . .	46
3.4. Enlace Al-Al en los sitios de alta simetría de segunda clase. . . . .	49
3.5. Energía de formación para la incorporación de Ga en la superficie de AlP(111).	52
3.6. Energía de formación para el crecimiento epitaxial de GaP tomando como sustrato a la superficie de AlP(111). . . . .	60

# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis padres Juan Fernando Nava Zaragoza (aunque tardara 10 años, acabaré la carrera) y María Dolores Imelda Blanco Silva por darme la oportunidad de estudiar una carrera, no dejarme salir del camino correcto a pesar de tantos problemas surgidos en nuestra trayectoria familiar.

Una gran gratitud a mi asesor, el Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi por aceptarme como su estudiante, apoyo y sobre todo mucha paciencia, un gran investigador sin duda, pero sobretodo una gran persona coincidiendo con todos sus estudiantes, colegas y amigos.

Al Dr. Reyes García Díaz, me sigue admirando el amplio conocimiento que poseé y gran dominio del tema, que me hizo entender y compartir a detalle todo su conocimiento a pesar de la distancia, excelente doctor y persona.

A mis hermanos por el apoyo y la paciencia que me tienen.

Se agradece al Centro de Cómputo del IFUAP donde se realizaron los cálculos.

Esta tesis forma parte del proyecto VIEP-BUAP con clave 158, y proyecto: Propiedades electrónicas y estructurales de semiconductores compuestos.

Gracias a las personas que conocí y perdí (en el mejor lugar que se encuentran) que me apoyaron en el camino de esta gran etapa de mi vida!, Gracias, muchas gracias a todos.

# Resumen

En la tesis se realizan cálculos a primeros principios para estudiar la estructura atómica y electrónica de la adsorción e incorporación del galio (Ga) en la superficie (111) del fosforo de aluminio (AlP) con periodicidad (2x2), así también como la formación de películas delgadas de fosforo de galio (GaP) sobre la superficie AlP(111)-(2x2).

Se estudiaron las coberturas de Ga que se considera son de 1/4, 1/2, 3/4 y 1 monocapa. Los resultados indican que para cada cobertura de Ga, T4 es el sitio de alta simetría con estructura más favorable. Mientras que cuando 1/4 de monocapa de Ga se incorpora en la estructura atómica de la superficie de AlP(111), el depósito del adatomo de Al incorporado sobre la superficie, por la incorporación de Ga, muestra que T4 es el sitio de alta simetría con estructura más favorable. Cuando una monocapa de Ga es incorporada en la estructura de AlP reemplazando el Al se forma una estructura estable.

Una monocapa de fósforo (P) sobre la superficie que termina en Ga en el sitio H3 permite depositar sobre esta monocapa una de Ga, produciendo un crecimiento epitaxial para el fosforo de galio (GaP). Sin embargo, la superficie se tranforma de AlP(111)-(2x2) a GaP(-1-1-1)-(2x2). Los cálculos de la energía de formación indican que en efecto la superficie GaP(-1-1-1)-(2x2) se puede formar.

La densidad de estados y densidad de estados proyectados muestran que las superficies son metálicas.

Palabras clave: Adsorción, AlP(111), Epitaxia, PWscf.

# Introducción

Las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales semiconductores de los grupos III-V han atraído la atención de la comunidad científica debido a las aplicaciones prácticas en la industria electrónica principalmente [1]. Algunos de estos intereses se centran en nanoestructuras y heteroestructuras debido a sus altas aplicaciones científicas y tecnológicas. Las mediciones recientes de espectroscopía fotoelectrónica (PES por sus siglas en inglés) se ha utilizado para estudiar nitruro de boro (BN), fosfuro de galio (GaP) y clústeres de fosfuro de indio (InP). En particular, con esta técnica se han estudiado las propiedades electrónicas y vibratorias (debido al movimiento de los electrones en su estructura) de grupos seleccionados por tamaño de grupos de fosfuro de aluminio ( $Al_xP_y$ ). Por otro lado, se han desarrollado cálculos usando ab initio para investigar clústeres de  $Al_xP_y$  [2]. Algunos grupos han estudiado las estructuras de AIP con energía mínima utilizando el enfoque Hartree-Fock (HF) y la teoría de perturbaciones Møller-Plesset de cuarto orden (MP4) [3], o la teoría del funcional de la densidad (DFT) para explorar estructuras de clústeres de AIP de hasta 12 átomos [4]. La desventaja del fosfuro de aluminio es su alta toxicidad. De hecho, la preparación de AIP se ha realizado por síntesis directa a partir de los elementos, pero las propiedades atribuidas a los productos obtenidos son completamente diferentes.

En un semiconductor una de sus características principales es la resistividad eléctrica del material, que tiene un valor entre  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega - cm$ , (esta depende fuertemente del valor de la temperatura). También ocurre que en el cero absoluto de un cristal perfecto y puro, la mayoría de los semiconductores se comporta como un aislante, si se define arbitrariamente a los aislantes como materiales con conductividad eléctrica mayor a  $10^{-14}/(\Omega - cm)$ . [5]

En un diagrama de bandas, los semiconductores presentan una banda de conducción separada de una banda de valencia por una brecha prohibida ( $E_g$ ), en la figura 1 podemos ver una representación esquemática .



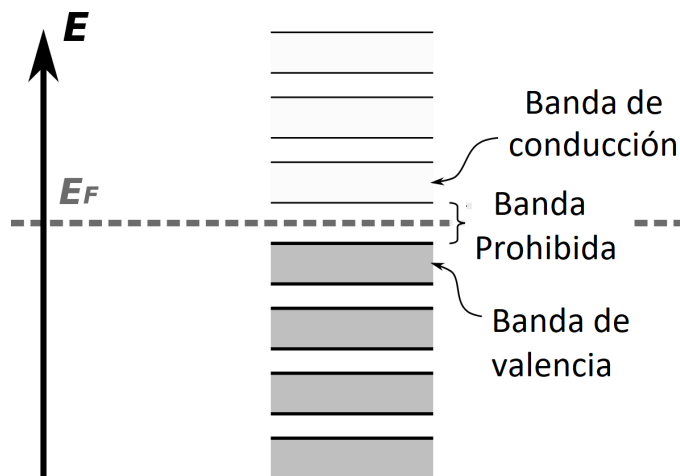


Figura 1: Representación de las bandas de conductividad intrínseca de un semiconductor puro.

A 0 K la conductividad es cero, esto es por que todos los estados de la banda de valencia están llenos y los estados de la banda de conducción están vacíos. Conforme la temperatura incrementa los electrones se excitan térmicamente, pudiendo pasar de la banda de valencia a la de conducción donde tienen movilidad. Cuando esto sucede dejan un hueco en la banda de valencia, es decir queda vacío el estado que ocupaba y como todos los átomos tienden a su estado más estable, este tratará de llenar el hueco con otro electrón, el cual lo tomará de uno de los átomos cercanos a él o de un electrón que provenga de la banda de conducción. Así, si se aplica un campo eléctrico externo, este hará que los electrones en la banda de conducción circulen en una dirección, mientras que los huecos se moverán en sentido contrario. Un semiconductor altamente puro exhibe conductividad intrínseca, es decir, el número de huecos en la banda de valencia es igual al número de electrones en la banda de conducción. [6]

La banda prohibida en los semiconductores puede ser del tipo directa, si el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, (Figura 2 a), de tipo indirecta, si no coinciden (Figura 2 b).

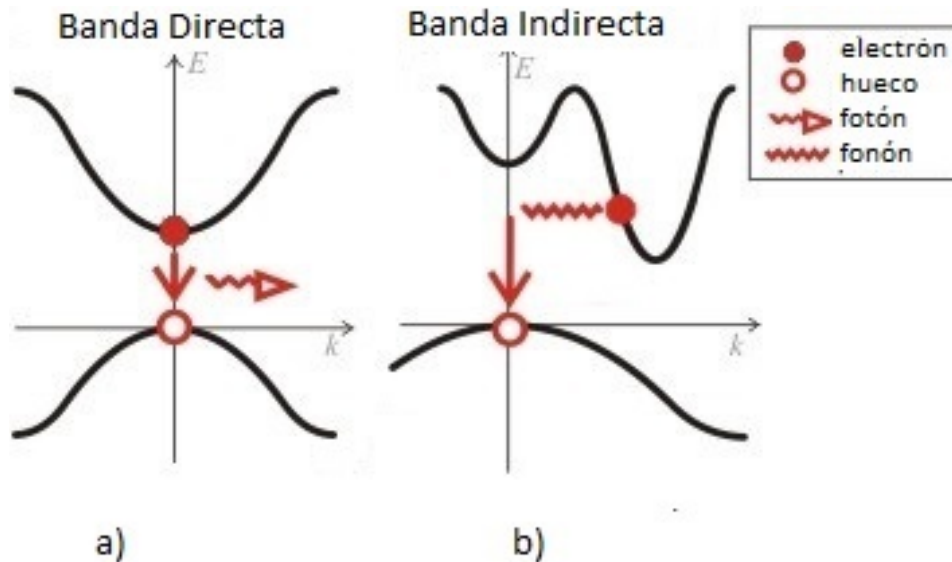


Figura 2: a) Representación esquemática de un semiconductor de banda directa y b) de un semiconductor de banda indirecta.

Las propiedades de los semiconductores pueden verse mejoradas cuando se les somete a un proceso de impurificación (o también conocido como dopaje), que consiste en introducir átomos de otros elementos con el fin de aumentar su conductividad. El semiconductor obtenido se denomina semiconductor extrínseco.

En un semiconductor tipo P, se emplean 3 electrones de valencia, es decir se impurifica con elementos del grupo III de la tabla periódica, como Boro (B), Indio (In) o Galio (Ga) como dopantes. Ya que no aportan los 4 electrones necesarios para establecer los 4 enlaces covalentes, en la red cristalina estos átomos presentarán un defecto de electrones (para formar los 4 enlaces covalentes). Así se originan huecos que acepten el paso de electrones que no pertenecen a la red cristalina. Entonces, al material se denomina donador de huecos o aceptador de electrones.

En un semiconductor tipo N, se emplean impurezas con 5 electrones de valencia como Fósforo (P), Arsénico (As) o el Antimonio (Sb). El donante aporta electrones en exceso, los cuales al no encontrarse enlazados, se moverán fácilmente por la red cristalina aumentando la conductividad. De este modo, el material tipo N se denomina también donador de electrones.

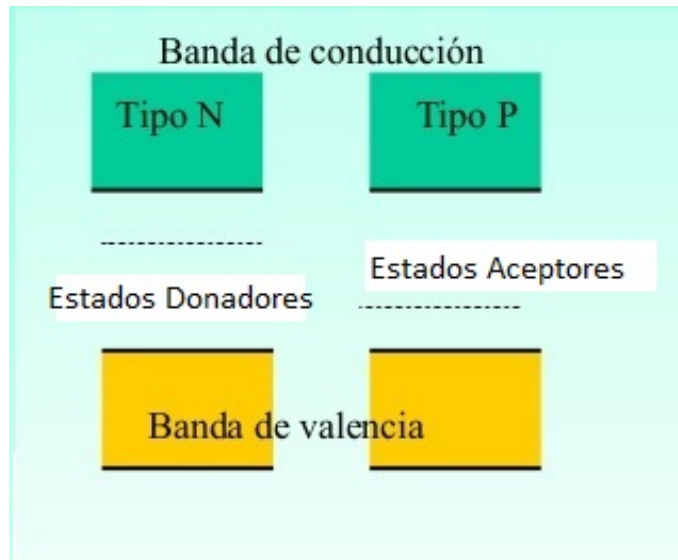


Figura 3: a) Representación de los estados donadores (izquierda) y aceptores (derecha) en las bandas de un semiconductor extrínseco.

Cuando ciertas capas de semiconductores tipo P y tipo N son adyacentes, es posible formar una unión, con las características de un diodo de semiconductor y la región de contacto se llama unión P-N. Un diodo es un dispositivo de dos terminales, que tiene una gran resistencia al paso de la corriente eléctrica en una dirección y una baja resistencia en la otra. Las propiedades de conductividad de la unión P-N dependen de la dirección del voltaje aplicado, que puede a su vez utilizarse para controlar la naturaleza eléctrica del dispositivo. Algunas series de estas uniones se usan para hacer transistores y otros dispositivos semiconductores como celdas solares, láseres de unión P-N y rectificadores. [7]

El fosforo de aluminio (AlP) es un semiconductor con estructura cristalina tipo zinc blenda con una banda prohibida de 2.5 eV, que puede aplicarse tecnológicamente, es generalmente un polvo color gris, verde o amarillo dependiendo de la presencia de impurezas, también utilizado como pesticida por su toxicidad. El fosforo de galio (GaP), también es un material semiconductor III-V con una banda prohibida de 2.2 eV a 300 K, es transparente a longitudes de onda superiores a 550 nm. Tiene una estructura cristalina tipo zinc blenda con una fuerte emisión visible cerca de 700 nm a temperatura ambiente. El fosforo de galio es un material de alto índice de refracción,  $n=3.25$  a 700 nm y  $n=3.44$  a 555 nm, a temperatura ambiente. El material se puede utilizar en la fabricación de diodos emisores de luz (LED), y láseres semiconductores que emiten en el espectro visible, o incluso emisión ultravioleta (UV), también en la fabricación de dispositivos de cristal fotónico en el rango de las longitudes de onda visible. La compensación de banda es un parámetro importante que determina la factibilidad y el rendimiento en dispositivos de heteroestructura. Estas discontinuidades entre los máximos de la banda de valencia (VBM por sus siglas en inglés) o los mínimos de la banda de conducción de los semiconductores adyacentes son la base de los dispositivos de heteroestructura; estas discontinuidades de

banda pueden actuar como barreras al transporte eléctrico a través de la interfaz.

La predicción de la estructura geométrica y electrónica de un sólido requiere del cálculo mecánico-cuántico de la energía total del sistema y subsiguiente minimización de la misma con respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares. Debido a que este es un problema de muchos cuerpos, no es posible resolverlo de manera exacta, es necesario recurrir a aproximaciones. Para lo cual se recurrirá a modelos numéricos y el uso de una serie de aproximaciones para el estudio del sistema.

Sin embargo, las mediciones confiables y las predicciones de los desplazamientos de la banda continúan siendo un desafío a pesar de los extensos esfuerzos teóricos y experimentales, comprender la naturaleza de la heterounión requiere un estudio profundo desde diferentes perspectivas.

## 0.1. Justificación

Industrialmente, AlP es un material semiconductor que usualmente se encuentra en aleación con otros materiales para las aplicaciones en dispositivos tales como diodos emisores de luz. Al crecer GaP sobre AlP se entiende como crece este tipo de material ya que se obtiene una heteroestructura, estos materiales se pueden aplicar como diodos, LEDs, láseres, entre otros. La idea de entender su crecimiento nos sirve para proponer materiales que puedan sustituirse, por otros mejores o si estas proponiendo otro material, ver si es factible su síntesis (estudiando su estabilidad), también podríamos tener una idea de las propiedades que tendría, lo cual nos ayudaría a ver si nos será útil para algún uso particular. En esta tesis realizaremos estudios de primeros principios para investigar la adsorción de Ga sobre la superficie de AlP(111)-(2x2), la dependencia de la cobertura de Ga sobre AlP(111), la incorporación de Ga en la estructura atómica de AlP y la superficie AlP(111) como sustrato para la formación de nano estructuras de fosforo de galio (GaP). En particular presentamos la energía de formación para la configuración más estable.

Emplearemos el código PWscf del paquete Quantum ESPRESSO disponible en el centro de cómputo del Instituto de Física de la BUAP.

## 0.2. Objetivo general

Determinación de las configuraciones más estables de la adsorción de Ga sobre la superficie AlP(111) y la incorporación de Ga en la estructura atómica de AlP(111), también se estudiará la formación de nano estructuras de GaP sobre la superficie. Además, se determinarán las energías de formación, las densidades de estados y densidades de estados proyectados.

**Objetivos particulares**

- Presentaremos las energías relativas y de formación de la superficie para determinar las configuraciones más estables en los sitios de alta simetría: H3, T4, TOP y Bridge.
- Se estudiará la formación de nano estructuras de fosfuro de galio (GaP) sobre el fosfuro de aluminio (AlP(111)) mediante cálculos de primeros principios.
- Se calculará la energía de formación de la superficie para la adsorción de Ga sobre la superficie AlP(111), la incorporación de Ga en la estructura atómica de la superficie AlP(111) y la formación de nano estructuras de GaP sobre AlP(111).

# Capítulo 1

## Formalismo

En este capítulo se presenta la teoría del funcional de la densidad, de igual manera las aproximaciones que se usan para los estudios.

Encontrar las propiedades del estado base de un sistema de  $N$  electrones es importante para el estudio de átomos, moléculas, superficies y sólidos. Estos problemas hasta hoy en día no es posible obtener un resultado con solución exacta, así que se han desarrollado métodos de aproximación. Aunque cabe mencionar que han sido de mucha ayuda, también cuentan con sus propias ventajas y desventajas.

Los métodos basados en funciones de onda son bastantes buenos, sobre todo en sistema de pocas partículas como átomos y moléculas, pero tienen el problema que al implementarlo hay que encontrar la función de onda del sistema que depende de  $3N$  coordenadas; que para sistemas muy grandes requiere de cantidades enormes de tiempo de cálculo y memoria de almacenamiento.

La densidad electrónica, por otra parte, es una función de solamente tres variables espaciales,  $\vec{r} = (x, y, z)$ , con la cual es más fácil de trabajar en la práctica. Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas (1964) que fundamentaron la teoría del funcional de la densidad. También hubo aportaciones importantes a la teoría del funcional de la densidad por parte de Kohn y Sham (1965), quienes demostraron que todas las cantidades de interés (observables) del sistema en estudio se pueden determinar en principio, únicamente a partir de la densidad electrónica. [18]

### 1.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés: "*Density Functional Theory*") permite calcular propiedades físicas de un sistema, usando la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , misma que a su vez es una función de un sistema, usando la posición  $\rho(\vec{r}) = f(x, y, z)$ . Como la densidad electrónica es función de la posición, esta es referida como funcional. Es una formulación de la mecánica cuántica para  $N$ -partículas con simplicidad conceptual y eficiente computacional lo que resulta atractivo para el estudio

de sistemas de muchas partículas. [21, 22], Sólo por mencionar algunas aportaciones importantes a este campo son:

- El modelo de Thomas-Fermi (1920)
- Hohenberg-Kohn proveen la existencia de DFT (1964)
- Introducción del esquema de Kohn-Sham (1965)
- DFT aplicado en dinámica molecular (Car-parrinello, 1985)
- Los funcionales de Becke y LYP (1988)
- Walter Kohn recibe el premio Nobel por el desarrollo de un DFT completo (1998)

## 1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en considerar la diferencia de masas entre núcleos y electrones, la cual es grande, mientras que las fuerzas entre ellos son comparables. Por lo tanto se puede considerar que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos.

Los núcleos se pueden tratar adiabáticamente, lo que nos permite separar las coordenadas nucleares y electrónicas de la función de onda. Esto reduce el problema de muchos cuerpos a la solución de la dinámica de los electrones dentro de una configuración de núcleos fijos. [14]

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, el estado base de electrones se obtiene considerando el campo de los núcleos. En el Hamiltoniano la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón se ajustan al potencial externo  $\widehat{V}_{ext}$ , el cual es debido a los núcleos; es decir, una vez que el potencial externo se define todo lo demás (incluyendo la densidad electrónica) se ajustan por si mismas buscando tener la menor energía total posible para el sistema. Por lo tanto el potencial externo es la única variable requerida. [21, 22]

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn (1964), los cuales se presentan a continuación.

## 1.3. Primer teorema de Hohenberg y Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn formularon y probaron un teorema que puso bases matemáticas sólidas acerca de las ideas propuestas por Thomas y Fermi. Si a partir de  $\rho(\vec{r})$  se puede determinar  $\widehat{V}_{ext}$ , incluso si de  $\rho(\vec{r})$  es posible saber dónde y cómo están los núcleos en el estado base y un mapeo preciso de  $\rho(\vec{r})$  a  $\widehat{V}_{ext}$ .

## CAPÍTULO 1. FORMALISMO

### 1.3. PRIMER TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN

---

Un mapeo de  $\rho(\vec{r})$  a  $\widehat{V}_{ext}$  se espera que sea preciso considerando una constante, esto debido a que las ecuaciones de Schrödinger con  $\widehat{H}_{ele}$  y  $\widehat{H}_{ele} +$  una constante, conducen exactamente a las mismas funciones propias y las energías son únicamente elevadas por el valor de esta constante. Si esto es correcto, el conocer  $\rho(\vec{r})$  puede proporcionar información de todo el sistema. Es posible determinar el número total de electrones con la ecuación 1.1.

$$N = \int \rho(\vec{r}) dr \quad (1.1)$$

y  $\rho(\vec{r})$  determina  $\widehat{V}_{ext}$ , por lo tanto conocer  $\rho(\vec{r})$  es de igual manera excelente que conocer la función de onda  $\Psi$  que describe el estado del sistema. A continuación se describe la demostración:

Consideremos la densidad exacta,  $\rho(\vec{r})$ , de un estado base el cual no es degenerado (es decir hay únicamente una función de onda  $\Psi$  para este estado)

Uno sería capaz de encontrar dos potenciales  $\widehat{V}_{ext}$  y  $\widehat{V}'_{ext}$  tal que su densidad para sus estados fundamentales  $\rho(\vec{r})$  sea la misma, los cuales a su vez producen dos Hamiltonianos:  $\widehat{H}_{ele}$  y  $\widehat{H}'_{ele}$ , respectivamente con dos diferentes funciones de onda para el estado base,  $\Psi$  y  $\Psi'$ . Entonces las energías correspondientes son:

$$E_0 = \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle \quad (1.2)$$

y

$$E'_0 = \langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.3)$$

respectivamente.

Calculemos el valor esperado de la energía para  $\Psi'$  con el hamiltoniano  $\widehat{H}$

$$E_0 < \langle \Psi' | \widehat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.4)$$

$$\langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 \quad (1.5)$$

como

$$\langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) [\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}] dr \quad (1.6)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [\widehat{V}_{ext} - \widehat{V}'_{ext}] dr \quad (1.7)$$



## CAPÍTULO 1. FORMALISMO

### 1.4. SEGUNDO TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN

---

Análogamente, calculando el valor esperado para la energía con  $\Psi$  y el hamiltoniano  $\widehat{H}'$

$$E'_0 < \langle \Psi | \widehat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

$$\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = E_0 \quad (1.9)$$

como

$$\langle \Psi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}') [\widehat{V}'_{ext} - \widehat{V}_{ext}] dr \quad (1.10)$$

Sustrayendo las dos desigualdades obtenemos que:

$$E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0 \quad (1.11)$$

Lo cual es una contradicción. Entonces no hay potenciales  $\widehat{V}_{ext}$  y  $\widehat{V}'_{ext}$  tal que su densidad para sus estados fundamentales  $\rho(\vec{r})$  sea la misma para el estado fundamental.

Como  $\rho(\vec{r})$  determina  $N$  y  $\widehat{V}_{ext}$ , también determina la función de onda  $\Psi$  del estado fundamental, en el caso de que no sea degenerado, por lo tanto la energía total del sistema puede ser escrita como un funcional de la densidad electrónica. [14, 15, 17]

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que dos sistemas de electrones descritos por operadores Hamiltonianos con sus respectivos potenciales externos (debido a los núcleos) difieren en más de una constante, no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. Así el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental. [21]

### 1.4. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn explica la existencia de una densidad electrónica que define el sistema, pero por si solo no nos ayuda demasiado, ya que no proporciona la forma de cómo debe ser esta densidad o cómo puede obtenerse. Es necesaria una manera de optimizar la cantidad fundamental, en este caso la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ . Hohenberg y Kohn con su segundo teorema demostraron que en la teoría de orbitales moleculares, la densidad electrónica también obedece un principio variacional.

Como ya se vio en el teorema anterior, consideremos la densidad electrónica cuya integral es igual al número de electrones,  $N$ , del sistema de estudio. Esta densidad determina una función de onda y un Hamiltoniano, del cual evaluamos su valor de expectación:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E > E_{real} \quad (1.12)$$

El cual obedece el principio variacional de la teoría de orbitales moleculares y por lo tanto la magnitud de la energía calculada tiene que ser mayor o igual al de la energía del estado base real. Por lo tanto, en principio, podemos continuar seleccionando diferentes densidades y aquellas que proporcionen energías menores, usando la ecuación 1.12, estarán más próximas al resultado correcto. Sin embargo no se tiene una idea clara de cómo debe variar la densidad electrónica en cada caso para obtener un buen resultado, además que calcular el valor de expectación no es tarea sencilla. Sin embargo estos problemas que residen en la naturaleza del funcional mismo se corrigieron cuando Kohn y Sham propusieron un método, con sus respectivas aproximaciones, para obtener el valor de la densidad electrónica de manera más práctica. [14, 15, 17, 21]

## 1.5. Método de Kohn-Sham

### 1.5.1. Funcional de la energía de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham propusieron la idea de reemplazar la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes por la equivalente a un sistema no interactuante, debido a la facilidad para calcularla, es decir, un sistema verdadero donde existen las interacciones cuánticas de correlación e intercambio e interacciones clásicas y un sistema ficticio donde hay interacciones clásicas y tiene un potencial efectivo.

El problema más difícil en cualquier cálculo de estructura electrónica es la interacción electrón-electrón. Los electrones se repelen debido a la interacción Coulombiana entre sus cargas. La energía de Coulomb de un sistema de electrones puede ser reducida manteniendo los electrones espacialmente separados, pero para mantenerse balanceado tiene un costo de energía cinética, deformando la función de onda electrónica para separar los electrones.

El funcional de la energía total de Kohn-Sham para un conjunto de estados electrónicos doblemente ocupados  $\Psi_i$  puede escribirse como:

$$E[\Psi_i] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V_{ion} \rho(e) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ion}(R_I) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (1.13)$$

Para la sumatoria el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones en un sistema con la misma densidad  $\rho(\vec{r})$  que el sistema real.

El segundo término toma en cuenta la interacción electrón-ion con  $V_{ion}$  el cual es el potencial total estático de la interacción y  $\rho(\vec{r})$  es la densidad electrónica, dada de la forma:

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

El tercer término es la interacción entre electrones, puramente Coulombiana (Hartree).

$E_{ion}$  es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre núcleos (o iones).

