



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

"ADSORCIÓN DE ÁTOMOS METÁLICOS SOBRE SUPERFICIES DE FOSFURO DE BORO"

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN FÍSICA APLICADA**

PRESENTA:

TÉLLEZ GARCÍA BIBIANA

ASESOR:

DR. HERNÁNDEZ COCOLETZI GREGORIO

NOVIEMBRE DE 2015



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

**“Adsorción de átomos metálicos
sobre superficies de fosfuro de boro”**

Presenta:

Téllez García Bibiana

Tesis presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Física Aplicada

Dirigida por:

Dr. Hernández Cocoletzi Gregorio

Puebla, Puebla.

1 de diciembre de 2015

Nota de Aceptación

Presidente


Dra. Palomino Ovando Martha Alicia

Secretario


Dr. Lozada Morales Rosendo Leovigildo

vocal


Dra. García Toral Dolores

Suplente


Dr. Palomino Merino Martín Rodolfo

Puebla, México 2015

Dedicatoria

*Dedico ésta tesis
con amor para mis hijos:
Lidia Estefania
y Rodrigo Oswaldo*

Agradecimientos

En primer lugar, tengo una deuda de gratitud a mi asesor académico, el Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi por su orientación, apoyo, paciencia, comprensión y aliento durante mi estudio de licenciatura. Él no sólo es un gran mentor, sino también un buen amigo.

A Rodrigo Orlando Salazar Castillo, padre de mis hijos, ya que por él decidí estudiar tan interesante y bella profesión, gracias por el apoyo que me diste a lo largo de mi formación académica.

A mis padres, Timoteo Téllez Morales y Fernanda García Torres, ya que me motivaron a estudiar y a formarme como profesionista.

También tengo una enorme gratitud a la Dra. Iliana de la Paz Guzman de la “Estancia Infantil San Manuel”, ya que ella me brindó su apoyo incondicional para cuidar a mis hijos como una verdadera amiga!

Gracias a todas las personas que me apoyaron para concluir esta etapa de mi vida!

Se agradecen las facilidades otorgadas por el Centro de Cómputo del IF-BUAP donde se realizaron los cálculos.

Por último esta tesis forma parte del proyecto VIEP-BUAP, 31/EXC/06-G.

**“Esta tesis fue hecha gracias al apoyo del
Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla”**

Índice general

Introducción	1
1.1. Justificación	5
1.2. Objetivos	5
Formalismo	1
1.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	1
1.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	2
1.3.2. Primer teorema de Hohenberg y Kohn	2
1.3.3. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn	4
1.3.4. Método de Kohn-Sham	5
1.3.5. Ecuaciones de Kohn-Sham	6
1.3.6. Campo autoconsistente	7
1.4. Energía de intercambio y correlación	10
1.5. Aproximación de densidad local y de gradiente generalizado	11
1.5.1. Aproximación de densidad local (LDA)	11
1.6. Método de la supercelda	13
1.7. Teorema de Bloch	14
1.8. Puntos k	14
1.9. Pseudopotenciales	14
1.9.1. Pseudopotenciales ultrasuaves	16
1.10. Adsorción	19
1.11. Fisorción	19
1.12. Quimisorción	20
1.13. Enlace metálico	21
Propiedades estructurales del fosfuro de boro	22
1.14. Parámetros estructurales del BP	22
1.14.1. Empaquetamiento compacto	23
1.15. La superficie BP(111)-2x2	26
1.16. Aluminio	27
1.17. Metodología	28

Resultados y discusión	30
1.18. Adsorción y migración del Al en la primera monocapa del BP(111)-(2x2)	30
1.19. Adsorción de Al sobre la superficie	31
1.20. Longitud de enlace	33
1.21. Migración de Al para la primera monocapa de Boro	33
1.22. Densidad de estados	38
1.23. Densidad de carga	44
1.24. Conclusiones	46
Bibliografía	47

Índice de figuras

1.1. Representación de las bandas de conductividad intrínseca de un semiconductor puro.	1
1.2. a) Representación esquemática de un semiconductor de banda directa y b) de un semiconductor de banda indirecta.	2
1.3. Representación de los estados donadores (izquierda) y aceptores (derecha) en las bandas de un semiconductor intrínseco que ha sido dopado (extrínseco).	3
1.4. Diagrama de flujo para el cálculo auto consistente de Kohn-Sham, para un sistema molecular con geometría fija y para la optimización de la geometría.	8
1.5. Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de la energía total de un sólido sin optimización de la geometría	9
1.6. Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones (línea continua) y para los pseudoelectrones (línea punteada) 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	15
1.7. Función de onda radial para el oxígeno (2p) y pseudofunción de onda (línea discontinua)	18
1.8. Representación esquemática de un proceso de fisisorción	20
1.9. Representación esquemática de un proceso de quimisorción.	21
1.10. Celda unitaria del BP. El parámetro de red a es igual a b , los esferas amarillos representan al fósforo y los grises, al Boro.	22
1.11. Ordenamiento más compacto para una capa de esferas.	23
1.12. 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 que posiciones que permiten el empaquetamiento más compacto.	23
1.13. Izquierda: capas aba que corresponde a una estructura tipo hcp, derecha: capas abc de una estructura tipo fcc.	24
1.14. Izquierda: celda de la estructura hexagonal, derecha: celda unitaria de la estructura cúbica centrada	25

1.15. a) Las esferas rojas pertenecen a los elementos del empaquetamiento compacto, mientras que la esfera central representa el espacio vacío dentro del intersticio que se forma cuando las esferas rojas se tocan. b) La esfera central representa el espacio vacío del espacio intersticial octaédrico, donde debe haber un elemento del arreglo compacto en cada vértice del octaedro.	25
1.16. Izquierda, vista superior de la superficie (111) del BP; derecha vista lateral. En ambas los átomos de B están representados por esferas color gris y los átomos de fósforo se representan por esferas de color amarillo. La línea quebrada representa el camino de difusión más probable. En la vista superior también aparecen marcados los puntos de interés considerados en los cálculos.	26
1.17. Al en la posición H3	31
1.18. Al en la posición T4	32
1.19. Al en la posición Top	32
1.20. Al en la posición Bridge	33
1.21. Adatomo de boro en la posición H3 de primera clase	34
1.22. Adatomo de boro en la posición T4 de primera clase	34
1.23. Adatomo de boro en la posición Top de primera clase	35
1.24. Adatomo de boro en la posición B de primera clase	35
1.25. Adatomo de boro en la posición H3 de segunda clase	36
1.26. Adatomo de boro en la posición T4 de segunda clase	36
1.27. Adatomo de boro en la posición Top de segunda clase. La geometría TOP-2 no se preserva.	37
1.28. Adatomo de boro en la posición Bridge de segunda clase	37
1.29. Gráfica de difusión de BP(111)	38
1.30. Densidad de estados total (DOS), colocando un átomo de Al en el sitio H3 y densidad de estados proyectados para el Al y H	39
1.31. a) Densidad de estados proyectados para los átomos de Boro y fósforo .b) Densidad de estados proyectados para el B y P	40
1.32. Densidad de estados total (DOS) colocando un adatomo de boro en la posición T4 de primera especie y densidad de estados proyectados para el H y Al	41
1.33. (a) Densidad de estados proyectados para los átomos de Boro y fósforo, (b) Densidad de estados proyectados para el B y P	42
1.34. Densidad de estados total (DOS) colocando un adatomo en la posición Bridge (B) de segunda clase con las coordenadas laterales fijas, densidad de estados proyectados para el Al y H	43
1.35. a) Densidad de estados proyectados colocando un adatomo de boro en el sitio Bridge de segunda clase con las coordenadas laterales fijas, b) Densidad de estados proyectados para el B y P	44
1.36. Al en la posición H3	45
1.37. Adatomo de boro en la posición T4 de primera clase	45

1.38. Adatomo de boro en la posición Bridge de segunda clase	46
--	----

Índice de tablas

1.1. Enlaces entre el Al con el B y enlace entre al Al y el P en los sitios de adsorción (\AA)	33
1.2. Energía en (eV) para los sitios de alta simetría en la superficie de fosfuro de Boro. El cero de la energía corresponde al sitio H3 por tener el mínimo mas bajo.	38

Resumen

En la tesis se reportan cálculos de primeros principios para estudiar la estructura atómica de la adsorción y migración de aluminio (Al) en la superficie (111) del fosforo de boro con periodicidad (2x2). Para los estudios empleamos la teoría del funcional de la densidad (DFT), como está desarrollado en el código PWscf (campo auto-consistente de ondas planas) del paquete quantum ESPRESSO. La interacción electrón-ión se modela usando la teoría de pseudopotenciales, las energías de correlación e intercambio se aproximan con el método del gradiente generalizado (GGA). Para estudiar la superficie se usa el método de la supercelda. La supercelda consta de una rebanada de cuatro bicapas y un espacio vacío. Las bicapas se forman de cuatro átomos de boro (B), cuatro de fósforo (P) con una terminación en B para la superficie. Los enlaces sueltos de la parte inferior de la rebanada se saturan con pseudo átomos de hidrógeno (H) con carga fraccionaria. La distancia entre la superficie de estudio y la supercelda superior es de 10Å. Las coordenadas de los átomos de H y de las dos bicapas inferiores se fijaron para simular el ambiente de volumen. Los átomos restantes tienen movilidad total para encontrar sus posiciones de equilibrio. Se estudiaron varios sitios preferenciales en base a su simetría: Top, H3, T4 y Bridge. En la configuración Top el átomo de Al se ubica sobre un átomo de B más externo de la superficie, para H3 el átomo se encuentra en el sitio correspondiente a la secuencia de apilamiento de una fcc y en T4 el átomo de Al se ubica sobre un átomo de P más externo (segunda monocapa). Primero se investigó la adsorción del Al sobre la superficie y después se consideró la posible migración del Al para la primera monocapa de B. El cálculo de la energía relativa como función de los sitios de alta simetría corresponde al mapeo de la superficie de energía potencial (PES) para la difusión del átomo adsorbido. Los puntos mínimos de la PES representan los sitios de adsorción, mientras que las barreras de difusión son los puntos de silla. La posición H3 resulta ser la más favorable para la adsorción del Al. En la migración del Al a la primera monocapa de B se generan dos conjuntos de sitios de alta simetría, T4-1 es el sitio más favorable para el primer conjunto y B-2 para el segundo conjunto. El estado base corresponde al sitio H3.

Introducción

Los materiales pueden clasificarse de muchas formas, de las cuales se pueden clasificar tomando en cuenta una de sus propiedades (sea su dureza, conductividad térmica ó eléctrica, etc.) es algo relativamente común y útil. Si la clasificación que elegimos es en base a la resistividad eléctrica del material, éste puede estar en una de tres categorías principales, las cuales son: aislantes, semiconductores y conductores. Los límites entre estas tres categorías no están muy bien definidos, pero si a temperatura ambiente la resistividad eléctrica del material tiene un valor entre 10^{-2} a $10^9 \Omega - cm$, (esta depende fuertemente del valor de la temperatura), entonces se considera como un material semiconductor. En el cero absoluto en 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 $10^{14} 1/(\Omega - cm)$. [1]

En un diagrama de bandas, los semiconductores presentan una banda de conducción separada de una banda de valencia por una banda prohibida (E_g), esto se ve esquemáticamente en la figura 1.1.

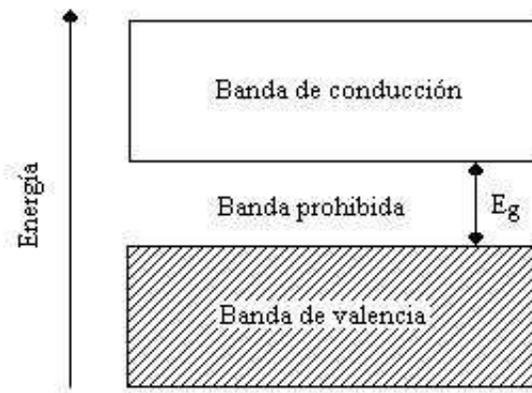


Figura 1.1: Representación de las bandas de conductividad intrínseca de un semiconductor puro.

A $0K$ la conductividad es cero, esto es porque todos los estados de la banda de valencia están llenos y los estados de la banda de conducción están vacíos. Conforme la temperatura se 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, éste tratará de llenar el hueco con otro electrón, el cual lo tomará de uno de los átomos cercanos a el ó de un electrón que provenga de la banda de conducción. Así, si se aplica un campo eléctrico externo,

éste 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. [2]

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, (Fig.1.2 a), ó de tipo indirecta, si no coinciden, (Fig.1.2 b).

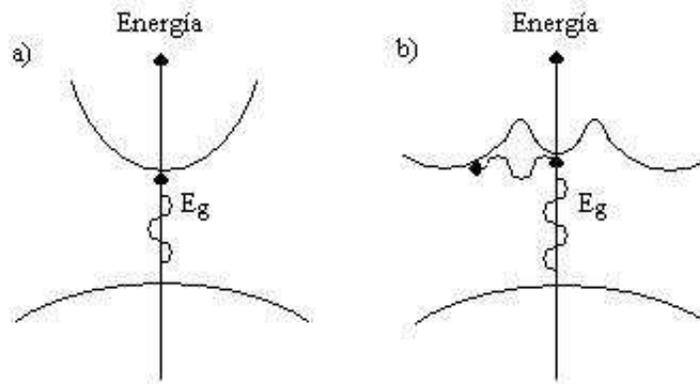


Figura 1.2: a) Representación esquemática de un semiconductor de banda directa y b) de un semiconductor de banda indirecta.

Si a un semiconductor intrínseco se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, el semiconductor se denomina extrínseco. Las impurezas deberán formar parte de la estructura cristalina, sustituyendo a los correspondientes átomos de la red cristalina.

Un Semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso electrones). Así el material dopante añadido aporta sus electrones más débilmente ligados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante, ya que da algunos de sus electrones. En los semiconductores tipo p las impurezas agregadas aumentan el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos). Éste agente dopante es también conocido como material aceptor. En la figura 1.3 se presenta un esquema de las bandas del semiconductor, más los estados que aparecen en la región de la banda prohibida debido a la presencia de impurezas donadoras ó aceptoras.

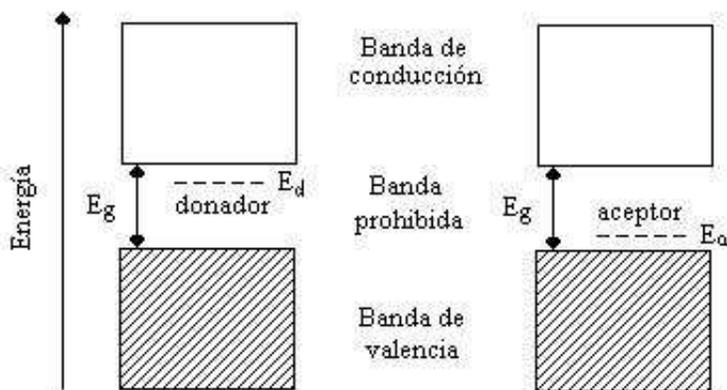


Figura 1.3: Representación de los estados donadores (izquierda) y aceptores (derecha) en las bandas de un semiconductor intrínseco que ha sido dopado (extrínseco).

