



Dirección de Estudios de Posgrado  
Departamento de Servicios Escolares

## Plantilla para tesis

Esta plantilla establece la estructura que deben tener las tesis del posgrado del CICESE.

La tesis deberá ser escrita usando procesadores de texto o de datos, con tipografía TIMES o similar de 12 puntos, a 1.5 líneas y en papel tamaño carta, impreso en una sola cara.

Los márgenes de cada hoja deben seguir los siguientes lineamientos (revisarlos directamente en la impresión):

- 3.5 cm de margen izquierdo (1 3/8 pulgada)
- 2.5 cm de margen derecho (1 pulgada)
- 3.0 cm de márgenes superior e inferior (1 1/8 pulgada)

En el interior de la plantilla se encontrarán las indicaciones específicas escritas en *azul*, así como la información que debe ser reemplazada de acuerdo a cada caso.

Para facilitar la paginación de la tesis y mantener el orden de ésta, se dividió en tres secciones:

- 1ra sección: paginas sin numeración (hoja de firmas y portada)
- 2da sección: numeración romana (paginación previa a tabla de contenido)
- 3ra sección: numeración arábica (cuerpo de la tesis a partir de la introducción)

Estructura del contenido que debe presentar la tesis: <http://posgrado.cicese.mx/?p=ESO>

TESIS DEFENDIDA POR  
**Gerardo Martínez Rugerio**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Noboru Takeuchi Tan  
*Director del Comité*

---

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Enrique Gómez Treviño  
*Miembro del Comité*

---

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón  
*Coordinador del programa de posgrado  
en Física de Materiales*

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales  
*Director de Estudios de Posgrado*

20 de mayo del 2009

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA SUPERFICIE Si (001)<sub>c</sub>(2x4)  
SATURADA CON FLÚOR**

**TESIS**

Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

Presenta:

**GERARDO MARTÍNEZ RUGERIO**

Ensenada, Baja California, México, mayo del 2009.

**RESUMEN** de la tesis de **GERARDO MARTÍNEZ RUGERIO**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Mayo del 2009.

**CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA SUPERFICIE DE SILICIO  
(001)c(2x4) SATURADA CON FLÚOR**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Noboru Takeuchi Tan  
Director de Tesis

La adsorción de moléculas sobre superficies semiconductoras es un tema importante de estudio desde el punto de vista teórico y experimental ya que la presencia de las moléculas modifica los parámetros estructurales y las propiedades en las superficies. Un ejemplo son los estudios de la superficie semiconductor de silicio saturada con hidrogeno, los cuales muestran que éste es un sistema estable en comparación con el sistema sin saturar, sin embargo la superficie saturada obtenida es químicamente reactiva y puede oxidarse fácilmente. El acoplamiento directo de moléculas por medio de enlaces covalentes sobre la interfaz de una superficie semiconductor promete ser un área de desarrollo de nuevos materiales y dispositivos.

El ataque químico de la superficie de silicio utilizando flúor es una de las técnicas utilizadas en la fabricación de dispositivos semiconductores. Los procesos involucrados conocidos como decapado (*etching* en inglés) proveen el mecanismo para la separación de átomos de la superficie de silicio (*fluoring etching*). Por esta razón, el estudio de la interacción del flúor sobre la superficie de silicio es de enorme importancia y ha sido tema de estudio en los últimos años. En este trabajo se realiza un estudio de la adsorción de flúor sobre la superficie semiconductor Si (001) c(2x4).

En el proceso de decapado, en particular por el proceso que involucra a los *plasmas fluorinados*, se observa la creación de capas fluorinadas sobre la superficie conteniendo compuestos  $\text{SiF}_x$  ( $x=1, \dots, 4$ ). Los datos experimentales disponibles hasta el momento no han dado lugar a una descripción completa de los procesos atómicos subyacentes al mecanismo de decapado. Por otra parte, las reacciones básicas entre el flúor y la superficie de silicio no han sido aún entendidas en su totalidad.

Particularmente, en este trabajo se realizan cálculos de energía total de la superficie Si(001) c(2x4) limpia y de la adsorción de flúor sobre esa superficie. Los cálculos se realizan mediante un método basado en la teoría del funcional de la densidad

(DFT, acrónimo de Density Functional Theory). Este método es utilizado ampliamente en el estudio de propiedades del estado sólido y de superficies. El código que se utiliza en este estudio para calcular la energía total es el de Car-Parrinello implementado en el código quantum-espresso 4.0, el cual emplea una expansión de las eigenfunciones en ondas planas. Los cálculos consisten en el estudio de la interacción de la superficie con el flúor, con objeto de determinar la energía total de las diferentes configuraciones de adsorción. En este estudio se reportan las configuraciones más estables energéticamente y se determinan los parámetros de la superficie limpia. Adicionalmente, se investiga la difusión superficial del flúor.

**Palabras Clave:** silicio, flúor, superficie, teoría del funcional de la densidad.

**ABSTRACT** of the thesis presented by **GERARDO MARTÍNEZ RUGERIO** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México May 2009.

**FIRST PRINCIPLE CALCULATION OF THE INTERACTION OF THE SILICON SURFACE (001)c(2X4) WITH FLUOR.**

The adsorption of molecules on semiconductor surfaces is a major topic of study in terms of theoretical and experimental sciences, since the presence of molecules alter the structural parameters and properties of the surfaces. The direct coupling of molecules through covalent bonds on the surface of a semiconductor interface provides for the development of new materials and devices. Studies on the surface of silicon semiconductor saturated with hydrogen show that this is a stable system compared to the unsaturated system, however the obtained saturated surface is chemically reactive and can easily oxidize. In this work, we study the adsorption of  $F_2$  on the Si (001) c (2x4) surface.

The chemical attack on the surface of silicon using fluorine is one of the techniques most used in the manufacture of semiconductor devices. The preparation of a surface of silicon for the creation of microelectronic devices usually involves the use of processes known as etching, as these provide the mechanism for the separation of atoms on the surface of silicon (fluorine etching). For this reason, the study of the interaction of fluoride on the silicon surface has been extensively studied in recent years.