Para  $E_{XC}$  se desconoce su forma, donde X es el intercambio y C la correlación. Por lo tanto es el funcional de correlación e intercambio, el cual contiene todas las contribuciones energéticas que no consideran los otros términos, como por ejemplo:

- El intercambio electrónico.
- La correlación, debido a que se considera que los electrones no interactúan entre si, es necesario correlacionar sus movimientos.
- Parte de la energía cinética, que es necesaria para aproximar mejor a la energía cinética del sistema real.
- Una corrección para las autointeracciones debidas al potencial Coulombiano clásico empleado. [16, 21]

Solo en el mínimo el funcional de la energía de Kohn-Sham tiene sentido físico y es igual a la energía del estado base del sistema de electrones con los iones en las posiciones  $R_I$ . Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer, en el Hamiltoniano la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón se ajustan al potencial externo, el cual es debido a la presencia de los núcleos; es decir, una vez que el potencial externo es definido, todo lo demás (incluyendo la densidad electrónica) se ajustan por si mismas buscando tener la menor energía total posible para el sistema. Así que el potencial externo es la única variable requerida.[23]

### 1.5.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Con lo anterior, la idea básicamente en la teoría del funcional de la densidad es reemplazar la ecuación de Schrödinger de un sistema de electrones interactuantes por un conjunto de ecuaciones unielectrónicas con la misma densidad que el sistema original, ya que  $\Psi$  es una función de onda monoelectrónicas, y  $\rho(\vec{r})$  orbitales monoelectrónicos de Kohn-Sham.

Al conjunto de estas ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Kohn-Sham, y son de la siguiente manera:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Donde  $\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$  es la energía cinética de los electrones de un sistema con la misma densidad  $\rho(\vec{r})$  que el sistema real, pero en el cual no hay interacción entre los electrones. Esto no es del todo correcto ya que sí interactúan con los núcleos.  $\Psi_i$  es la función de onda del estado electrónico  $i$ ,  $\epsilon_i$  son los valores propios de Kohn-Sham,  $V_H$  es el potencial de Hartree de los electrones y esta expresado de la siguiente manera:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (1.16)$$

y el potencial de correlación e intercambio que formalmente se define por:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.17)$$

el potencial efectivo entonces lo podemos ver como:

$$V_{ef} = V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1.18)$$

Si la forma matemática del funcional de la energía de correlación e intercambio se conociera exactamente, entonces el tomar su derivada con respecto a la densidad nos daría un potencial de correlación e intercambio exacto. [20, 24]

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben de resolverse de forma autoconsistente, así los estados electrónicos ocupados generan una densidad de carga, que produce un potencial electrónico, el cual se usa para construir las ecuaciones de kohn-Sham; hasta que satisface el criterio de convergencia establecido, la suma de los valores propios de Kohn-Sham para una sola partícula, estrictamente no proporciona el valor de la energía electrónica total, pero se puede obtener el valor de la energía total con respecto al número de ocupación de estos estados. [25]

## 1.6. Campo autoconsistente

Por sus siglas en inglés SCF "self-consistent field" que se traduce a campo autoconsistente, es un metodo de cálculo en el que se da un valor inicial, ya sea siguiendo una serie de criterios o en ocasiones al azar, se realizan los cálculos en forma secuencial y el valor final se compara con el valor de entrada. Si la diferencia de estos dos valores es menor a la especificada en el criterio de convergencia, el resultado obtenido es el esperado. Esto es prácticamente imposible que pase en la primera iteración, por lo cual el resultado de salida sustituye al valor inicial y se realizan los cálculos de nuevo hasta que se cumpla el criterio de convergencia. La convergencia de muchos sistemas depende del valor inicial, si el valor inicial es cercano al resultado buscado se logrará la convergencia con menos iteraciones. Esto último se logra empleando criterios adecuados para determinar el valor

inicial. [14]

En la figura 1.1 se muestra un diagrama de flujo con los pasos principales de un cálculo autoconsistente para obtener la energía total del sistema, usando el formalismo de Kohn-Sham.

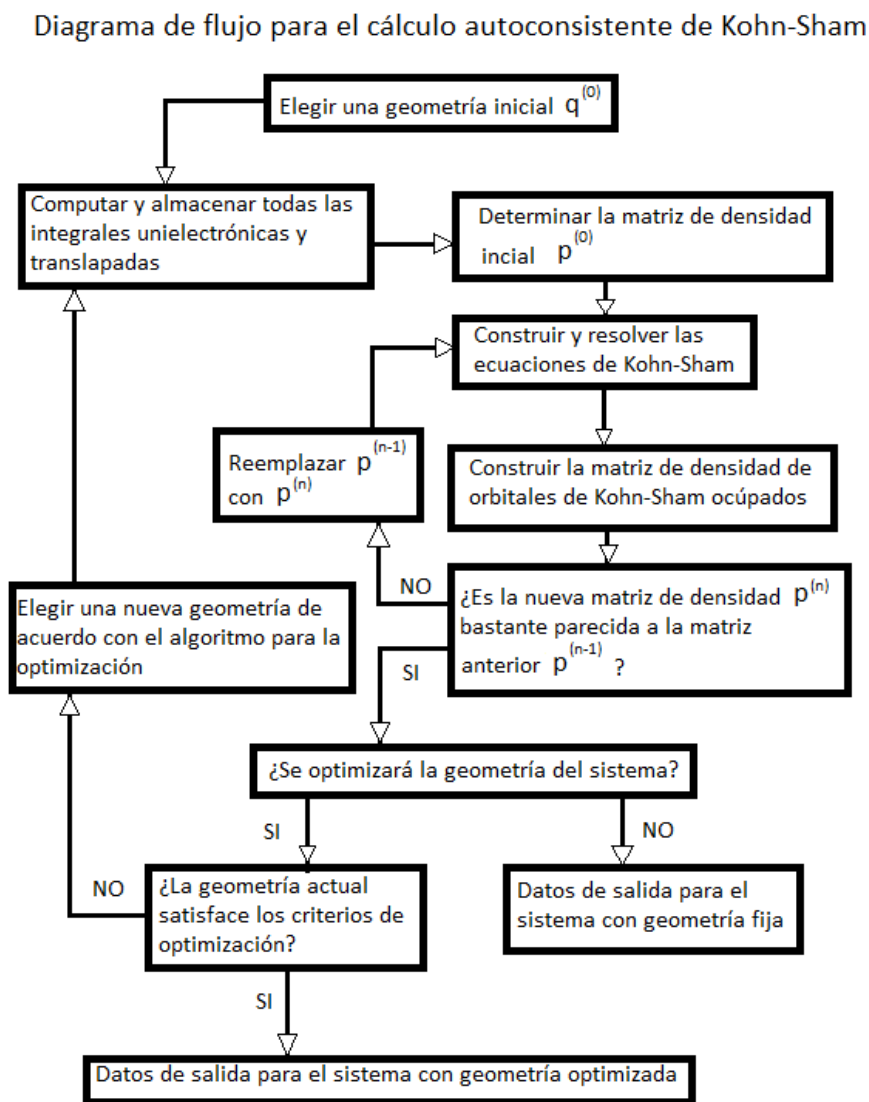


Figura 1.1: Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de Kohn-Sham, para un sistema molecular con geometría fija y para la optimización de la geometría.

En la figura 1.2 se muestra el diagrama de flujo con los pasos principales para calcular de manera autoconsistente, la energía total de un sólido periódico, usando la diagonalización convencional de la matriz, sin optimización de la geometría. [15]

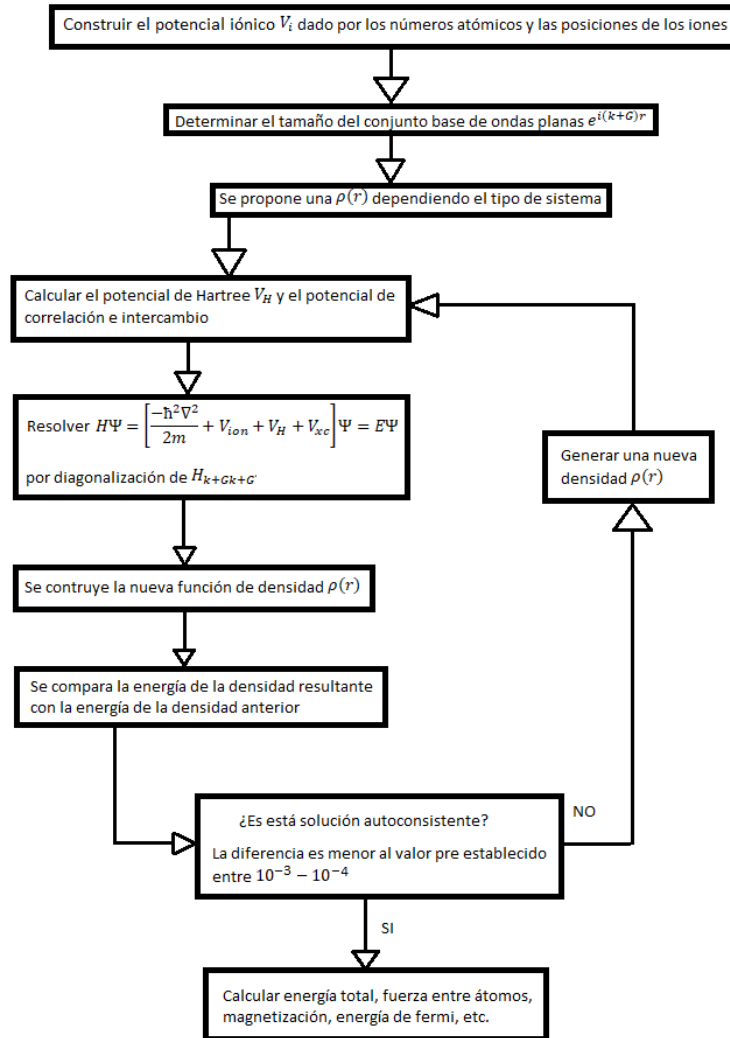


Figura 1.2: Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de la energía total de un sólido sin optimización de la geometría.

El hecho de usar un valor inicial definido externamente e iterar hasta cumplir con el criterio de convergencia establecido.

## 1.7. Energía de intercambio y correlación

La teoría del funcional de la densidad, desarrollada por Hohenberg y Kohn (1964), y Kohn y Sham (1965), proporciona un método relativamente sencillo para describir los efectos de la correlación e intercambio en un gas de electrones. Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total, incluyendo la correlación e intercambio, de un gas de electrones (aún en la presencia de un potencial externo estático) tiene un funcional de la densidad electrónica único (primer teorema de Hohenberg y Kohn). Y el valor mínimo del funcional de la energía total es el valor de la energía del estado base del sistema (segundo teorema de Hohenberg y Kohn), y la densidad que conduce a este valor mínimo es la densidad del estado base para una sola partícula. Kohn y Sham demostraron formalmente como es posible reemplazar el problema de muchos cuerpos por uno equivalente de ecuaciones unielectrónicas autoconsistentes. [26]

La energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda. Esto se debe a que la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, por que los electrones son fermiones. Esta antisimetría de la función de onda del sistema produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín que reduce la energía Coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le hace referencia como la aproximación Hartree-Fock. [19]

La energía de correlación es la diferencia entre la energía de un sistema multielectrónico y la energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock. Esto es ocasionado por el hecho de que la energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente esparados. De esta manera la energía Coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los mismos. [17]

## 1.8. Aproximación de densidad local y de gradiente generalizado

### 1.8.1. Aproximación de densidad local (LDA)

El teorema de Hohenberg y Kohn motiva al uso de métodos aproximados para describir la energía de correlación e intercambio como una función de la densidad electrónica. Esta aproximación es la que más ha sido usada para el cálculo de la energía de intercambio y correlación con pseudopotenciales, LDA por sus siglas en inglés: "*Local Density Approximation*". [17]

En esta aproximación la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico, se construye asumiendo que la energía de correlación e intercambio para electrón en el punto  $r$  del gas de electrones,  $\epsilon_{XC}(\vec{r})$ , es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad que el electrón en el punto  $r$ . Por lo tanto

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3(\vec{r}) \quad (1.19)$$

y

$$\frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta[\epsilon_{XC}(\vec{r})\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.20)$$

con

$$\epsilon_{XC}(r) = \epsilon_{XC-hom}(r)[\rho(r)] \quad (1.21)$$

En LDA se asume que el funcional de la energía de correlación e intercambio es puramente local. Existen varias parametrizaciones para la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo, cuyos resultados para la energía total son muy parecidos. Estas parametrizaciones usan formulas de interpolación para relacionar los resultados exactos de la energía de correlación e intercambio de gases con mediana y baja densidad.

LDA, en principio, ignora correcciones de la energía de correlación e intercambio en el punto  $r$  que puedan deberse a inhomogeneidades en la densidad electrónica. Así LDA parece dar un único mínimo global bien definido para la energía de un sistema de electrones sin polarización de espín dentro de un potencial iónico fijo. Sin embargo, para materiales magnéticos, uno esperaría obtener más de un mínimo local de la energía electrónica. En este caso el valor de la energía mínima global se podría obtener después de muestrear el funcional de la energía en una amplia región del espacio fase. [12]

### Características de la aproximación LDA

Hay un número de características de la LDA que son generales y están bien establecidas:

- Funciona para sistemas homogéneos.
- Predice moléculas y sólidos más ligados.
- La tendencia química es usualmente correcta.



- Para sistemas "buenos" (enlaces covalente, iónicos y metálicos) las geometrías se reproducen bien. La longitud de los enlaces, ángulos y frecuencias fonónicas están dentro de pocos porcientos, mientras que las propiedades dieléctricas están sobreestimadas en un 10
- Para sistemas "malos" (débilmente ligados), la longitud de los enlaces es muy corta.
- En sistemas finitos, el potencial de intercambio y correlación no decae como  $-e^2/r$  en la región del vacío, afectando pues el límite de disociación y las energía de ionización. Esta es una consecuencia del hecho de que tanto LDA como LSDA fallan al cancelar la autointeracción incluida en el término de la energía de Hartree. Esta es una de las limitaciones más importantes.

### Limitaciones de LDA

La LDA es muy buena para aproximar muchos sistemas de interés, especialmente aquellos donde la densidad electrónica es bastante uniforme en los volúmenes metálicos (o *bulk metals* en inglés), pero también para sistemas menos uniformes como semiconductores y cristales iónicos. Existe, sin embargo un número de características conocidas para las cuales la LDA falla. Por ejemplo, en sistemas atómicos, donde son importantes tanto las variaciones de la densidad como la autointeracción. También ocurren en uniones moleculares débiles (por ejemplo uniones de H) debido a que en la región de enlace la densidad es muy pequeña y dominada por inhomogeneidades.

De manera que describir sistemas magnéticos dentro del esquema LDA es necesario considerar dos densidades de espín. Esto se describe por la aproximación de densidad local de espín (LSDA por sus siglas en inglés).

### 1.8.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

La contribución a la  $E_{XC}$  proviene del valor de densidad del punto muestreado y de como varia esta densidad alrededor del punto muestreado (Gradiente). Una forma de mejorar la aproximación de densidad local es permitiendo que la energía de correlación e intercambio no solo dependa de la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , en el punto  $\vec{r}$ ; sino también del gradiente de la densidad. Dicha aproximación se refirió, en un principio, como "no local" DFT por que el formalismo de una expansión en serie de Taylor implica conocer el valor de la densidad en más de un punto. Matemáticamente hablando la primera derivada de una función en un punto es una propiedad local, por lo tanto un término más común en la nomenclatura moderna para los funcionales que dependen tanto de la densidad como del gradiente de la densidad se corren por el gradiente. Incluir un gradiente define a la "aproximación del gradiente generalizado". Esto se puede ver de manera general en la ecuación;

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (1.22)$$

donde el funcional  $f$  se selecciona a partir de una serie de criterios, por lo cual varias de sus formas han sido sugeridas en la literatura.[10] Muchos de los funcionales corregidos con gradientes se construyen agregando un término de corrección al funcional LDA, por ejemplo:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta E_{XC}\left[\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}\right] \quad (1.23)$$

Entonces con el objetivo de mejorar la descripción para las inhomogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por LDA), se introduce una aproximación de los gradientes generalizados (GGA), que como se ve en la ecuación anterior consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación es fácil de implementar en la práctica y, computacionalmente, es más conveniente que las aproximaciones de muchos cuerpos. Esta aproximación ha sido muy exitosa mejorando algunas características de LDA. Bastante útil para los casos en los que la densidad electrónica cambia rápidamente, como es el caso de moléculas y en sistemas con varios mínimos locales, pues permite encontrar el mínimo global de manera más eficiente que LDA.

El primer funcional de intercambio GGA ampliamente utilizado fue desarrollado por Becke, usualmente abreviado con B. Este funcional adopta una forma matemática que corrige el comportamiento asintótico para rangos grandes de densidad de energías e incorpora un único parámetro empírico cuyo valor fue optimizado por ajuste con las energías de intercambio de los átomos de los seis gases nobles, del helio (He) al radón (Rn).

## 1.9. Método de la supercelda

Debido a que ciertos observables del problema de muchas partículas se pueden mapear en observables equivalentes de un problema de una sola partícula efectiva, de cualquier forma, continúa la formidable tarea de tratar con un número grande de núcleos o iones. Por lo cual es necesario superar dos problemas: primero, una función de onda debe ser calculada para cada electrón, del número grande de ellos, que están en el sistema: y después, como cada función de onda se extiende en todo el sólido, es necesario un conjunto base grande para expandir cada función de onda. Ambos problemas se pueden resolver realizando cálculo en un sistema periódico y aplicando el teorema de Bloch a las funciones de onda. [27]

Los cristales, sistemas con periodicidad se pueden considerar infinitos, se aplican las ideas antes descritas, pero, ¿qué ocurre en sistemas donde la periodicidad se rompe como sucede con las moléculas, defectos, superficies o nanoestructuras?, En estos casos se construye una supercelda donde hay una superficie de distancia de separación entre el sistema de estudio y sus copias para que la interacción entre ellas sea despreciable. Esto es particularmente útil excepto en los casos donde hay cargas eléctricas grandes, que tienen un alcance mayor y por ende requieren mucho espacio de separación. [49]

## CAPÍTULO 1. FORMALISMO

### 1.9. MÉTODO DE LA SUPERCELDA

---

En el estudio de impurezas o defectos en sólidos, que destruyen la simetría traslacional, se utiliza también este método, que considera una celda no primitiva, de mayor tamaño, de modo que el defecto se reproduce periódicamente pero sin interacción entre defectos. El modelo será tanto más aceptable cuando menor sea la densidad de defectos.

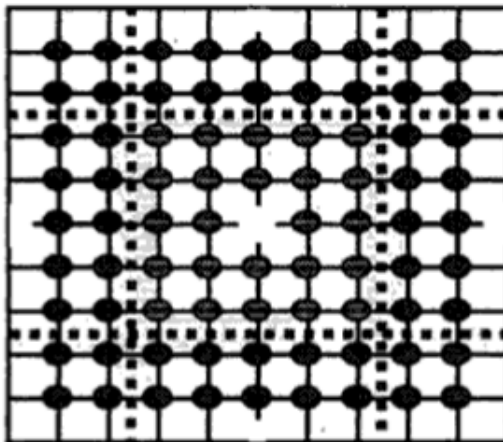


Figura 1.3: Modelo de supercelda para el estudio de defectos.

Técnicamente se puede abordar utilizando el modelo de rebanadas (*slab model* por sus siglas en inglés), donde la celda elemental consiste en un estrato de átomos con simetría traslacional en dos dimensiones. Para ello se hace que uno de los vectores elementales sea muy grande. Se tienen así dos superficies que pueden tratarse a la vez si la interacción entre ambas es débil aprovechando además algunos elementos de simetría o bien puede saturarse por una de las caras. En el caso de abordar problemas de adsorción, también se puede utilizar la técnica de supercelda, permitiendo estudiar el efecto del recubrimiento.

En el caso de utilizar ondas planas, se utiliza la técnica de multi rebanadas (*multi-slab*) donde se considera un número infinito de rebanadas que se repiten periódicamente, como si de un cristal tridimensional se tratara. Entre las rebanadas existe un vacío que debe ser suficientemente grande para que no haya interacción entre las rebanadas.

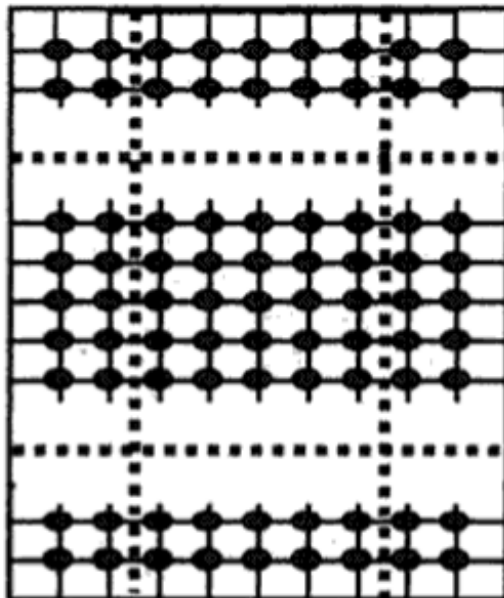


Figura 1.4: Modelo de supercelda para multi rebanadas en el estudio de superficies.

Se utilizan para el cálculo de la energía total y de la densidad electrónica en sistemas que no son completamente periodicos, en su mayoría de casos se tiene una separación  $> 10\text{\AA}$  dependiendo de las características requeridas del sistema.

El estudio de las superficies dentro de la aproximación de la supercelda se lleva a cabo usualmente empleando la geometría de una rebanada” de material, donde el sistema semi-infinito se vuelve finito con dos superficies. El grosor de la rebanada” debe ser tal que las dos superficies de la misma no interactúen entre si, y la distancia entre ellas debe ser tal que la interacción sea despreciable. Para sistemas metálicos, con carga eléctrica neutra, rebanadas” de cinco capas atómicas son suficientes para representar la superficie de una gran cantidad de sistemas, sin embargo algunos otros requieren de más capas atómicas.

## 1.10. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que en un sólido periódico cada función de onda electrónica, dentro de un potencial periódico, puede ser escrita como el producto de una parte periódica y una onda plana

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (1.24)$$

La parte periódica de la función de onda puede expandirse usando un conjunto base de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red reciproca del cristal

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.25)$$

Donde los vectores de la red recíproca  $G$  están definidos como:

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m \quad (1.26)$$

Para toda  $\vec{l}$ , donde  $\vec{l}$  es un vector de red del cristal y  $m$  es un número entero. Así cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas. [24]

### 1.11. Puntos k

Muchos cálculos en cristales involucran la evaluación de integrales en la primera zona de Brillouin de una función periódica de vectores de onda. Dichos cálculos son normalmente largos y complicados, y en principio requieren conocer el valor de la función en cada punto  $k$  de la zona de Brillouin. En la práctica los valores funcionales se conocen o determinan para un conjunto de puntos de la zona y los valores de los puntos restantes se encuentran usando varios tipos de métodos de interpolación y aproximaciones. Para conseguir en las superficies una exactitud en los cálculos es necesario, en general, conocer los valores funcionales de un conjunto grande de puntos. [29]

### 1.12. Pseudopotenciales

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un agregado condensado de átomos se consideran tres tipos de constituyentes con propiedades bastante diferentes: los núcleos iónicos, los electrones internos y los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los principales responsables del enlace químico en el sólido y están localizados en las capas más externas del átomo. Por lo contrario, los electrones internos se comportan como si fueran inertes, es decir, el estado de estos electrones prácticamente no se ve alterado cuando el átomo aislado es introducido en un sólido. Estos están localizados en las capas más profundas del átomo. La aproximación del pseudopotencial hace uso de estas ideas. [30]

Una base de ondas planas es muy poco adecuada para expandir los orbitales correspondientes a electrones internos (fuertemente ligados). Tampoco es adecuado para dar cuenta de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de valencia en la región de carozo. El gran número de vectores  $G$  de la red recíproca necesarios en la expansión de tales orbitales harían que el cálculo fuese muy lento.

La aproximación del pseudopotencial explota los hechos mencionados del párrafo anterior y elimina los electrones internos representándolos por un pseudopotencial  $V_{ps}$  más suave que el potencial iónico original actuando sobre unas pseudofunciones de onda suaves. Estas pseudofunciones se pueden expandir con un número mucho más pequeño de

ondas planas, lo que hace que el tiempo de cálculo y el espacio requerido para almacenar los datos se reduzca considerablemente.

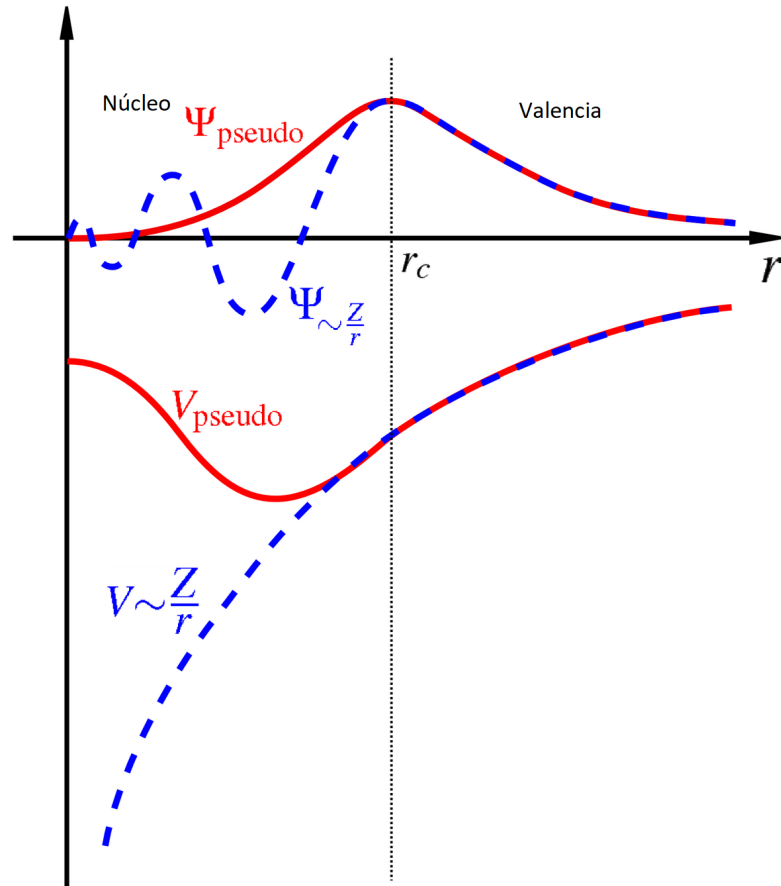


Figura 1.5: Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones (línea punteada) y para los pseudoelectrones (línea continua) y sus correspondientes funciones de onda. El radio a partir del cual los valores del potencial y función de onda para todos los electrones y los pseudoelectrones coinciden, se conoce como radio de corte  $r_c$ .