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. [3]

Además de existir semiconductores elementales como silicio (Si) y germanio (Ge), existen los semiconductores compuestos como el BP, que es un semiconductor binario de los grupos III-V [4].

El BP se usa como sustrato en la fabricación de dispositivos electrónicos como por ejemplo [5, 6]:

- Diodos de barrera Schottky
- Contactos ohmicos

por otro lado también el BP se puede emplear en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos

También se han reportado estudios de esta superficie en “Calculated structural and electronic properties of boron phosphide under pressure” y “A Computational NMR Study of Boron Phosphide Nanotubes”. [7, 8]

Sin embargo, el caso más parecido, a este trabajo, que se encuentra en la literatura es el de la adsorción de Al sobre la superficie (110) del GaN con estructura zinc-blenda. [9]

Como se mencionó en el párrafo anterior, la interacción por adsorción de átomos sobre las superficies de semiconductores se ha estudiado en varios sistemas. Sin embargo, en la literatura no se encuentran reportes de la adsorción de Al sobre el fosforo de boro con estructura zinc-blenda, por lo tanto en este trabajo se ha escogido investigar el comportamiento del Al cuando se adsorbe o se incorpora en la superficies (111) del BP con esta estructura.

El B y Al son elementos de la tabla periódica que pertenecen a la misma columna, por lo que se espera que el tipo de interacción en la adsorción de Al sobre BP, tenga un comportamiento similar al de la adsorción de Al sobre GaN. El fenómeno de la adsorción en la superficie considera la interacción entre una partícula (adsorbente) y la superficie (sustrato) de un sólido. Ésta interacción puede ser débil (fisisorción) ó fuerte (quimisorción), en este tipo de fenómenos, usualmente se determinan los sitios estables en los que se puede agregar la partícula, si forma un enlace químico ó no, y las barreras de potencial para la difusión superficial. Por lo tanto estudiar la adsorción de Al sobre la superficie (111) resulta ser un sistema interesante para analizar la interacción de este metal en esta superficie del semiconductor mencionado.

La predicción de la estructura geométrica y electrónica de un sólido requiere del cálculo mecánico-cuántico de la energía total del sistema y la subsiguiente minimización de la misma con respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares. Y debido a que este es un problema de muchos cuerpos, el cual no se puede resolver de manera exacta, es necesario recurrir a soluciones aproximadas. Para lo cual es necesario usar modelos numéricos y aplicar una serie de aproximaciones apropiadas para el sistema en estudio.

Algunas de las aproximaciones que simplifican el problema y nos ayudan a calcular la energía total del sistema de manera eficiente y precisa son: la aproximación de Born-Oppenheimer que permite separar las coordenadas de los electrones y los núcleos (iones) [10]. Esta aproximación permite formular las teorías de Hartree y Hartree-Fock. Una teoría mejorada se formuló durante la década de 1960, la teoría del funcional de la densidad (DFT) para modelar las interacciones electrón-electrón [11–13]. En esta teoría las interacciones electrón-ion se modelan mediante pseudopotenciales [14]. Para estudiar superficies se emplea el método de las superceldas que introduce una periodicidad artificial para modelar los sistemas con geometrías no periódicas [15], y técnicas de minimización iterativa para relajar las coordenadas electrónicas.

La tesis está organizada de la siguiente forma: En el capítulo 1.2 se explica de manera general la teoría del funcional de la densidad y las aproximaciones que emplea el programa para realizar los cálculos. En capítulo 1.13 se hace una descripción general del fosforo de boro, del aluminio y de la metodología seguida al realizar los cálculos. En capítulo 1.17 se presentan los resultados de los cálculos realizados sobre cada superficie y finalmente se dan las conclusiones.

1.1. Justificación

El fosfuro de boro (BP) es un semiconductor que tiene como estado fundamental la fase zinc-blenda. Como material semiconductor es elegible para usarse en dispositivos fotovoltaicos y como sustrato para el crecimiento epitaxial de heteroestructuras. En este proyecto de tesis planeamos investigar la adsorción de metales del grupo III de la tabla periódica sobre la superficie BP(111). Iniciaremos con la determinación del parámetro de red volumétrico. Para estudiar la superficie se construirá una supercelda con periodicidad (2x2). Se estudiará la adsorción en sitios de alta simetría. A la estructura relajada de más baja energía se le determinará la densidad de estados y distribución de carga. Los cálculos se desarrollaran dentro de la teoría del funcional de la densidad con el código PWscf del paquete quantum ESPRESSO.

1.2. Objetivos

Estudios de primeros principios de la adsorción de metales del grupo III de la tabla periódica sobre la superficie BP(111). Determinaremos las estructuras más estables así como las densidades de estado y la distribución de carga con el fin de explicar los enlaces que aparecen en las diferentes configuraciones atómicas. Los cálculos se desarrollaran dentro de la teoría del funcional de la densidad usando el código PWscf del paquete quantum ESPRESSO. A continuación listamos los objetivos:

1. Estudios de las propiedades estructurales de la adsorción del átomo de aluminio sobre la superficie BP(111)-(2x2).
2. Estudios de las propiedades electrónicas de la adsorción del átomo de aluminio sobre la superficie BP(111)-(2x2).
3. Investigación de la posible difusión del átomo adsorbido.

Formalismo

En este capítulo se presenta la teoría del funcional de la densidad, así como algunas de las aproximaciones que usa el programa que se empleó para realizar los cálculos.

El problema de encontrar las propiedades del estado base de un sistema de N electrones es importante en el estudio de átomos, moléculas, superficies y sólidos. Como no es posible obtener una solución exacta, varios métodos aproximados se han desarrollado. Cada método exitoso tiene sus propias ventajas y desventajas.

Los métodos basados en funciones de onda son bastante buenos, sobre todo en sistemas de pocas partículas como átomos y moléculas pequeñas, pero tienen el problema de 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 pueden ser determinadas, en principio, únicamente a partir de la densidad electrónica. [14]

1.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT)-(por sus siglas del inglés: “Density Functional Theory”) permite calcular propiedades físicas de un sistema, usando la densidad electrónica $\rho(r)$, misma que a su vez es una función de la posición ($\rho(\vec{r}) = f(x, y, z)$). Como la densidad electrónica es función de la posición, ésta es referida como funcional. Es una formulación de la mecánica cuántica para N -partículas con simplicidad conceptual y eficiencia computacional lo que resulta atractivo para el estudio de sistemas de muchas partículas. [17, 18] Algunas de las aportaciones más importantes en este campo son:

1. El modelo de Thomas-Fermi (1920)
2. Hohenberg-Kohn proveen la existencia de DFT (1964)
3. Introducción del esquema de Kohn-Sham (1965)

4. DFT aplicado en dinámica molecular (Car-Parrinello, 1985)
5. Los funcionales de Becke y LYP (1988)
6. Walter Kohn recibe el premio Nobel por el desarrollo de un DFT completo (1998)

1.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en considerar la diferencia de masas entre los 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 pueden ser tratados 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. [10]

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 \hat{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. [17], [19]

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

1.3.2. Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn propusieron tres interesantes preguntas: ¿ \hat{V}_{ext} se puede determinar únicamente a partir de $\rho(r)$?, ¿Es posible caracterizar (saber dónde y cómo están los núcleos) a partir de $\rho(r)$ del sistema en el estado base? y ¿Es posible un mapeo preciso de $\rho(r)$ a \hat{V}_{ext} ?

Un mapeo de $\rho(r)$ a \hat{V}_{ext} se espera que sea preciso considerando una constante, esto debido a que las ecuaciones de Schrödinger con \hat{H}_{ele} y $\hat{H}_{ele} +$ 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 $\rho(r)$ puede proporcionar información de todo el sistema. Ya que es posible determinar el número total de electrones a partir de la ecuación 1.1.

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

y $\rho(r)$ determina \hat{V}_{ext} , por lo tanto conocer $\rho(r)$ es tan bueno como conocer la función de onda (Ψ) que describe el estado del sistema. Hohenberg y Kohn probaron esta afirmación por el método de la contradicción. A continuación se muestra dicha demostración:

1. Considere la densidad exacta, $\rho(r)$, de un estado base el cual es no degenerado (es decir hay únicamente una función de onda Ψ para este estado, aunque puede ser extendido a estados degenerados)
2. Asuma que para $\rho(r)$ hay dos posibles potenciales externos: \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} , los cuales producen dos Hamiltonianos: \hat{H}_{ele} y \hat{H}'_{ele} , respectivamente, con dos diferentes funciones de onda para el estado base, Ψ y Ψ' . Las energías correspondientes son:

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

y

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

respectivamente.

3. Ahora, calculemos el valor de expectación de la energía para Ψ' con el hamiltoniano \hat{H}

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

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

como

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

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

4. Análogamente, calculando el valor de expectación para la energía con Ψ y el hamiltoniano \hat{H}'

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

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

como

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

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(r) [\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] dr \quad (1.11)$$

5. De las ecuaciones 1.7 y 1.11, obtenemos:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (1.12)$$

Que nos conduce a una contradicción, por lo tanto la suposición de la existencia de dos potenciales: \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} que conduzcan a la misma $\rho(r)$ es errónea.

Como $\rho(r)$ determina N y \hat{V}_{ext} , también debe determinar todas las otras propiedades del estado base, por lo tanto la energía total del sistema puede ser escrita como un funcional de la densidad electrónica. [10], [11], [13]

Dicho de otra forma el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que dos sistemas de electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos 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. [17]

1.3.3. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn es un teorema que explica la existencia de una densidad electrónica que define el sistema, sin embargo, por si solo este teorema no ayuda demasiado pues no proporciona la forma de cómo debe ser esta densidad ó de cómo debe obtenerse. Al igual que en la teoría de orbitales moleculares es necesaria una manera de optimizar la cantidad fundamental, en este caso la densidad electrónica $\rho(r)$. Hohenberg y Kohn demostraron en un segundo teorema que de la misma forma que en la teoría de orbitales moleculares, la densidad electrónica también obedece un principio variacional.

Primero asumamos que tenemos una densidad electrónica cuya integral es igual al número apropiado de electrones, N , del sistema de estudio. Como ya se vio en el teorema anterior esta densidad determina una función de onda y un Hamiltoniano, del cual si evaluamos su valor de expectación

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E > E_{real} \quad (1.13)$$

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 ó 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 1.13, estarán más próximas al resultado correcto. Sin embargo esto es tedioso y poco practico pues al no tener una idea clara de cómo debe variar la densidad electrónica en cada caso para obtener un buen resultado y a parte el tener que calcular el valor de expectación no es tarea sencilla, DFT parecería haber perdido su atractivo. 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. [10, 11, 13, 17]

1.3.4. Método de Kohn-Sham

Funcional de la energía de Kohn-Sham

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

$$E[\{\Psi_i\}] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V_{ion} \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ion}(R_I) + E_{XC}[\rho(r)] \quad (1.14)$$

- La primera sumatoria corresponde a la energía cinética de los electrones en un sistema con la misma densidad $\rho(r)$ que el sistema real.
- El segundo término toma en cuenta la interacción electrón-ion con V_{ion} que representa el potencial total estático de la interacción electrón-ion y $\rho(r)$ es la densidad electrónica y está dada por

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.15)$$

- El tercer término representa la energía de las interacciones entre electrones puramente Coulombianas (Hartree).
- El cuarto término E_{ion} es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre núcleos (ó iones) en la posición R_I .
- El quinto término $E_{XC}[\rho(r)]$ es el funcional de correlación e intercambio, el cual contiene todas las contribuciones energéticas que no consideran los otros términos, por ejemplo:

1. El intercambio electrónico.
2. La correlación, debido a que se considera que los electrones no interactúan entre sí, es necesario correlacionar sus movimientos.
3. Parte de la energía cinética, que es necesaria para corregir la primer sumatoria y así obtener la energía cinética del sistema real.
4. Una corrección para las autointeracciones debidas al potencial Coulombiano clásico empleado. [12, 17]

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 sí mismas buscando tener la menor energía total posible para el sistema. Por lo tanto el potencial externo es la única variable requerida en la ecuación 1.14, es decir, las coordenadas iniciales de los núcleos de los átomos del sistema de estudio. [19]

1.3.5. Ecuaciones de Kohn-Sham

La idea básica 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. Al conjunto de estas ecuaciones se le conocen como ecuaciones de Kohn-Sham, y pueden escribirse como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.16)$$

Donde Ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , ϵ_i son los valores propios de Kohn-Sham, V_H es el potencial de Hartree de los electrones y esta dado por la ecuación 1.17

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (1.17)$$

y el potencial de correlación e intercambio (V_{XC}) está dado, formalmente, por:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.18)$$

En las ecuaciones de Kohn-Sham la energía cinética de los electrones es la de un sistema con la misma densidad $\rho(r)$ que el sistema real, pero en el cual no hay interacción entre los electrones. Esto es considerado como un sistema de electrones no interactuante, sin embargo esto no es del todo correcto ya que sí interactúan con los

núcleos. 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 conduciría a un potencial de correlación e intercambio exacto. [16,20]

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben 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. [21]

El aspecto principal en un cálculo de la energía total usando pseudopotenciales es la solución del problema de valores propios una vez que una expresión aproximada para la energía de correlación e intercambio se proporciona.

1.3.6. Campo autoconsistente

SCF son las siglas en inglés de “Self-Consistent Field” que en español se traduce como campo autoconsistente, es un método de cálculo en el que se da un valor inicial, ya sea siguiendo una serie de criterios ó 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 la 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 y además de mejorar este, es decir requiere menos iteraciones, si el valor inicial es cercano al resultado buscado. Esto último se logra empleando criterios adecuados para determinar el valor inicial. [10]

En la figura 1.4 se muestra un diagrama de flujo con los pasos principales de un cálculo autoconsistente para obtener la energía total de un sistema molecular con geometría fija u optimización de la geometría, usando el formalismo de Kohn-Sham.