In the etching processes, in particular, those that involve fluorinated plasmas, it can be observed the creation of fluorinated layers on the surface, containing  $SiF_x$  compounds ( $x=1, \dots, 4$ ). It is also important to understand how these compounds can be selectively removed from the surface. Because of this, if we can control and identify which atoms on the surface of silicon are more vulnerable to be removed and achieve the controlled production of these sites, we could achieve the desired improvement. However, despite extensive scientific research, the basic reaction between F-Si has not been understood completely. Experimental data available so far have not led to a complete description of the processes underlying the atomic mechanism of the etching process.

Specifically, in this work we calculate the total energy of the clean Si(001)c(2x4) surface, and also study the adsorption of fluorine. The calculations are performed using the method based on Density Functional Theory (DFT, acronym for Density Functional Theory). This method is widely used in studying properties of solid and surfaces. The code used in this study is the Car-Parrinello, which employs an expansion of eigenfunctions in plane waves.

In the calculations we study the interaction of the surface with the fluorine. We calculate the total energy of different configurations to find out which is the most stable energetically. We also determine important structural parameters of the clean surface and the different configurations. Additionally, we investigate the surface diffusion of a fluorine atom.

**Keywords:** silicon, fluor, surface, density functional theory.

## **DEDICATORIAS**

A mis padres Gerardo e Isabel con todo mi cariño.

A mi hermana Isabel, por su entusiasmo e interés.

Y especialmente a Viviana por su comprensión, apoyo y amor.

*“Es intentando lo imposible, como se realiza lo posible”*



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer al CENTRO de NANOCIENCIAS y NANOTECNOLOGÍA de la UNAM y al CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA por todo su apoyo y colaboración en la realización de esta investigación.

Agradezco al Dr. Noboru Takeuchi Tan por su dirección, consejo, apoyo y motivación ofrecida durante el desarrollo de la tesis.

Muchas gracias a los investigadores Dra. Ma. Guadalupe Moreno Armenta y Dr. Enrique Gómez Treviño por su participación en la realización de este trabajo.

Gracias al L. I. Juan Antonio Peralta y la L. C. C. Margot Sainz Romero por el apoyo técnico brindado en el centro de cómputo.

También agradezco a mis MAESTROS, COMPAÑEROS y AMIGOS, por su ayuda, comprensión y ánimo, ya que hicieron esta experiencia mucho más placentera.

Por último me gustaría agradecer al CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA por el apoyo económico que me brindó.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Contenido.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tablas.....	xii
<b>I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>II. Marco teórico general.....</b>	<b>6</b>
<b>II.1 Métodos de función de onda.....</b>	<b>6</b>
<b>II.2 Teoría del funcional de la densidad.....</b>	<b>11</b>
<b>II.2.1 Primer teorema de Hohenberg y Kohn.....</b>	<b>14</b>
<b>II.2.2 Segundo teorema de Hohenberg y Kohn.....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.3 Método de Kohn – Sham.....</b>	<b>17</b>
<b>II.3 Funcionales de correlación e intercambio.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.1 Aproximación local de la densidad.....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.2 Aproximación de gradiente generalizado.....</b>	<b>22</b>
<b>II.3.3 Intercambio exacto.....</b>	<b>24</b>
<b>II.3.3 Funcionales híbridos.....</b>	<b>25</b>
<b>II.4 Modelos teóricos en sólidos.....</b>	<b>26</b>
<b>II.4.1 El modelo periódico.....</b>	<b>26</b>
<b>II.4.2 Estructura cristalina.....</b>	<b>27</b>
<b>II.4.3 El teorema de Bloch.....</b>	<b>30</b>
<b>II.4.4 Espacio recíproco.....</b>	<b>31</b>
<b>II.4.5 Índices de Miller.....</b>	<b>33</b>
<b>II.4.6 Superficies.....</b>	<b>34</b>
<b>II.5 Pseudopotenciales.....</b>	<b>36</b>
<b>II.5.1 Pseudopotenciales que conservan la norma.....</b>	<b>38</b>
<b>II.5 Pseudopotenciales ultrasuaves.....</b>	<b>39</b>
<b>II.6 Autoconsistencia.....</b>	<b>39</b>
<b>II.7 Método de Car- Parinello.....</b>	<b>40</b>
<b>III. Reconstrucción de la superficie Si (001)<sub>c</sub>(2x4) y molécula de flúor.....</b>	<b>44</b>
<b>III.1 Metodología.....</b>	<b>44</b>
<b>III.2 Superficie de silicio con orientación (001) limpia.....</b>	<b>46</b>
<b>III.3 Reconstrucción de la superficie Si (001)<sub>c</sub>(2x4).....</b>	<b>47</b>

## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>III.4 Molécula de flúor.....</b>	<b>50</b>
<b>IV. Adsorción y difusión de un átomo de flúor sobre Si (001)c(2x4).....</b>	<b>52</b>
<b>IV.1 Adsorción de un átomo de flúor sobre Si (001)c(2x4).....</b>	<b>52</b>
<b>IV.2 Geometría 1.....</b>	<b>53</b>
<b>IV.3 Geometría 2.....</b>	<b>54</b>
<b>IV.4 Difusión superficial.....</b>	<b>56</b>
<b>IV.5 Primera región.....</b>	<b>58</b>
<b>IV.5.1 Primer estado de transición.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.6 Segunda región.....</b>	<b>61</b>
<b>IV.6.1 Segundo estado de transición.....</b>	<b>62</b>
<b>IV.7 Tercera región.....</b>	<b>64</b>
<b>IV.7.1 Tercer estado de transición.....</b>	<b>65</b>
<b>V. Adsorción de la molécula de flúor sobre la superficie Si (001)c(2x4).....</b>	<b>68</b>
<b>V.1 Geometría 1.....</b>	<b>69</b>
<b>V.2 Geometría 2.....</b>	<b>70</b>
<b>V.3 Geometría 3.....</b>	<b>72</b>
<b>VI. Adsorción de una monocapa de flúor sobre la superficie Si(001)c(2x4)..</b>	<b>74</b>
<b>VII. Conclusiones.....</b>	<b>76</b>
<b>Bibliografía, Literatura citada o Referencias.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
1	Ejemplo de una red de Bravais cúbica simple (sc), cuyos ángulos son: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .....	27
2	Red cristalina, cúbica simple, que resulta de la unión de una celda cúbica con un átomo situado en el origen.....	28
3	Ejemplos de celda unidad (cubo) o la celda primitiva (líneas azules).....	29
4	Estructuras cristalinas más comunes.....	29
5	Esquema de la relación bidimensional entre los vectores de celda y los del espacio recíproco.....	32
6	Celda de Wigner Seitz correspondiente a la primera zona de Brillouin de una celda cúbica. Los $\vec{k}_i$ son vectores del espacio recíproco y $\Gamma, \Lambda, \Delta$ ... representan los puntos $k$ irreducibles.....	33
7	Ejemplo de planos paralelos (221) y relación con los índices de Miller.....	34
8	Diagrama esquemático del ciclo de autoconsistencia en el cálculo de energía total mediante DFT.....	40
9	Red tridimensional de átomos de silicio. En la figura se observan los enlaces diseccionados de cada átomo.....	44
10	La figura muestra la celda unitaria de la estructura del silicio, esta es de tipo diamante. En ella se aprecian los enlaces tetraedrales de cada átomo.....	45
11	La imagen muestra la vista en perspectiva de la superficie de Si (001)c(2x4) sin reconstruir.....	47