A los átomos de un sólido distinguiremos dos partes:

- Los electrones correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos, a los que llamaremos electrones de valencia, y que son los responsables de casi todas las propiedades del material, entre ellas las propiedades químicas, ópticas y estructurales características entre los sólidos.
- El core, formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, es decir, los orbitales mas profundos y cercanos al núcleo. Estos electrones están fuertemente ligados a los núcleos, y

se distribuyen en torno a ellos de forma similar a como lo hacen en los átomos aislados.

El core no participa de manera activa en el enlace, los electrones de valencia determinan las propiedades del sólido. Se puede considerar insensible al entorno del átomo al que pertenece, en el sentido que su densidad electrónica radial prácticamente no varía, independientemente de que se encuentre en el estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo, incluso el correspondiente al que tendría dentro de la estructura del sólido. Por lo contrario, los electrones de valencia son muy sensibles al entorno del átomo, y su densidad de carga varía considerablemente según este esté aislado de su estado fundamental, pase a formar parte del sólido, o cuando varíe la configuración de átomos del sólido. El core afecta a los electrones de valencia mediante un potencial externo  $V_{ext}$ .

Electrones:

- $\Psi \rightarrow$  función de onda
- $V \rightarrow$  potencial completo

Pseudopotencial:

- $\Psi^{ps} \rightarrow$  pseudo-función de onda
- $V_{ps} \rightarrow$  pseudopotencial

en donde  $V$  es sustituido por  $V_{ps}$ , cuya  $\Psi^{ps}$  reproduce a  $\Psi$  para todo  $r > r_c$  reproduciendo de esta manera la expansión en funciones base de  $\Psi$ .

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de dispersión de este sean idénticas a las propiedades de dispersión del potencial iónico original. También se necesita que el mismo pseudopotencial sea válido en los distintos sólidos en los que se encuentre este átomo. Se dice entonces que el pseudopotencial es transferible. [18]

Consideremos que  $H$  es el hamiltoniano original con funciones del core y de valencia,  $\Psi_c$  y  $\Psi_v$  respectivamente, entonces veamos la siguiente ecuación:

$$\Psi_v^{ps} = \Psi_v + \sum_c \alpha_{vc} \Psi_c \forall \alpha_{vc} = \langle \Psi_c | \Psi_v^{ps} \rangle \quad (1.27)$$

si aplicamos  $H$ , entonces se obtiene,

$$\begin{aligned}
 H|\Psi_v^{ps}\rangle &= \epsilon_v|\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{vc}|\Psi_v\rangle \\
 &= \epsilon_v|\Psi_v^{ps}\rangle + \sum_c \alpha_{vc}(\epsilon_c + \epsilon_v)|\Psi_c\rangle \\
 &= \epsilon_v|\Psi_v^{ps}\rangle + \sum_c (\epsilon_c + \epsilon_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\Psi_v^{ps}\rangle \\
 &= \epsilon_v|\Psi_v^{ps}\rangle + \left[\sum_c (\epsilon_c + \epsilon_v)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\right]|\Psi_v^{ps}\rangle
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

donde  $\epsilon_c$  y  $\epsilon_v$  son los eigenvalores del core y de valencia respectivamente.

Entonces de la expresión anterior, podemos relacionar,

$$[H + \sum_c (\epsilon_v + \epsilon_c)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|]|\Psi_v^{ps}\rangle = \epsilon_v|\Psi_v^{ps}\rangle \tag{1.29}$$

entonces a partir de aquí

$$H_{ps}|\Psi_v^{ps}\rangle = \epsilon_v^{ps}|\Psi_v^{ps}\rangle \tag{1.30}$$

donde vemos que los pseudo orbitales  $\Psi_v^{ps}$  satisfacen una ecuación tipo Schrödinger, con:

$$H_{ps} = H + V_R = T + (V + V_R) = T + V_{ps} \tag{1.31}$$

donde  $V_{ps}$  representa un pseudopotencial el cual es dependiente de  $\epsilon_v$ :

$$V_R = \sum_c (\epsilon_v + \epsilon_c)|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \tag{1.32}$$

El pseudopotencial posee las siguientes propiedades:

- $V_{ps}$  para todo  $r > r_c$ , debido a que las funciones del núcleo son cero en esa región.
- La construcción del pseudopotencial es lineal, en el sentido que la contribución de cada átomo es aditiva y separada.
- Debido a que la contribución al potencial del core es repulsiva,  $V_{ps}$  es generalmente más suave que  $V$ .
- Lo anterior da como resultado una expansión reducida en funciones base para los pseudo-orbitales.



## CAPÍTULO 1. FORMALISMO

### 1.12. PSEUDOPOTENCIALES

---

Se han aplicado diversos tipos de pseudopotenciales a cálculos de estructuras electrónica y propiedades del estado fundamental de los sólidos: pseudopotenciales empíricos, pseudopotenciales semiempíricos y pseudopotenciales generados a partir de primeros principios. En particular, se han considerado los pseudopotenciales de Vanderbilt. Estos han demostrado ser muy útiles en sistemas con orbitales de valencia muy localizados (por ejemplo: átomos de la primera fila de la tabla periódica y metales de transición), aunque introducen algunas complejidades nuevas en el formalismo que no están presentes en otros pseudopotenciales anteriores. Por ejemplo, cuando se trabaja con los pseudopotenciales de Vanderbilt, se elimina la condición de la conservación de la norma con lo que se consigue una pseudofunción de onda mucho más suave que aquellas que conservan la norma. [31]

Una propiedad importante de los pseudopotenciales que no esta presente en el proceso estándar de generación de los mismos es el valor de la energía de corte requerida para el conjunto base de ondas planas. Obviamente mientras tenga un valor más pequeño, el número de ondas planas del conjunto base requeridas para cualquier cálculo será menor, por lo tanto el tiempo de cálculo será menor también. [32, 33]

Existen básicamente dos tendencias para la generación de pseudopotenciales, las cuales difieren del método de construcción y características de los mismo.

Aunque por lo general tratan de cumplir con las siguientes metas:

- Deben ser lo mas suaves posibles, esto es, que la expansión de pseudo-orbitales de valencia use un número de funciones base lo más pequeño posible.
- Deben ser lo más transferible posible, es decir, que si un pseudo es generado para una configuración atómica, este sea aún válido para otras configuraciones, como por ejemplo en sólidos.
- La pseudo-densidad de carga ( $\sum_v \langle \Psi_v^{ps} | \Psi_v^{ps} \rangle$ ) deben reproducir la densidad de carga de valencia de manera tan precisa como sea posible.

#### 1.12.1. Pseudopotenciales ultrasuaves

El desarrollo de pseudopotenciales que conservan la norma ha permitido el cálculo de propiedades de sistemas en estado sólido dentro de la aproximación LDA usando ondas planas. Sin embargo el uso de este método en sistemas que contienen orbitales de valencia muy localizados es limitado, porque aunque el tamaño del conjunto base de ondas planas se puede reducir, por ejemplo incrementando el radio de corte, la condición de conservación de la norma requiere que la carga dentro del core sea igual a la de la función de onda de todos los electrones.

Una medida de la tranferibilidad se obtiene de exigir:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Psi^{ps}(r, E)} \frac{d\Psi^{ps}(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c} \\ = & \frac{1}{\Psi(r, E)} \frac{d\Psi(r, E)}{dr} \Big|_{r=r_c}, \forall r \geq r_c \end{aligned} \quad (1.33)$$

en donde E es la energía de referencia, y se usa para definir la transferibilidad, el rango de energía E en el cual la relación anterior se cumple de manera adecuada y precisa. En donde cabe señalar que tal relación es exacta cuando E es la energía atómica de referencia.

Vanderbilt describió un método para construir pseudopotenciales de primeros principios, no locales directamente. Estos pseudopotenciales deben:

- Tomar la forma de suma con pocos términos separables.
- Se vuelve local en el core y se desvanece fuera de ella.
- Las propiedades de dispersión y sus energías derivadas son correctas en el rango de estados ocupados y la transferibilidad puede mejorarse.
- La condición de conservar la norma es removida, de tal forma que el pseudopotencial construido sea lo más suave posible.
- El pseudopotencial se encuentra involucrado en el proceso autoconsistente de apantallamiento.

En el enfoque de Vanderbilt para los pseudopotenciales ultrasuaves, se considera al pseudopotencial como,

$$V^{ps} = V^L + V^{NL} = V^L + \sum_{mn} D_{mn}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (1.34)$$

en donde,

- $V^L$  es la componente local del pseudopotencial (independiente de l).
- $\beta_{n,m}$  vienen dadas por expansiones angulares moduladas por funciones radiales, las cuales se anulan para  $r > r_c$ .
- $D_{mn}^{(0)}$  coeficientes a determinar en la generación del pseudopotencial.

La densidad de carga se calcula bajo el enfoque de pseudopotenciales ultrasuaves como;

$$\rho(e) = \sum_{occ} [\Psi_j^* \Psi_j(r) + \sum_{mn} Q_{nm} \langle \Psi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \Psi_j \rangle] \quad (1.35)$$

**CAPÍTULO 1. FORMALISMO**  
1.12. PSEUDOPOTENCIALES

---

en donde se han incluido el término de aumentación dentro de la esfera con  $r < r_c$ . Para este pseudopotencial la ecuación secular se expresa como:

$$H|\Psi_j\rangle = \epsilon_j S|\Psi_j\rangle \quad (1.36)$$

en donde,

$$H = T + V + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (1.37)$$

con:

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|, \forall q = \int_{r < r_c} d^3r Q_{nm}(r) \quad (1.38)$$

Entonces Vanderbilt demostró que es posible construir, en su totalidad, un pseudopotencial no local del tipo Kleinman y Bylander trabajando con la función de onda directamente. [34]

Si para una función de onda de todos los electrones  $\Psi_i(\vec{r})$  con momento angular definido como  $lm$ , la cual es una solución de la ecuación de Schrödinger, regular en el origen con una energía arbitraria

$$[T + V_{AE}(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.39)$$

donde  $V_{AE}(r)$  es el potencial apantallado de referencia. Se construye una pseudofunción de onda  $\phi_i$  que es idéntica a  $\Psi_i$  a partir de un radio de corte  $r_d$  y que satisface la condición de conservación de la norma  $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle_R$  dentro de una esfera de radio  $R$ , como la función de onda  $|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - T - V_{loc})|\Phi_i\rangle$  es local (se desvanece después de  $R$ ), el operador no local del pseudopotencial  $V_{NL} = |\chi_i\rangle \langle \chi_i| / \langle \chi_i | \Phi_i \rangle$  esta bien definido, y las propiedades de dispersión son correctas.

Después se generaliza la construcción anterior para el caso de dos o más energías  $\epsilon_i$ . Ahora que las pseudo funciones de onda  $|\Phi_i\rangle$  se conststruyen a partir de las funciones de onda  $|\Psi_i\rangle$ , excepto para las que deben satisfacer la condición generalizada de conservación de la norma  $Q_{ij} = 0$  donde

$$Q_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R - \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle_R \quad (1.40)$$

Formando la matriz  $B_{ij} = \langle \Phi_i | \Psi_j \rangle_R$  y definiendo un conjunto de funciones de onda locales  $|B^{ij}\rangle = \sum_i B_{ji}^{-1} |\chi_j\rangle$ , eligiendo el operador pseudopotencial no local como  $V_{NL} = \sum_{ij} B_{ij} |B_i\rangle \langle B_j|$ . Así  $|\Phi_i\rangle$  satisface la ecuación secular  $(H - \epsilon_i)|\Phi_i\rangle = 0$  donde  $H = T + V_{loc} + V_{NL}$ . Siendo la matriz  $B_{ij}$  y el operador  $V_{NL}$  hermiticos si  $Q_{ij} = 0$ .

**CAPÍTULO 1. FORMALISMO**  
1.12. PSEUDOPOTENCIALES

---

Sin embargo la condición  $Q_{ij} = 0$  es innecesaria si lo que uno quiere es adoptar un formalismo de valores propios generalizados en el cual un operador  $S$  de traslape aparezca, siendo este  $S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |B_i\rangle\langle B_j|$ . Ahora si  $V_{NL} = \sum_{ij} D_{ij} |B_i\rangle\langle B_j|$  donde  $D_{ij} = B_{ij} + \epsilon_j Q_{ij}$ , esto nos conduce a  $\langle \Phi_i | S | \Phi_j \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$  con lo que se ve que  $|\Phi_i\rangle$  es solución del problema de valores propios generalizados  $(H - \epsilon_i S) |\Phi_i\rangle = 0$

El relajar la condición  $Q_{ij} = 0$  significa que cada  $\Psi_i$  puede convertirse en una  $\Phi_i$  independientemente, con la única condición de que ambas sean iguales después de un determinado radio de corte. Esto nos permite elegir un radio de corte más allá del máximo de la función de onda radial.

En el cálculo autoconsistente, el "déficit" de carga de valencia en la región del caroso, asociada con una pseudofunción de onda tiene que ser recuperada. Normalizar las soluciones del problema de valores propios de acuerdo a la siguiente ecuación;

$$\langle \Phi_{nk} | S | \Phi_{n'k} \rangle_R = \delta_{nn'} \quad (1.41)$$

Junto a la ecuación  $\langle \Phi_i | S | \Phi_j \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$  garantiza que las pseudo soluciones tengan la misma amplitud de  $R$  en adelante. Para recuperar el "déficit" de carga, hay que definir la densidad de carga de valencia como:

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{n,k} \Phi_{nk}^*(\vec{r}) \Phi_{nk}(\vec{r}) + \sum_{i,j} \rho_{ij}(\vec{r}) Q_{ij}(\vec{r}) \quad (1.42)$$

donde

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle B_i | \Phi_{nk} \rangle \langle \Phi_{nk} | B_j \rangle \quad (1.43)$$

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) - \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_j(\vec{r}) \quad (1.44)$$

llegando a

$$\int d^3r n_c(\vec{r}) = N_v \quad (1.45)$$

Donde  $N_v$  es el número de electrones de valencia en la celda unitaria. Así siguiendo una teoría variacional se minimiza la energía respetando la restricción de la ecuación 1.45 y adecuando la ecuación secular. [35]

### 1.13. Adsorción

En el estudio de la adsorción de átomos, moléculas y la formación de estructuras sobre superficies sólidas es de importante pues este proceso está presente durante el desarrollo de varios dispositivos electrónicos, por ejemplo el crecimiento de un dispositivo semiconductor. Y aún más importante en procesos industriales como la catálisis heterogénea pues normalmente los reactivos se adsorben antes de que suceda la reacción. Por último este proceso es importante e interesante desde el punto de vista de la física de superficies y la química, ya que es una de las principales formas en que las superficies de alta energía pueden modificarse para disminuir la energía total del sistema. [36]

La adsorción es un fenómeno que sucede en la superficie, en la cual partículas (átomos, iones o moléculas) forman, a través de interacciones electrónicas, enlaces fuertes o débiles, es conocida como adsorción física o fisisorción y el tipo de fuerza que comúnmente se asocia con este fenómeno son las interacciones del tipo van der Waals. En 1917 Langmuir introdujo la idea de que pueden existir fuerzas de corto alcance de magnitud considerable entre el adsorbato (sustancia adsorbida) y el adsorbente (sustrato). Así si un gas golpea una superficie puede rebotar a la fase gaseosa o formar un enlace con los átomos de la superficie.

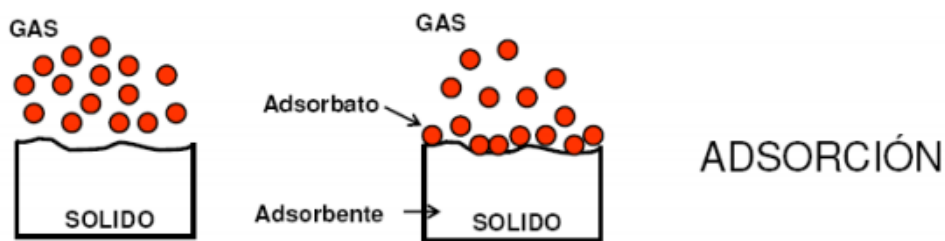


Figura 1.6: Representación de la adsorción sobre una superficie.

Independientemente del tipo de unión que se establezca entre el adsorbato y el adsorbente, el hecho de que se produzca una interacción entre estas dos, provoca una alteración de la estructura electrónica del adsorbato aislado y de los átomos de la superficie más próximos al sitio de adsorción, pudiendo tener lugar la aparición de nuevos estados electrónicos.

### 1.14. Fisisorción

La fisisorción es un proceso en el cual la estructura electrónica del átomo o molécula es difícilmente alterado al ser adsorbido. El mecanismo correspondiente en física molecular es un enlace de van der Waals, en el que la fuerza de atracción entre las dos especies se debe a la inducción de momentos dipolares entre ellas, los cuales en física molecular se pueden considerar como dipolos puntuales. En el caso de la adsorción (fisisorción) es similar pues no hay transferencia de carga entre el sustrato y el adsorbato, mientras

que la fuerza es atractiva, se debe al momento dipolar del adsorbato y los átomos de la superficie más cercanos a él.

Pese a las semejanzas entre adsorción y enlace molecular es necesario utilizar diferentes modelos debido a las diferencias entre las dimensiones de cada sistema en el que se presenta.

Un modelo sencillo de fisisorción es aquel que consiste de un ion positivo con un único electrón de valencia  $e^-$ . La dinámica del electrón se describe por una oscilación clásica unidimensional a lo largo de la coordenada  $u$  normal a la superficie del sólido. El átomo está localizado fuera de la superficie a una distancia  $z$ . La fuerza de atracción de van der Waals entre el sólido y el átomo se debe a la interacción dependiente del tiempo, no retardada del electrón de valencia y el ion positivo con las cargas de imagen generadas en el sólido, usualmente metálico, como se ve en la figura 1.7 . [38]

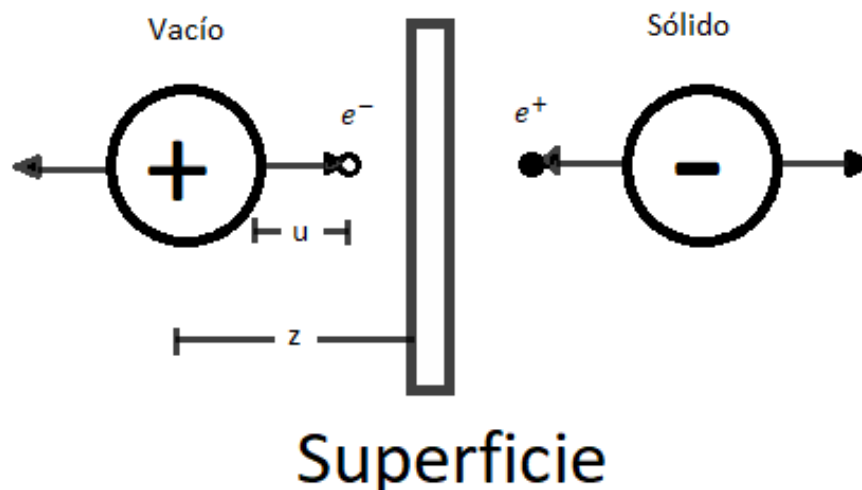


Figura 1.7: Representación esquemática de un proceso de fisisorción.

Entonces el proceso de la fisisorción es aquel medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formado por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida conserva su naturaleza química.

Las partículas fisisorbidas se caracterizan por tener una energía de enlace baja (del orden de 100 meV), distancias relativamente grandes entre ellas y la superficie (de 3 a  $10\text{\AA}$ ) y relativa facilidad de moverse en el plano paralelo a la superficie. La fisisorción solo se observa cuando no hay interacciones más fuertes como la de la quimisorción y en general el estudio de especies fisisorbidas requiere bajas temperaturas. El tiempo de residencia de las partículas fisisorbidas se puede calcular usando la expresión de la ecuación siguiente:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_b T}} \quad (1.46)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de residencia de la partícula fisisorbida,  $\tau_0$  es una constante igual a  $10^{-12} s$ ,  $E_a$  es la energía de enlace o de adsorción,  $k_b$  es la constante de Boltzmann ( $k_b = 1,38062 \times 10^{-23} JK$ ), y  $T$  es la temperatura del sustrato. Por ejemplo para que el tiempo de residencia fuera de un segundo, cuando la energía de adsorción es de 0.25 eV la temperatura del sustrato debería ser aproximadamente 100 K, por esto no es posible tener tiempos de residencia grandes para partículas fisisorbidas a temperatura ambiente ( $T=300 K$ ). [39]

### 1.15. Quimisorción

En la quimisorción se forma un verdadero enlace químico, equivalente a los enlaces covalentes o iónicos en la física molecular, entre el adsorbato y el sustrato, lo cual significa que la estructura electrónica de ambos es fuertemente perturbada debido a la interacción, formando así orbitales híbridos y en ocasiones también hay transferencia de carga. [36]

Un modelo sencillo de enlace covalente en la quimisorción entre una molécula con el orbital  $M$  parcialmente lleno y la superficie de un metal de transición con la banda  $d$  parcialmente llena. Esto se espera que suceda al acercarse el átomo a la superficie del sólido, pues ambos tienen orbitales parcialmente llenos. Los orbitales de ambos se traslapan y dan origen a un enlace de quimisorción con posible rehibridización que forma los orbitales  $Md$  de enlace y antienlace. En la figura 1.8, podemos ver la representación de este sistema, en el que solamente participa el orbital  $M$  parcialmente lleno del átomo y el orbital  $d$ , parcialmente lleno también, del átomo de la superficie del sólido con el que forma el enlace, no hay participación de los orbitales menos energéticos ( $s,p$ ). [40]

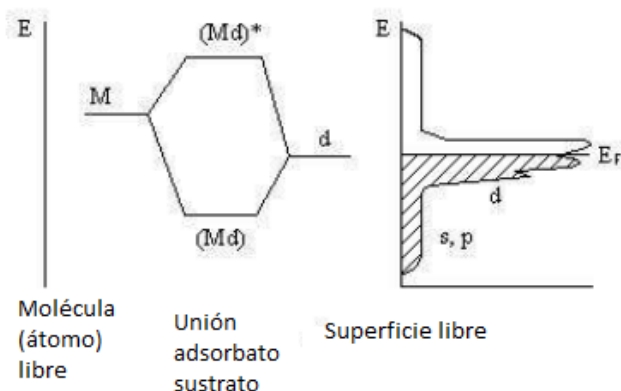


Figura 1.8: Representación esquemática de un proceso de quimisorción.

## 1.16. Enlace metálico

El enlace metálico puede presentarse en sustancias de estado sólido. El enlace metálico constituye un estado, en el que los iones atómicos con carga positiva se hallan reunidos en una red. La compensación de cargas y la estabilidad de la red se consigue por el conjunto de electrones cedidos. Corresponden a los aniones de una red iónica normal, pero no están ligados al lugar sino que se hallan distribuidos en zonas espaciales moviéndose libremente en las tres direcciones del espacio. De acuerdo con el origen de los electrones de valencia de los subgrupos de los orbitales  $s, p, d$ , o  $f$ , se forman zonas diferentes, que espacialmente no se hallan rigurosamente separadas. A causa de este solapamiento, los electrones mediante pequeñas aportaciones de energía pueden pasar de una zona a otra (conductores). [41]

## 1.17. Epitaxia

Dentro del desarrollo tecnológico y de investigación en el área de física de estado sólido principalmente en la nanotecnología y fabricación de semiconductores, se maneja la epitaxia o crecimiento epitaxial. La traducción describe muy bien el proceso de crecimiento de átomos orientado de una especie cristalina en la superficie de un cristal a partir de la disposición de átomos del material deseado sobre el sustrato. El propósito de la epitaxia es crear capas finas de alta calidad. Para aplicaciones electrónicas los sustratos más utilizados son de silicio.

A partir de una cara de un cristal de material semiconductor, o sustrato, se hace crecer una capa uniforme y de espesor pequeño con la misma estructura cristalina de este. Así es más fácil controlar de forma muy precisa el nivel de impurezas en el semiconductor, que son las que definen su carácter (ya sea N o P).

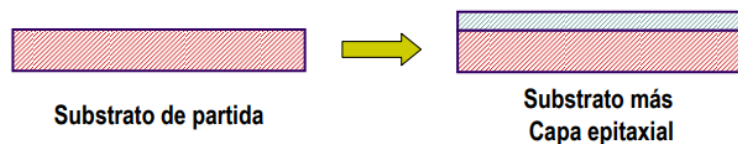


Figura 1.9: Representación esquemática del crecimiento epitaxial.

La epitaxia se divide en dos categorías muy amplias:

### *Homoepitaxia*

- La película y el sustrato son el mismo material, como Si sobre Si, GaAs sobre GaAs.
- La película por crecimiento epitaxial son más puras que el sustrato y puede doparse independientemente de eso.
- Es la epitaxia más simple



*Heteroepitaxia*

- La capa que crece difiere en términos químicos, estructura cristalina, simetría o parámetros de red con respecto al sustrato.
- Permite estructuras optoelectrónicas y bandas de gap.

Dentro de la epitaxia también existen métodos para realizar estos crecimientos epitaxiales:

- Crecimiento epitaxial en fase vapor
- Crecimiento epitaxial en fase líquida
- Crecimiento epitaxial por haces moleculares
- Química metalorgánica por depósito a vapor

## Capítulo 2

# Propiedades estructurales

En este capítulo se describen las propiedades estructurales del fosforo de aluminio (AlP) y el fosforo de galio (GaP). Primero se tratan algunas propiedades relevantes del fosforo de aluminio y fosforo de galio, así como sus componentes de estudios que son el aluminio, fósforo y galio. Se tratará el empaquetamiento compacto, ya que el fosforo de aluminio y el fosforo de galio cristaliza en la estructura compacta conocida como fcc (de inglés *face centered cubic*) quiere decir que esta constituida por un átomo en cada vértice y un átomo en cada cara del cubo.

### 2.1. Empaquetamiento compacto

Los materiales se pueden clasificar, en base al arreglo interno de sus constituyentes como materiales amorfos o cristalinos, los primeros son aquellos que carecen de orden de largo alcance, los cristales por otro lado son estructuras con orden periódico de largo alcance.