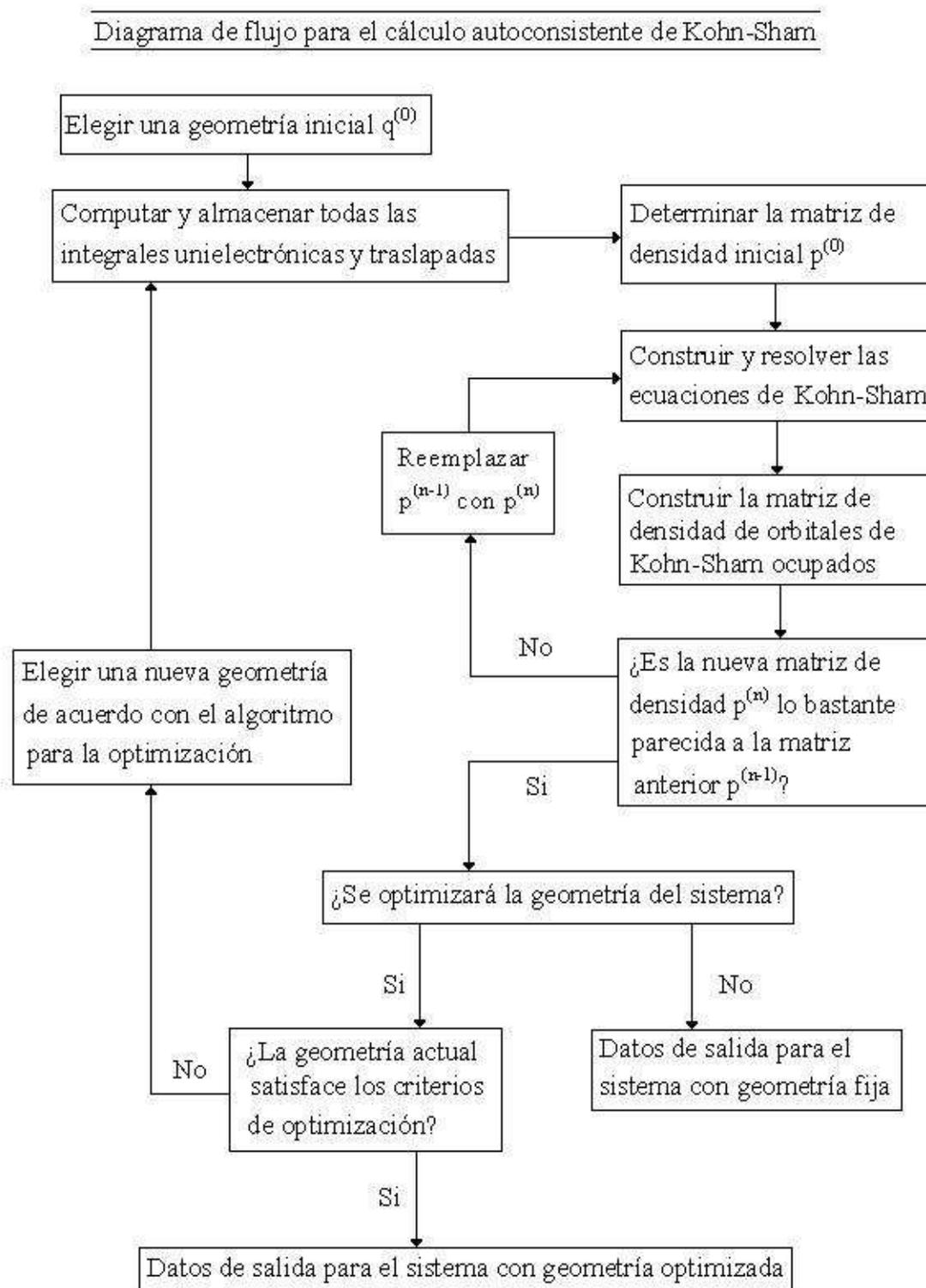


Figura 1.4: Diagrama de flujo para el cálculo auto consistente de Kohn-Sham, para un sistema molecular con geometría fija y para la optimización de la geometría.

En la figura 1.5 se presenta un 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. [11]

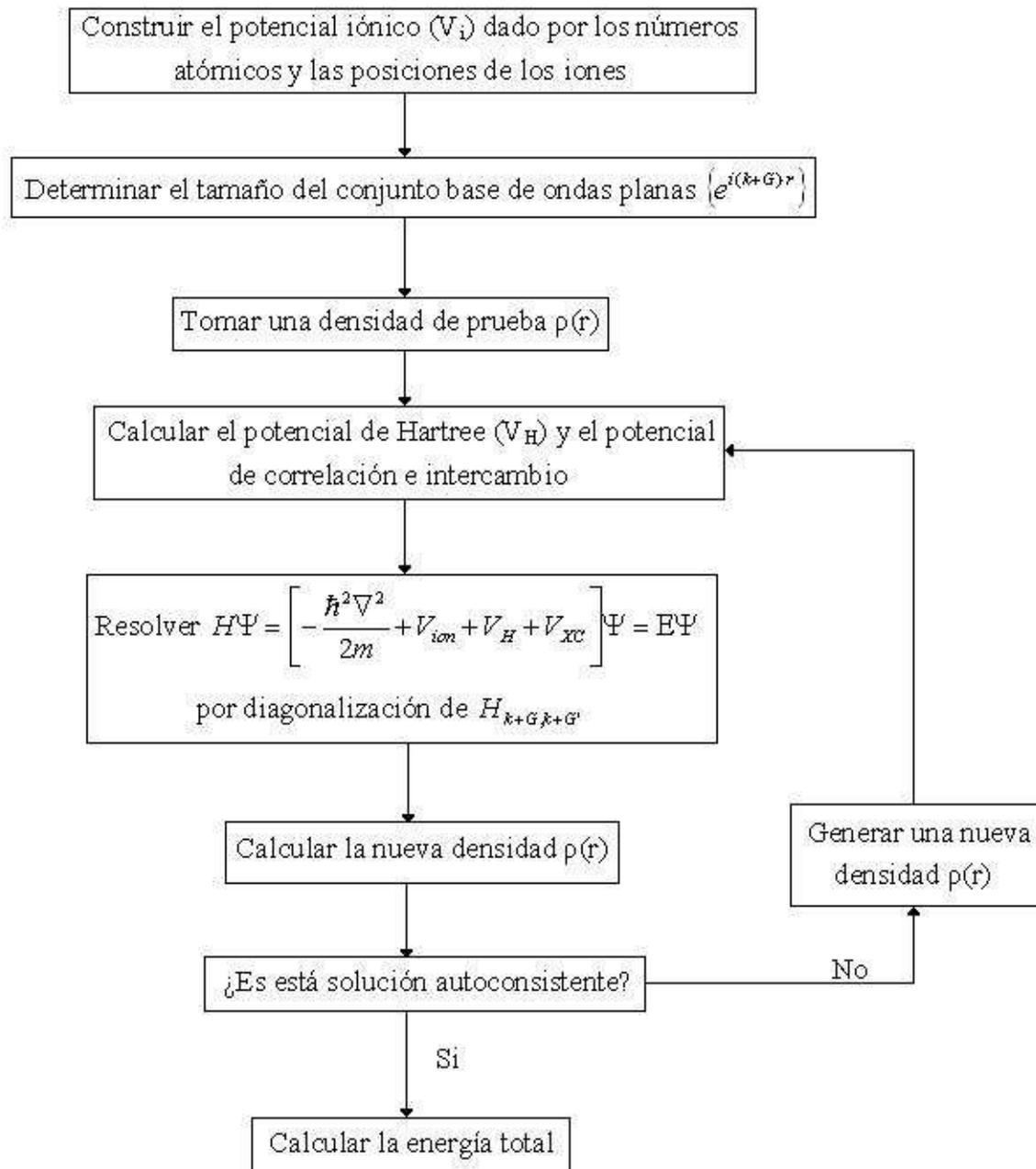


Figura 1.5: Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de la energía total de un sólido sin optimización de la geometría

Tomando en cuenta los dos diagramas de flujo anteriores, e independientemente de si se optimizará la geometría o no, hay una serie de puntos comunes correspondientes a la secuencia de cálculo que caracterizan a un campo auto consistente. Como el hecho de usar un valor inicial definido externamente e iterar hasta cumplir con el criterio de convergencia establecido.

1.4. 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 auto consistentes. [22]

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, porque los electrones son fermiones. Esta antisimetría de la función de onda del sistema produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo spin 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 de Hartree-Fock. [15]

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 separados. De esta manera la energía Coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los mismos. [13]

1.5. Aproximación de densidad local y de gradiente generalizado

1.5.1. Aproximación de densidad local (LDA)

El teorema de Hohenberg y Kohn motiva el uso de métodos aproximados para describir la energía de correlación e intercambio como una función de la densidad electrónica. El método más sencillo para describir la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico es usando la aproximación de densidad local, LDA por sus siglas en inglés: “Local Density Approximation” [13]. Esta aproximación es ampliamente usada para cálculos de la energía total con pseudopotenciales.

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

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

y

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

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 un gas de electrones con alta densidad y cálculos de la energía de correlación e intercambio de gases con mediana y baja densidad.

LDA, en principio, ignora correcciones a la energía de correlación e intercambio en el punto r que pueden 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 spin dentro de un potencial iónico fijo. Sin en cambio, para materiales magnéticos, uno esperaría obtener más de un mínimo local en 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. [8]

Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

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, $\rho(r)$, en el punto r ; si no 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 es corregidos por el gradiente “. Incluir un gradiente de corrección define a la “aproximación del gradiente generalizado “. Esto se puede ver de manera general en la ecuación:

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

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

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

Ésta aproximación es bastante útil para los casos en los que la densidad electrónica cambia rápidamente, como es en el caso de moléculas, y en sistemas con varios mínimos locales, pues permite encontrar el mínimo global de manera más efectiva 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 energía 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).

Han sido desarrollados otros funcionales de intercambio, similares en una u otra forma al de Becke, entre los que se encuentran: CAM (Cambridge), FT97 (Filatov y Thiel), O (Handy y Cohen OPTX), PW (Perdew y Wang), mPW (modificación de Adamo y Barone a PW), y X , donde X es una combinación particular de LSDA con B y PW91. Funcionales de intercambio GGA basados en expansiones de funciones racionales del gradiente reducido, que no contienen parámetros empíricos optimizados, incluyen B86 (Becke 1986), LG (Lacks y Gordon), P (Perdew), PBE (Perdew, Burk y Enzerhof), y mPBE (modificación de Adamo y Barone de PBE de intercambio con PBE de correlación).

Respecto a los funcionales de correlación que siguen la forma de la ecuación (23) incluyen a B88 (Becke 1988), P86 (Perdew 1986), y PW91 (Perdew y Wang 1991). Otro funcional de correlación popular es LYP (Lee, Yang, y Parr), que en lugar de corregir la expresión de LDA, contiene cuatro parámetros empíricos que se ajustan al átomo de helio (He). De todos los funcionales de la correlación mencionados este último es el único que provee una cancelación exacta del error de auto interacciones de sistemas con un solo electrón.

Típicamente en la literatura, la especificación del funcional de intercambio y correlación se obtiene concatenando los dos acrónimos en ese orden. Por ejemplo BLYP combina el funcional GGA de intercambio de Becke con el funcional GGA de correlación de Lee, Yang, y Parr. [10] Por lo general LDA presenta la ventaja de estimar los parámetros de la celda, con respecto al sistema real (obtenidos experimentalmente), pero GGA es mejor para definir diferencias de energía de los sistemas estudiados.

1.6. 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 electrones no interactuantes moviéndose en un potencial estático debido a 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 el cálculo en un sistema periódico y aplicando el teorema de Bloch a las funciones de onda. [23]

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 suficiente 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 de mucho espacio de separación [45].

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 sí, 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.

1.7. 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 de 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 recíproca del cristal

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

Donde los vectores de la red recíproca \vec{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. [20]

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (1.27)$$

1.8. 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 ó 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 suficiente exactitud en los cálculos es necesario, en general, conocer los valores funcionales de un conjunto grande de puntos. [25]

1.9. 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 el 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. [26]

Una base de ondas planas es muy poco adecuada para expandir los orbitales correspondientes a electrones internos (fuertemente ligados). Tampoco es adecuada 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 en el 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 (figura 1.6). 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 reduzcan considerablemente.

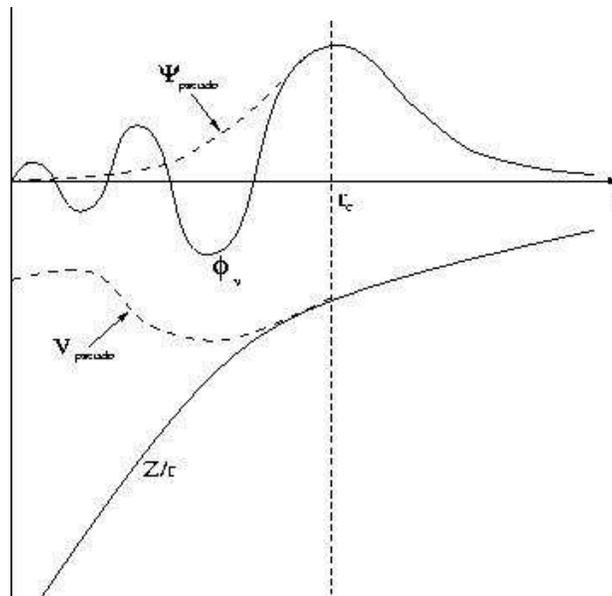


Figura 1.6: Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones (línea continua) y para los pseudoelectrones (línea punteada) y sus correspondientes funciones de onda. El radio a partir del cual los valores del potencial y función de onda para todos los electrones y los pseudoselectrones coinciden se conoce como radio de corte r_c .

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de disper-

sión de éste 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. [14]

Se han aplicado diversos tipos de pseudopotenciales a cálculos de estructura 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. [27]

Una propiedad importante de los pseudopotenciales que no está 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. [28,29]

1.9.1. 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 carozo sea igual a la de la función de onda de todo los electrones. Para algunos casos importantes como los orbitales $2p$ del Oxígeno o los $3d$ del Níquel es imposible obtener pseudofunciones de onda más suaves que las funciones de onda para todos los electrones.

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 carozo y se desvanece fuera de ella.
- Las propiedades de dispersión y sus energías derivadas son correctas en el rango de estados ocupados y la transferabilidad 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.

Estas características permiten incrementar el radio de corte sin sacrificar transferibilidad. Primero Vanderbilt demostró que es posible construir, en su totalidad, un pseudopotencial no local del tipo de Kleinman y Bylander trabajando con la función de onda directamente. [30]

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

$$[T + V_{AE}(r)]\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (1.28)$$

donde $V_{AE}(r)$ es el potencial apantallado de referencia. Se construye una pseudofunción de onda ϕ_i que es idéntica a Ψ_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 $V_{NL} = |\chi_i\rangle\langle\chi_i| / \langle\chi_i|\Phi_i\rangle$ está bien definido, y las propiedades de dispersión son correctas.