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
12	Se muestra la vista superior de la superficie de silicio (001)c(2x4). En ella se resaltan, en color cobrizo, los átomos de silicio de la superficie que forman los dímeros asimétricos al reconstruirse.....	48
13	Se muestra la vista lateral de la superficie de silicio después de la reconstrucción.....	49
14	Imagen en perspectiva de la molécula F <sub>2</sub> obtenida después de realizar cálculos de primeros principios para encontrar la distancia de enlace de la molécula.....	51
15	Geometría 1 de la adsorción del átomo de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlazan los átomos de flúor. (c) Vista en perspectiva de dímero sobre el que adsorbe el átomo de flúor.....	54
16	Geometría 2 de la adsorción del átomo de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.....	56
17	Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.....	58
18	Estado de transición 1 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.....	60
19	Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.....	61

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
20	Estado de transición 2 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.....	63
21	Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.....	64
22	Estado de transición 3 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.....	66
23	Adsorción de la molécula disociada sobre la superficie Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema de estudio en la que se muestra que el dímero en el que se adsorbe la molécula se vuelve simétrico mientras que los dímeros sin adsorbatos mantienen su inclinación. (b) Vista superior de la supercelda en la que se ve la molécula sobre un dímero. (c) Vista en perspectiva del dímero en el que se enlazo la molécula disociada de F <sub>2</sub> .....	70
24	Geometría 2 de la adsorción de la molécula disociada de F <sub>2</sub> sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlazan los átomos de flúor. (c) Vista en perspectiva de los dímeros sobre los cuales se adsorben los átomos de flúor.....	71
25	Geometría 3, de la adsorción disociativa de la molécula F <sub>2</sub> . (a) Vista superior de la supercelda en la que se muestra el sitio en que se enlazaron los átomos de flúor. (b) Vista lateral del sistema en el que se ve que la molécula disociada de F <sub>2</sub> se adsorbe entre dos cadenas de dímeros sobre la superficie. (c) Vista en perspectiva de los dímeros en los que se enlazó la molécula.....	72
26	Vista superior de la configuración de una mono capa de F sobre la superficie de Si (001)c(2x4). (b) Vista Lateral.....	75

## LISTA DE TABLAS

Tabla		<b>Página</b>
I	Longitudes de enlace calculadas y ángulos de inclinación para dímeros sobre superficies limpias de Si (001). LDA es la aproximación de densidad local, GGA es la aproximación de gradiente generalizado y LEED es la difracción de electrones de baja energía.....	50
II	Energías total superficial después de la relajación de la superficie y de la molécula de, así como la diferencia promedio en elevaciones entre los átomos de silicio y distancias de enlace entre átomos que forman el dímero.....	51
III	Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancia de enlace entre átomos de Si de un dímero con el átomo de flúor.....	59
IV	Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancia de enlace entre átomos de Si de un dímero con el átomo de flúor.....	62
V	Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancia de enlace entre átomos de Si de un dímero con el átomo de flúor.....	65
VI	Parámetros estructurales y energías totales del sistema después de la relajación. También se muestran la distancia promedio entre ellos.....	73
VII	Longitudes de enlace calculadas en [Å] para la superficie (001) de Si cubierta por diferentes cantidades de F, también se muestran las energías de enlace.....	75

## Capítulo I

---

### INTRODUCCIÓN

---

Los sólidos, dependiendo de sus propiedades eléctricas, se dividen en aislantes, semiconductores, semimetales y metales.

Los conductores o sólidos metálicos son aquellos que poseen una conductividad que aumenta inversamente con la temperatura hasta una temperatura crítica, donde muchos de estos materiales cambian sus propiedades y pasan a ser superconductores. Los aislantes o sólidos no metálicos, a diferencia de los conductores, presentan a bajas temperaturas un comportamiento similar al de un aislante perfecto.

Una forma simple de definir a los semimetales y semiconductores es clasificarlos como aquellos materiales con conductividad eléctrica intermedia a los conductores y a los aislantes, los cuales presentan la capacidad de cambiar sus propiedades eléctricas con respecto a las condiciones de temperatura y presión.

Actualmente la mayor parte de los sistemas electrónicos (medios de comunicación, sistemas para manejo de información, electrónica para uso de entretenimiento) funcionan con base en circuitos integrados [Jack y Jordan, 1984]. Los circuitos integrados están hechos de materiales semiconductores, por lo que el estudio de estos materiales ha sido y es de gran importancia para el diseño y la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos, así como en el mejoramiento de los ya existentes.



Dada la trascendencia de los semiconductores en aplicaciones tecnológicas, parte de la comunidad científica se ha dedicado al estudio de estos materiales en las últimas décadas. Dentro del interés científico se ha buscado un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren en la superficie de los semiconductores, entre los que podemos mencionar la pasivación de la superficie, la oxidación y el crecimiento cristalino entre otros [Takeuchi, 1998].