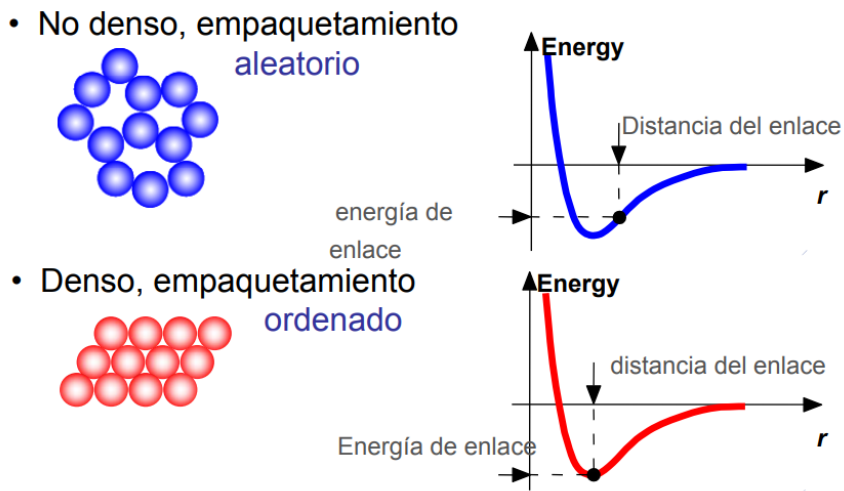


Figura 2.1: Representación de empaquetamiento, las estructuras densas y con empaquetamiento ordenado tienden a tener menores energías.

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.1. EMPAQUETAMIENTO COMPACTO

---

Los cristales pueden clasificarse en uno de los siete sistemas cristalinos, a saber: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, trigonal (romboédrico), monoclinico y triclinico, o en una de las catorce redes de Bravais que están contenidas en estos siete sistemas. La estructura cristalina se conforma de la unión de una base (unidad repetitiva, que puede ser un átomo, molécula, o agregado de partículas) y una red cristalina (red de Bravais). Los arreglos cristalinos que presentan el ordenamiento más compacto, considerando que el motivo es una esfera sólida que toca a sus vecinas, se conocen como estructuras de empaquetamiento compacto y se detallan a continuación. [51]

Se define entonces al empaquetamiento compacto como la disposición de los átomos en el espacio ocupado de menor volumen y considerando que los átomos son esferas duras y rígidas. Si en el espacio de dos dimensiones, una capa de esferas se acomoda de tal forma que cada una se rodea de otras seis, se forma el ordenamiento más compacto posible en una capa que llamaremos capa  $a$ .

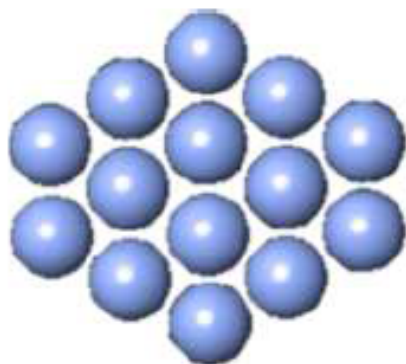


Figura 2.2: Ordenamiento compacto para una capa de esferas.

Se puede distinguir dos tipos de huecos: B y C (figura 2.3), al colocar una segunda capa de esferas, con el mismo arreglo, encima de la primera de manera que cada esfera se coloque en una hendidura entre las esferas de la primera capa, en las posiciones marcadas como B o C, siendo esta la forma más compacta de acomodar las dos capas en el espacio.

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.1. EMPAQUETAMIENTO COMPACTO

---

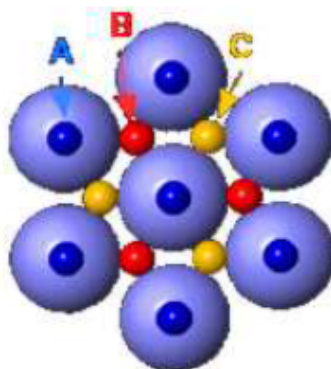


Figura 2.3: Los círculos pequeños representan las posiciones que puede tomar una capa igual de compacta sobre la capa que llamamos  $a$ , las posiciones B y C corresponden a las posiciones que permiten el empaquetamiento más compacto.

Llamamos  $a$ , a todas las capas en el espacio cuya posición coincida con las de la primera capa, y  $b$  a todas las capas que coincidan con la posición de las esferas de la segunda capa. Por último las capas que lleguemos a colocar en el conjunto de posiciones en el espacio corresponden a la figura 2.4 (a), como  $c$ , las llamaremos capa  $c$ . Se debe ahora colocar una tercer capa sobre la segunda y aquí también hay dos modos posibles de hacerlo.

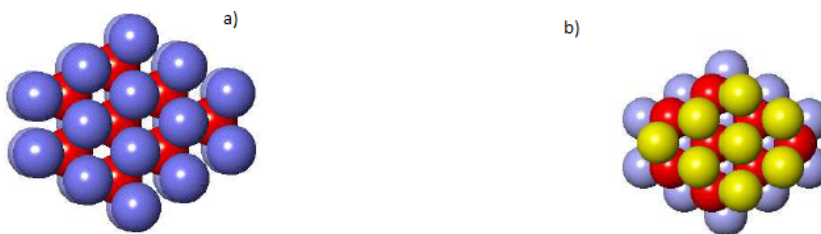


Figura 2.4: Figura a) capa  $aba$  que corresponde a una estructura tipo hcp, figura b) capas  $abc$  corresponde a una estructura tipo fcc.

A la secuencia  $abababab\dots$  se le denomina empaquetado hexagonal compacto en español o hcp en inglés (*hexagonal compact packing*). El cual coincide con la red de Bravais hexagonal. El espacio ocupado es del 74 %, los átomos de la capa B no tienen el mismo entorno que los átomos de la capa A, pues la orientación de los enlaces es diferente. El otro modo de colocar la tercera capa es tal que sus esferas no coinciden con las de la primera. Es decir, como las posiciones  $a$  y  $b$  ya están ocupadas solo quedan las del tipo C que aún no se habían ocupado.

A la secuencia  $abcabcabc\dots$  recibe el nombre de empaquetamiento cúbico compacto, abreviado ecc. El cual coincide con la red de Bravais cúbica centrada en las caras (fcc), con cuatro átomos por celda unitaria. [44] El espacio ocupado es del 74 %, los átomos de

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.1. EMPAQUETAMIENTO COMPACTO

las capas A, B y C tienen el mismo entorno. [51]

En la figura 2.5 a) se explica gráficamente la construcción por capas de las estructuras tipo hcp y fcc. Y en la figura 2.5 b) se pueden ver las celdas de estas dos estructuras.

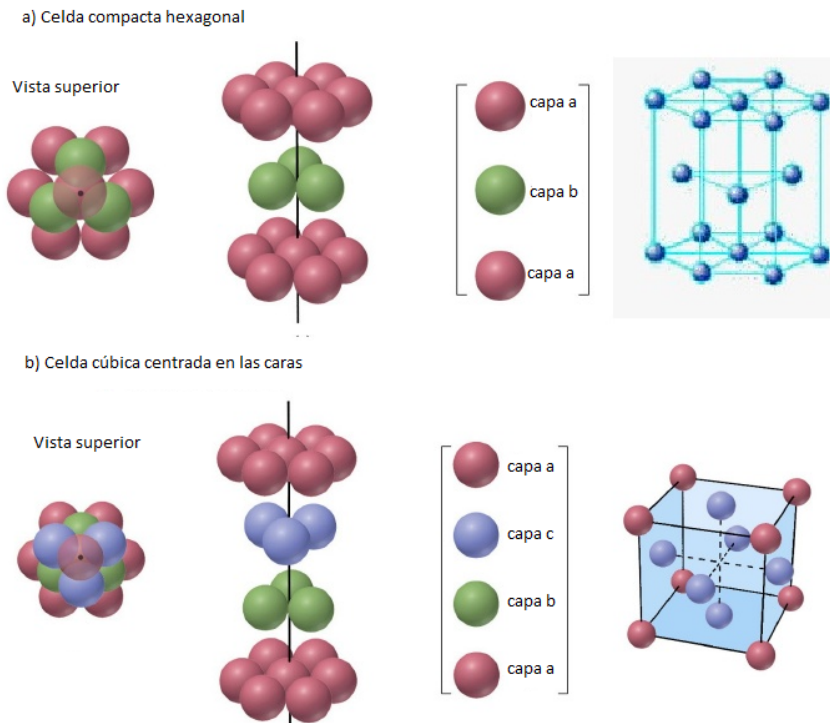


Figura 2.5: En la figura a) celda de la estructura hexagonal, b) celda unitaria de la estructura cúbica centrada en las caras.

Algunas características de los empaquetamientos compactos son los siguientes;

- Como se vio anteriormente ocupan el 74 % del espacio disponible y estas son las maneras más compactas posibles de acomodarlas. Así que es la máxima ocupación del espacio que es posible empaquetar esferas.
- En ambos empaquetamientos compactos, cada esfera está en contacto con otras doce, seis en su capa, tres de la capa superior y tres de la capa inferior.
- En los empaquetamientos compactos hay dos tipos importantes de sitios o intersticios, los tetraédricos y los octaédricos.

Los sitios tetraédricos y octaédricos los podemos ver representados en la figura 2.6;

**CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES**  
**2.1. EMPAQUETAMIENTO COMPACTO**

---

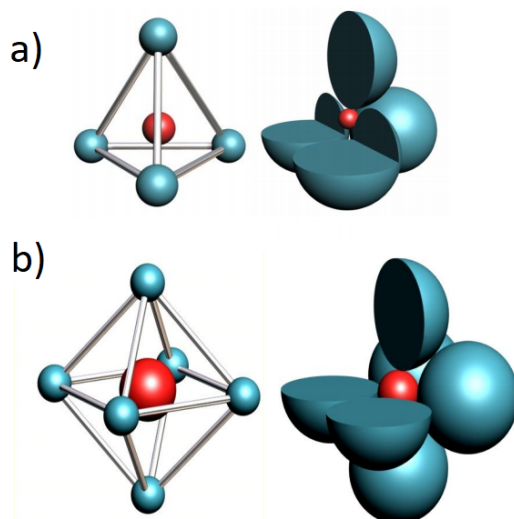


Figura 2.6: a) Las esferas azules pertenecen a elementos del empaquetamiento compacto, mientras que la esfera central roja representa el vacío dentro del intersticio que se forma cuando las esferas azules se tocan. b) La esfera central roja representa el espacio vacío del espacio intersticial octaédrico, donde debe de haber un elemento del arreglo compacto en cada vértice del octaedro.

El número de sitios tetraédricos, es una estructura de empaquetamiento compacto, sea hcp o fcc, esta es una relación de dos intersticios por cada esfera en el arreglo.

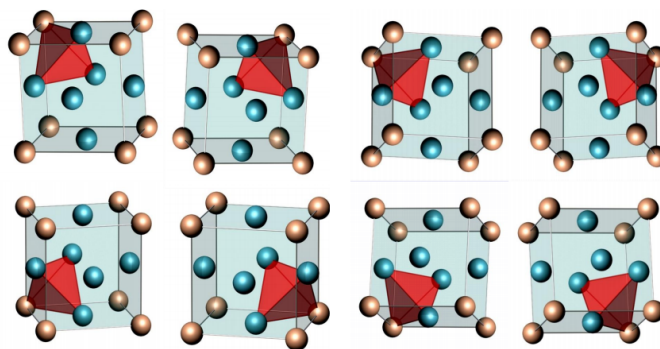


Figura 2.7: Representación de sitios tetraédricos para un sistema fcc.

El número de sitios octaédricos en una porción del espacio es igual al número de esferas contenidas en el mismo espacio. [45]

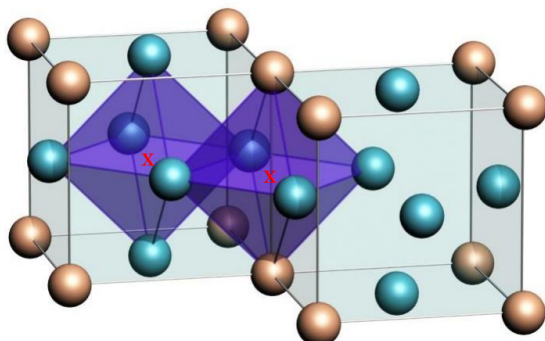


Figura 2.8: Representación de sitios octaédricos para un sistema fcc.

Para el caso específico de la wurzita su estructura es hexagonal con dos átomos por cada motivo, la cual hace que no sea tan compacta como lo sería con solo un átomo por motivo.

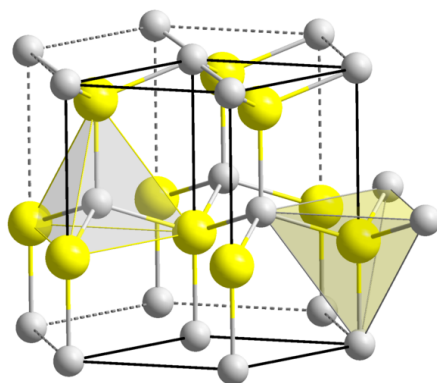


Figura 2.9: Representación de la estructura wurzita.

La estructura zinc-blenda es una estructura fcc con dos átomos diferentes por motivo, el fosforo de aluminio como el fosforo de galio solo pueden cristalizar en esta última estructura.

## 2.2. Parámetros estructurales

### 2.2.1. Fosforo de aluminio (AIP)

El fosforo de aluminio es un compuesto formado por aluminio y fósforo. Este es un semiconductor de banda amplia y es utilizado también como insecticida. Es generador de gas fosfina el cual es extremadamente tóxico para cualquier ser vivo. Este sólido es generalmente un polvo de color gris, verde o amarillo debido a la presencia de impurezas de su hidrólisis y oxidación. Tiene una estructura tipo zinc-blenda, una banda

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.3. LA SUPERFICIE ALP(111)-2X2

---

prohibida indirecta de 2.5 eV, masa molecular de  $57,9552g/mol$ , su parámetro de red es  $a = 5,4635\text{Å}$ , su densidad es de  $2,85gr/cm^3$ , su punto de fusión es a  $317,3K(44C)$ , su punto de ebullición es  $550K(277C)$ , su conductividad eléctrica a  $1,0 \times 10^{-9}W/Km$ , su conductividad térmica de  $0,235N/cmK$ , ante el agua reacciona. En la figura 2.10 se representa la forma unitaria del AIP.

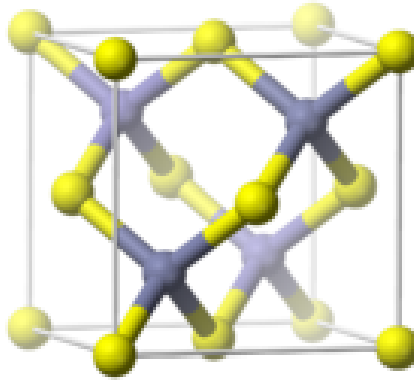


Figura 2.10: Estructura del AIP. El parámetro de red  $a=b$ , las esferas amarillas representan el fósforo y las grises, al aluminio

#### 2.2.2. Fosfuro de galio (GaP)

El fosfuro de galio es un compuesto formado por galio y fósforo, es un semiconductor de banda prohibida indirecta de 2.26 eV. Tiene un color naranja pálido, es inodoro e insoluble en agua. Tiene la misma estructura cristalina que el AIP, tipo zinc-blenda, el GaP tiene aplicaciones en sistemas ópticos. Su índice de refracción esta entre 4.30 a 262 nm (UV), 2.45 a 550 nm (verde) y 3.19 a 840 nm (IR). Cabe destacar que es más alto que en la mayoría de los materiales conocidos, incluidos el diamante. Algunas de las propiedades son las siguientes; masa molar de  $100,697g/mol$ , densidad de  $4,138g/cm^3$ , punto de fusión a 1750 K (1477 grados Celcius), parámetro de red  $a = 5,4505\text{Å}$ , conductividad térmica de  $1,1W/cmK$ . Al igual que el AIP la figura 2.1 representa su celda unitaria.

### 2.3. La superficie AIP(111)-2x2

La estructura cristalina de la superficie (111) del AIP se puede apreciar, de manera representativa en la figura 2.11, en el cual estan señalados los sitios de alta simetría donde se colocará el Ga, también se hará la migración de Ga para la primera monocapa de Al, así como el crecimiento epitaxial de GaP.



## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.3. LA SUPERFICIE ALP(111)-2X2

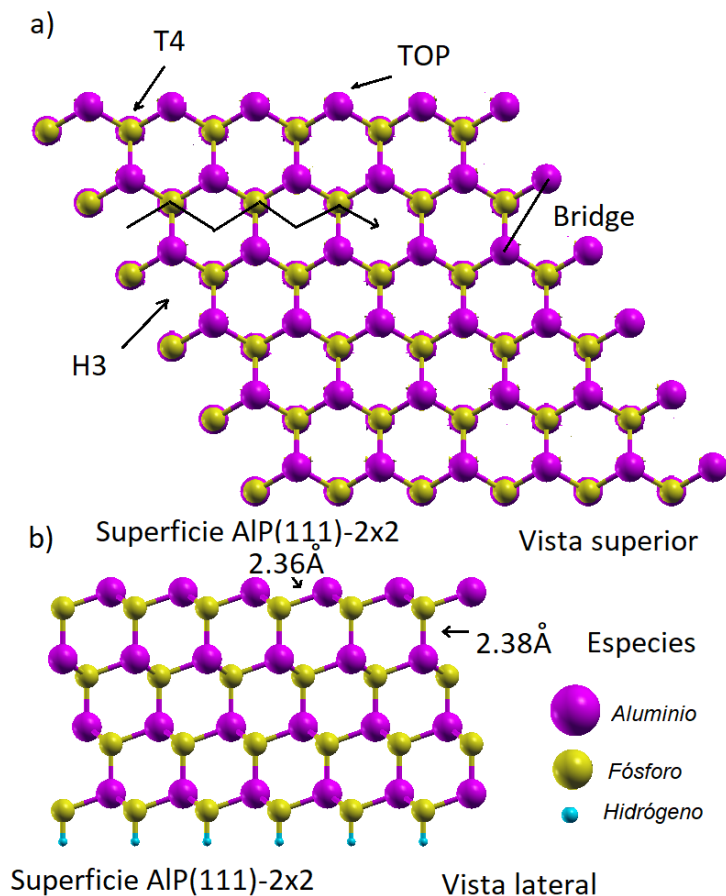


Figura 2.11: a) vista superior de la superficie (111) del AlP, las líneas representan el camino de difusión más probable y también aparecen marcados los puntos de interés considerados en los cálculos (sitios de alta simetría), b) vista lateral.

En la figura 2.11 b), se presenta también la vista lateral de la estructura de la superficie ALP(111), en la que se notan las bicapas. Los átomos de B, Al e H están representados de cada color, las líneas que unen las esferas representan enlaces covalentes. La terminación de esta superficie se puede apreciar que es de Al.

Los puntos marcados como *Top*(cima), H3(fcc), T4(hcp) y *Bridge*(puente), son los sitios de alta simetría los cuales son importantes en estudios de la adsorción de átomos sobre superficies de estructuras cúbicas (111) y hexagonal (0001). En este trabajo se considera la superficie ALP(111). En esta superficie; el sitio Top se obtiene cuando el adatomo se encuentra sobre uno de los átomos más externos de la superficie. El sitio H3 corresponde a la posición del adatomo en la posición de apilamiento de empaquetamiento compacto que da como resultado fcc. El sitio T4 es parecido a H3 solo que este corresponde a la estructura compacta hcp. El sitio Bridge, es el que está entre los sitios H3 y T4,

este es un punto de silla que corresponde a una barrera de difusión en la superficie. [46, 51]

## 2.4. Heteroestructuras

Los avances científicos que se han propiciado por el desarrollo de heteroestructuras, entre otros han permitido que la era de la miniaturización tecnológica haya visto la luz en forma de circuitos integrados o microcircuitos que reúnen todas las componentes básicas que requiere un circuito electrónico, tales como resistores, capacitores, semiconductores y transistores; sustituyendo las conexiones alámbricas por capas de aluminio y mejorando su funcionalidad al emplear elementos compuestos por diferentes tipos de semiconductores.

Entonces se le conoce como heteroestructura a la unión de dos semiconductores distintos, de manera que la composición química del sistema en conjunto cambie con la posición. La forma más simple de heteroestructura es la cohesión de dos materiales semiconductores diferentes en lo que es conocido como una heterounión. La mayoría de los dispositivos contienen combinaciones de múltiples heterouniones, por lo que su descripción más general es lo que da lugar al término heteroestructura.

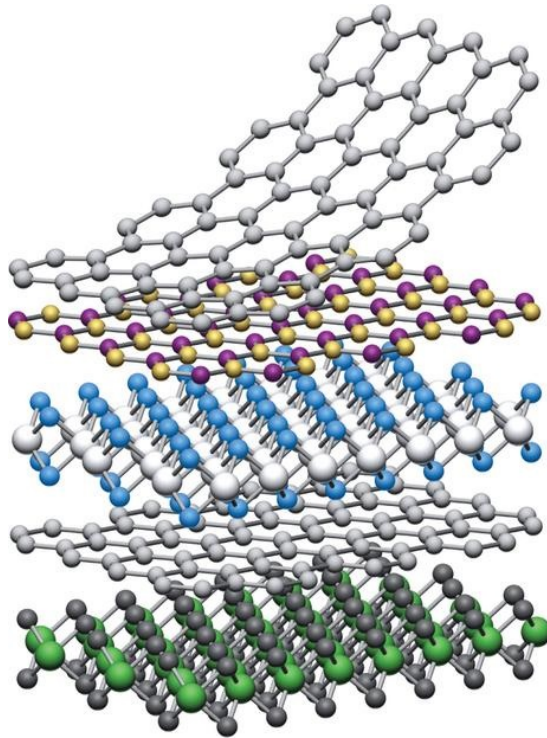


Figura 2.12: Representación de una combinación de múltiples heterouniones.

Al crearlas se necesita llegar a un equilibrio eléctrico entre ambos semiconductores, generando un flujo de portadores de carga que alinee los niveles de la energía de Fermi de cada uno y que finalmente den lugar a un desalineamiento por parte de las bandas

de conducción y de valencia de los semiconductores. Esta discontinuidad en las bandas se pueden interpretar como pozo de potencial que mantiene a los electrones y huecos confinados cuánticamente en la región activa. Entonces, lo maravilloso de éstas estructuras recae en que las concentraciones de electrones y huecos son mucho más grandes que las que se presentan cuando, por ejemplo, se insertan impurezas en un semiconductor.

El GaP crecido sobre la superficie de AIP (o viceversa) tiene por objetivo entender cómo crece este tipo de material, que, si se continúan agregando capas de AIP, GaP, AIP, GaP... lo que se obtiene es una heteroestructura. Estas heteroestructuras construidas con dos materiales que tienen diferente banda de gap forman pozos de potencial periódicos, la idea de entender su crecimiento nos sirve entonces para proponer materiales que puedan sustituirse, por otros mejores materiales o si se está proponiendo otro material, ver si es factible su síntesis (estudiando su estabilidad), también podríamos tener una idea de las propiedades que tendría, lo cual nos ayudaría a ver si nos será útil para algún uso particular.

## 2.5. Galio

Aquí revisaremos una breve descripción sobre el Ga, ya que es el elemento elegido para estudiar su interacción (adsorción) con la superficie AIP(111).

El galio es un elemento químico metálico del grupo III de la tabla periódica, de número atómico 31 y símbolo Ga, masa atómica de 69.723 umas, radio covalente de 1.26 Å, configuración electrónica  $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ , estado de oxidación 3, con estructura cristalina ortorrómbica centrada en las bases, con parámetros de red  $a = 4,5258\text{Å}$ ,  $b = 4,5186\text{Å}$ ,  $c = 4,5186\text{Å}$ , punto de fusión 302.91 K, punto de ebullición 2477 K, densidad de  $5904\text{kg}/\text{m}^3$ , conductividad eléctrica de  $6,78 \times 10^6\text{S}/\text{m}$  y conductividad térmica de  $40,6\text{W}/\text{mK}$ .

El Ga fue descubierto mediante espectroscopia por Lecoq de Boisbaudran en 1875 por su espectro característico que son dos líneas ultravioletas, al examinar una zincblenda procedente de los Pirineos. Antes de su descubrimiento la mayoría de sus propiedades fueron predichas y descritas por Mendeleev, basándose en la posición que debía ocupar el elemento en la tabla periódica.

Se hallan trazas de este metal en minerales como bauxita, carbón, diasporo, germanita y esfalerita y es subproducto en los procesos de obtención de varios metales.

El galio tiene una amplia variedad de usos en diferentes industrias, por ejemplo:

- El uso principal del galio es un semiconductor donde se utiliza comúnmente en circuitos de microondas y en algunas aplicaciones de infrarrojos. También se utiliza para fabricación de diodos LED de color azul, violeta y diodos láser.
- El galio se usa en las armas nucleares para ayudar a estabilizar el plutonio.

- Se puede utilizar en el interior de un telescopio para encontrar neutrinos.
- El galio se usa como un componente en algunos tipos de paneles solares.
- También se utiliza en la producción de espejos.
- El galinstano que es una aleación de galio, indio y estaño, se utiliza en termómetros médicos. Este ha sustituido a los tradicionales termómetros de mercurio que pueden ser peligrosos.
- El galinstano se puede aplicar al aluminio de modo que pueda reaccionar con el agua y generar hidrógeno.
- También tiene diversas aplicaciones médicas, como las sales de galio que usan para tratar a personas con exceso de calcio en la sangre.

## 2.6. Metodología

Los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Las interacciones entre electrones e iones se tratan con las aproximaciones de pseudopotenciales. Los estados electrónicos se expanden en ondas planas y las energías de correlación-intercambio se tratan dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), como están implementadas en el código PWscf del paquete "Quantum-ESPRESSO". Quantum ESPRESSO significa " *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization z PWscf "Plane Wave, self-consistent field* ". Se usaron pseudopotenciales ultrasuaves para los elementos del sistema Al, P, Ga y también para el H. En el trabajo se considera una energía cinética de corte de 30 y 240 Ry para representar la función de onda del electrón y la densidad de carga, respectivamente. El parámetro de red de la celda empleada para el cálculo es de:  $a = 5,46\text{\AA}$  los cuales fueron previamente optimizados y son muy cercanos a los valores correspondientes experimentales. [8]

Para realizar el cálculo se contruyó la supercelda para la superficie AlP(111). La supercelda se forma de una rebanada de AlP y un espacio vacío. La rebanada tiene cuatro bicapas de AlP, cada una constituida de cuatro átomos de P y cuatro de Al. Los enlaces sueltos en la superficie inferior se saturan con pseudo átomos de H con carga fraccionaria. La última bicapa de la parte inferior y los pseudoátomos de hidrógeno congelan para simular el bulto (*bulk*) en la relajación. El espacio vacío que se dejó entre la superficie superior (de estudio) y la inferior de la supercelda contigua de arriba, fue de  $10\text{\AA}$  para garantizar que la interacción entre ellas sea despreciable, y no incrementar demasiado el tiempo de cálculo. Por último el átomo de Ga se coloca en los sitios de alta simetría, para disminuir el tiempo de cálculo, con movilidad total y se corre el programa para que realice la optimización de la geometría. La periodicidad de las superceldas empleadas en la realización de los cálculos fue de  $2 \times 2$ .