Después se generaliza la construcción anterior para el caso de dos o más energías ϵ_i . Ahora que las pseudofunciones de onda $|\Phi_i\rangle$ se construye 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

$$Q_{ij} = \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle_R - \langle\Phi_i|\Phi_j\rangle_R \quad (1.29)$$

Formando la matriz $B_{ij} = \langle\Phi_i|\Psi_j\rangle$ y definiendo un conjunto de funciones de onda locales $|B_{ij}\rangle = \sum_j B_{ji}^{-1}|\chi_j\rangle$, eligiendo el operador pseudopotencial no local como $V_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij}|B_i\rangle\langle B_j|$. 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 $Q_{ij} = 0$.

Sin embargo la condición $Q_{ij} = 0$ es innecesaria si lo que uno quiere es adoptar un formalismo de valores propios generalizado en el cual un operador S de traslape aparezca, siendo este $S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij}|B_i\rangle\langle B_j|$. Ahora si $V_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij}|B_i\rangle\langle B_j|$ 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 generalizado $(H - \epsilon_i S)|\Phi_i\rangle = 0$

El relajar la condición $Q_{ij} = 0$ significa que cada Ψ_i puede convertirse en una Φ_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, como se ve en la figura 1.7.

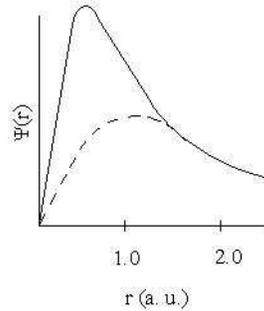


Figura 1.7: Función de onda radial para el oxígeno (2p) y pseudofunción de onda (línea discontinua)

En un cálculo autoconsistente, el “déficit” de carga de valencia en la región del carozo, asociada con una pseudofunción de onda tiene que ser recuperada. Normalizar las soluciones del problema de valores propios de acuerdo con la ecuación 1.30

$$\langle \Phi_{nk} | S | \Phi_{n'k} \rangle_R = \delta_{nn'} \quad (1.30)$$

Junto a la ecuación $\langle \Phi_i | S | \Phi_j \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$ garantiza que las pseudos 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:

$$n_\nu(r) = \sum_{n,k} \Phi_{nk}^*(r) \Phi_{nk}(r) + \sum_{i,j} \rho_{ij}(r) Q_{ij}(r), \quad (1.31)$$

donde

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle B_i | \Phi_{nk} \rangle \langle \Phi_{nk} | B_j \rangle, \quad (1.32)$$

$$Q_{ij}(r) = \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) - \Phi_i^*(r) \Phi_j(r), \quad (1.33)$$

llegando a

$$\int d^3r n_c(r) = N_\nu \quad (1.34)$$

Donde N_ν 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 1.34 y adecuando la ecuación secular. [31]

1.10. Adsorción

El estudio de la adsorción es de suma importancia 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. [32]

La adsorción es un fenómeno que sucede en la superficie, en el cual partículas (átomos, iones ó moléculas) forman, a través de interacciones electrónicas, enlaces fuertes o débiles con los átomos de la superficie del material. La adsorción debida a interacciones débiles es conocida como adsorción física ó fisisorción y el tipo de fuerza que comúnmente se asocia con este fenómeno son las interacciones del tipo de 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 ó formar un enlace con los átomos de la superficie, este fenómeno es conocido como quimisorción. [33]

1.11. Fisisorción

La fisisorción es un proceso en el cual la estructura electrónica del átomo ó 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 atractiva se debe al momento dipolar del adsorbato y los átomos de la superficie más cercanos a el.

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 esta 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 sus imágenes, figura 1.8. [34]

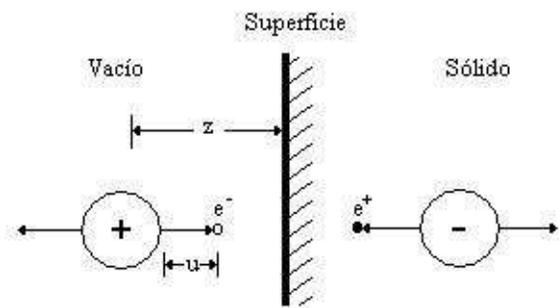


Figura 1.8: Representación esquemática de un proceso de fisisorción

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\AA) y relativa facilidad para moverse en el plano paralelo a la superficie. La fisisorción solo se observa cuando no hay interacciones más fuertes como las 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:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_b T}} \quad (1.35)$$

donde τ es el tiempo de residencia de la partícula fisisorbida, τ_0 es una constante igual a 10^{-12} s, E_a es la energía de enlace ó 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 de aproximadamente 100 K, por esto no es posible tener tiempos de residencia grandes para partículas fisisorbidas a temperatura ambiente ($T = 300K$). [35]

1.12. 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. [32]

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 de antienlace. En la figura 1.9, podemos ver una representación de este sistema, en el que solamente participan 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). [36]

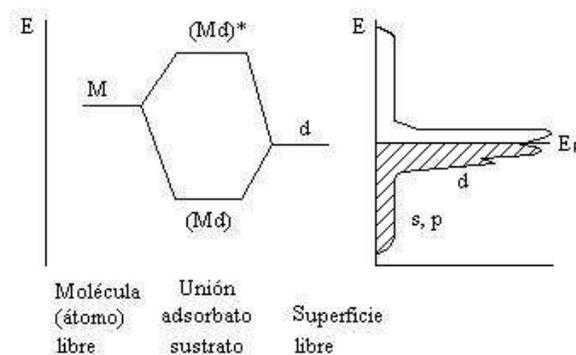


Figura 1.9: Representación esquemática de un proceso de quimisorción.

1.13. 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 si no 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 ó f , se forman zonas diferentes, que especialmente 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). [37]

Propiedades estructurales del fosfuro de boro

En este capítulo se describen las propiedades estructurales del fosfuro de boro (BP) y de la superficie BP(111). Primero se tratan algunas de las propiedades, que son relevantes del fosfuro de boro y del aluminio, que son componentes del sistema de estudio de este trabajo. Se agrega información de empaquetamiento compacto, pues el fosfuro de boro cristaliza en la estructura compacta conocida como fcc, con dos átomos diferentes, fósforo y boro. Finalmente se describe la metodología empleada para realizar los cálculos, cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo.

1.14. Parámetros estructurales del BP

El fosfuro de boro es un compuesto formado por boro y fósforo. Este es un material semiconductor y no es atacado por ácidos o soluciones de agua alcaliacuoso hirviendo. El fosfuro de boro puro es casi transparente, aunque los cristales de tipo *n* forma de cristales de color naranja-rojo y de tipo *p* son de color rojo oscuro, su fórmula química es BP, masa molecular de $41,7855g/mol$. Bajo condiciones ambientales el BP cristaliza en la estructura zinc-blenda a $113GPa$, pertenece al grupo espacial $\bar{F}43m$ cuyo parámetro de red es de $a = 4,5383\text{\AA}$ a $297K$, el parámetro de red depende de la temperatura. El BP es un semiconductor con una banda prohibida indirecta de 2.1 eV (300 K). Algunas de sus propiedades son: densidad de $2,97g/cm^3(300K)$, punto de fusión de $1400K$ conductividad térmica de $8 \times 10^{-3} N/cmK$, con índice de refracción de $3,34(300K)\lambda = 454,5\mu m$. En la figura 1.10 se presenta la forma de la celda unitaria del BP. [39, 44, 45]

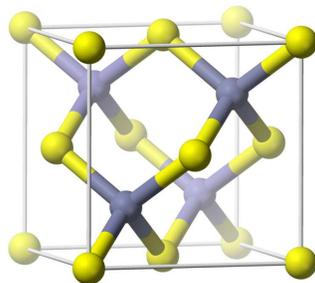


Figura 1.10: Celda unitaria del BP. El parámetro de red a es igual a b , los esferas amarillos representan al fósforo y los grises, al Boro.

1.14.1. Empaquetamiento compacto

Los materiales se pueden clasificar, en base al arreglo interno de sus constituyentes como materiales amorfos ó 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.

Los cristales pueden clasificarse en uno de los siete sistemas cristalinos, a saber: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, trigonal (romboédrico), monoclinico y triclinico, ó en una de las catorce redes de Bravais que están contenidas en estos siete sistemas. La estructura cristalina se conforma de la unión de un motivo (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.

Si una capa de esferas se acomoda de tal forma que cada una esté en contacto con otras seis (figura 1.11), se forma el ordenamiento más compacto posible en una capa y la llamaremos capa a .

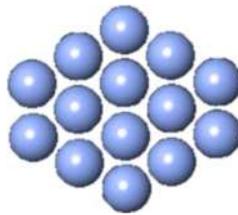


Figura 1.11: Ordenamiento más compacto para una capa de esferas.

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 ó C de la figura 1.12, es la forma más compacta de acomodar las dos capas en el espacio. Colocar la segunda capa, exactamente arriba de la primera no es la forma que mejor optimiza el espacio.

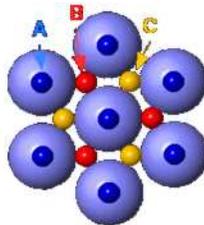


Figura 1.12: Los círculos pequeños representan las posiciones que puede tomar una capa igual de compacta sobre la capa que llamamos a , las posiciones B y C corresponden a las que posiciones que permiten el empaquetamiento más compacto.

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 que corresponden a las marcadas en la figura 1.13(a), como c , las llamaremos c . Se debe ahora colocar una tercera capa sobre la segunda y aquí también hay dos modos posibles de hacerlo.



Figura 1.13: Izquierda: capas aba que corresponde a una estructura tipo hcp, derecha: capas abc de una estructura tipo fcc.

El primero de ellos es tal que las esferas de la tercera capa queden directamente encima de las de la primera. La disposición de las capas en esta modalidad puede describirse como la

$$a b a b a b \dots$$

Este tipo de ordenamiento recibe el nombre de empaquetamiento hexagonal compacto, abreviado ehc en español ó hcp en inglés (hexagonal compact packing). El cual coincide con la red de Bravais hexagonal, con dos motivos por celda unitaria. 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 aun no se habían ocupado. La disposición de las capas puede describirse como la secuencia

$$a b c a b c a b c \dots$$

Este tipo de ordenamiento 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 motivos por celda unitaria. [40]

En la figura 1.14 a) se explica gráficamente la construcción por capas de las estructuras tipo hcp y fcc. Y en la figura 1.14 b) se pueden ver las celdas de estas dos estructuras.



Figura 1.14: Izquierda: celda de la estructura hexagonal, derecha: celda unitaria de la estructura cúbica centrada

Algunas características de los empaquetamientos compactos son las siguientes:

1. En ambos empaquetamientos las esferas ocupan el 74 % del espacio disponible y estas son las maneras más compactas posibles de acomodarlas. Por lo mismo es la máxima ocupación del espacio que es posible lograr empaquetando esferas.
2. 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.
3. En los empaquetamientos compactos hay dos tipos importantes de sitios ó intersticios, los tetraédricos y los octaédricos.

Los sitios tetraédricos se forman entre cuatro esferas, tres de la misma capa y una de la capa contigua. Esto se muestra en la figura 1.15 a).



Figura 1.15: a) Las esferas rojas pertenecen a los elementos del empaquetamiento compacto, mientras que la esfera central representa el espacio vacío dentro del intersticio que se forma cuando las esferas rojas se tocan. b) La esfera central representa el espacio vacío del espacio intersticial octaédrico, donde debe haber un elemento del arreglo compacto en cada vértice del octaedro.

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

Los sitios octaédricos se forman entre dos conjuntos de tres esferas de capas contiguas. Donde tres son de la capa superior y tres de la capa inferior. Esto se muestra

en la figura 1.15 b).

El número de sitios octaédricos en una porción del espacio es igual al número de esferas contenidas en el mismo espacio. [41].

Para el caso específico de la wurtzita su estructura es hexagonal con dos átomos diferentes por cada motivo, lo cual hace que no sea tan compacta como lo sería con solo un átomo por motivo. La estructura zinc-blenda es una estructura fcc con dos átomos diferentes por motivo, el fosforo de boro solo puede cristalizar en esta última estructura.

1.15. La superficie BP(111)-2x2

La estructura cristalina de la superficie (111) del BP se puede apreciar, de manera representativa, en la figura 1.16 (izquierda), en la cual están marcados los sitios donde se puede colocar el Al. Estos son los sitios de alta simetría para la adsorción de los átomos de aluminio. En estas configuraciones se calcula la energía total para la optimización de la geometría. En la misma figura se muestra con una línea punteada quebrada la ruta de difusión más probable del Al en la superficie.

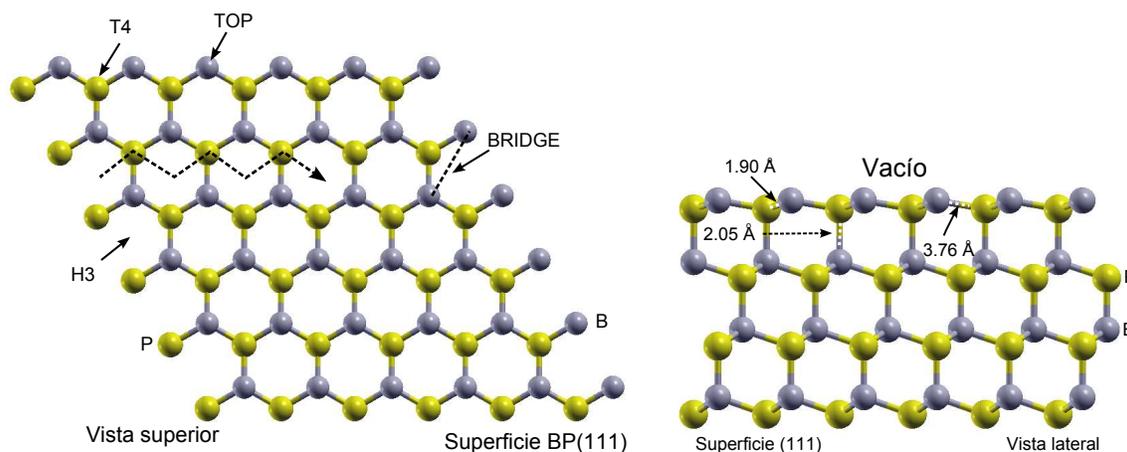


Figura 1.16: Izquierda, vista superior de la superficie (111) del BP; derecha vista lateral. En ambas los átomos de B están representados por esferas color gris y los átomos de fósforo se representan por esferas de color amarillo. La línea quebrada representa el camino de difusión más probable. En la vista superior también aparecen marcados los puntos de interés considerados en los cálculos.

En la parte derecha de la figura 1.16 se presenta la vista lateral de la estructura de la superficie (111), en la que se notan las bicapas del BP. Los átomos de B se representan con esferas grises, mientras que los átomos de P se representan con esferas amarillas, las líneas que unen los círculos representan enlaces covalentes. La terminación de ésta

superficie, como se puede apreciar, es de B.