El silicio es uno de los semiconductores que más se ha estudiado y por ello es uno de los más conocidos y utilizados. Se le denomina semiconductor elemental, a diferencia de otro tipo de semiconductores formados por diversos elementos.

El silicio no se encuentra de forma aislada en la naturaleza; arena, cuarzo y amatista, entre otros, son algunos de los minerales en los que aparece en forma de óxido, mientras que formando silicatos se encuentra en el granito y la arcilla. Actualmente el silicio comercial se obtiene a partir de sílice de alta pureza, la cual es situada en un horno de arco eléctrico con el objeto de reducir el óxido con electrodos de carbono a una temperatura superior a 3000°C. El silicio líquido se acumula en el fondo del horno de donde se extrae y se enfría [Müller, 2007]. El silicio producido por este proceso se denomina *metalúrgico* y tiene una pureza superior al 99%. Para la construcción de dispositivos semiconductores es necesario un silicio de mayor pureza, *silicio ultra puro*, que puede obtenerse por métodos físicos o químicos.

El silicio cristalino tiene brillo metálico y es de color gris, es duro y quebradizo con una estructura tipo diamante. Éste, como ya lo mencionamos, es un material semiconductor de múltiples usos. Entre ellos podemos mencionar algunas aplicaciones en transistores, celdas solares y dispositivos utilizados en física del estado sólido. También se utilizó en vidrios, materiales refractarios, porcelanas, cementos y aleaciones. Este elemento es bastante útil para dispositivos optoelectrónicos ya que transmite más del 95% de todas las longitudes de onda infrarroja (desde 1.3 a 6.6 micrómetros).

La superficie de estos semiconductores presenta propiedades diferentes a las del sólido cristalino, ya que los átomos superficiales no muestran la periodicidad en tres dimensiones que poseen los átomos en el cristal. Esta ausencia de periodicidad se ve reflejada con la presencia de enlaces no saturados. Los átomos en una superficie recién creada tienden a buscar nuevas posiciones de equilibrio para saturar los enlaces no saturados [Bent. 2002].

El flúor es un elemento químico perteneciente al grupo de los halógenos. Es un gas corrosivo de color amarillo pálido, fuertemente oxidante. Es el elemento más electronegativo y el más reactivo, forma compuestos con prácticamente todo el resto de los elementos, incluyendo los gases nobles xenón y radón. Siempre se encuentra en la naturaleza combinado y tiene afinidad por otros elementos, especialmente por el silicio.

La interacción del flúor con las superficies de silicio es de gran importancia desde el punto de vista tecnológico y científico [Van de Walle et al., 1988]. Debido a que el flúor es el elemento más reactivo, resulta de gran interés estudiar la interacción que éste tiene con la superficie de silicio. La forma en la cual ocurre esta reacción es de gran importancia en el ámbito tecnológico en procesos como el ataque químico de las superficies (*chemical etching*, *plasma etching*).

El ataque químico de la superficie de silicio utilizando flúor es una de las técnicas de mayor uso en la fabricación de dispositivos semiconductores. La preparación de una superficie de silicio para la creación de dispositivos microelectrónicos usualmente involucra el uso de estos procesos, ya que estos proveen el mecanismo para la separación de átomos de la superficie de silicio (*fluoring etching*). Por esta razón, el estudio de la interacción del flúor sobre la superficie de silicio ha sido extensamente estudiado en los últimos años [Wu y Carter, 1991] y también [Nakamura et al., 1993]. De estos estudios se obtuvieron resultados que muestran que en el proceso de *etching*, y durante la exposición inicial, el flúor se absorbe rápidamente sobre la superficie. Además, esta nueva superficie fluorinada no presenta orden alguno en su estructura. A medida que la

superficie es expuesta al flúor, una capa de compuestos  $\text{SiF}_x$  se forma sobre ella, estos consisten de reactivos intermedios de la forma:  $\text{SiF}$ ,  $\text{SiF}_2$ , y  $\text{SiF}_3$ . Esta continua exposición al flúor conlleva al proceso espontáneo de desprendimiento de compuestos en forma volátil a temperatura ambiente, dando como resultado de éste, la producción en forma gaseosa del compuesto  $\text{SiF}_4$ . La estructura atómica de los compuestos de flúor que se forman sobre la superficie aún no ha sido determinada.

Simulaciones de dinámica molecular utilizando un potencial adecuado para un sistema de muchos cuerpos, muestran que la falta de orden sobre la superficie se debe al suministro de calor sobre sitios localizados inducidos por la adsorción de flúor. La estructura ordenada de la superficie fluorinada se ha estudiado mediante cálculos semi-empíricos y cálculos de primeros principios [Trucks et al., 1990]. Utilizar métodos semi-empíricos para resolver el problema puede presentar dificultades al describir un cambio en la estructura electrónica, debido a la transferencia de carga hacia los átomos de flúor que se adsorben y el rompimiento del enlace Si-Si. El método de *slab* nos permite considerar en el cálculo la estructura de la superficie para así poder dar resultados más certeros, en contraste con la metodología de clusters. Sin embargo, no se han reportado cálculos de primeros principios considerando el método de slab hasta el momento.

Una mejora notable al proceso de etching por medio de *plasmas fluorinados* vendría dada por el estudio del mecanismo mediante el cual las especies de  $\text{SiF}_x$  se producen en la capa fluorinada sobre la superficie. Asimismo, es importante entender cómo estos compuestos pueden ser removidos selectivamente de la superficie. Esto puede ser controlado si se identifica que átomos sobre la superficie de silicio son más vulnerables a ser removidos y lograr la producción controlada de estos sitios. Trabajos teóricos anteriores de la interacción del flúor con silicio, utilizando modelos semi-empíricos MNDO, predicen que la adsorción de átomos de flúor sobre sitios puente de silicio es preferida sobre los sitios donde se encuentran los enlaces libres. Se han realizado trabajos utilizando el método de clusters y el DFT para compuestos de tipo  $\text{SiF}_x$  utilizando sólo un par de átomos. Estos trabajos predicen una saturación de los átomos

con enlaces libres de silicio, seguidos de una inserción de átomos de flúor sobre los enlaces Si-Si en el área cercana a la superficie. Por último, existen trabajos utilizando dinámica molecular con un potencial empírico, los cuales predicen que los átomos de flúor saturan solamente los átomos de la superficie de silicio que presentan enlaces flotantes, y además se requiere de átomos de flúor con mayor energía para inducir el proceso de *etching*.