Al final del proceso se analizan los resultados como: los valores de las energías totales para determinar la estabilidad de los sitios de adsorción, la longitud de enlace entre el Ga

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

### 2.6. METODOLOGÍA

---

y los átomos de la superficie, que se pueden observar como líneas que unen a los átomos que están enlazados, usando el visor gráfico XCrysDen, y la geometría final del sistema. A partir de los archivos de salida se pueden hacer varios cálculos y simulaciones adicionales. Los cálculos adicionales que se realizan corresponden a las densidades de estado total y parcial, y la densidad de carga.

Para determinar las estructuras más estables se ha determinado la energía total para las diferentes configuraciones de la adsorción de los átomos de galio. Los mínimos de energía se obtienen dejando libres las coordenadas del adatomo en los sitios de alta simetría (Top, T4 y H3). Sin embargo en algunas se permite que el sitio *Bridge* tenga las coordenadas fijas en el plano de la superficie y con libertad en la dirección perpendicular a ella. Debemos recordar que la rebanada de AIP que forma la supercelda tiene cuatro bicapas. En la parte superior se adsorbe el Ga, mientras que en la parte inferior tiene enlaces sueltos que se saturan con pseudo átomos de hidrógeno.

Para el caso de la migración de Ga para la primera monocapa de Al, el método es similar al de la adsorción de Ga, se va intercambiando la última bicapa átomo por átomo de Al por Ga, y entonces para este caso ahora el átomo adsorbido será el Al en los sitios de alta simetría, y se buscará el sistema de menor energía (con estructura más estable). A partir de su energía relativa, se calculará de igual forma la energía de formación de la superficie y construirá la gráfica de densidad de estados.

Para el crecimiento epitaxial de GaP sobre AIP, se construye la superficie de GaP de la misma forma que la superficie de AIP, pero ahora para este caso, se colocará la superficie de GaP sobre AIP, también en los sitios de alta simetría, como en los casos anteriores, con el objetivo de hallar las estructuras más estables, viendo la energía de formación de la superficie a partir de su energía relativa, y también la construcción de la densidad de estados.

## Capítulo 3

# Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la adsorción de galio sobre la superficie de AlP(111)-2x2 así como el crecimiento epitaxial de GaP tomando como sustrato la superficie AlP(111)-2x2. Los cálculos se realizaron dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), se consideraron los sitios de alta simetría para investigar la adsorción de Ga sobre la superficie, los cuales son; Top, H3, T4 y Bridge. Se ha explorado la posible migración del galio a la primera monocapa de aluminio, el átomo de aluminio desplazado es el nuevo adatomo que se adsorbe en los sitios de alta simetría, en este caso se generan dos conjuntos de alta simetría; de primera clase Top-1, H3-1, T4-1 y Bridge-1 y de segunda clase Top-2, H3-2, T4-2 y Bridge-2. Por último se usa la superficie AlP(111)-2x2 como sustrato para así explorar la formación de nano estructuras de fosfuro de galio (GaP), presentando sus propiedades electrónicas de los sistemas energéticamente estables.

Como se abordo en la parte de metodología de este trabajo, con XCrysden podremos ver las estructuras optimizadas, medir las distancias interatómicas, entre muchas más. En este mismo programa los enlaces representados con líneas que unen los átomos que lo forman, pero para corroborarlo se tomaron las mediciones de las longitudes y se comparan con la suma de los radios covalentes de los elementos involucrados.

Los radios covalentes del P, Al y Ga son  $0,82\text{Å}$ ,  $1,18\text{Å}$  y  $1,26\text{Å}$  respectivamente. Así que la longitud de un enlace covalente entre Al y Ga debe ser cercana a  $2,44\text{Å}$ .

### 3.1. Adsorción de Ga sobre la superficie AlP(111)-2x2

En la figura 3.1 se muestran los resultados para la adsorción de Ga sobre la superficie AlP(111)-2x2 en el sitio de alta simetría T4. En esta geometría el adatomo, que es el Ga, se enlaza a tres átomos de Al de la primera monocapa, los tamaños de las ligaduras Ga-Al son iguales a  $2,90\text{Å}$ .

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. ADSORCIÓN DE GA SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)-2X2

---

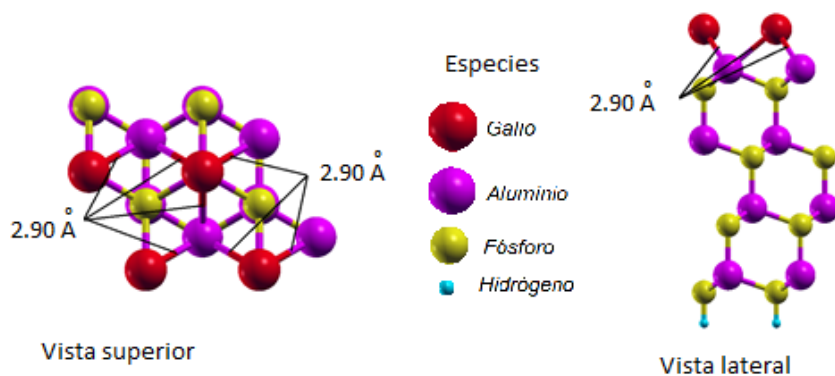


Figura 3.1: Superficie ALP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4.

Ahora cambiamos la posición de la adsorción de Ga sobre la superficie ALP en el sitio H3. En esta geometría el adatomo se enlaza solo a átomos de aluminio de la primera mono capa, donde podemos observar que los tamaños de las ligaduras Ga-Al son iguales a 2,88 y 2,89Å.



Figura 3.2: Superficie ALP(111) con una monocapa de Ga en la posición H3.

De la misma forma, hacemos la adsorción para el sitio Top. En esta geometría el adatomo que es Ga, se enlaza solo a átomos de Al de la primera monocapa, donde podemos observar que el tamaño de la ligadura Ga-Al son iguales a 2,69Å.

Por ultimo, para el caso de la adsorción de Ga en el sitio *Bridge*, el adatomo despliega una geometría diferente a la ideal, es decir, el adatomo cambia su posición donde debería ser la posición *Bridge* el cual no se preserva, el tamaño de las ligaduras de Ga-Al son iguales a 2,91Å.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.1. ADSORCIÓN DE GA SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)-2X2**

---

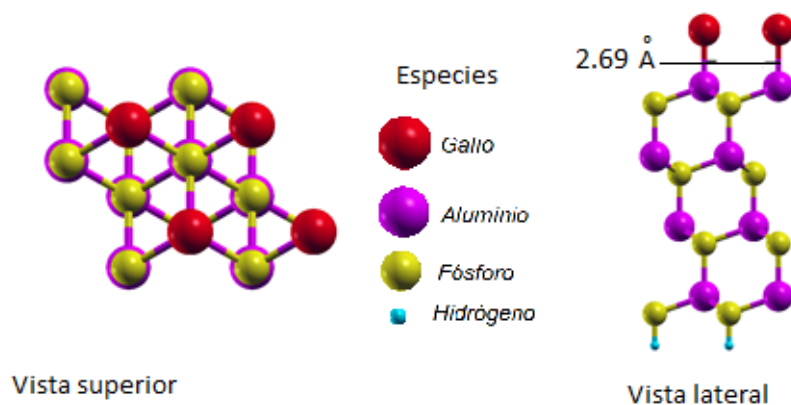


Figura 3.3: Superficie AlP(111) con una monocapa de Ga en la posición Top.

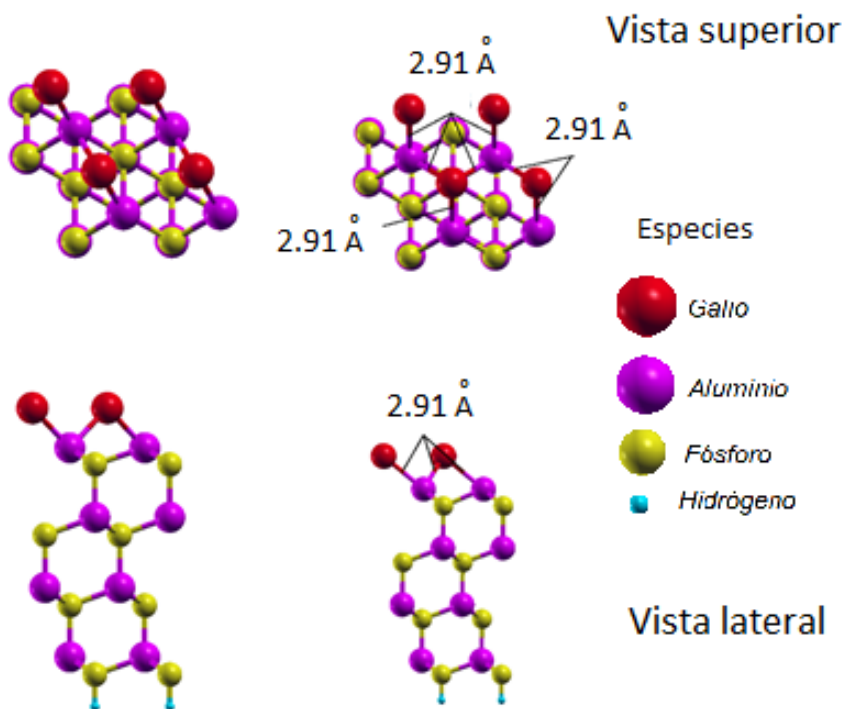


Figura 3.4: Superficie AlP(111) con una monocapa de Ga en la posición *Bridge*, en la izquierda es la posición ideal para *Bridge*, la derecha es la geometría *Bridge* no preservada.

Para calcular la energía de formación de la superficie usaremos la ecuación



**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

---

$$E_f = \frac{E_{slab} - E_{Clean} - (\mu_{Al}n_{Al} + \mu_P n_P + \mu_{Ga}n_{Ga})}{n_{Al} + n_P + n_{Ga} + n_H} \quad (3.1)$$

en la cual  $E_{slab}$  es la energía total del sistema bajo estudio,  $E_{Clean}$  es la energía de la superficie limpia,  $\mu$  es el potencial químico, para el Al, P y Ga. El potencial químico se obtiene de optimizar el parámetro de red para estos 4 casos,  $n$  es el número de átomos implicados en la superficie. [56]

En la tabla 3.1 se resumen los valores de las energías relativas (en eV) para las posiciones estudiadas. La energía cero corresponde al sitio de adsorción con mínimo de energía más bajo (la estructura mas estable) que en este caso es el sitio T4. La tabla muestra que los demás sitios tienen energías mayores. Por esta razón al sitio T4 se le considera como estado fundamental de la adsorción y/o incorporación de Ga sobre AlP(111)-2x2.

Simetría	1/4 monocapa (eV)	1/2 monocapa (eV)	3/4 monocapa (eV)	1 monocapa (eV)
H3	0.008	0.01	0.01	0.019
T4	0	0	0	0
Top	0.05	0.0003	0.03	0.05
Bridge				0.0007

Tabla 3.1: Energías relativas para la adsorción de Ga en la superficie AlP(111). El cero corresponde al sitio T4 por ser la estructura más estable.

Tomando los valores de los radios covalentes, la longitud de enlace covalente entre Ga y Al debe ser cercano a  $2,44\text{Å}$ . En la tabla 3.2 se muestran las distancias entre Al y el átomo más cercano sobre la superficie, que sería en este caso el Ga.

Simetría	Enlace Ga-Al (Å)
H3	2.89
T4	2.90
Top	2.69
Bridge	2.91

Tabla 3.2: Enlaces entre Al y Ga en los sitios de alta simetría.

### 3.2. Migración de Ga para la primera monocapa de Al

En esta sección discutiremos la migración de Ga hacia la primera monocapa de Al de la superficie AlP(111)-2x2. De esta forma el Al desplazado se convierte en el nuevo adatomo y se adsorbe sobre la superficie generando dos conjuntos de sitios de simetría. En el primer conjunto, el adatomo se enlaza a Ga y a los átomos del Al de la primera capa. En el

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

---

segundo conjunto el adatomo forma enlaces con solo átomos de Al de la primera monocapa.

La figura 3.5 presenta los resultados de la adsorción de Al sobre la superficie en la posición H3-1, sitio de alta simetría del primer conjunto. Se muestran las longitudes de enlace; el enlace Al-Ga en la superficie es de  $2,61\text{Å}$  y el de Al-Al es de  $2,63\text{Å}$ .

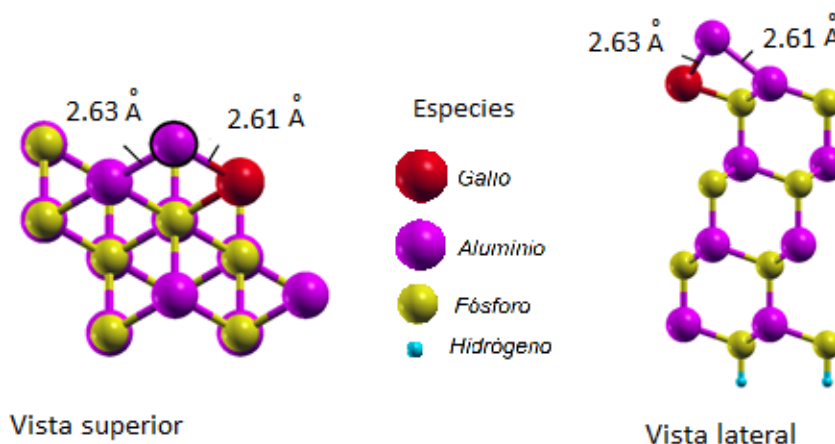


Figura 3.5: Superficie AlP(111) con un adatomo de Al en la posición H3 de primera clase.

De igual forma para el sitio T4-1. Se muestran las longitudes de enlace: el adatomo se enlaza con dos de Al de la primera monocapa y al Ga. En esta configuración los enlaces Al-Al tienen valor  $2,59\text{Å}$  y el enlace Al-Ga tiene valor  $2,54\text{Å}$ .

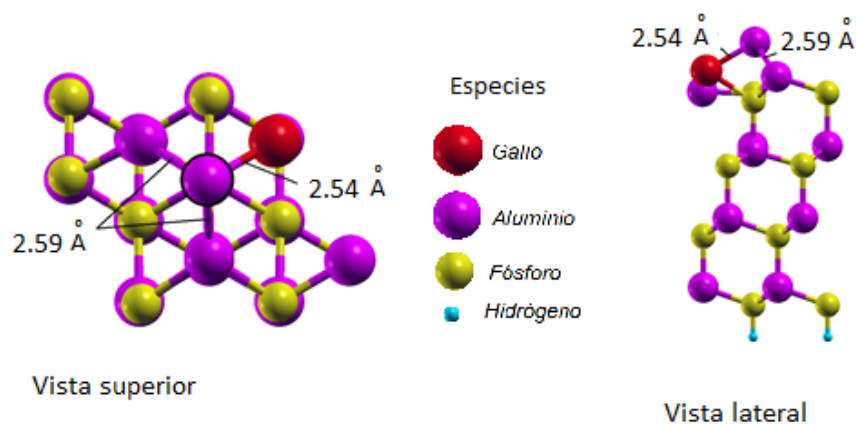


Figura 3.6: Superficie AlP(111) con un adatomo de Al en la posición T4 de primera clase.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

---

La figura 3.7 presenta la adsorción en el sitio Top-1. Se muestran las longitudes de enlace; el adatomo se enlaza solo con Ga, en esta configuración el enlace Al-Ga tiene valor de 2,61Å.

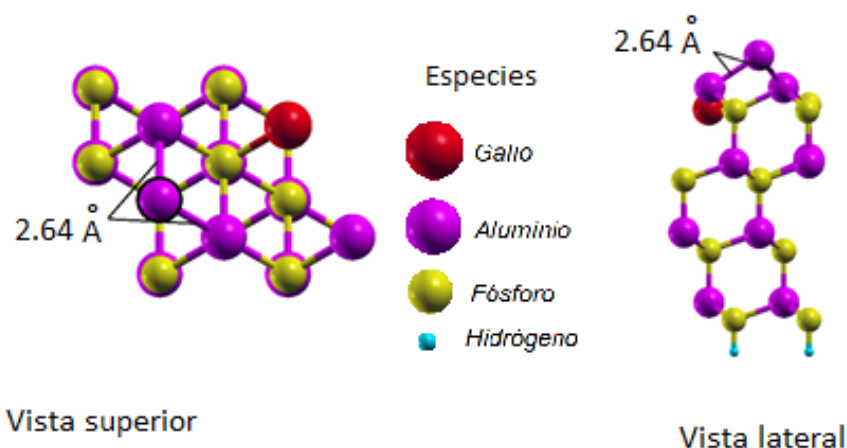


Figura 3.7: Superficie AIP(111) con un adatomo de Al en la posición *Top* de primera clase.

Veamos en la tabla 3.3, la longitud de un enlace entre Ga y Al debe ser cercano a 2,7Å. Para el caso de la migración de Ga para la primera monocapa de Al en los sitios de alta simetría de primera clase.

Simetría	Enlace Ga-Al (Å)	Enlace Al-Al (Å)
H3-1	2.61	2.63
T4-1	2.54	2.59
Top-1	2.61	0

Tabla 3.3: Enlace de Ga-Al y Al-Al en los sitios de alta simetría de primera clase.

Los resultados de la adsorción del adatomo de aluminio en el segundo conjunto de sitios de alta simetría se describen a continuación. En la figura 3.8 se reportan los resultados de la adsorción en H3-2. El adatomo de Al se enlaza a dos Al de la primera monocapa, Al-Al con valor de 2,64Å.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

---

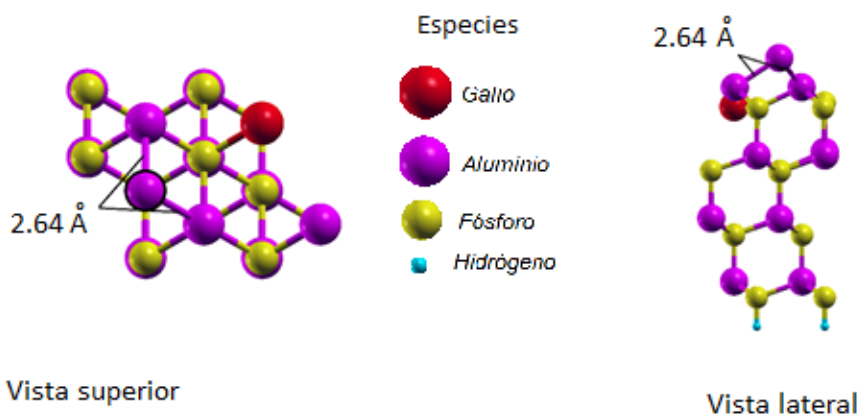


Figura 3.8: Superficie AlP(111) con un adatomo de Al en la posición H3 de segunda clase.

Los resultados de la adsorción de Al sobre la superficie AlP(111) en el sitio T4-2 se muestran en la figura 3.9. El adatomo se enlaza a dos Al de la superficie, el tamaño del enlace Al-Al es de valor 2,58Å.

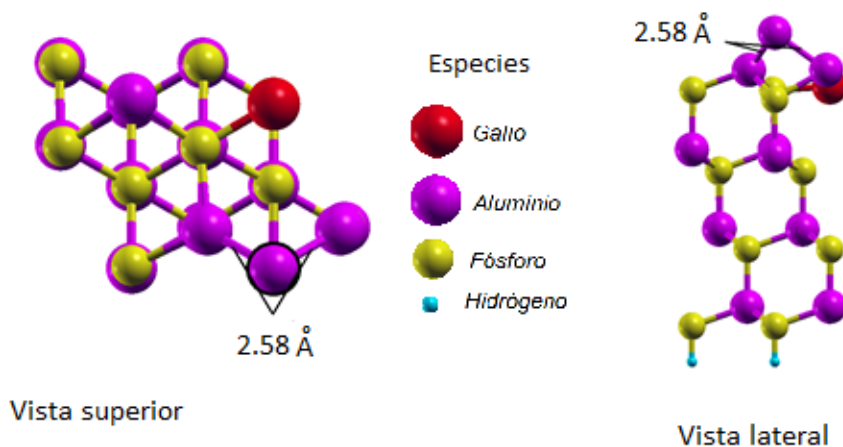


Figura 3.9: Superficie AlP(111) con un adatomo de Al en la posición T4 de segunda clase.

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL

La figura 3.10 presenta la geometría Top-2. En este caso el adatomo no despliega la geometría ideal, sino que el adatomo se enlaza a dos átomos de Al, es decir, en esta configuración los enlaces Al-Al tienen valor  $2,58\text{Å}$  de la primera monocapa, es decir, el sitio Top-2 no se preserva.

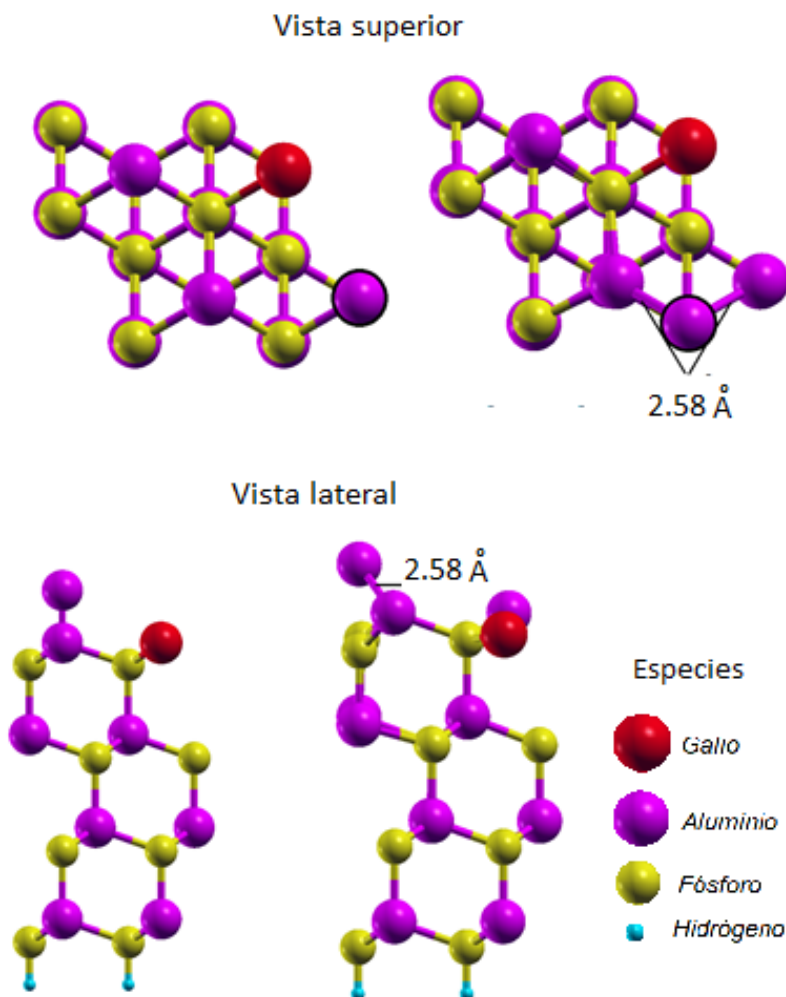


Figura 3.10: Superficie AlP(111) con un adatomo de Al en la posición *Top* de segunda clase, en la izquierda es la posición ideal para *Top*, mientras que la derecha es la geometría *Top* no preservada.

Veamos la tabla 3.4, la longitud de enlace covalente entre Ga y Al debe ser cercano a  $2,7\text{Å}$ . Para el caso de la migración de Ga para la primera monocapa de Al en los sitios de alta simetría de segunda clase.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

Simetría	Enlace Ga-Al (Å)	Enlace Al-Al (Å)
H3-2	0	2.64
T4-2	0	2.51
Top-2	0	2.58

Tabla 3.4: Enlace Al-Al en los sitios de alta simetría de segunda clase.

Ahora analizamos el caso de una monocapa de Al con la incorporación de Ga en su estructura.

La figura 3.11 despliega el sitio H3. En el cual el adatomo se enlaza a los átomos de galio, donde el enlace Al-Ga tienen valor de 2,85Å.

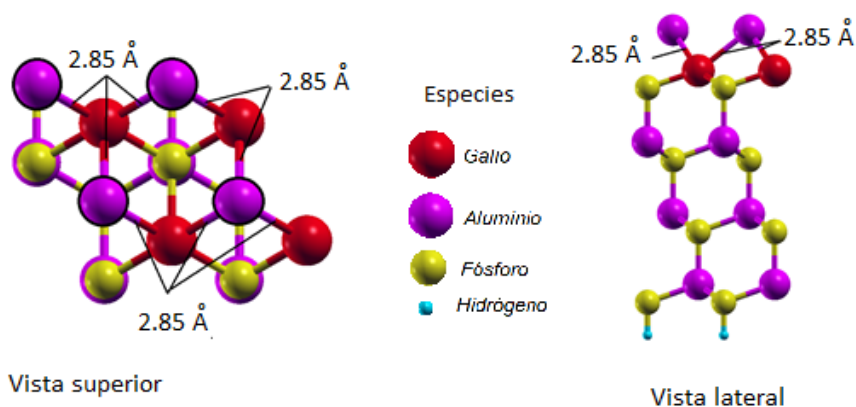


Figura 3.11: Superficie AlP(111) con un monocapa de Al en la posición H3

También es estudiado el sitio T4. En el cual el adatomo se enlaza a los átomos de Ga, donde Al-Ga tiene valor de 2,84Å

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL**

---

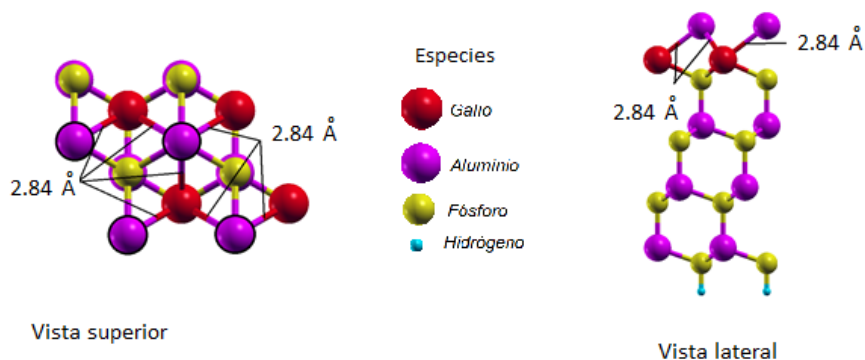


Figura 3.12: Superficie AlP(111) con un monocapa de Al en la posición T4.