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 BP(111). En esta superficie; el sitio Top se obtiene cuando el adátomo se encuentra sobre uno de los átomos más externos de la superficie. El sitio H3 corresponde a la posición del adátomo en la posición de apilamiento de empaquetamiento compacto que da como resultado la estructura fcc. El sitio T4 es parecido a H3 solo que este corresponde a la estructura compacta de hcp. El sitio Bridge, puente en español, es el que está entre los sitios de H3 y T4, este es un punto de silla que corresponde a una barrera de difusión en la superficie. [42]

Una vez revisadas las superficies de interés veremos una breve descripción del Al, ya que es el elemento elegido para estudiar su interacción (adsorción) con la superficie mencionada.

1.16. Aluminio

El aluminio es un elemento metálico del grupo III de la tabla periódica con símbolo atómico Al, número atómico 13, peso atómico de 27.98 umas, radio covalente de 1.18Å, configuración electrónica [Ne] $3s^2 3p^1$, estado de oxidación 3, estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), con parámetro de red $a = 4,05\text{Å}$, punto de fusión 933.47 K, punto de ebullición 2792 K, buen conductor del calor ($237W/(mK)$) y la electricidad ($37,7 \times 10^6 S/m$). [42]

El Al es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Los compuestos de Al forman el 8% de la corteza de la tierra y en estado natural se encuentra presente en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas). Este metal posee una combinación de propiedades que lo hacen muy útil en ingeniería mecánica, tales como su baja densidad ($2,700kg/m^3$) y su alta resistencia a la corrosión. Mediante aleaciones adecuadas se puede aumentar sensiblemente su resistencia mecánica (hasta los 690 MPa). Se mecaniza con facilidad y es relativamente barato. Por todo ello es desde el siglo XX el metal que más se utiliza después del acero. Fue aislado por primera vez en 1825 por el físico danés H. C. Oersted. El principal inconveniente para su obtención reside en la elevada cantidad de energía eléctrica que requiere su producción. Este problema se compensa por su bajo costo de reciclado, su dilatada vida útil y la estabilidad de su precio. [?]

1.17. 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” y PWscf “Plane Wave, self-consistent field”. Se usaron pseudopotenciales ultrasuaves para los elementos del sistema, B, P, Al 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: $a = 5,593\text{\AA}$ los cuales fueron previamente optimizados y son muy cercanos a los valores experimentales correspondientes. [4]

Para realizar el cálculo se construyó la supercelda para la superficie BP(111). La supercelda se forma de una rebanada de BP y un espacio vacío. La rebanada tiene cuatro bicapas de BP, cada una constituida de cuatro átomos de B y cuatro de P. Los enlaces sueltos de la superficie inferior de la rebanada se saturan con pseudo átomos de H con carga fraccionaria. La última bicapa de la parte inferior y los pseudoátomos de hidrógeno se dejaron fijas para simular el ambiente de volumen y las restantes de arriba se dejaron con libertad de movilidad total para 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 12\AA para garantizar que la interacción entre ellas sea despreciable, y no incrementar demasiado el tiempo de cálculo. Por último el átomo de Al 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 todos los cálculos fue de 2×2 .

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 Al 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. Mediante una gráfica de las energías relativas como función de los sitios de alta simetría se determina la magnitud de las barreras de difusión. 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 mas probables se ha determinado la energía total para las diferentes configuraciones de la adsorción de los átomos de aluminio. Los mínimos de energía se obtienen dejando libres las coordenadas del adátomo en los sitios de

alta simetría (Top, T4 y H3). Sin embargo en algunas situaciones 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 BP que forma la supercelda tiene cuatro bicapas. En la parte superior se adsorbe el Al, mientras que la parte inferior tiene enlaces sueltos que se saturan con pseudo átomos de hidrógeno.

Resultados y discusión

En este capítulo presentamos los resultados de la adsorción de aluminio sobre la superficie BP(111)-(2x2). Los cálculos se realizaron dentro de la teoría del funcional de la densidad. Se consideraron los sitios de alta simetría para investigar la adsorción del Al sobre la superficie. Se estudian cuatro sitios de alta simetría: Top, H3, T4 y Bridge. También se ha explorado la posible migración del aluminio a la primera monocapa de boro. El átomo de boro desplazado es el nuevo adátomo que se adsorbe en nuevos sitios de alta simetría. En esta caso se generan dos conjuntos de sitios 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.

Como se mencionó en la sección de la metodología de este trabajo, con el programa XCrysDen es posible visualizar la estructura optimizada, medir las distancias interatómicas, entre muchas otras opciones. En este mismo programa los enlaces se representan 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 B, P y Al son de 0.82Å, 1.06 Å y 1.18 Å, respectivamente. Por lo tanto la longitud de un enlace covalente entre el Al y el B debe ser cercana a 2Å; y entre el Al y el P de aproximadamente 2.24Å.

1.18. Adsorción y migración del Al en la primera monocapa del BP(111)-(2x2)

En las figuras 1.17—1.20 se muestran las estructuras de la superficie BP(111)-(2x2) con un adátomo de Al para las diferentes configuraciones estudiadas. En estas imágenes el boro se representa con esferas grises, el fósforo con esferas amarillas y el aluminio con esferas morados; las líneas continuas entre dos átomos representan enlaces. En el lado izquierdo de cada imagen se muestra la vista superior de la superficie optimizada con los átomos de Al adsorbidos. También se dibujó la forma de la supercelda con la periodicidad empleada (2x2). En la parte derecha de dichas imágenes está la vista lateral (de la estructura optimizada), en la que se pueden observar el número de las bicapas empleadas.

En todas las imágenes, de las figuras 1.17 a 1.20, se anexaron las medidas de longitud (líneas discontinuas) entre el Al y el átomo de B y P más cercano a él de la superficie.

1.19. Adsorción de Al sobre la superficie

En la figura 1.17 se despliegan los resultados para la adsorción de Al sobre la superficie en el sitio H3. En esta geometría el adatomo, que es el aluminio, se enlaza a tres átomos de boro de la primera monocapa, los tamaños de las ligaduras Al-B son iguales a 2.24 Å.

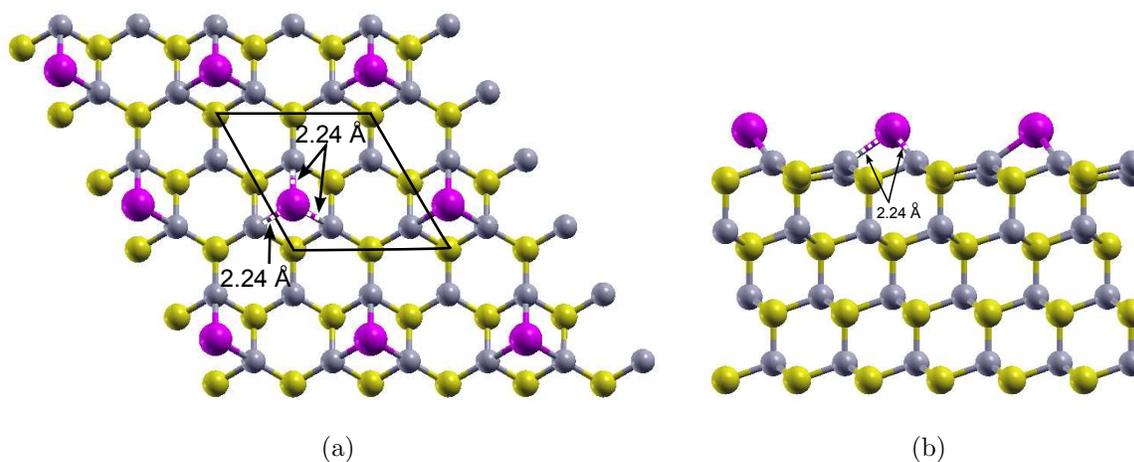


Figura 1.17: Al en la posición H3

En la figura 1.18 despliegan los resultados para la adsorción de Al sobre la superficie en el sitio T4. En esta geometría el adatomo se enlaza también a tres átomos de boro de la primera monocapa, los tamaños de las ligaduras Al-B son 2.27 Å que es ligeramente más pequeño que la ligadura en la geometría H3, lo que indica una ligera mayor interacción entre los átomos.

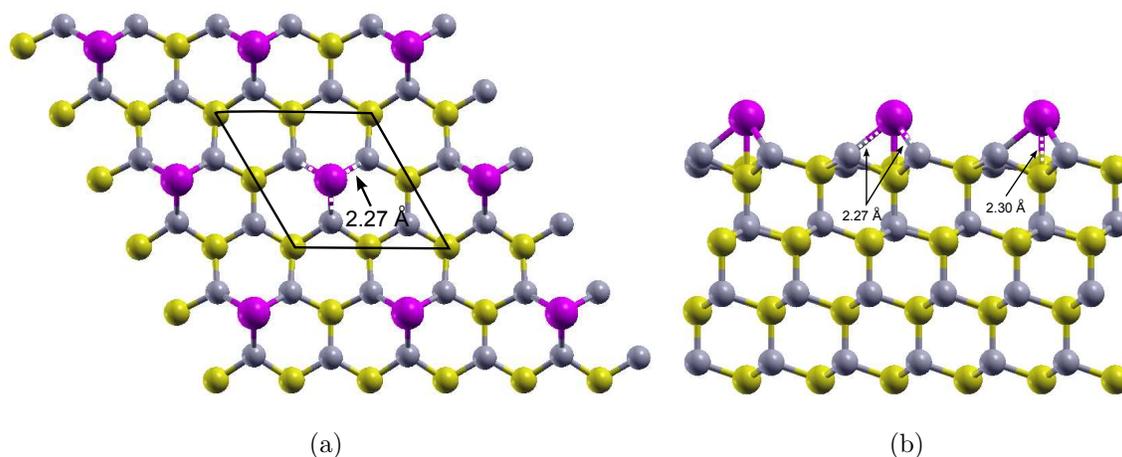


Figura 1.18: Al en la posición T4

La figura 1.19 muestra la configuración Top, en la que el adatomo de aluminio se enlaza sobre el boro de la primera monocapa de la superficie. El tamaño de la ligadura es 2.16 Å, que es aún mas pequeña comparada con los dos casos anteriores, indicando una mayor interacción.

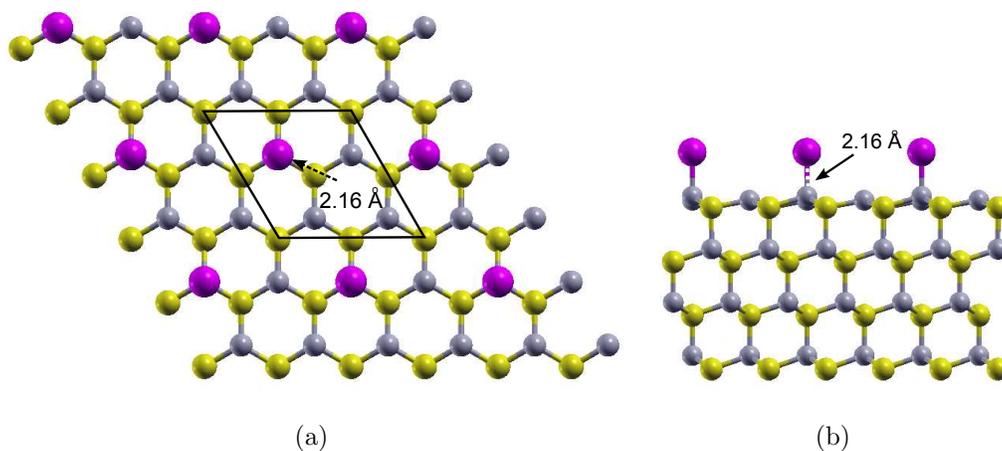


Figura 1.19: Al en la posición Top

Por último en la figura 1.20 se reporta la geometría Bridge. Cabe mencionar que para estudiar esta configuración las posiciones laterales del adatomo se fijan y solo se deja libre la coordenada perpendicular a la superficie que corresponde a z . Los tamaños de los enlaces son de 2.19 Å, que indica una interacción moderada comparada con Top. De las cuatro estructuras de la adsorción de Al sobre BP(111)-(2x2) la del mínimo mas bajo corresponde a $H3$ por lo que este es el estado fundamental.

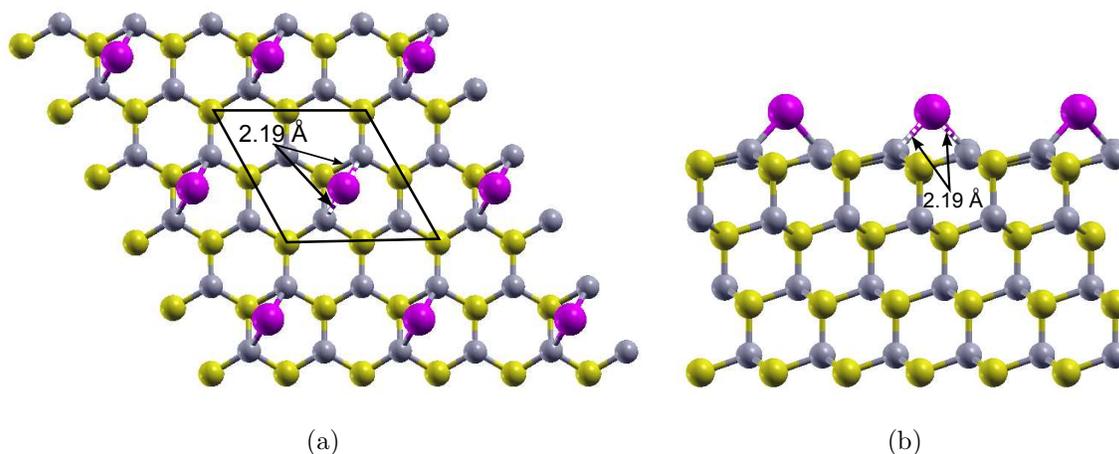


Figura 1.20: Al en la posición Bridge

1.20. Longitud de enlace

Los radios covalentes del B, P y Al se han listado en una sección anterior. Tomando los valores de los radios covalentes la longitud de un enlace covalente entre el Al y el B debe ser cercana a 2\AA ; y entre el Al y el P de aproximadamente 2.24\AA . En la tabla 1.1 se muestran las distancias entre el Al y el átomo más cercano de B y P de la superficie para los sitios de altas simetrías.

Posición	B-Al	P-Al
H3	2.24	0
T4	2.278	0
Top	2.16	0
B	2.19	0

Tabla 1.1: Enlaces entre el Al con el B y enlace entre al Al y el P en los sitios de adsorción (\AA)

1.21. Migración de Al para la primera monocapa de Boro

En esta sección discutiremos la migración del aluminio hacia la primera monocapa de boro de la superficie. De esta forma el boro desplazado se convierte en el nuevo adatomo y se adsorbe sobre la superficie generando dos conjuntos de sitios de alta simetría. En el primer conjunto el adatomo se enlaza al aluminio y a átomos de boro de la primera monocapa. En el segundo conjunto el adatomo forma enlaces con solo átomos de boro de la primera monocapa.