Como hemos visto, entender el mecanismo de la reacción de flúor sobre la superficie de silicio es hoy día un tema de gran importancia en la fabricación de materiales semiconductores. Conocer el mecanismo de fondo tiene grandes implicaciones en la obtención de un producto con mayor resolución y mejoras notables en procesos como el *etching fluorinado*. El objetivo de este trabajo de tesis es estudiar la adsorción de átomos y moléculas de flúor sobre la superficie de Si(001)c(2x4) por el método de teoría del funcional de la densidad, con el fin de determinar las configuraciones más estables, al igual que calcular los parámetros estructurales y hacer un análisis de la posible difusión superficial de átomos de flúor.

Los cálculos de energía total se realizaron usando el código quantum-espresso versión 4.0 [Giannozzi et al., 2008] utilizando dinámica molecular (Car-Parrinello) dentro del esquema del formalismo del DFT.

La estructura de la tesis es la siguiente: en el capítulo II se presenta una revisión de la teoría correspondiente a diversos métodos que proporcionan las bases para la descripción del sistema en el esquema del DFT. En el capítulo III se da una descripción del sistema inicial de estudio y se presentan los cálculos de energía total para la superficie de silicio y la molécula de flúor. En el capítulo IV, V y VI se presentan los resultados de la adsorción de un átomo, la molécula y una mono capa de flúor respectivamente sobre la superficie de Si (001)c(2x4). Por último, las conclusiones y la bibliografía del trabajo se presentan en los capítulos VII y VIII, respectivamente.

## Capítulo II

---

### MARCO TEÓRICO GENERAL

---

#### II.1 Métodos de función de onda.

Los métodos utilizados en la química cuántica para la solución de sistemas multielectrónicos – sean *ab initio* o semiempíricos – se basan en principio, en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema físico dado, ecuación (1). Para tal efecto se usa un operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  no relativista, dado por la ecuación (2), que incluye tanto las contribuciones cinéticas  $\hat{T}$  de todos los electrones – con coordenadas  $\vec{r}$  – como la de los núcleos atómicos – con coordenadas  $\vec{R}$  – y las interacciones potenciales entre dichas partículas  $\hat{V}$ .

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{T}(\vec{R}) + \hat{V}(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{R}) + \hat{V}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2)$$

Una de las primeras aproximaciones utilizadas para encontrar la solución de esta ecuación es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer: Esta radica en desacoplar el movimiento de electrones y núcleos fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. Así, la energía cinética de los electrones no depende del movimiento de los núcleos y la repulsión entre núcleos es una constante para una determinada configuración nuclear. Así pues, el problema se reduce considerablemente a resolver el Hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_{ele}$ ) y obtener la función de

onda que depende solo paramétricamente de las posiciones de los núcleos atómicos, ecuaciones (3) y (4).

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}, \quad (5)$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \Theta(\vec{R}) = E_{elec} \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \Theta(\vec{R}). \quad (6)$$

La principal dificultad que surge al llegar a este punto es la imposibilidad de encontrar solución exacta a la ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico, esto se debe a las interacciones electrón-electrón del sistema. Sin embargo, una forma de simplificar el problema es aproximar dicha interacción como un potencial en el que un electrón interactúa con un promedio del resto de los electrones. Bajo esta premisa se puede llegar a una solución bastante aproximada con el método de Hartree-Fock (*HF*) [Szabo y Ostlund, 1996], [Fock, 1930] y [Hartree, 1928]. Aparte del método HF, hace falta proponer funciones de onda aproximadas para completar la descripción del sistema físico. Entre las cuales la más sencilla de las que se plantearon inicialmente fue el producto de Hartree, que no es otra cosa que una multiplicación directa de funciones de onda espin-orbitales monoelctronicos, como muestra la ecuación (5). Cabe resaltar que este tipo de funciones no describen adecuadamente a los electrones, ya que estas no cumplen con el principio de antisimetría necesario para la correcta descripción de la naturaleza fermiónica de los electrones.

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i. \quad (7)$$

Los determinantes de Slater, mostrados en la ecuación (6), son funciones antisimétricas utilizadas para resolver este tipo de problemas, ya que describen de manera más adecuada la naturaleza de los electrones. Además, este tipo de funciones incluyen la correlación de intercambio –correlación al movimiento entre dos electrones con igual componente de espín que han intercambiado sus espinorbitales-, sin embargo,

los determinante de Slater no incluyen la correlación entre electrones con diferentes componentes de espín, con lo que la aproximación de HF usando determinantes de Slater como base se considera una aproximación sin correlación. Aun así, esté método supone la base de todo un conjunto de métodos llamados post-HF con el único fin de incluir en cierta medida la correlación, ya sea con métodos perturbativos o variacionales.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Aunque el método de HF adolece de parte de la correlación electrónica, es una buena primera aproximación, y abre las puertas a toda una serie de métodos cuyo último objetivo es la descripción correcta y precisa del sistema estudiado, incluyendo tanto la energía de intercambio como la de correlación. De esta última se pueden considerar dos contribuciones, la correlación dinámica y la no dinámica. La falta de correlación no dinámica de HF se debe a la descripción monoconfiguracional del método. La correlación dinámica [Illas et al., 1986] inducida por el denominado hueco de Coulomb, se debe a la carga intrínseca de los electrones, éstos no pueden acercarse mucho, cosa que afecta su movimiento.

Diversos métodos se han desarrollado para incluir la correlación electrónica de una manera efectiva. Primeramente está la Interacción de Configuraciones (Configuration Interaction – CI) que se basa en expandir la función de onda en una combinación lineal de determinantes de Slater, cada una correspondiente a una determinada configuración electrónica, como se muestra en la ecuación (7).