La figura 3.13 muestra la geometría *Top*. En este caso el adatomo no despliega geometría ideal, sino que el adatomo se enlaza a átomos de Ga en distinta posición, es decir, en esta configuración los enlaces Al-Al tienen valor de  $2,84\text{Å}$ , de la primera monocapa, el sitio *Top* no se preserva.

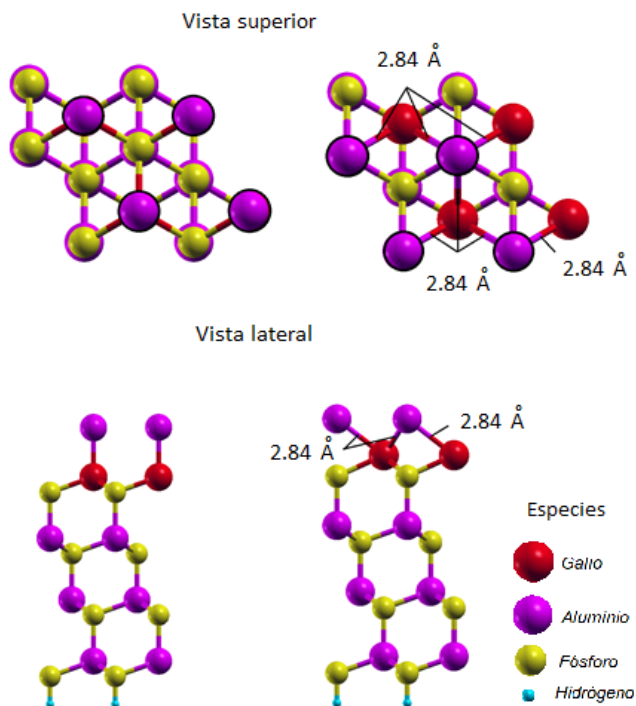


Figura 3.13: Superficie AlP(111) con una monocapa de Al en la posición *Top*, en la izquierda es la posición ideal para *Top*, mientras que la derecha es la geometría *Top* no preservada.

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.2. MIGRACIÓN DE GA PARA LA PRIMERA MONOCAPA DE AL

En la figura 3.14 se despliega la geometría *Bridge*. La misma situación ocurre que en el caso de *Top*, no se mantiene la geometría inicial, los adatomos se enlazan a átomos de Ga en distinta posición, es decir, en esta configuración los enlaces Al-Al tienen valores de 2,82 y 2,84Å de la primera monocapa, es decir, el sitio *Bridge* no se preserva.

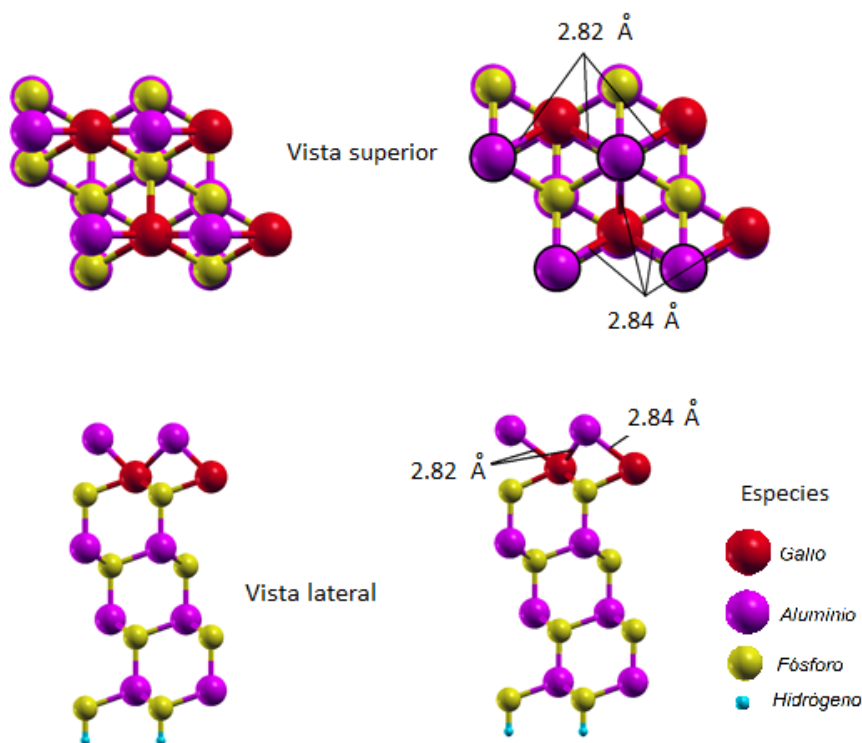


Figura 3.14: Superficie AlP(111) con una monocapa de Al en la posición *Bridge*, en la izquierda es la posición ideal para *Bridge*, mientras que la derecha es la geometría *Bridge* no preservada.

La tabla 3.5 resume los valores de las energías relativas para las posiciones estudiadas. La energía cero corresponde al sitio de adsorción más estable, para este caso de igual forma el sitio de alta simetría más estable es T4. La tabla muestra que todos los otros sitios tienen energías mayores. Por esta razón el sitio T4 es considerado como estado fundamental de la adsorción y/o incorporación de Ga sobre AlP(111)-2x2.



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE AlP(111)

Simetría	1/4 monocapa (eV)	1 monocapa (eV)
H3-1	0.004	
H3-2	0.009	
T4-1	0	
T4-2	0.0000003	
Top-1	0.00008	
Top-2	0.00008	
Bridge		0.0003
H3I		0.02
T4I		0
TopI		0.04

Tabla 3.5: Energía de formación para la incorporación de Ga en la superficie de AlP(111).

### 3.3. Crecimiento epitaxial de GaP sobre la superficie AlP(111)

Para estudiar esta parte, ahora proponemos un crecimiento de fosfuro de galio (GaP), usando como sustrato la superficie de Fosfuro de Aluminio (AlP). Para este caso de la misma forma, se usan sitios de alta simetría, calculamos la energía total que es necesaria para obtener la energía de formación. Debemos tomar en cuenta algo muy importante, al igual que los casos anteriores se busca la estructura más estable, es decir de menor energía.

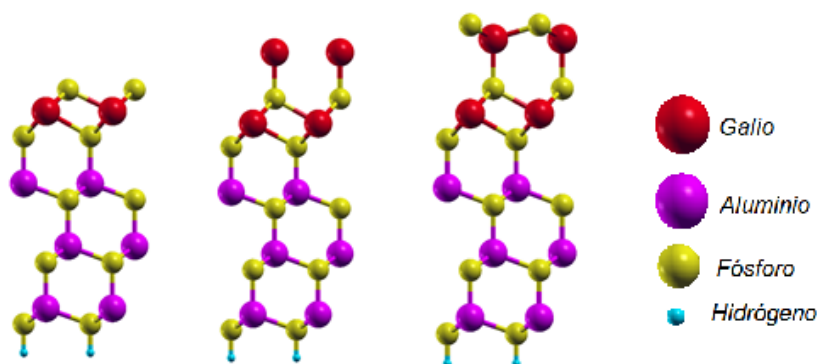


Figura 3.15: Representación del crecimiento epitaxial de GaP tomando como sustrato la superficie estudiada AlP.

Como vemos en la figura 3.15, el crecimiento de GaP será capa por capa, en los sitios de alta simetría, analizando para cada caso su comportamiento, es decir, la estabilidad estructural.

La figura 3.16, muestra el crecimiento de GaP sobre la superficie AlP(111), la capa de P se encuentra en la posición H3, donde se preserva la estructura (nomenclatura AlP-H34b).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)

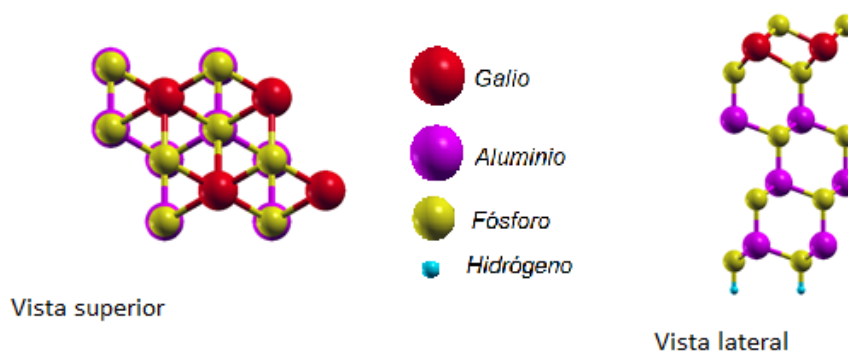


Figura 3.16: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P está en posición H3, tomando como sustrato la superficie estudiada AIP.

El crecimiento de GaP también se coloca en el sitio *Top*, pero observemos que no se preservan las posiciones ideales de la simetría (nomenclatura AIP-TOP4b).

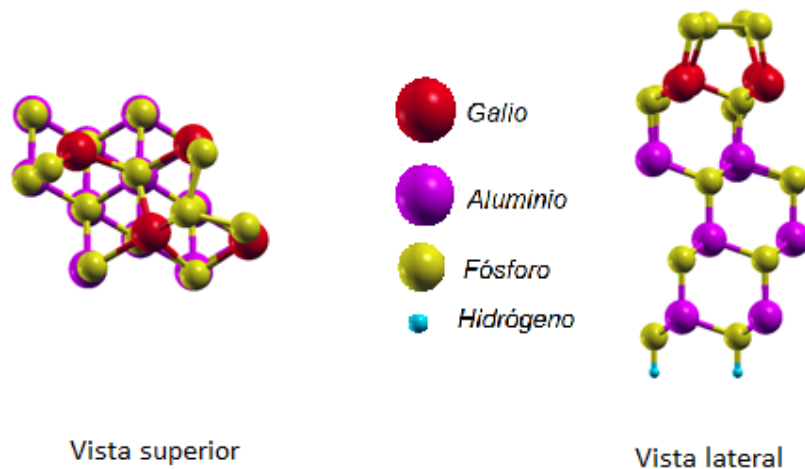


Figura 3.17: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P está en posición *Top*, tomando como sustrato la superficie AIP, no se preserva la geometría original.

En el sitio T4 al igual que *Top*, vemos que no se preserva la geometría original (nomenclatura AIP-T44b).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE AlP(111)

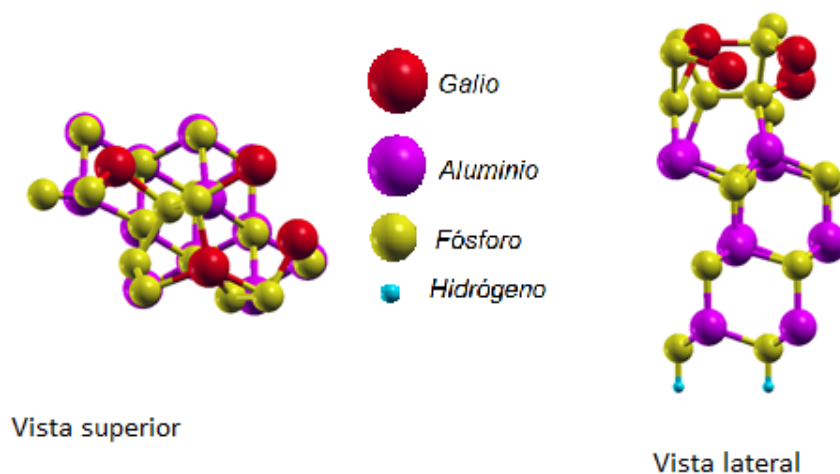


Figura 3.18: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga y P, donde la última capa de P está en posición T4, tomando como sustrato la superficie estudiada AlP, es claramente una estructura inestable.

Teniendo estas geometrías, ahora se le agrega una capa más de Ga, entonces veamos la figura 3.19 que muestra la superficie AlP con crecimiento de GaP en el sitio H3 para la capa de P y una monocapa más de Ga, observemos como se preserva la geometría (nomenclatura AlP-H34bP).

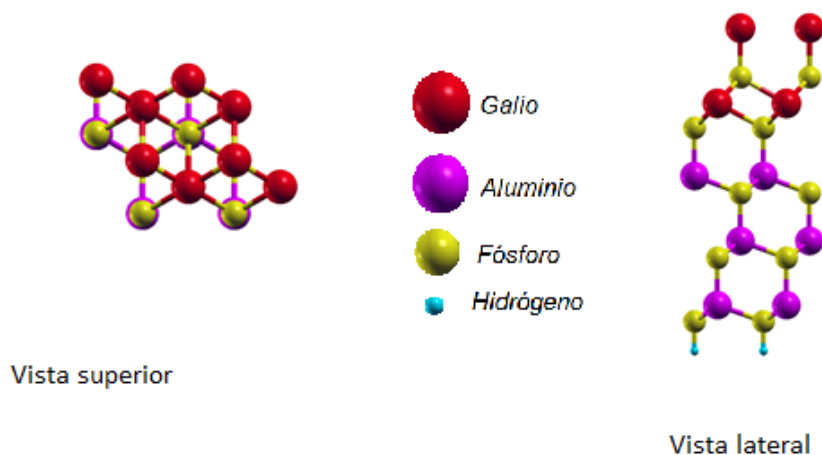


Figura 3.19: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P más una capa de Ga, donde la última capa de Ga está en posición *Top* y la capa anterior de P está en H3, tomando como sustrato la superficie del AlP.

Con la nueva monocapa de Ga en *Top*, podemos ver como incluso que ya no tienen enlaces algunos átomos debido a su inestabilidad (nomenclatura AlP-TOPGa2).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)

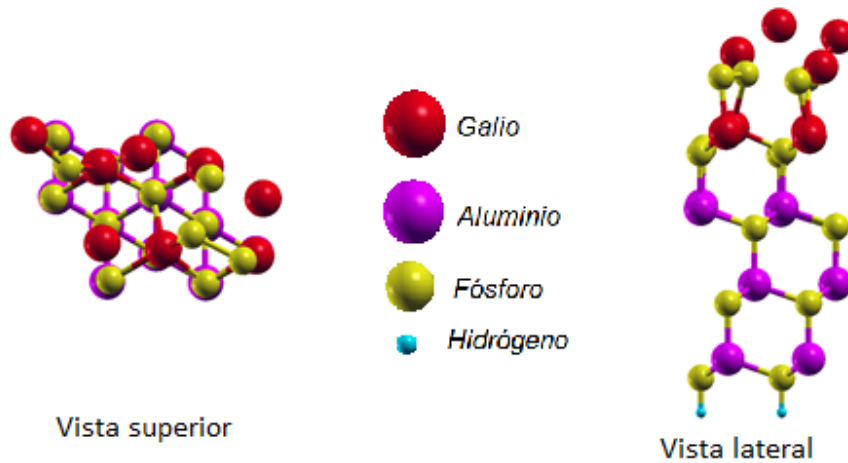


Figura 3.20: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde la última capa de P esta en posición H3 y Ga en posición *Top*, tomando como sustrato la superficie del AlP, no se preserva la geometría inicial.

Vemos en el sitio *Top*, pero en este caso la capa anterior de P esta de la misma forma en el sitio *Top*, vemos como debido a su inestabilidad no se preserva la configuración original (nomenclatura AlP-TOPGa).

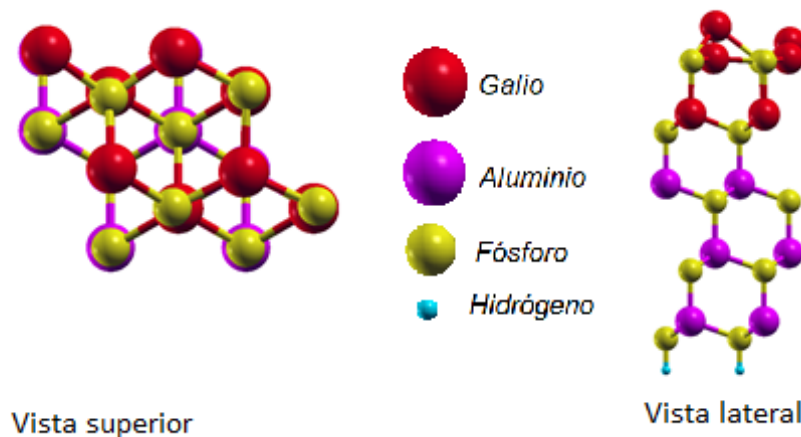


Figura 3.21: Representación del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde la última capa de P esta en posición *Top*, tomando como sustrato la superficie del AlP, no se preserva la geometría inicial.

Con la monocapa de Ga se coloca en el sitio T4, pero debido a su inestabilidad, tampoco se preserva la geometría inicial (nomenclatura AlP-T44b2).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE AlP(111)

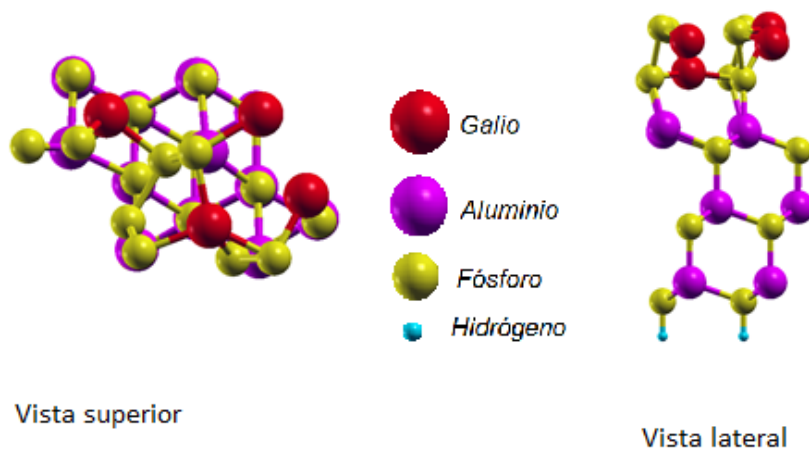


Figura 3.22: En esta figura presenta el crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P y Ga, donde Ga esta en posición T4, tomando como sustrato la superficie del AlP, no se preserva la geometría inicial.

De las imagenes anteriores podemos observar que solo se preservan las simetrías en la posición H3 con capas de P, Ga y P, mientras que si añadimos una más de Ga se preserva la simetría en la posición *Top*, entonces añadiremos una última capa de P y analizaremos las estructuras para los sitios de alta simetría.

La figura 3.23 despliega el crecimiento de GaP con una última capa de P, en el sitio Top (nomenclatura AlP-TOP4-PGa);

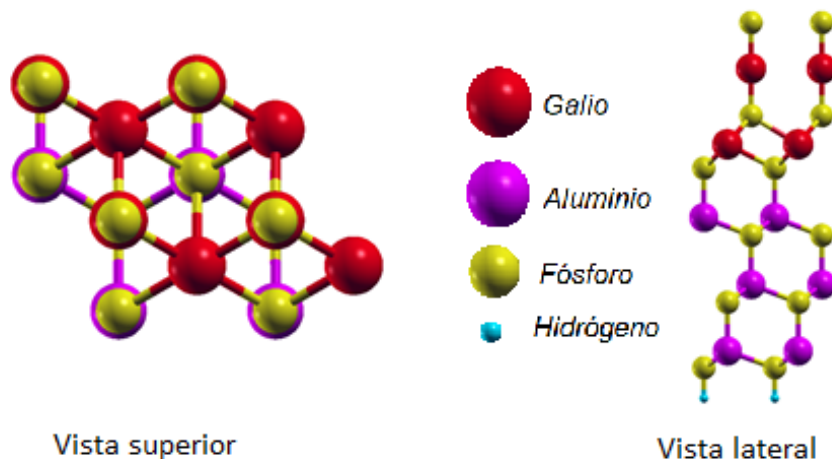


Figura 3.23: Se reporta el crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, donde la última capa de P esta en la posición *Top*.

A continuacion se reporta el crecimiento de GaP con una última capa de P, en el sitio

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)**

---

T4 (nomenclatura AIP-T4-PGa);

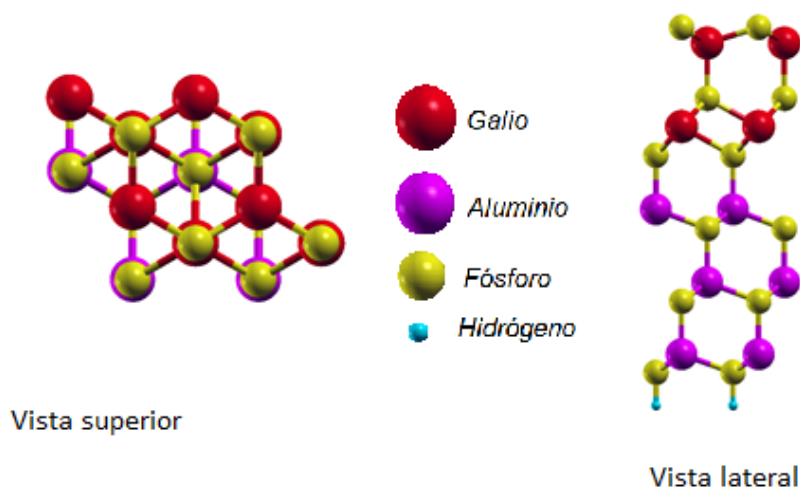


Figura 3.24: Este es un esquema del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, la última capa de P esta en posición T4.

Para terminar se reporta en la figura 3.25 el crecimiento de GaP con una última capa de P, en el sitio H3 (nomenclatura AIP-H34-PGa);

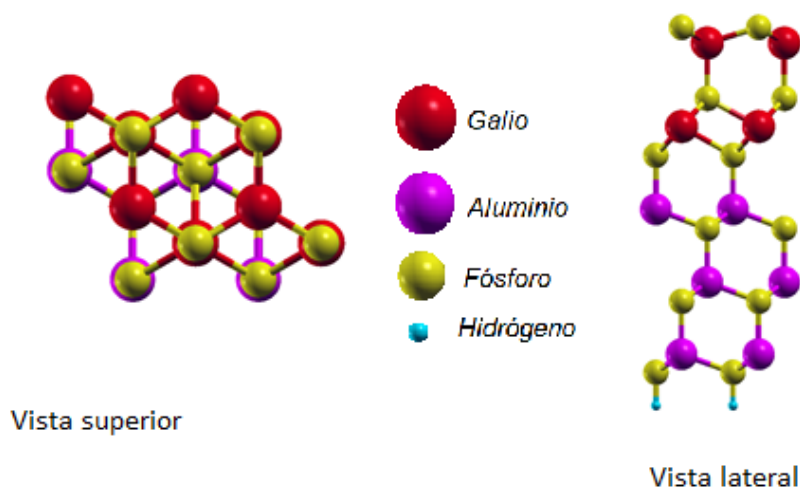


Figura 3.25: Un esquema del crecimiento epitaxial de GaP con capas de P, Ga, P, Ga y P, donde la última capa de P esta en posición T4.

Las estructuras son más estables son estas tres últimas configuraciones, esto se debe a que son las que tienen la menor energía, siendo esta última, el sitio de alta simetría más

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GAP SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)

favorable y estable, que es H3. Al ya tener la energía relativa dada por los programas de relajación de QUANTUM ESPRESSO, podemos calcular entonces sus energías de formaciones para ver el comportamiento.

Para determinar la estructura atómica mas favorable de varios modelos de Ga depositado sobre ALP(111)-2x2 con diferentes números de átomos. La energía de formación de la superficie puede ser escrita en su forma general como;

$$G(U, P, T, \mu_{Ga}, \mu_{Al}, \mu_P) = U - \mu_{Ga}n_{Ga} - \mu_{Al}n_{Al} - \mu_P n_P \quad (3.2)$$

Esta ecuación es para la temperatura T=0 K. En la ecuación, U es la energía total,  $\mu_{Ga}$  es el potencial químico del Ga y  $n_{Ga}$  es el número total de átomos de Ga en la superficie, la definición también es similar para Al y P. Los cálculos son realizados en el equilibrio térmico con ALP, esto implica que;

$$\mu_{ALP(bulk)} = \mu_{Al(bulk)} + \mu_{P(bulk)} - \Delta H_f^{ALP} \quad (3.3)$$

donde  $\Delta H_f^{ALP}$  es el calor de formación para la superficie de ALP donde el valor calculado es 1.63 eV.