La figura 1.21 presenta resultados de la adsorción de boro sobre la superficie en H3-1, sitio de alta simetría del primer conjunto. Se muestran las longitudes de enlace; el enlace B-B en la superficie es de 1.77 Å y el de B-Al de 2.28 Å.

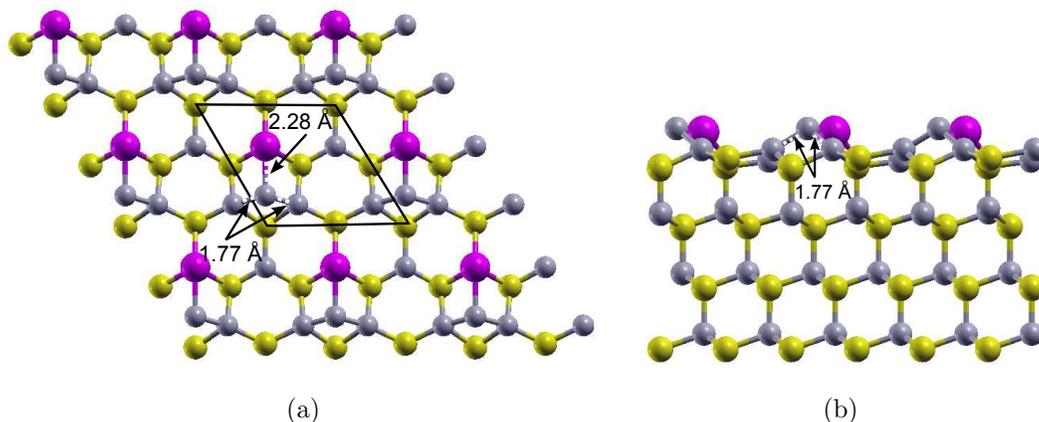


Figura 1.21: Adatomo de boro en la posición H3 de primera clase

Para los sitios del primer conjunto en la figura 1.22 se despliega la adsorción en T4-1. El adatomo se enlaza con dos boros de la primera monocapa y al aluminio. En esta configuración los enlaces B-B tiene los valores 1.98 y 1.75 Å, y el enlace B-Al es de 2.14 Å.

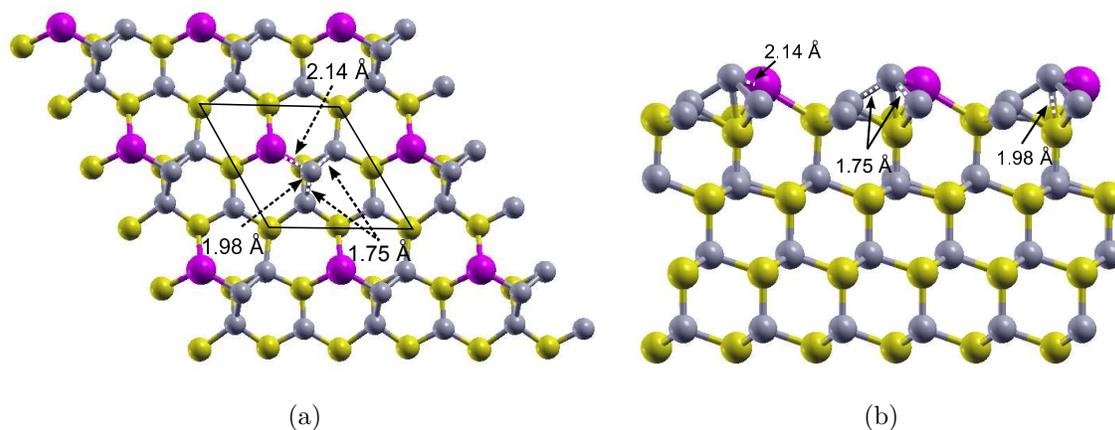


Figura 1.22: Adatomo de boro en la posición T4 de primera clase

Para los sitios del primer conjunto en la figura 1.21 se despliega la adsorción en Top-1. El adatomo se enlaza solo al átomo de Al con una ligadura de 2.26 Å.

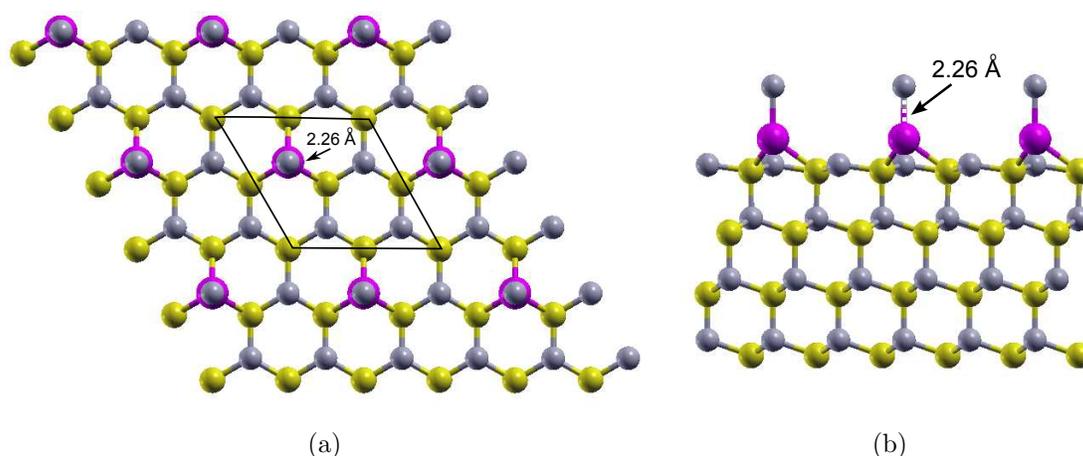


Figura 1.23: Adatomo de boro en la posición Top de primera clase

Por último se reporta el resultado de la adsorción del boro en Bridge-1, como se observa en la figura 1.24. El adatomo se enlaza con el aluminio y un boro en la primera monocapa. En esta configuración las coordenadas en el plano de la superficie del adatomo se fijan y solo la coordenada z se deja libre. Los enlaces B-B y B-Al son: 1.63 y 1.99 Å, respectivamente.

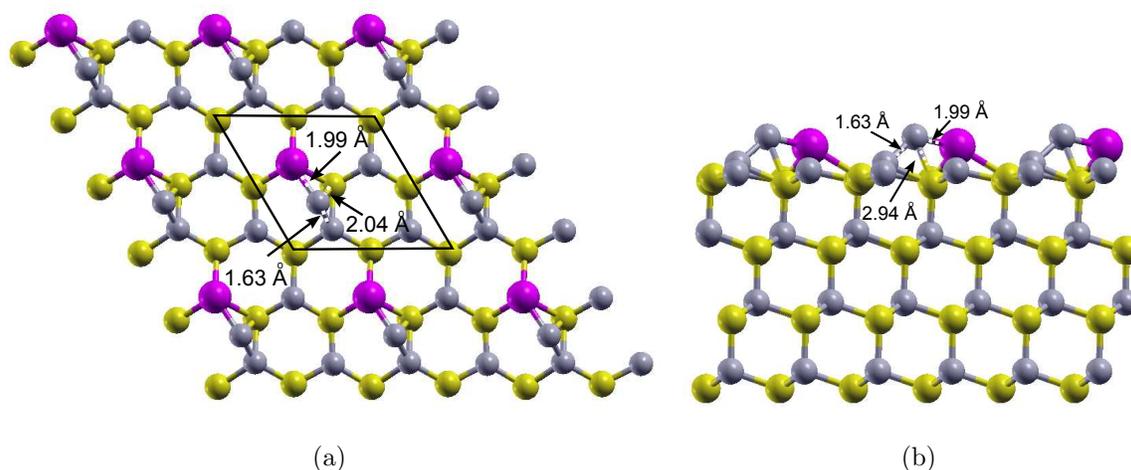


Figura 1.24: Adatomo de boro en la posición B de primera clase

Los resultados de la adsorción del adatomo de boro en el segundo conjunto de sitios de alta simetría se describen a continuación. En la figura 1.25 se muestran resultados de la adsorción en H3-2. El adatomo se enlaza a tres boros de la primera monocapa con longitudes de enlace de 1.86 Å.

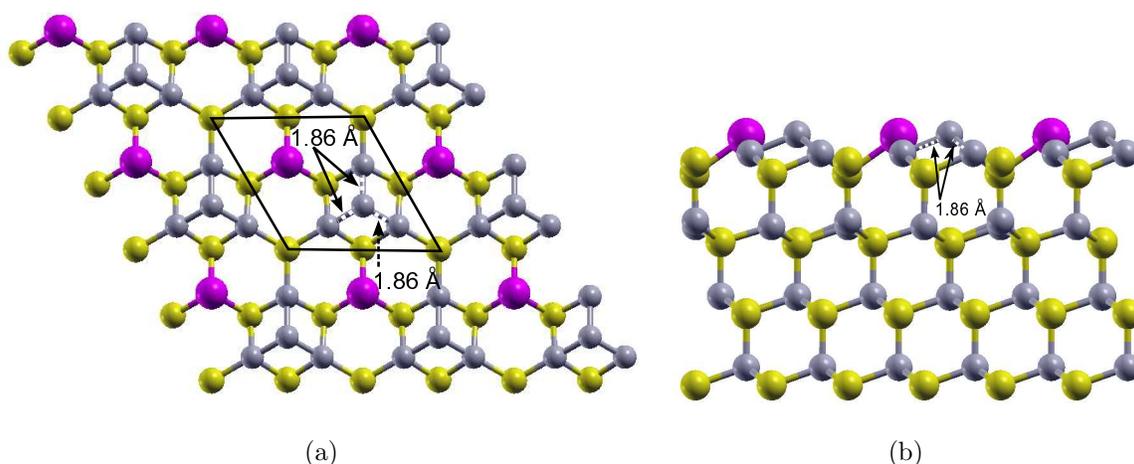


Figura 1.25: Adatomo de boro en la posición H3 de segunda clase

Los resultados de la adsorción de boro sobre la superficie en el sitio T4-2 se reportan en la figura 1.26. El adatomo se enlaza a tres boros de la superficie. El tamaño de la ligadura para cada enlace es de 1.87 Å.

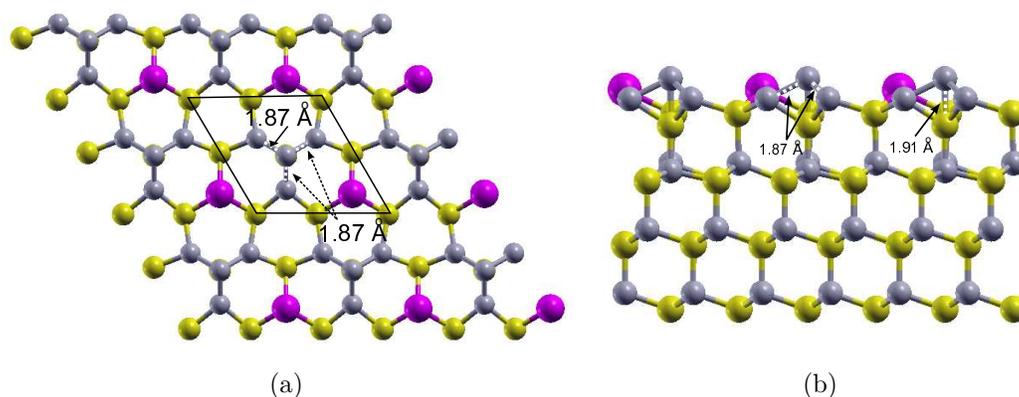


Figura 1.26: Adatomo de boro en la posición T4 de segunda clase

En la figura 1.27 se muestra la geometría Top-2. En esta caso el adatomo no despliega una geometría estable sino que el adatomo se enlaza a dos átomos de boro, es decir, en esta configuración los enlaces B-B tiene los valores 1.86 Å y 1.87 Å de la primera monocapa. También se observa que el adatomo de boro se enlaza a un átomo de fósforo de la segunda monocapa. Es decir el sitio TOP-2 se destruye.

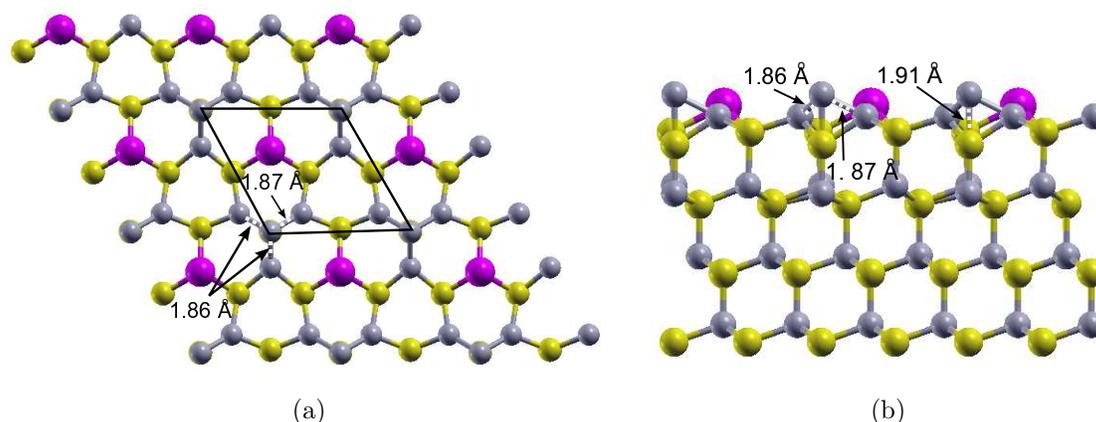


Figura 1.27: Adatomo de boro en la posición Top de segunda clase. La geometría TOP-2 no se conserva.

En la figura 1.28 se muestra la geometría Bridge-2. El adatomo se enlaza a dos átomos de boro de la primera monocapa. Para determinar la estructura relajada las coordenadas del adatomo se dejaron libres, por esta razón el adatomo de boro se enlaza también al aluminio. El enlace B-B es de 1.72 Å y el de B-Al de 2.31 Å.