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi + \sum_i^a c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i,j}^{ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \cdots. \quad (9)$$

Vale la pena resaltar que un CI en el que se incluyen todas las posibles configuraciones (Full CI – FCI) proporciona el resultado exacto al problema para la base dada, y si ésta es infinita, da el resultado exacto al problema. Sin embargo, el costo computacional para sistemas reales es enorme, debido a esto generalmente se trabaja truncando la expansión de la función de onda, por ejemplo, limitando el CI y HF de referencia y aquellas configuraciones que correspondan a excitaciones simples y dobles.

Por otro lado, para incluir la correlación no dinámica un buen punto de partida es incluir funciones multiconfiguracionales, con lo que se desarrolló el método configuracional de campo autoconsistente (Multiconfigurational Self Consistent Field – MCSCF). De esta manera la función de onda está constituida por una combinación lineal de determinantes de Slater en la que se han optimizado variacionalmente tanto los espín-orbitales como los coeficientes de cada determinante, a diferencia del CI, donde solo se optimizaban estos últimos. El equivalente de CI para sistemas multiconfiguracionales es la interacción de configuraciones multireferencial (Multi-Reference Configuration Interacción – MRCI), empleando una función de referencia tipo MCSFC sobre la que se incorporan las diferentes excitaciones.

Aparte de los métodos anteriores, existen diversas maneras de recuperar la correlación dinámica, como por ejemplo el método de los clusters acoplados (Coupled Cluster – CC), que intenta encontrar la solución FCI, con la ventaja que no presenta problema de consistencia con el tamaño, aunque la resolución no es variacional – con lo que puede dar energías inferiores al mínimo real. Se basa en aplicar un operador de cluster a una función de partida, que suele ser habitualmente la HF, mostrada en la ecuación (8). Los operadores de clúster ( $\hat{T}$ ) son un conjunto de operadores de excitación posibles, ecuación (9), que al aplicarse a una función de onda equivalen a la correspondiente parte del CI, ecuación (10).



$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF}, \quad (10)$$

$$\hat{T} = \sum_i^N \hat{T}_i, \quad (11)$$

$$\hat{T}_1 \Psi = \sum_i^a c_i^a \Psi_i^a. \quad (12)$$

Aun así, el costo computacional sigue siendo grande, y se suele truncar el método a excitaciones simples y dobles [Purvis III y Barlett, 1982] o incluso añadiendo perturbativamente las excitaciones triples [Raghavachari et al., 1989] a la solución CCSD. Los resultados CC suelen ser comparables a su equivalente en la interacción de configuraciones cuadráticas (Quadratic CI - QCI), una variante CI para resolver el problema de autoconsistencia del CI.

En conjunto el HF abrió la puerta a una gran variedad de métodos para describir de manera correcta tanto estados estacionarios como estados excitados, que fue hasta no hace mucho pilar que sostenía el campo de la ciencia conocido como química teórica, cuántica y computacional. Sin embargo, los sistemas estudiados se hacían cada vez más grandes y complejos, y los costos computacionales de su estudio, incluyendo una correcta descripción de la correlación aumentaban exponencialmente, con lo que se tenía que recurrir a aproximaciones u algoritmos simplificados para poder realizarlos de manera práctica. Aún así, hoy en día existen ciertos ámbitos de la química que no se pueden estudiar a los niveles anteriormente comentados, por ejemplo, la bioquímica o la catálisis heterogénea.

Los sistemas bioquímicos, que incluyen proteínas de miles de átomos en disolución acuosa, o enormes cadenas de ADN, solo pueden ser estudiados con dinámica molecular clásica, o tratando sólo una cierta parte de interés a nivel *ab-initio*, y el resto con dinámica clásica. Sin embargo, la gran revolución de los cálculos computacionales de los últimos tiempos ha sido la teoría del funcional de la densidad, que resuelve una

diversidad de problemas. La totalidad de los cálculos realizados durante la tesis de maestría se han obtenido usando la teoría del funcional de la densidad.

## II.2 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, DFT (acrónimo de “Density Functional Theory”), es uno de los métodos de primeros principios (*ab-initio*) más utilizados para estudiar las propiedades del estado base de sistemas en estado sólido [Jones y Gunnarsson, 1989]. Al igual que otros métodos de primeros principios, el método DFT utiliza sólo la información básica de los átomos (número y masa atómicos) para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger que involucre un sistema de muchos electrones. Adicionalmente, utiliza aproximaciones para restringir la complejidad de la ecuación y poder manipular la función de onda electrónica.

En un sentido práctico, el método DFT realiza cálculos de energía total para predecir las estructuras de cristales y las propiedades elásticas de los sólidos. Estos cálculos comenzaron a ser posibles a partir de los años 60's, cuando se inició el desarrollo de grandes supercomputadoras y al mismo tiempo se empezaron a crear nuevas teorías que proporcionaron las bases para cálculos exactos de energía total. Actualmente, el formalismo del funcional de la densidad, desarrollado por Hohenberg y Kohn [1964] es uno de los métodos más precisos y más utilizados.

Conceptualmente, la teoría del funcional de la densidad considera que la energía total de un sistema se descompone en tres contribuciones: energía cinética, energía potencial debida a las interacciones clásicas de las partículas cargadas en el sistema, y por último la energía de correlación e intercambio que engloba todas las interacciones cuánticas de los electrones de valencia. Esta descomposición es formalmente exacta, pero la energía de correlación e intercambio para un sistema de muchos cuerpos es desconocida.

El método DFT es muy utilizado para proporcionar propiedades estructurales y energéticas, y para predecir propiedades electrónicas y ópticas de materiales. La precisión de los cálculos de densidad es buena para un gran número de enlaces fuertes en sólidos, superficies y moléculas, las distancias de equilibrio interatómico predichas por cálculos de densidad son precisas dentro de aproximadamente 0.02 del valor experimental y las energías de enlace pueden resultar precisas dentro de aproximadamente 0.1 eV por partícula del valor experimental.