En este trabajo es usada la aproximación  $G(\mu_{Ga}, \mu_{Al}, \mu_P) \approx E(\mu_{Ga}, \mu_{Al}, \mu_P)$  a T=0, donde el límite inferior corresponde a  $\mu_P = \mu_{P(bulk)}$ , y con límite superior a  $\mu_{Ga} = \mu_{Ga(bulk)}$ .

$$E_f = \frac{E_{slab} - E_{Clean} - (\mu_{Al}n_{Al} + \mu_P n_P + \mu_{Ga}n_{Ga} + \mu_H n_H)}{n_{Al} + n_P + n_{Ga} + n_H} \quad (3.4)$$

En la cual  $E_{slab}$  es la energía relativa que nos proporciona el programa relax al correrlo,  $E_{Clean}$  es la energía de la superficie limpia. Entonces la diferencia de los potenciales químicos es  $\Delta\mu = \mu_{Al} - \mu_P$ , los límites entonces seran de la forma  $\mu_{Ga(bulk)} - \mu_{P(bulk)} - \Delta H_f^{ALP} < \Delta\mu < \mu_{Ga(bulk)} - \mu_{P(bulk)} + \Delta H_f^{ALP}$ , el cual corresponde a las condiciones de intervalo de rico-P y rico-Ga. [56]

En la figura 3.26 se muestran las energías de formación para las diferentes configuraciones formadas de GaP sobre ALP(111). El potencial químico varia desde P- *rich* a Ga-*rich* (del inglés, rico en P y rico en Ga).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE GaP SOBRE LA SUPERFICIE ALP(111)

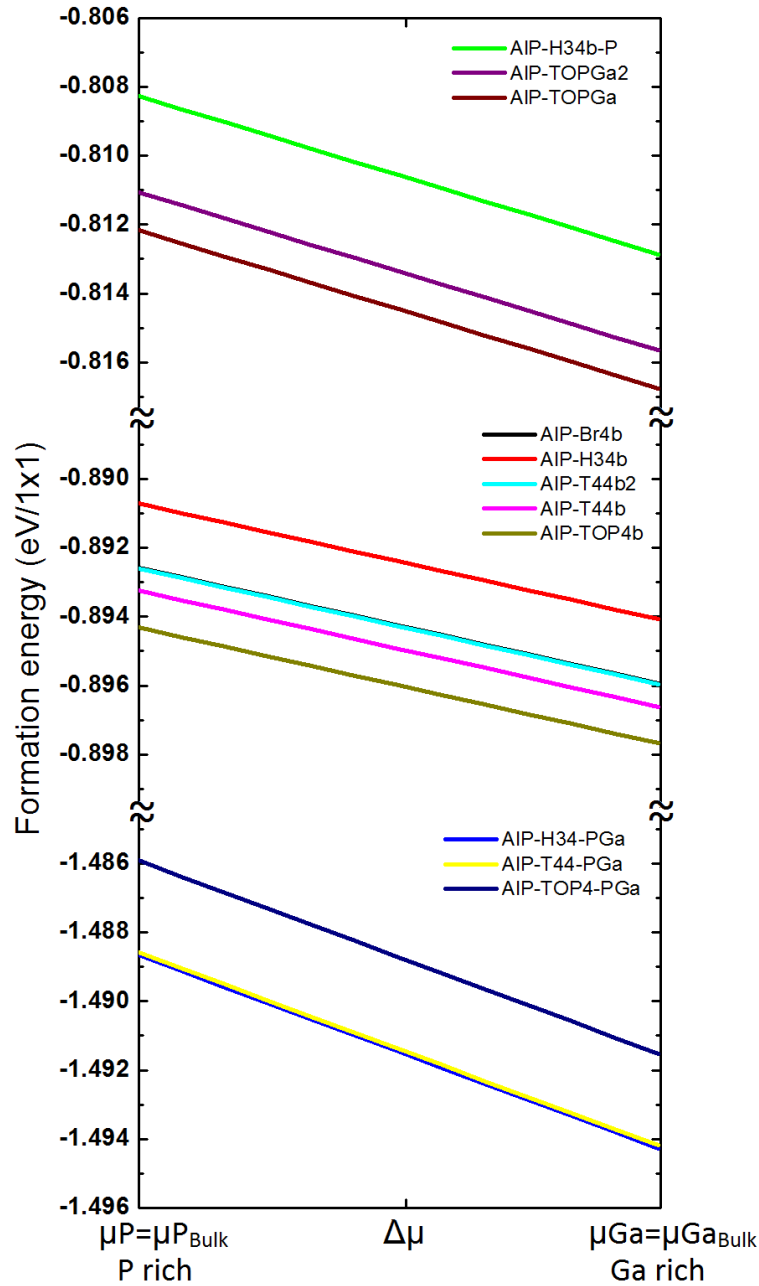


Figura 3.26: La figura muestra la energía de formación del crecimiento epitaxial de GaP sobre la superficie ALP(111).

Energías de formación para todos los sistemas estudiados y por cada región. Los sistemas con mayor energía son las más inestables y los de menor los más estables. Los más inestables son las superficies que se desarmaron, los intermedios no tienen secuencia y los más estables demuestran crecimiento epitaxial. Como se tomó de sustrato la superficie ALP(111), el GaP que crece arriba tiene signo contrario GaP(-1-1-1), esto es, que cada



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

---

Al tiene un P encima y después se invierte cada P tiene un Ga arriba, se invierte la terminación en la interface.

En la tabla 3.6 se resumen los valores de las energías de formación, para las posiciones estudiadas anteriormente. La energía cero corresponde al sitio con mínimo de energía, la estructura más estable que para nuestro caso es H3.

Nomenclatura	Energía de Formación (eV)
AIP-H34-PGa	0
AIP-T44-PGa	0.05
AIP-TOp4-PGa	1.79

Tabla 3.6: Energía de formación para el crecimiento epitaxial de GaP tomando como sustrato a la superficie de AIP(111).

Por esta razón el sitio H3 es la estructura más estable para el crecimiento de una estructura de GaP usando como sustrato nuestra superficie AIP(111)-2x2.

### 3.4. Densidad de estados

Para estudiar las propiedades electrónicas consideramos las estructuras con los mínimos de energía, esto quiere decir, que son las estructuras más estables. Para este caso, se analizaran 6 densidades de estado, como ya vimos anteriormente, sabemos que sitio de alta simetría es la más estable, y a partir de ahí construiremos las gráficas de densidad de estados y densidad de estados proyectados.

Entonces determinamos las densidades de estados totales y proyectadas, donde el cero corresponde al nivel de Fermi. La energía de Fermi divide la banda de valencia (donde todos los estados electrónicos están ocupados con electrones) de la de conducción (donde todos los estados electrónicos están desocupados, por lo que se consideran estados virtuales), es decir, los estados electrónicos por debajo de cero están llenos y por arriba están vacíos.

En la gráfica mostramos la densidad de estados proyectados, es decir, se despliegan los orbitales s y p para el Al y P, mientras que para el Ga los orbitales s, p y d. Observemos las graficas (figura 3.27 y 3.28) para la superficie de AIP(111)-2x2 limpia;

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

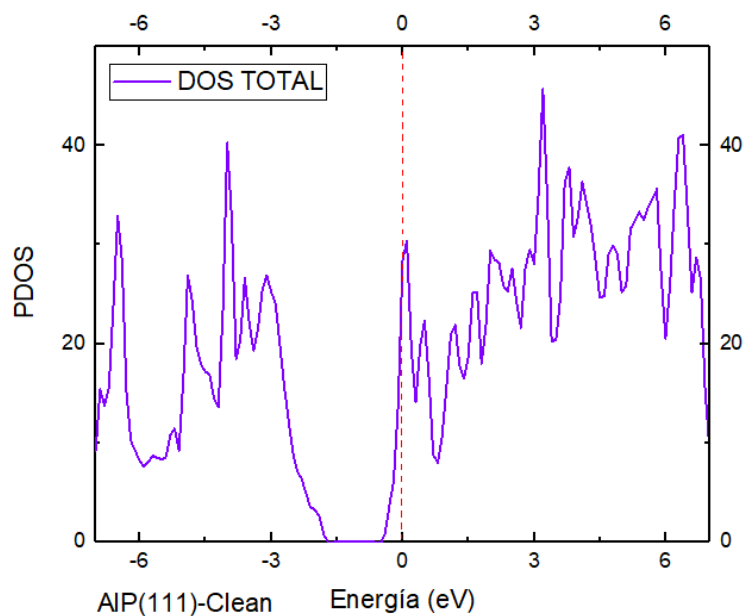


Figura 3.27: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) limpia.

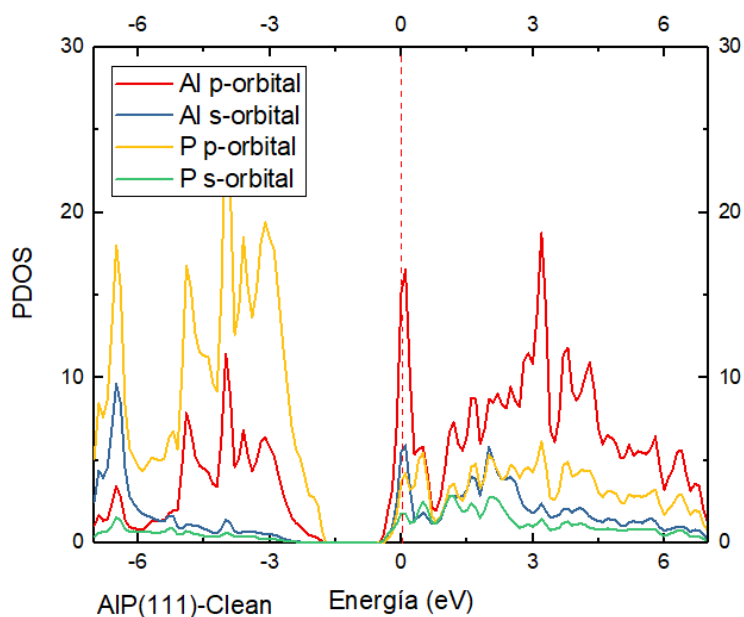


Figura 3.28: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) limpia.

Comparando la densidad de estados proyectados con la densidad de estados total, podemos analizar más a detalle la contribución en su distribución electrónica, observemos cuidadosamente que para nuestra superficie en limpio, en los estados ocupados quien contribuye más a la distribución electrónica es P con el orbital p, Al con el orbital p, Al con el orbital s, y P con el orbital s, respectivamente, mientras que para los estados electrónicos

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

desocupados quien contribuye más a la distribución electrónica es Al con el orbital p, P con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, P con el orbital s, respectivamente.

Para nuestro caso no existe ningún gap de energía en el nivel de Fermi, esto nos dice que la estructura se comporta como un conductor metálico.

#### 3.4.1. Densidad de estados para la adsorción de Ga sobre la superficie de AIP(111)

Como vimos anteriormente para el caso de 1/4, 1/2, 3/4 y una monocapa para la adsorción de Ga sobre la superficie de AIP(111)-2x2 el sitio de alta simetría óptimo es T4, así que para este caso analizaremos la densidad de estados en la posición T4, con sus respectivas gráficas.

Ahora observamos la siguiente gráfica de densidad de estados total para la posición T4 con una monocapa de Ga;

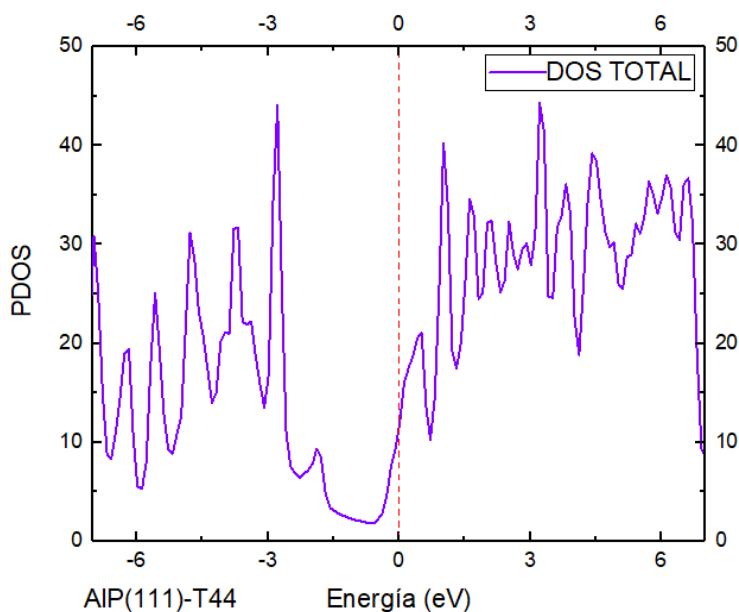


Figura 3.29: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4.

Mientras esta gráfica muestra la densidad de estados proyectados;

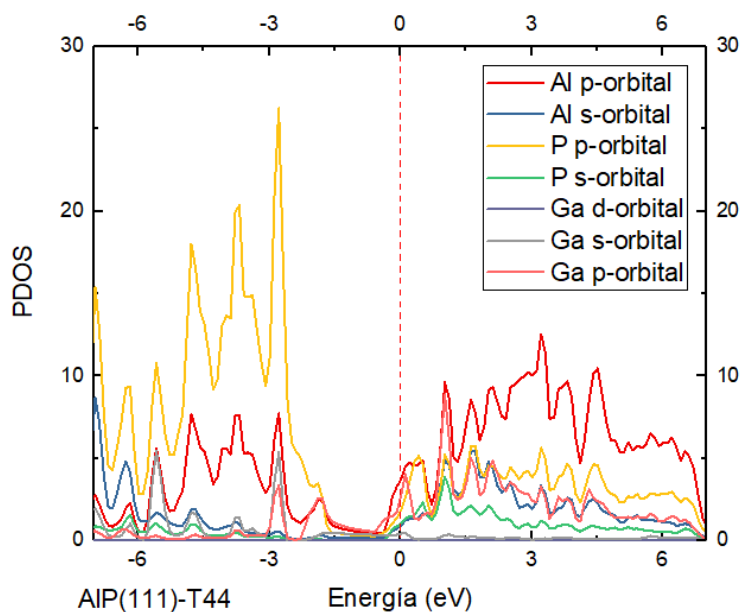


Figura 3.30: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con una monocapa de Ga en la posición T4.

Veamos la densidad de estados proyectados quien contribuye en los estados electrónicos ocupados es P con el orbital p, Al con el orbital p, Al con el orbital s, Ga con el orbital s, P con el orbital s, Ga con el orbital p y Ga con el orbital d, respectivamente, mientras que para los estados electrónicos desocupados, Al con el orbital p, P con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, P con el orbital s, Ga con el orbital s y Ga con el orbital d, respectivamente, en el mismo caso que el anterior no existe un gap de energía en el nivel de Fermi.

### 3.4.2. Migración de Ga a la primera capa de Al

En esta subsección discutiremos la migración de Ga hacia la primera monocapa de Al de la superficie AIP(111). De esta forma el Al es desplazado y se convierte en el nuevo adatomo que se adsorbe sobre la superficie de AIP, (como ya se estudiarón en capítulos anteriores). Analizamos el caso en que se añade una monocapa de Al y como vimos anterioremente el sitio de alta simetría óptimo es T4, igual que en la adsorción de Ga.

Ahora observamos la densidad de estados total para la posición T4 con una monocapa de Al;

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.4. DENSIDAD DE ESTADOS**

---

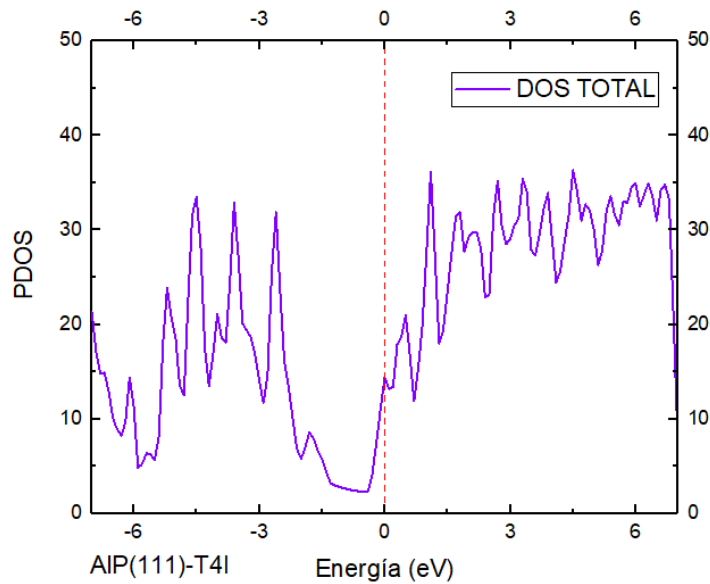


Figura 3.31: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición T4.

Para el mismo caso, la densidad de estados proyectados;

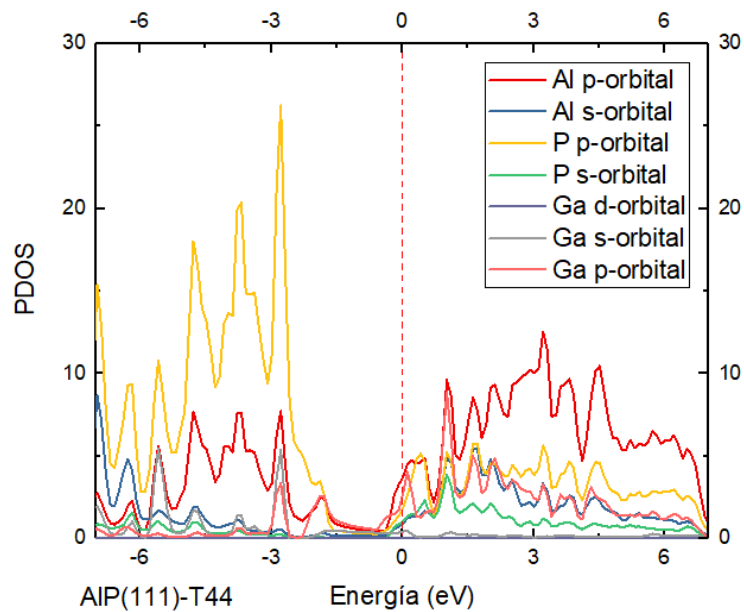


Figura 3.32: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con una monocapa de Al en la posición T4.

Veamos como tiene ligeros cambios a los dos anteriores casos, entonces en los estados

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

ocupados quien contribuye más a la distribución electrónica es P con el orbital p, Al con el orbital p, Al con el orbital s, P con el orbital s, Ga con el orbital p, Ga con el orbital s y Ga con el orbital d. En los estados ocupados, Al con el orbital p, P con el orbital p, Al con el orbital s, P con el orbital s, Ga con el orbital p, Ga con el orbital s y Ga con el orbital d, tampoco existe un gap de energía en el nivel de fermi en este caso.

#### 3.4.3. Formación de una nano estructura de GaP sobre la superficie de AIP

Después de analizar los casos anteriores con la adsorción y migración de Ga sobre la superficie AIP(111)-2x2, ahora tomaremos la superficie AIP como sustrato para el crecimiento de una nano estructura de GaP, como se vio en capitulos anteriores, se estudio su energía de formación para sus diferentes sitios de alta simetría, los cuales los estables resultaron ser AIP-H34-PGa, AIP-T44-PGa y AIP-TOP4-PGa como se ve en la imagen 3.33;

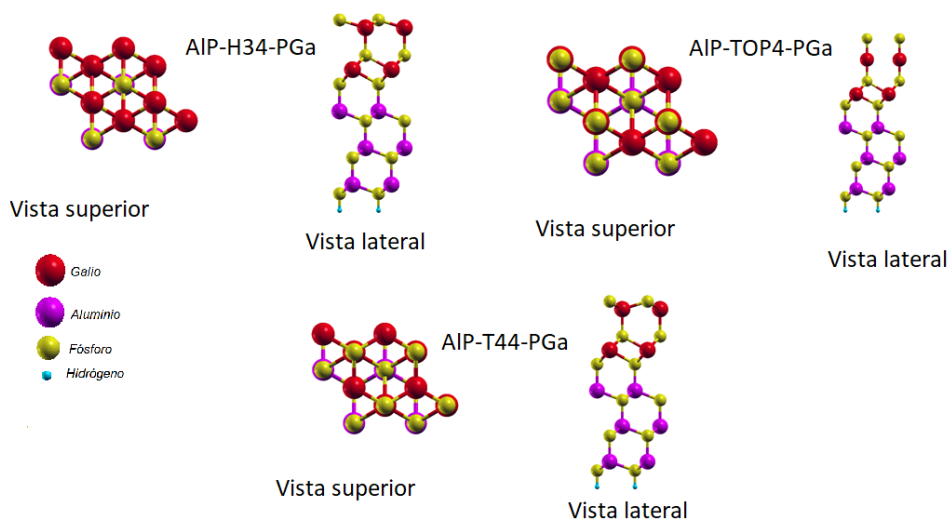


Figura 3.33: Estructuras más estables del crecimiento de GaP sobre la superficie de AIP.

Para el caso de AIP-H34-PGa el cual es la estructura más estable con la menor energía de formación;

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

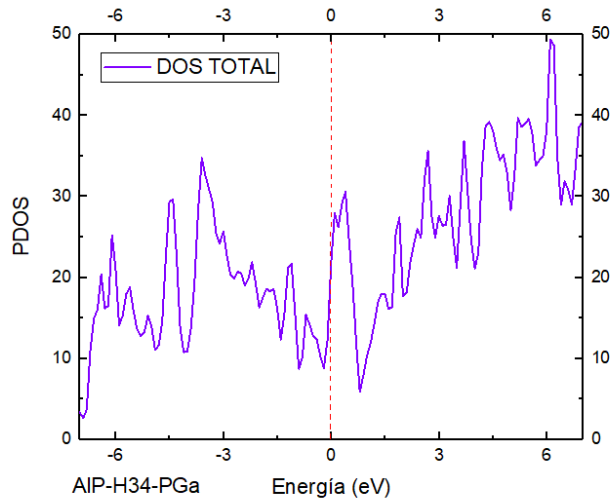


Figura 3.34: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición H3.

con su respectiva densidad de estados proyectados;

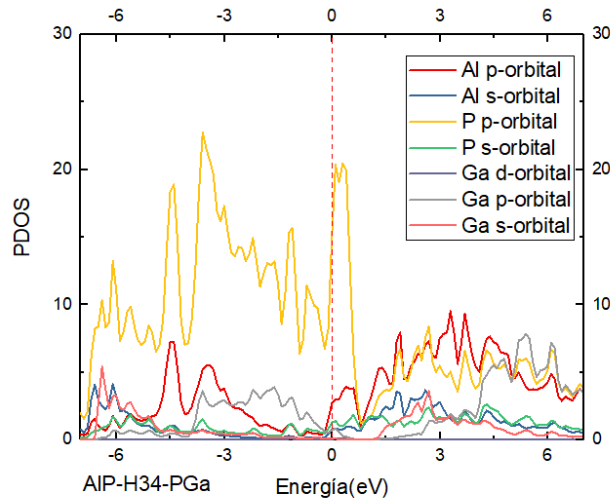


Figura 3.35: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición H3.

Analizamos la densidad de estados y vemos que en los estados ocupados su contribución electrónica es P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, Ga con el orbital s, P con el orbital s y Ga con el orbital d. Para los estados desocupados P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, Ga con el orbital s, P con el orbital s y Ga con el orbital d.

Para el caso de AIP-T44-PGa el cual es la segunda estructura más estable con la

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

menor energía de formación;

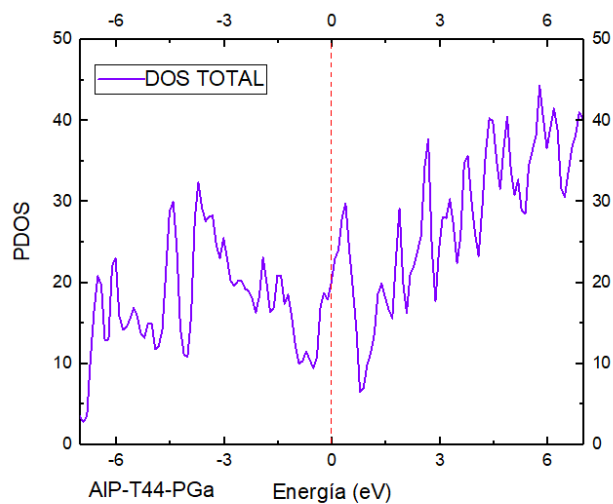


Figura 3.36: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición T4.

también presentando su densidad de estados proyectados para este caso;

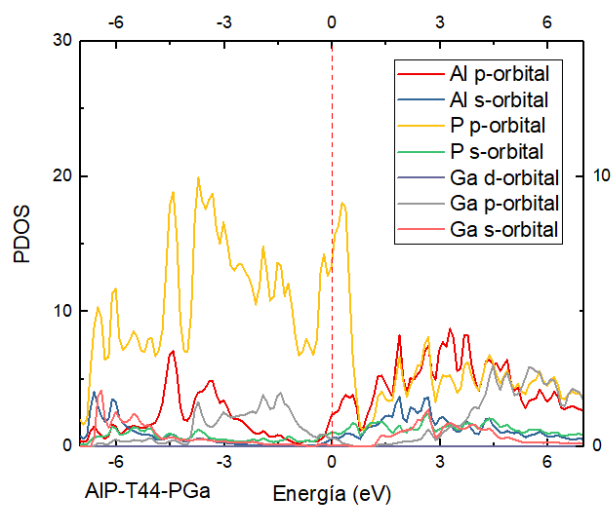


Figura 3.37: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición T4.



### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.4. DENSIDAD DE ESTADOS

---

Veamos que en estas estructuras, su contribución es similar, para la posición T4 en los estados ocupados es P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Ga con el orbital s, Al con el orbital s, P con el orbital s y Ga con el orbital d. Para sus estados desocupados P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, P con el orbital s, Ga con el orbital s y Ga con el orbital d.

Por último el caso de AIP-TOP4-PGa el cual es la tercera estructura más estable con la menor energía de formación;

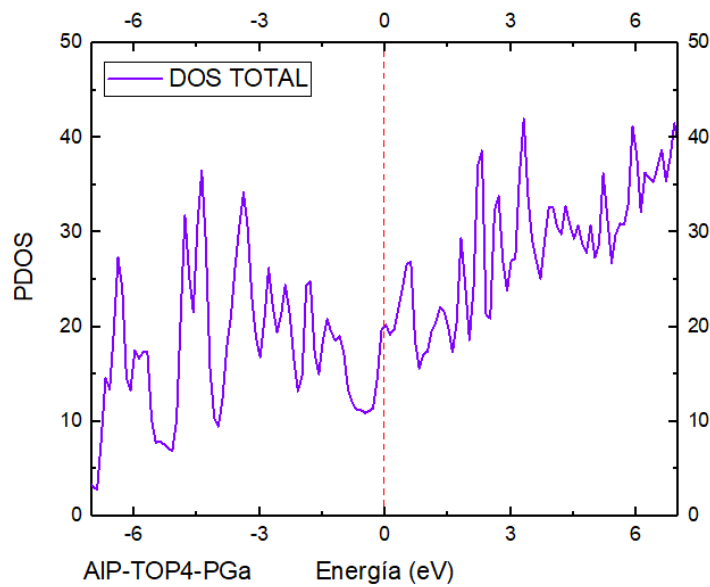


Figura 3.38: Densidad de estados total para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición *Top*.

como los casos anteriores, su densidad de estados proyectados;

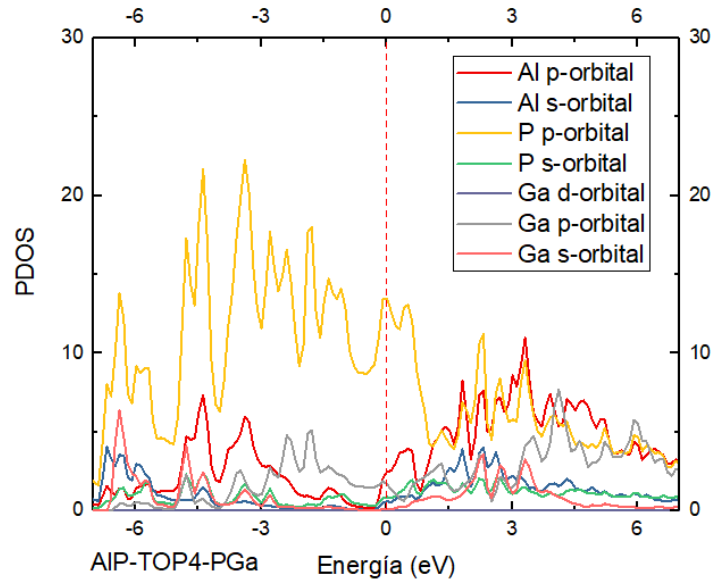


Figura 3.39: Densidad de estados proyectados para la superficie AIP(111) con crecimiento de GaP en la posición *Top*.