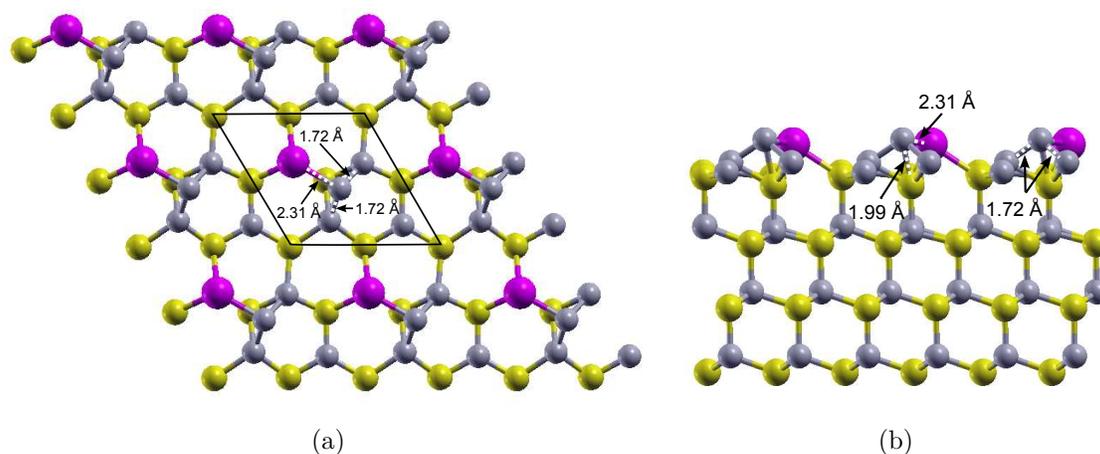


Figura 1.28: Adatomo de boro en la posición Bridge de segunda clase

En la tabla 1.2 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 mas bajo (en nuestro caso es la del sitio H3). la tabla muestra que todos los otros sitios tienen energías mayores. Por esta razón al sitio H3 se le considera como el estado fundamental de la adsorción y/o incorporación de aluminio sobre BP(111)-(2x2). La gráfica de la energía relativa como función de los sitios de alta simetría da el perfil de la energía potencial para la posible difusión del adatomo. La gráfica de energía

potencial de la superficie (PES) se construye con los valores de la tabla 1.2 siguiendo la secuencia marcada en el eje horizontal, como se muestra en la figura 1.29.

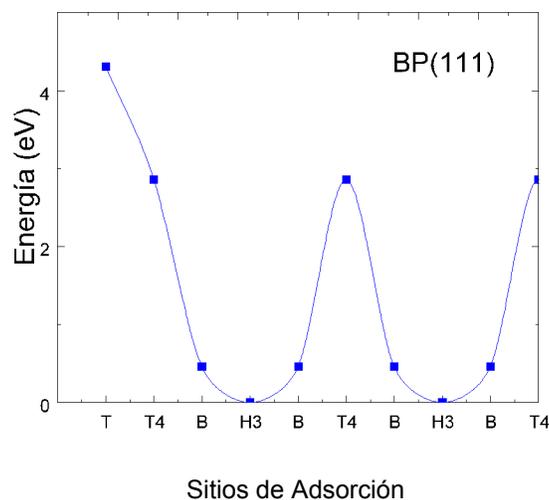


Figura 1.29: Gráfica de difusión de BP(111)

Si comparamos los valores de la tabla 1.1 con los calculados a partir de los radios covalentes se ve claramente que el Al se enlaza con el B, sin poder llevarse a cabo la formación de un enlace con el P. Esto se puede observar mejor en las imágenes obtenidas del programa XCrysDen a partir de los archivos de salida (ya optimizados) que se presentan en las secciones siguientes.

Sitios de alta simetrías	Diferencia de energía	Primera clase	Segunda clase
H3	0.0	4.768	5.349
T4	2.857	3.795	5.383
T	4.305	7.965	5.3834
B	0.462	5.040	4.174

Tabla 1.2: Energía en (eV) para los sitios de alta simetría en la superficie de fosfuro de Boro. El cero de la energía corresponde al sitio H3 por tener el mínimo mas bajo.

1.22. Densidad de estados

Para estudiar las propiedades electrónicas consideramos las estructuras con los mínimos de energía total mas bajos que corresponden a las configuraciones H3, T4-1 y Bridge-2, de acuerdo con la tabla 1.2. Determinamos las densidades de estado totales y parciales. En la figura 1.30 se muestran la densidad de estados total y proyectadas para la configuración H3, que corresponde al estado fundamental. En esta geometría el adatomo es el aluminio. El cero corresponde al nivel de Fermi. En el panel superior se

gráfica la densidad de estados total y en los demás se grafican las densidades proyectadas. Los paneles segundo y tercero despliegan los orbitales s y p del aluminio, y el panel inferior está dedicado al orbital s del hidrógeno. Debido a que no existe ningún gap de energía en el nivel de Fermi la estructura se comporta como conductor. En las figuras 1.31 a) y b) se muestra la densidad de estados proyectados (PDOS). En a) se reportan resultados de los orbitales s y p del boro, y en b) los orbitales s y p del fósforo. Con este análisis se describe cómo el enlace del átomo adsorbido contribuye con sus orbitales a la estructura.

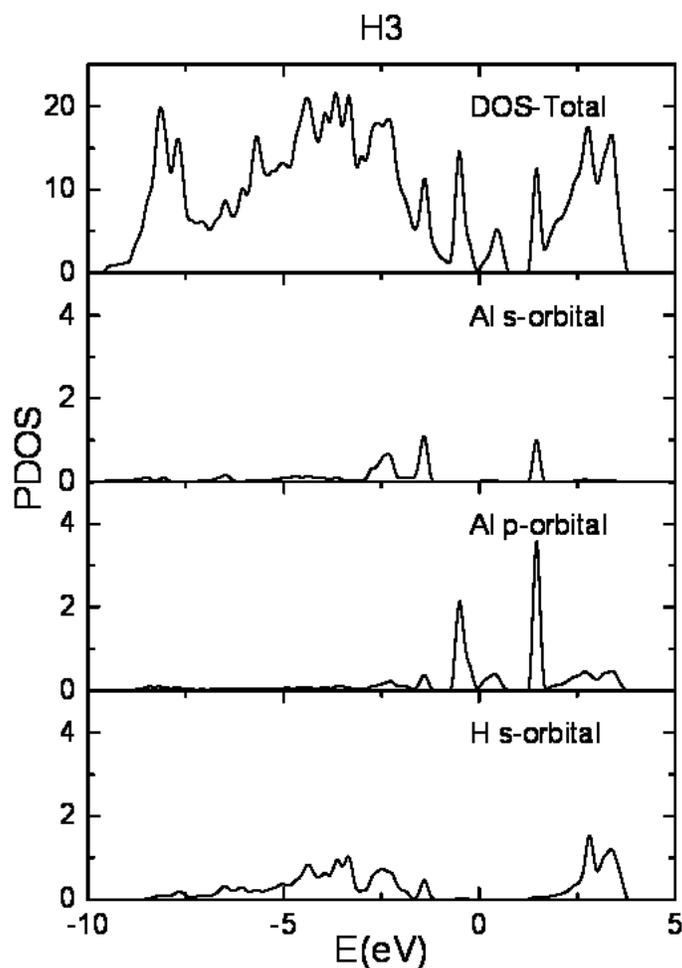


Figura 1.30: Densidad de estados total (DOS), colocando un átomo de Al en el sitio H3 y densidad de estados proyectados para el Al y H

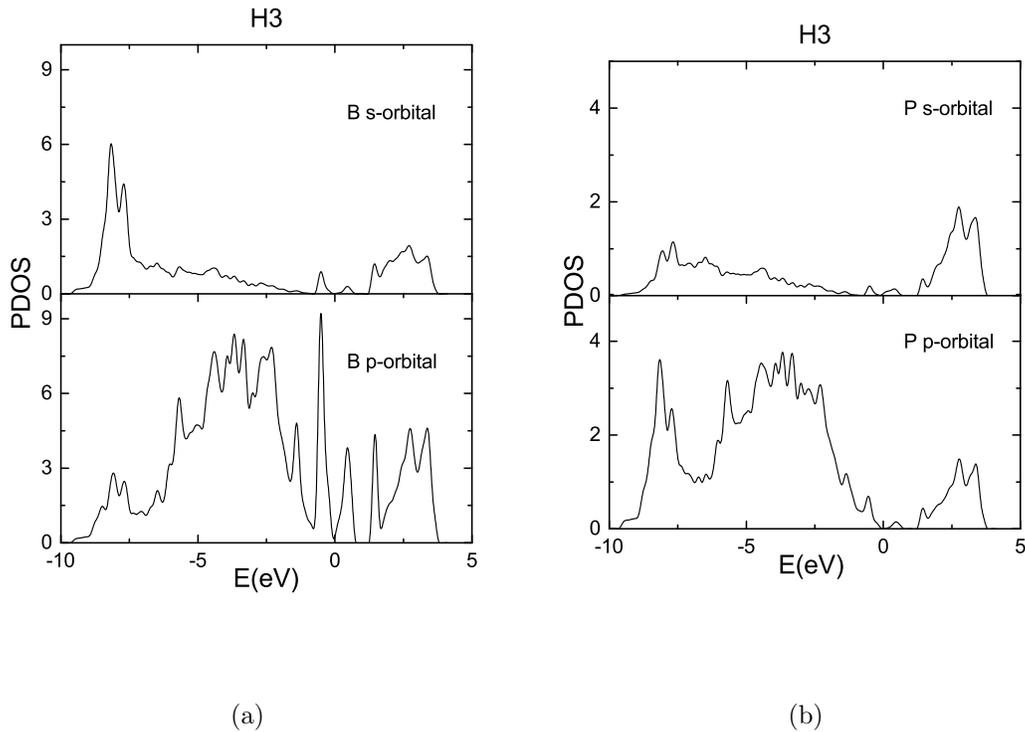


Figura 1.31: a) Densidad de estados proyectados para los átomos de Boro y fósforo .b) Densidad de estados proyectados para el B y P

En el panel superior de la figura 1.32 se muestra la densidad de estados total, en los paneles segundo y tercero se presentan los correspondientes a las densidades proyectadas correspondientes al aluminio y en el panel inferior se gráfica el orbital s del hidrógeno para la configuración cuando se colocó el adatomo de boro en la posición T4-1 (de primera clase). Se aprecia en la densidad de estados total que existe un gap del orden de 0.5 eV por lo que el sistema se debe considerar como un semiconductor, ver figura 1.32. En las figuras 1.33 a) y b) se despliegan las densidades proyectadas para la configuración T4-1. En a) se muestran los orbitales s y p del boro. En b) se presentan los orbitales s y p del fósforo.

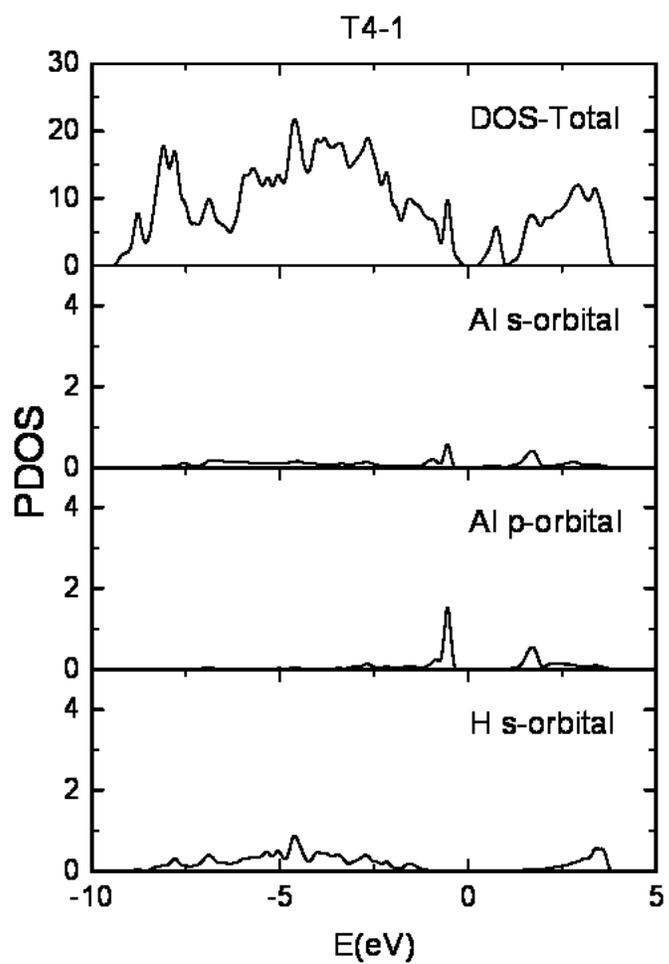


Figura 1.32: Densidad de estados total (DOS) colocando un adatomo de boro en la posición T4 de primera especie y densidad de estados proyectados para el H y Al

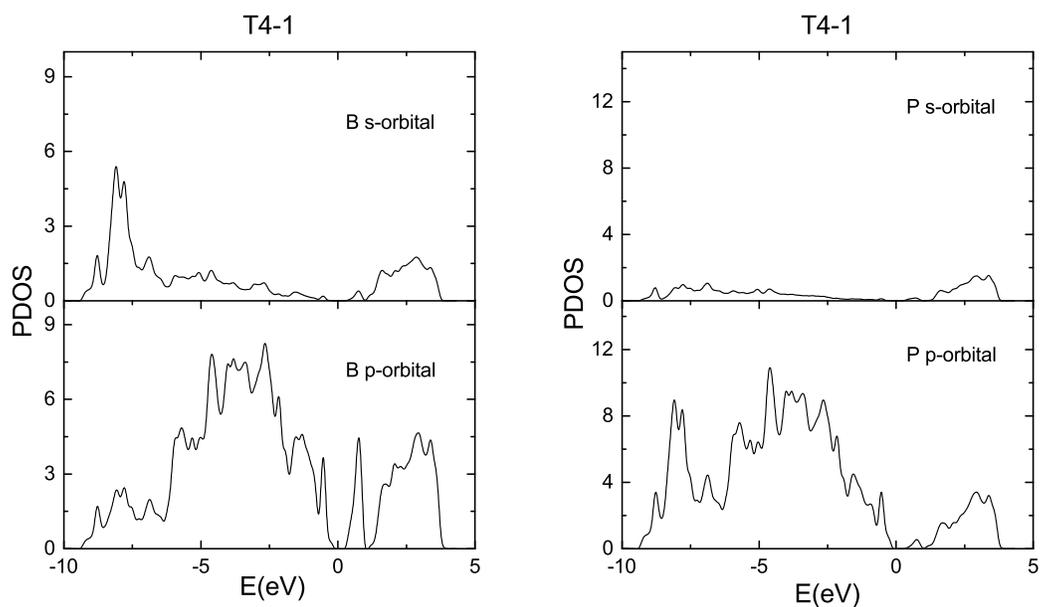


Figura 1.33: (a) Densidad de estados proyectados para los átomos de Boro y fósforo, (b) Densidad de estados proyectados para el B y P

En las figuras 1.34 y 1.35 se muestran la DOS y la DOS proyectada para la configuración Bridge-2 (bridge de segunda clase). En el panel superior de la figura 1.35 se muestra la densidad total, en el segundo se muestra el orbital s proyectado, en el tercero se despliega el orbital p del aluminio, y en el último panel se despliega el orbital s del hidrógeno. En la figura 1.35 a) se grafican los orbitales s y p del boro. En la figura 1.35 b) se grafican los orbitales s y p del fósforo. De manera similar a los casos anteriores los orbitales proyectados permiten entender la formación de la densidad de estados total.