El método DFT es autoconsistente, esto es, los cálculos que se realizan para determinar la energía total de un sistema se efectúan en forma iterativa y existe una retroalimentación de los resultados obtenidos, de tal forma que, al introducirlos nuevamente en el sistema estos resultan en una mejora del valor final, en este caso, el valor de la densidad electrónica en el estado base y por tanto, también el de la energía total.

La teoría del funcional de la densidad representa una alternativa a los métodos tradicionales basados en la función de onda y comentados anteriormente. Como ya se ha visto, el cálculo de la energía de correlación en sistemas complejos resulta extremadamente difícil de trabajar y costoso computacionalmente, sin embargo, DFT es un método, aunque aproximado, capaz de describir la correlación y el intercambio de una manera más fácil y menos costosa que los métodos post – HF.

La base del DFT radica en la idea de que la energía del estado fundamental de un estado multielectrónico dado depende solamente de la función de densidad electrónica -  $\rho(\vec{r})$ - así que bajo esta premisa, no es necesario conocer la función de onda que describe el sistema, basta con obtener la densidad y utilizarla para obtener las propiedades de interés. El DFT supone una gran ventaja en cuanto al tiempo empleado para realizar los cálculos y obtener la energía del estado fundamental. De una manera sencilla, si para un

sistema con  $N$  electrones necesitamos conocer una función de onda que depende de  $3N$  coordenadas espaciales, en el DFT necesitamos una función de onda – la densidad electrónica - que sólo depende de 3 coordenadas espaciales, sin importar las dimensiones del sistema. La función de densidad electrónica, ecuación (11), representa la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen  $d\vec{r}$  - con espín arbitrario – la cual tiene que cumplir con algunas condiciones, expresadas a continuación: la integral sobre todo el espacio debe ser el número de electrones del sistema, ecuación (12), y también su valor a distancias infinitas tiene que ser cero, ecuación (13).

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \cdots, d\vec{x}_N, \quad (13)$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (14)$$

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0. \quad (15)$$

Los predecesores del DFT son por un lado el modelo de Thomas-Fermi [Thomas, 1927] y [Fermi, 1927], donde se pretendía obtener la energía cinética como un funcional de la densidad electrónica, y por el otro, el funcional de energía de intercambio de Dirac [Dirac, 1928], el cual se añadiría un año después al de Thomas-Fermi. En 1951 Slater proponía el método de Hartree-Fock-Slater o bien  $\chi_\alpha$ , para incluir el potencial de correlación e intercambio al método HF, por medio de una función proporcional a la densidad electrónica y dependiente de un parámetro semiempírico  $\alpha$  [Slater, 1951].

$$E_{\chi_\alpha} = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d\vec{r}. \quad (16)$$

Sin embargo, estos formalismos eran aproximados en exceso y no fueron capaces de describir el enlace químico, como señaló Teller en 1962. Sin embargo, fueron Hohenberg y Kohn en el mismo año quienes con sus dos teoremas fundamentales

forjaron la base del DFT, finalizada por un formalismo computacional propuesto un año más tarde por Kohn y Sham. Ambos teoremas y el formalismo se detallan a continuación aunque una descripción más extensa puede encontrarse en libros especializados [Parr et al., 1989] y [Dreizler y Gross, 1990].

### II.2.1 Primer teorema de Hohenber y Kohn.

El primer teorema de Hohenberg y Kohn (HK1) o teorema de existencia y unicidad, establece que la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , no puede derivar de dos potenciales externos distintos -  $V_{ext}(\vec{r})$  -, salvo que ambos difieran de en una constante. Esto prueba que cualquier observable correspondiente a un estado fundamental no degenerado – incluyendo la energía - está irrevocablemente determinado por  $\rho_0(\vec{r})$  y puede por tanto escribirse como un funcional de la función de densidad electrónica.

$$E_0 = E_0[\rho(\vec{r})]. \quad (17)$$

En otras palabras, determina que la densidad electrónica viene determinada por el potencial externo (el potencial que surge de las cargas positivas de los núcleos) y la relación inversa (V-representabilidad), como un mapeado inverso.

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow V_{ext}(\vec{r}) \quad ; \quad V_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}). \quad (18)$$

La prueba de esto es una demostración *ad absurdum* tal y como se detalla a continuación. Sean dos potenciales externos  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$  que difieren por más que una constante y que determinan la misma densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ .

$$V_{ext}(\vec{r}) \neq V'_{ext}(\vec{r}) \quad ; \quad V_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow V'_{ext}(\vec{r}). \quad (19)$$

Cada potencial externo construye un Hamiltoniano diferente, con dos funciones del estado fundamental diferentes:

$$\hat{H} = H_0 + V_{ext} \quad ; \quad \hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (20)$$

$$\hat{H}' = H_0 + V'_{ext} \quad ; \quad \hat{H}'\Psi' = E'\Psi'. \quad (21)$$

Puesto que  $\Psi$  y  $\Psi'$  son funciones de onda diferentes, y aplicando el teorema variacional podemos escribir la siguiente inecuación:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (22)$$

y debido a que ambos Hamiltonianos solo se diferencian en el potencial externo:

$$E < E' + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle. \quad (23)$$

Sabiendo que la interacción entre el potencial externo y la densidad de carga es puramente electrostática y debida a la atracción entre cargas de diferente signo entre núcleos y electrones se obtiene:

$$E < E' + \int \rho(\vec{r}) \{ V_{ext} - V'_{ext} \} d\vec{r}. \quad (24)$$

Recorriendo el mismo camino para la otra inecuación tenemos:

$$E' < E + \int \rho(\vec{r}) \{ V'_{ext} - V_{ext} \} d\vec{r}. \quad (25)$$

Ahora bien, sumando ambas inecuaciones obtenemos el siguiente resultado absurdo.

$$E + E' < E + E'. \quad (26)$$

Con lo que se deduce que la hipótesis que ambos potenciales externos definían la misma densidad electrónica es falsa y que la asignación de un potencial externo a una densidad electrónica es excluyente.