Por último analicemos el caso de *Top*, que de igual forma, su contribución a los dos casos anteriores es similar, entonces veamos para los estados ocupados P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Ga con el orbital s, Al con el orbital s, P con el orbital s y Ga con el orbital d. Mientras que sus estados desocupados P con el orbital p, Al con el orbital p, Ga con el orbital p, Al con el orbital s, Ga con el orbital s, P con el orbital s y Ga con el orbital d.

Estas tres estructuras son las más viables para el crecimiento de GaP sobre la superficie de AIP(111), las tres estructuras no presentan gap de energía en el nivel de fermi, aunque hay que hacer la aclaración de que se empieza con una superficie (111) del AIP, el GaP que crece arriba tiene una superficie GaP(-1-1-1), lo que quiere decir que cada Al tiene un P arriba y después se invierte, cada P tiene un Ga arriba, es decir, se invierte la terminación en la interface.

## Capítulo 4

# Conclusión

En esta tesis se han estudiado las estructuras atómicas y electrónicas de la adsorción y migración de galio (Ga) sobre la superficie (111)-2x2 del fosforo de aluminio con estructura zinc blenda mediante cálculos de la energía total dentro de teorías primeros principios. Los estudios se han realizado usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante el código PWscf del paquete quantum ESPRESSO. La interacción electrón-ión se modeló con pseudopotenciales y la energía de correlación e intercambio se aproximó con el método del gradiente generalizado (GGA). Para estudiar la superficie se aplicó el método de supercelda, la cual se formó de una rebanada de AlP y un espacio vacío. Para investigar la adsorción del Ga sobre la superficie y la epitaxia de GaP sobre AlP se consideraron sitios de alta simetría: *Top*, H3, T4 y *Bridge*.

En la adsorción de Ga se muestra que el sitio más favorable es T4 para todas las coberturas de Ga. En la migración del adatomo de Ga a la primera monocapa de Al, el átomo de Al desplazado es adsorbido sobre la superficie AlP, mostrando que la estructura más estable pertenece al sitio T4 al igual que la adsorción de Ga sobre AlP. La densidad de estados nos muestra que la superficie tiene características metálicas. También se investigaron las primeras etapas del crecimiento epitaxial de GaP sobre el sustrato de AlP(111). Los resultados muestran que cuando se coloca una monocapa de Ga en el sitio H3, esto puede producir el proceso de crecimiento inicial. Dando como resultado tres estructuras más favorables en el sitio H3, T4 y *Top*, reportadas en la sección de resultados. Si embargo el crecimiento de la capa de GaP tiene superficie con orientación (-1-1-1).

# Capítulo 5

## Apéndice

### 5.1. QUANTUM ESPRESSO

Como se vio en los capitulos anteriores, los cálculos se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad(DFT), las interacciones entre electrones e iones se trataron con aproximaciones de pseudopotenciales. Los estados electrónicos se expanden en ondas planas y las energías de correlación-intercambio se tratan dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), como están implementadas en el código PWscf del paquete QUANTUM ESPRESSO.

En esta tesis para analizar los sistemas, se siguen los siguientes pasos para generar los programas;

- Crear un archivo de entrada
- Calcular la relajación del sistema (archivos de salida)
- Se determina el sistema más estable (menor energía)
- A partir del sistema más estable, generar el archivo para realizar los cálculos de campo autoconsistente ( *Self-Consistent Field Calculations*, archivo scf)
- Crear el archivo para realizar los cálculos de campo no autoconsistentes ( *Non-Self-Consistent Field Calculations*, archivo nscf)
- Se crean los archivos de entrada para la densidad de estados (dos.in) y densidad de estados proyectados (pdos.in)
- Se corren los programas scf, nscf, dos y pdos (en ese orden) para generar los archivos que se procederan a graficar.
- Se grafican los datos generados

Se deben realizar los pasos anteriores para poder estudiar las estructuras que se desean analizar, para este caso veremos el AIP(111), como se generaron los programas

correspondientes hasta obtener la densidad de estados.

Primero se debe crear el archivo de entrada (.in):

```
&control
  calculation = 'relax'
  restart_mode = 'from_scratch',
  nstep = 200
  prefix = 'H-rel',
  tprnfor = .true.
  pseudo_dir = '/usr/local/espresso-5.4.0/pseudo',
  outdir='.'
/
&system
  ibrav=4, cellldm(1)=14.6938, cellldm(3)=3.6742, nat=36, ntyp=3,
  ecutwfc=30.0, ecutrho=240.0,
  occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton', degauss=0.05,
/
&electrons
  electron_maxstep=200
  mixing_mode='plain'
  mixing_beta=0.1
/
&ions
  upscale=10
/
```

Figura 5.1: Estructura para archivo de entrada

En el apartado de *&control* se describe lo siguiente;

- *calculation* le dice al PWSCF el tipo de cálculo que deseamos realizar, para este caso es *relax*, sirve para hacer una optimización de la estructura.
- *restart mode* sirve para declarar que vamos a generar una nueva estructura.
- *nsteps* declara el número de pasos de optimización estructural o molecular-dinámica realizada en una corrida.
- *prefix* declara el prefijo del nombre de archivo que se utilizará para los archivos temporales.
- *tprnfor* es una bandera para calcular fuerzas (en casos de *relax*).
- *pseudo dir* es el directorio donde se encuentran los archivos de pseudopotenciales a usar.
- *outdir* define la ubicación de los archivos temporales. Esto siempre debe ser en un disco de memoria local para que las operaciones de encendido/apagado grandes no ocurran en la red.

En el apartado de *&system* se describe lo siguiente:

- *ibrav*, para el caso de 4 significa hexagonal y trigonal. Da el sistema del cristal, esto se usa por que la simetría de la estructura puede reducir el número de cálculos.

- `celldm()`, define la dimensión de la celda, para optimizar la estructura se deben ir cambiando los parametros de red, se encuentra en unidades atómicas o Bohrs, el valor dependerá de la red de Bravais.
- `nat`, es el número de átomos en la celda unitaria.
- `ntyp`, es el número de tipos de átomos que se encuentran en la celda unitaria.
- `ecutwfc`, es el corte de energía para los pseudopotenciales y es muy importante.
- `ecutrho`, es el corte de energía cinética (Ry) para la densidad de carga y potencial, para conservar la norma del pseudopotencial, debe apegarse al valor predeterminado, puede reducirlo un poco pero lo hará introducir ruido especialmente en las fuerzas y el estrés. Si hay pseudopotencial ultrasuave, un valor mayor que el predeterminado es a menudo deseable (`ecutrho` = 8 a 12 veces `ecutwfc`, típicamente).
- `occupations`, es una cadena que describen la ocupación de los estados electrónicos. En el caso de minimización del estilo del gradiente conjugado de estados electrónicos, si `occupations` es colocado en `ensemble` esto permite los cálculos de conjunto de DFT para sistemas metálicos. Para nuestro caso es `smearing`.
- `smearing`, una cadena que describe el tipo de ocupaciones para los estados electrónicos. En este caso se implementa el methfessel-paxton que es un método de muestreo para la integración de la zona Brillouin en metales que converge exponencialmente con el número de puntos de muestreo, sin la pérdida de precisión de las técnicas normales de ensanchamiento. El esquema se basa en aproximaciones suaves a las funciones  $\delta$  y paso que se construyen para dar el resultado exacto al integrar polinomios de un grado prescrito. En aplicaciones a la banda de unión simple-cúbica, así como a estructuras de banda de metales simples y de transición
- `degauss`, es un parámetro para la función `smearing`, únicamente se usa para el cálculo de DFT.

Para el apartado de `&electrons` se describe lo siguiente:

- `electron maxstep`, es el máximo número de iteraciones.
- `mixing mode`, densidad de carga Broyden `mixing`
- `mixing beta`, factor de mezcla para la autoconsistencia.

Para el apartado de `&ions` se describe lo siguiente:

- `upscale`, especifica el tipo de dinámica de iones

Los archivos para los pseudopotenciales se colocan en la parte de `ATOMICSPECIES`, (que se pueden descargar de la página oficial de QUANTUM ESPRESSO).

```

/
ATOMIC_SPECIES
Al  26.98  Al.pbe-n-van.UPF
P   30.97  P.pbe-n-van.UPF
H    1.25  h125.mt.UPF

```

Figura 5.2: Bloque con los nombres de pseudopotenciales usados en el cálculo.

En la figura 5.3 , se muestran las posiciones atómicas del cristal y los puntos k;

```

ATOMIC_POSITIONS crystal
H      0.000000000  0.000000000 -0.050694557  0  0  0
H      0.500001119  0.000002238 -0.050693445  0  0  0
H      0.500001119  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
H     -0.000002238  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
P      0.000000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.000000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.333333000  0.166667000  0.111111000
P      0.833333000  0.166667000  0.111111000
P      0.333333000  0.666667000  0.111111000
P      0.833333000  0.666667000  0.111111000
P      0.166667000  0.333333000  0.222222000
P      0.166667000  0.833333000  0.222222000
P      0.666667000  0.333333000  0.222222000
P      0.666667000  0.833333000  0.222222000
P      0.000000000  0.000000000  0.333333000
P      0.000000000  0.500000000  0.333333000
P      0.500000000  0.000000000  0.333333000
P      0.500000000  0.500000000  0.333333000
Al      0.333333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al      0.333333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al      0.833333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al      0.833333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al      0.166667000  0.833333000  0.138889000
Al      0.166667000  0.333333000  0.138889000
Al      0.666667000  0.333333000  0.138889000
Al      0.666667000  0.833333000  0.138889000
Al      0.000000000  0.500000000  0.250000000
Al      0.000000000  0.000000000  0.250000000
Al      0.500000000  0.000000000  0.250000000
Al      0.500000000  0.500000000  0.250000000
Al      0.333333000  0.666667000  0.361111000
Al      0.333333000  0.166667000  0.361111000
Al      0.833333000  0.166667000  0.361111000
Al      0.833333000  0.666667000  0.361111000
K_POINTS automatic
5 5 1 0 0 0

```

Figura 5.3: Posiciones atómicas de la superficie AIP

Como se muestra en la figura, se especifica la especie y a continuación la coordenada atómica de nuestro átomo, al final en ciertos renglones se puede observar un cero, eso significa que se congelará esa posición del átomo, no cambiará después de correr nuestro programa.

La parte K POINTS automatic significa que una cuadrícula uniforme generada automáticamente de puntos k, es decir, genera una cuadrícula (nk1, nk2, nk3) con

**CAPÍTULO 5. APÉNDICE**  
**5.1. QUANTUM ESPRESSO**

---

compensación (sk1, sk2, sk3). nk1, nk2, nk3 como en las redes Monkhorst-Pack k1, k2, k3 debe ser 0 (sin desplazamiento) o 1 (cuadrícula desplazada por medio paso de cuadrícula en la dirección correspondiente).

Ya hasta este punto ha sido creado entonces nuestro archivo de entrada con las especificaciones que queremos sobre nuestra superficie, a continuación se calcula el relax y esto generará un archivo de salida, el cual nos proporciona información para nuestros siguientes programas y calculos a utilizar.

```
k = 0.2000 0.5774 0.0000 ( 28011 PWs)   bands (ev):
-12.4373 -12.4372 -12.2126 -11.9026 -10.9296 -10.9295 -10.5763 -10.4637
-10.4636 -10.1295 -9.9815 -9.8325 -9.8324 -9.5903 -9.5263 -9.3743
-7.2979 -7.2978 -7.0800 -6.5856 -5.8338 -5.3847 -5.2190 -4.9761
-4.9256 -4.9256 -4.8540 -4.7698 -4.4202 -4.2979 -4.2978 -4.1889
-3.9810 -3.8014 -3.8013 -3.5483 -3.3881 -3.3706 -3.2759 -3.2758
-3.2167 -3.2066 -3.2064 -3.2052 -2.5938 -2.5938 -2.5813 -2.4466
-2.4143 -2.4142 -2.3958 -2.1031 -2.0392 -1.9402 -1.8534 -1.8534
-1.7577 -1.6051 -1.6049 -1.3457 -1.3456 -1.3287 -1.0940 -1.0938
 1.5602  1.6874  1.6879  1.6890  1.9946  1.9946  2.1072  2.1136
 2.6114  2.7330  2.7330  2.9607  3.1889  3.1946  3.1947  3.3023

the Fermi energy is      1.5329 ev

convergence has been achieved in   8 iterations
```

Figura 5.4: Información proporcionada en el archivo de salida

Como vemos en la figura 5.4 , podemos saber los puntos k, el número de bandas, la energía de Fermi que se usó y el número de iteraciones.



## CAPÍTULO 5. APÉNDICE

### 5.1. QUANTUM ESPRESSO

```
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
H      0.000000000  0.000000000 -0.050694557  0  0  0
H      0.500001119  0.000002238 -0.050693445  0  0  0
H      0.500001119  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
H     -0.000002238  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
P      0.000000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.000000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.333320607  0.166660803  0.108831939
P      0.833339197  0.166660803  0.108831939
P      0.333333000  0.666667000  0.108832812
P      0.833339197  0.666679393  0.108831939
P      0.166669414  0.333337829  0.219765549
P      0.166669414  0.833330586  0.219765549
P      0.666667000  0.333333000  0.219760857
P      0.666662171  0.833330586  0.219765549
P      0.000000000  0.000000000  0.331177514
P     -0.000030953  0.499984523  0.331175018
P      0.500015477  0.000030953  0.331175018
P      0.500015477  0.499984523  0.331175018
Al     0.333333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.333333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.833333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.833333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.166668397  0.833331603  0.137041305
Al     0.166668397  0.333335795  0.137041305
Al     0.666667000  0.333333000  0.137034256
Al     0.666664205  0.833331603  0.137041305
Al     -0.000001748  0.499999126  0.247841457
Al     0.000000000  0.000000000  0.247844360
Al     0.500000874  0.000001748  0.247841457
Al     0.500000874  0.499999126  0.247841457
Al     0.333333000  0.666667000  0.357375540
Al     0.333324404  0.166662702  0.357420095
Al     0.833337298  0.166662702  0.357420095
Al     0.833337298  0.666675596  0.357420095
End final coordinates

Final energy = -494.2484670206 Ry
```

Figura 5.5: Coordenadas del sistema optimizado y energía final

También nos proporciona las coordenadas del sistema relajado, es decir, con su mínima energía así como el valor de la misma.

Cabe mencionar de una forma bastante importante que los parámetros de red deben de modificarse y relajar el sistema hasta encontrar la mínima energía, en el cual será el sistema optimizado.

Ya teniendo entonces nuestra superficie AIP relajada (con los parámetros de red optimizados), se procede entonces a crear el archivo para realizar el cálculo de campo autoconsistente, teniendo la estructura similar al cálculo de relax:

```

&control
  calculation = 'scf'
  restart_mode = 'from_scratch',
  nstep = 200
  prefix = 'H-rel',
  tprnfor = .true.
  pseudo_dir = '/usr/local/espresso-5.4.0/pseudo',
  outdir='.'
/
&system
  nbnd=160, ibrav=4, celldm(1)=14.6938, celldm(3)=3.6742, nat=36, ntyp=3,
  ecutwfc=30.0, ecutrho=240.0,
  occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton', degauss=0.05,
,

```

Figura 5.6: Estructura para el cálculo de campo autoconsistente

Como vemos en la figura 5.6, ahora le pediremos el cálculo de scf, que corresponde a el cálculo de campo autoconsistente, tambien en el apartado de *&system* agregaremos una nueva bandera llamaba nbnd, que será el número de bandas que deseamos que calcule el programa.

```

ATOMIC_POSITIONS crystal
H      0.000000000  0.000000000 -0.050694557  0  0  0
H      0.500001119  0.000002238 -0.050693445  0  0  0
H      0.500001119  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
H      -0.000002238  0.499998881 -0.050693445  0  0  0
P      0.000000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
P      0.500000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.000000000  0.500000000  0.000000000  0  0  0
P      0.333320607  0.166660803  0.108831939
P      0.833339197  0.166660803  0.108831939
P      0.333333000  0.666667000  0.108832812
P      0.833339197  0.666679393  0.108831939
P      0.166669414  0.333337829  0.219765549
P      0.166669414  0.833330586  0.219765549
P      0.666667000  0.333333000  0.219760857
P      0.666662171  0.833330586  0.219765549
P      0.000000000  0.000000000  0.331177514
P      -0.000030953  0.499984523  0.331175018
P      0.500015477  0.000030953  0.331175018
P      0.500015477  0.499984523  0.331175018
Al     0.333333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.333333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.833333000  0.166667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.833333000  0.666667000  0.027778000  0  0  0
Al     0.166668397  0.833331603  0.137041305
Al     0.166668397  0.333335795  0.137041305
Al     0.666667000  0.333333000  0.137034256
Al     0.666664205  0.833331603  0.137041305
Al     -0.000001748  0.499999126  0.247841457
Al     0.000000000  0.000000000  0.247844360
Al     0.500000874  0.000001748  0.247841457
Al     0.500000874  0.499999126  0.247841457
Al     0.333333000  0.666667000  0.357375540
Al     0.333324404  0.166662702  0.357420095
Al     0.833337298  0.166662702  0.357420095
Al     0.833337298  0.666675596  0.357420095

```

Figura 5.7: Coordenadas atómicas para el cálculo de campo autoconsistente

## CAPÍTULO 5. APÉNDICE

### 5.1. QUANTUM ESPRESSO

---

También lo que cambiará en nuestro archivo `scf` serán las coordenadas relajadas proporcionadas gracias al cálculo de `relax`.

Ya teniendo listo nuestro archivo `scf`, ahora creamos el archivo `nscf` el cual corresponde a los cálculos de campo no autoconsistentes, el único cambio que se realiza en este archivo, es ahora pedirle que calcule `nscf` en lugar de `scf`. Este cálculo nos ayuda a la corrección de la densidad de carga obtenida para el cálculo de campo autoconsistente (`scf`), es usado para el cálculo de densidad de estados, el nivel de Fermi y los números de ocupación son calculados.

Por último se crean los archivos `pdos.in` y `dos.in` para la densidad de estados y densidad de estados proyectados, con la siguiente estructura;

```
a)
#projwfc
prefix='H-rel'
outdir='.'
filpdos='H3-pdos',
ngauss=1,
degauss=0.01,
Emax=25.0, DeltaE=0.1
/

b)
#dos
prefix='H-rel'
outdir='.'
fildos='H3-dos',
ngauss=1,
degauss=0.01,
Emax=25.0, DeltaE=0.1
/
```

Figura 5.8: Estructuras de los archivos para calcular a) densidad de estados proyectados y b) densidad de estados.

Donde `ngauss=1` corresponde al cálculo Methfessel-Paxton de orden 1, `degauss` corresponde al ensanchamiento gaussiano (en Ry), `Emax` es la energía máxima para la gráfica de DOS, y `DeltaE` es el paso de la red de energía. [58, 59]

Al tener ya estos 4 archivos, se proceden a correr en el orden de `scf`, `nscf`, `pdos` y `dos`, estos nos generarán los archivos necesarios para graficar la densidad de estados total y densidad de estados proyectados.

# Bibliografía

- [1] A. COSTALES, A. K. KANDALAM, R. FRANCO, AND R. PANDEY , *J. Phys. Chem. B* 106, (2002) 1940.
- [2] H. GÓMEZ, T. R. TAYLOR, AND D. M. NEUMARK , *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001) 6886.
- [3] M. A. ALLAHAM, G. W. TRUCKS, AND K. J. RAGHAVACHARI, *Chem. Phys.* 96, (1992) 1137.
- [4] A. TOMASULO, AND M. V. J. RAMAKRISHNA, , *Chem. Phys.* 105, (1996) 10449.
- [5] C KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, Editorial John Wiley & Sons, Seventh Edition. 1996.
- [6] R. A. SMITH, *Semiconductors*, Second Edition, Editorial Cambridge. 1978.
- [7] L. I. BERGER, *Semiconductor Materials*, Editorial CRC. 1997.
- [8] Y. KUMASHIRO, *The Rigaku Journal*, 7 No. 1 (1990).
- [9] Y. KUMASHIRO, Y. OKADA, *Applied Physics letters*, 47, 64 (1985).
- [10] E. SCHROTEN, A. GOOSSENS, J. SCHOONMAN, *Journal of Applied Physics*, 83, 1660 (1998).
- [11] P. KOCINSKIT, M. ZBROSZCZYKT, *Semicond. Sci. Technol.*, 10 (1995) 1452-1457.
- [12] Z. MAHMOUD MIRZAEI, *Naturfosh*, 65a. 844-848 (2010).
- [13] X. JIANJUN, P. JIANG, *Kaiming and X. Xide, Surf. Rev. and Lett.* 5, 279 (1998).
- [14] C. J. CRAMER., *Essentials of Computational Chemistry*, Second Edition. Editorial John Wiley & Sons. 2002.
- [15] H. HOHENBERG, W. KOHN, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [16] W. KOHN, L. J. SHAM, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [17] W. KOHN, *Electronic Structure of Matter-Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (1999).
- [18] Y. M. JUAN, E. KAXIRAS, *Phys. Rev.* B51, 9521 (1995).

- [19] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS, J. D. JOANNOPOULOS, *Rev. Mod. Phys.* *64*, 1045 (1992).
- [20] J.M. SEMINARIO, P. POLITZER *Modern Density Functional Theory. A Toll for Chemistry*, Editorial Elsevier, Netherlands, 1995.
- [21] K. I. RAMACHANDRAN, K.G. DEEPA, K. NAMBOORI, *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications*, Editorial Springer. 2008.
- [22] A. R. LEACH, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Second Edition. Editorial Prentice Hall. 2001.
- [23] D. P. CHONG, *Recent Advances in Density Functional Methods*, Vol. 1. Editorial World Scientific. 1995.
- [24] P. J. H. DENTENEER, W. VAN HARERINGEN, *J. Phys. C: Solid State Phys.* *18*, 4127 (1985)
- [25] M. P. TETER, M. C. PAYNE, D. C. ALLAN, W. VAN HARERINGEN, *Phys. Rev. B* *40*, 12255 (1989).
- [26] D. C. YOUNG, *Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to real-World Problems.*, Editorial Wiley-Interscience. 2001.
- [27] J. KOHANOFF., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods*, Editorial Cambridge.
- [28] F. JENSEN., *Introduction to Computational Chemistry*, Second edition. Editorial Wiley. 2007.
- [29] D. J. CHADI, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* *8*, 5747 (1973).
- [30] G. P. FRANCIS, M. C. PAYNE, *J. Phys.: Condens. Matter* *2*, 4395 (1990).
- [31] A. D. CORSO, *Phys. Rev. B* *64*, 235118 (2001).
- [32] R. M. MARTIN., *Electronic Structure. Basic theory and Practical Methods*, Editorial Cambridge. 2004.
- [33] J. IHM, A. ZUNGER, M. L. COHEN, *J. Phys. C: Solid State Phys.* *12*, 4409 (1979).
- [34] G. KRESSE, Y. HAFNER, *J. Phys.: Condens. Matter* *6*, 8245 (1994).
- [35] D. VANDERBILT, *Phys. Rev. B* *41*, 7892 (1990).
- [36] A. GROB, *Theoretical Surface Science. A microscopic perspective*, Editorial Springer. 2003.
- [37] A. ZANGWILL, *Physics at surfaces*, Editorial Cambridge. 1988.
- [38] H. LUTH., *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Editorial Springer. 2001.

- [39] M. PRUTTON, *Introduction to Surface Physics*, Editorial Clarendon Press Oxford. 2002.
- [40] H. LUTH, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Second Edition. Editorial Springer-Verlag. 1993.
- [41] W. HELBING, A BURKART, *Tablas Químicas para laboratorio e industria*, Editorial REVERTE S. A. 1985,pag 24.
- [42] K. OURA, V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV AND M. KATAYAMA, *Surface Science. An introduction.*, Editorial Springer. 2003.
- [43] MADELUNG O., *Semiconductors, Data Handbook*, Birkhauser. pp. 84,86. ISBN 978,3,540,40488,0. 2004.
- [44] D. E. SANDS, *Introducción a la cristalografía*, Editorial REVERTE S. A. 1993.
- [45] A. G. SHARPE, *Química inorgánica*, 2a edición. Editorial REVERTE S. A. 1993.
- [46] R. CHANG, *Química*, 7a edición. Editorial Mc Graw Hill. 2005.
- [47] T. K. ZYWIETZ, J. NEUGEBAUER, AND M. SCHEFFLER, *Appl. Phys. Lett.* 73, 487 (1998).
- [48] O. ARBOUCHE, B. BELGOUMENE, B. SOUDINI, Y. AZZAZ, H. BENDAOU, K. AMARA, *Computational Materials Science* 47,(2010)685,692.
- [49] T. L. BROWN, H. E. LE MAY, AND B. E. BURSTEN, *Chemistry. The Central Science*, Seventh Edition, Editorial Prentice Hall. 1997.
- [50] J. ELECTROCHEM, *Soc.*, 125, 4, páginas 633 hasta 637 (1978).
- [51] TÉLLEZ G.B., *Adsorción de átomos metálicos sobre superficies de fosforo de boro*, Tesis B.U.A.P., Puebla, México, Noviembre 2015.
- [52] I. SCIVETTI, *Hidrógeno: Más allá de la aproximación clásica*, Trabajo especial para ingeniería nuclear, Instituto Blaseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Junio 2003.
- [53] I. SCIVETTI, *Hidrógeno: Más allá de la aproximación clásica*, Trabajo especial para ingeniería nuclear, Instituto Blaseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Junio 2003.
- [54] O. DE LA PEÑA-SEAMAN, *Física del estado solido*, Maestría de Física, IFUAP, BUAP.
- [55] E. WIMMER, *Computational Methods for Atomic Simulations of Materials*.
- [56] N. TAKEUCHI, *Phys. Rev. B* 65, 235307 May (2002).
- [57] TECHNICAL INFORMATION, *Developer's Manual for QUANTUM ESPRESSO*, v.6.2
- [58] QUANTUM ESPRESSO, *Input file description:program: pw.x/PWscf*, v.6.2
- [59] QUANTUM ESPRESSO, *Input file description: program:dos.x,projwfc.x/PWscf*, v.6.2