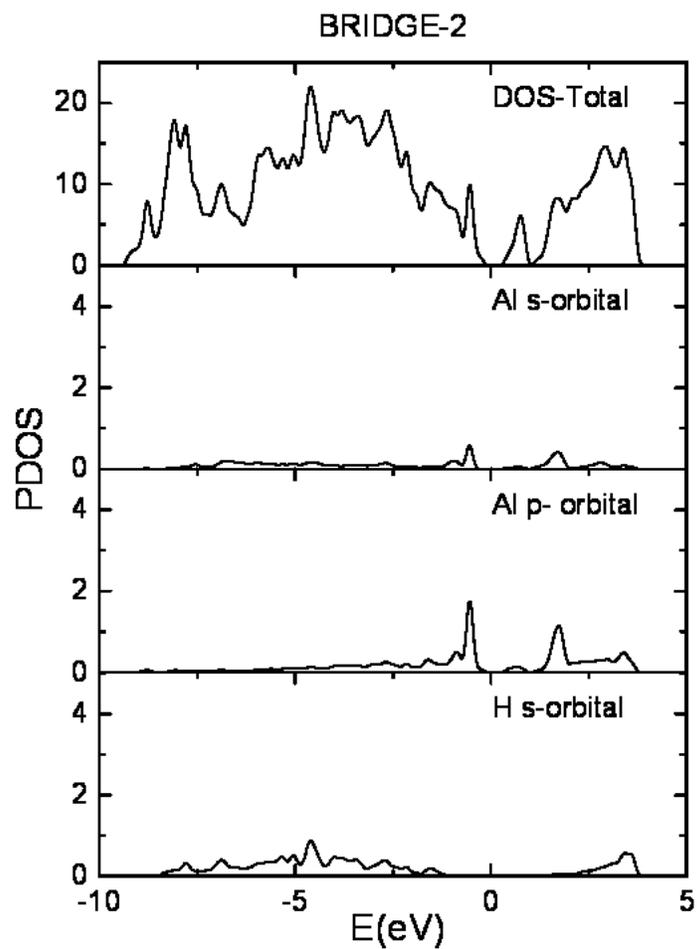


Figura 1.34: Densidad de estados total (DOS) colocando un adatomo en la posición Bridge (B) de segunda clase con las coordenadas laterales fijas, densidad de estados proyectados para el Al y H

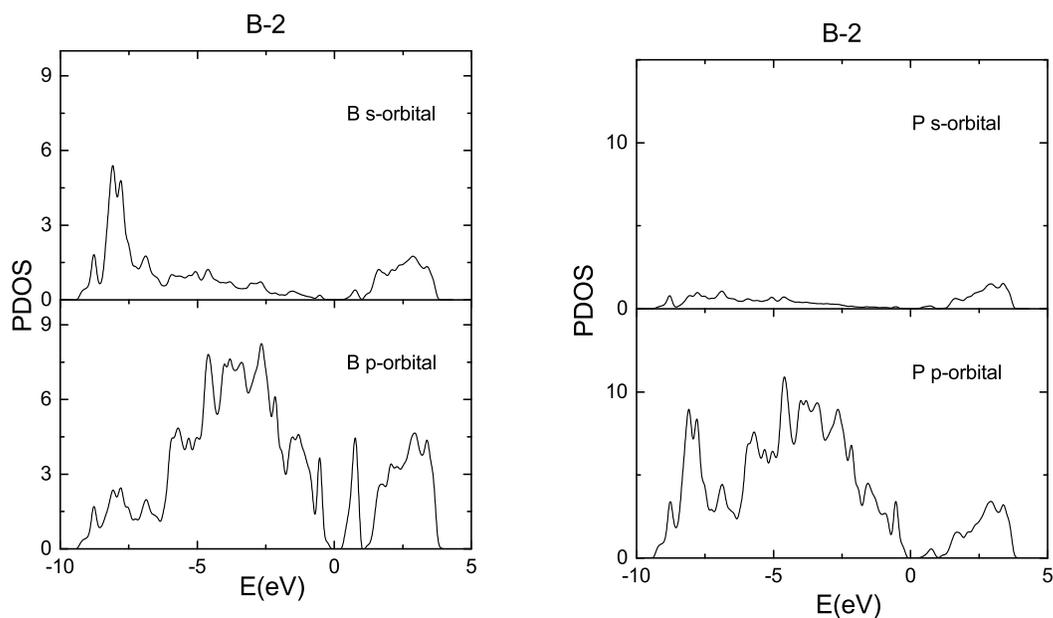


Figura 1.35: a) Densidad de estados proyectados colocando un adatomo de boro en el sitio Bridge de segunda clase con las coordenadas laterales fijas, b) Densidad de estados proyectados para el B y P

1.23. Densidad de carga

En esta sección se describe la densidad de carga en la superficie de las tres estructuras H3, T4-1 y Bridge-2. La periodicidad de la superficie BP(111) es de (2×2) , en las gráficas de la densidad de carga se muestra la vista superior y las vistas laterales.

En la figura 1.35 se reportan los resultados para la geometría H3. En a) se despliega la vista lateral y en b) la vista superior. Se aprecia como la carga electrónica se distribuye en las vecindades del adatomo, que en este caso es el aluminio.

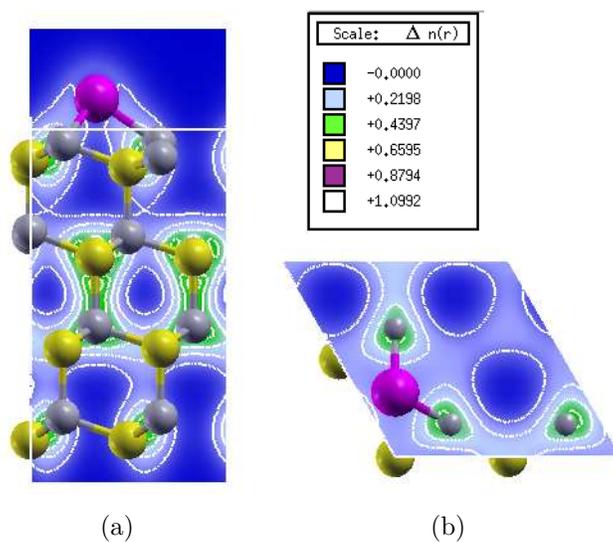


Figura 1.36: Al en la posición H3

En la figura 1.36 se despliegan los resultados del sitio T4-1. En a) se reporta la vista lateral y en b) la vista superior. En este caso el aluminio ha desplazado a un átomo de boro el cual se convierte en el adatomo por lo que debemos poner atención a la distribución de carga en las vecindades de este boro en la superficie.

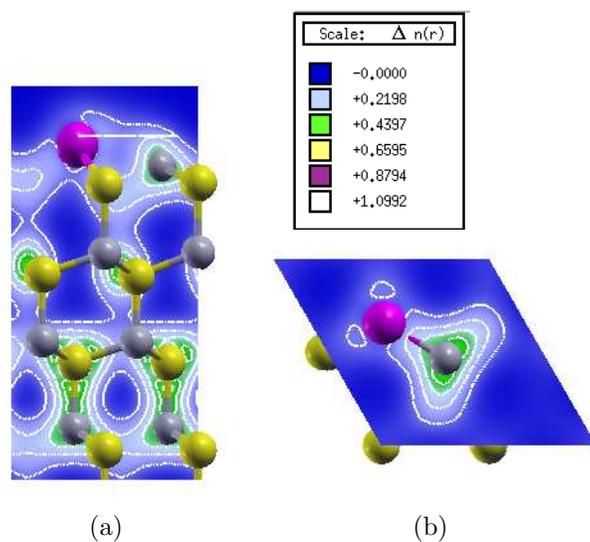


Figura 1.37: Adatomo de boro en la posición T4 de primera clase

Por último en la figura 1.37 se reportan los resultados correspondientes al sitio Bridge-2. Similar a los casos anteriores, en a) se despliega la vista lateral y en b) la vista superior. El adatomo es boro y se enlaza a átomos de boro en la superficie. De manera similar a los dos casos previos, la carga también se distribuye en las vecindades

del adatomo. Se debe mencionar que para este calculo las coordenadas laterales del adatomo también se dejan en libertad completa para determinar el mínimo de energía.

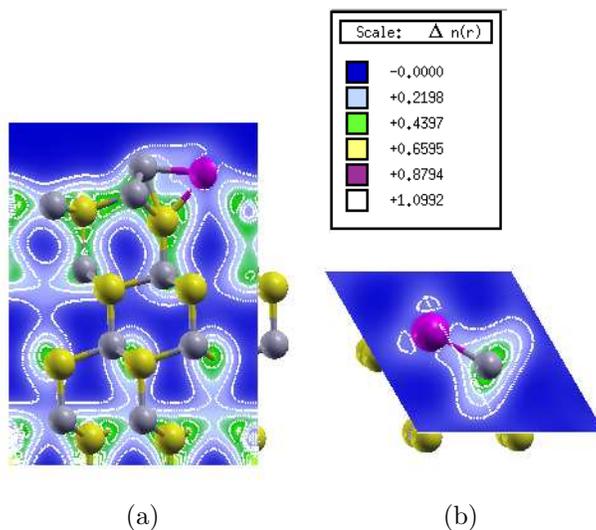


Figura 1.38: Adatomo de boro en la posición Bridge de segunda clase

1.24. Conclusiones

En esta tesis se han estudiado las estructuras atómica y electrónica de la adsorción y migración de aluminio (Al) sobre la superficie (111)-(2x2) del fosfuro de boro con estructura zinc-blenda mediante cálculos de primeros principios de la energía total. Los estudios se han realizado dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante el uso del 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 BP y un espacio vacío. Para investigar la adsorción del Al sobre la superficie se consideraron los sitios de alta simetría: Top, H3, T4 y Bridge. La posición H3 demostró ser la más favorable energéticamente para la adsorción del aluminio en la superficie (111) del fosfuro de boro. La adsorción en Top es energéticamente desfavorable con un valor de 4.30Å mayor que el sitio H3. La gráfica de la energía relativa como función de los sitios de alta simetría muestra la posible trayectoria de la difusión del aluminio en la superficie, esta corresponde al mapeo de la superficie de energía potencial (PES). Como podemos observar en las gráficas de densidad de estados y la distribución de carga, el átomo de aluminio y sus vecinos más cercanos sugiere la formación de enlaces metálicos entre éste y el boro. Los resultados indican que es posible la adsorción y difusión de aluminio en la superficie BP(111)-(2x2).

Bibliografía

- [1] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7^a edición. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- [2] R. A. Smith. Semiconductors. 2^a edición. Editorial Cambridge. 1978.
- [3] L. I. Berger. Semiconductor Materials. Editorial CRC. 1997
- [4] Y. Kumashiro. The Rigaku Journal **7** No. 1 (1990)
- [5] Y. Kumashiro and Y. Okada, Applied Physics Letters **47**, 64 (1985)
- [6] E. Schroten, A. Goossens, and J. Schoonman .Journal of Applied Physics **83**, 1660 (1998)
- [7] P. Kocinski and M Zbrozeczykt Semicond. Sci. Technol. **10** (1995) 1452 – 1457
- [8] Z. Mahmoud Mirzaei, Naturforsch. 65a 844 – 848 (2010)
- [9] X. Jianjun, P. Jiang, Z. Kaiming, and X. Xide, Surf. Rev. and Lett. **5**, 279 (1998)
- [10] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Second Edition. Editorial Jonh Wiley & Sons. 2002.
- [11] H. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [13] W. Konh. Electronic Structure of Matter - Wave functions and Density Functionals. Nobel Lecture (1999)
- [14] Y. M. Juan, and E. Kaxiras, Phys. Rev. B **51**, 9521 (1995)
- [15] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992)
- [16] J.M. Seminario, P. Politzer. Modern Density Functional Theory. A Tool for Chemistry. Editorial Elsevier, Netherlands. 1995.

-
- [17] K. I. Ramachandran, G. Deepa and K. Namboori. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. Editorial Springer. 2008.
- [18] A. R. Leach. Molecular Modelling, Principles and Applications. Second Edition. Editorial Prentice Hall. 2001.
- [19] D. P. Chong, Recent Advances in Density Functional Methods, Vol. 1. Editorial World Scientific. 1995.
- [20] P. J. H. Denteneer, and W. van Hareringen, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4127 (1985)
- [21] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan, Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989)
- [22] D. C. Young. Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to real-World Problems. Editorial Wiley-Interscience. 2001.
- [23] J. Kohanoff. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods. Editorial Cambridge.
- [24] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. 2^a edición. Editorial Wiley. 2007.
- [25] D. J. Chadi, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973)
- [26] G. P. Francis, and M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 4395 (1990)
- [27] A. D. Corso, Phys, Rev. B **64**, 235118 (2001)
- [28] R. M. Martin. Electronic Structure. Basic theory and Practical Methods. Editorial Cambridge. 2004.
- [29] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4409 (1979)
- [30] G. Kresse, and Y. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8245 (1994)
- [31] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)
- [32] A. GroB. Theoretical Surface Science. A microscopic perspective. Editorial Springer. 2003.
- [33] A. Zangwill. Physics at surfaces. Editorial Cambridge. 1988.
- [34] H. Lüth. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Editorial Springer. 2001.
- [35] M. Prutton. Introduction to Surface Physics. Editorial Clarendon Press Oxford. 2002.

-
- [36] H. Lüth. Surfaces and Interfaces of Solids. 2^a edición. Editorial Springer-Verlag. 1993.
- [37] W. Helbing, A. Burkart. Tablas Químicas para laboratorio e industria. Editorial REVERTÉ S. A. 1985, pag 24 K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov and M. Katayama. Surface Science. An introduction. Editorial Springer. 2003.
- [38] Madelung, O. Semiconductors, Data Handbook. Birkhäuser. pp. 84 – 86. ISBN 978-3-540-40488-0. 2004
- [39] D. E. Sands. Introducción a la cristalografía. Editorial REVERTÉ S. A. 1993.
- [40] A. G. Sharpe. Química inorgánica. 2^a edición. Editorial REVERTÉ S. A. 1993.
- [41] R. Chang. Química. 7^a edición. Editorial Mc Graw Hill. 2005.
- [42] T. K. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler , Appl. Phys. Lett. **73**, 487 (1998)
- [43] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, Computational Materials Science **47** (2010) 685 – 692
- [44] T. L. Brown, H. E. Le May, and B. E. Bursten. Chemistry. The Central Science. 7^a edición. Editorial Prentice Hall. 1997.
- [45] J. Electrochem. Soc., **125**, 4, páginas 633 hasta 637 (1978).