## II.2.2 Segundo teorema de Hohenber y Kohn.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn [Hohenberg y Kohn, 1964] (HK2) o teorema del principio variacional, establece que la energía de un estado fundamental no-degenerado puede ser obtenida variacionalmente y que la densidad que minimiza la energía total es en efecto la densidad electrónica exacta de dicho estado fundamental no-degenerado, y por tanto define el correcto potencial externo. Así pues;

$$E_0 \leq E[\rho]. \quad (27)$$

Salvo cuando tenemos  $\rho_0$ , en cuyo caso tenemos la energía exacta del estado fundamental.

Llegados a este punto lo único que hace falta es ver cuál es el funcional de la densidad electrónica. Este funcional se puede dividir en dos partes, una que incluye la parte correspondiente a la interacción entre la densidad electrónica y el potencial externo, comentado anteriormente, y otra contribución  $F[\rho]$ :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})], \quad (28)$$

donde  $F[\rho]$  es un funcional universal que depende intrínsecamente de la componente electrónica del sistema y que incluye una parte correspondiente a la energía

cinética de los electrones  $T[\rho]$  y otra  $V_{e-e}[\rho]$  que incluye la repulsión de Coulomb además de las energías de correlación e intercambio.

$$F[\rho] \equiv T[\rho] + V_{e-e}[\rho]. \quad (29)$$

### II.2.3 Método de Kohn - Sham.

El último paso crucial para el desarrollo del DFT fue el formalismo de Kohn – Sham [Kohn y Sham, 1965] (KS) nombrado anteriormente. Estos autores señalaron que un sistema multielectrónico descrito por una densidad  $\rho(\vec{r})$  podía ser sustituido por otro sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad  $\rho(\vec{r})$ , que se puede expresar como la suma de cuadrados de N espín-orbitales monoeléctronicos  $\phi_i$ , llamados orbitales de Kohn-Sham;

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (30)$$

Para sistemas de electrones no interactuantes, la energía cinética de los electrones en el sistema fundamental viene dada por la siguiente expresión:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (31)$$

Suponiendo la existencia de este sistema de electrones no interactuantes es posible expresar la energía del sistema real como un funcional de la densidad del sistema no interactuante, y la energía del sistema fundamental  $E_0$  puede determinarse minimizando la siguiente expresión:



$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (32)$$

$$E \equiv T_s + E_{ext} + J + E_{xc}. \quad (33)$$

El primer término  $T_s$ , corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo  $E_{ext}$ , es la parte correspondiente a la atracción entre el potencial externo con la densidad electrónica. El tercer término  $J$ , es la parte correspondiente a la repulsión de Coulomb entre los electrones. Por último,  $E_{xc}$  incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema real y el sistema no interactuante, así como las energías de correlación e intercambio. Este funcional es una caja negra donde se incluyen todas aquellas contribuciones energéticas de las cuales no se conoce una expresión simple dependiente de la densidad electrónica;

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] + T_s[\rho] + V_{e-e}[\rho] - J[\rho], \quad (34)$$

donde  $(V_{e-e}[\rho] - J[\rho])$  es la parte no clásica de  $V_{e-e}[\rho]$  y  $(T_s[\rho] - T[\rho])$  es la contribución a la energía cinética que se deriva de las interacciones ínterelectrónicas.

Puestos a minimizar el funcional de energía total (30) se pueden utilizar los multiplicadores de Lagrange aplicando a efecto de restricción la ecuación (13) y obteniendo lo que se conoce como el funcional de la energía total de Kohn-Sham, el cual no depende de una densidad electrónica sino de una serie de estados electrónicos doblemente ocupados  $(\phi_i)$ . En caso que se quisiera tener en cuenta la polarización de espín, se tendrían dos conjuntos de estados  $\alpha$  y  $\beta$ . El conjunto de estados que minimiza el funcional de KS se encuentra resolviendo el correspondiente sistema autoconsistente, conocido como las ecuaciones de Kohn-Sham;

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (35)$$

donde  $V_{eff}(\vec{r})$  es un potencial efectivo que se puede descomponer como sigue;

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}). \quad (36)$$

La primera parte de la expresión corresponde a la parte del potencial externo, el segundo término es la interacción de Coulomb y el último término representa el potencial de correlación e intercambio, que se puede obtener a través de la derivada del funcional de correlación e intercambio con respecto a la densidad electrónica:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})}. \quad (37)$$

El Hamiltoniano de la expresión (33) depende de  $V_{eff}(\vec{r})$ , que a su vez depende de la densidad  $\rho(\vec{r})$ , la cual se deriva de las funciones de Kohn-Sham, ecuación (28),  $\phi(\vec{r})$ , que son solución a la ecuación (33), con lo que a partir de una densidad de partida y resolviendo el sistema de manera iterativa se puede llegar a encontrar una solución de la densidad electrónica que no varíe con respecto a la inicial, una vez adquirida esta densidad podremos utilizarla mediante la ecuación (30) para encontrar la energía del sistema.

El único problema que presenta el formalismo del DFT, es que no se conoce una expresión universal del funcional de correlación e intercambio. Cabe resaltar que las ecuaciones de KS son formalmente equivalentes a las ecuaciones de Fock que surgen en el desarrollo de HF, cambiando  $V_{eff}(\vec{r})$  por el intercambio de Fock, y como principal

diferencia, que en las ecuaciones de KS se incluye la correlación. También hay que hacer hincapié en el hecho que si se dispusiera de un funcional de correlación e intercambio universal conocido, el DFT daría la solución exacta del sistema estudiado.

### II.3 Funcionales de correlación e intercambio.

El funcional de correlación e intercambio es la llave para la correcta aplicación del DFT. Como ya se aventuraba en la parte anterior, si se conociera el funcional universal de correlación e intercambio obtendríamos la solución exacta a través del método de KS. Es por esto que el desarrollo de funcionales cada vez más exactos ha sido y es un campo de investigación de suma importancia dentro de la física computacional. Una de las estrategias más extendidas en el desarrollo de los funcionales es la llamada escalera de Jacob [Perdew y Schmidt, 2001]. Esta estrategia consta de cinco peldaños de mejora de los funcionales de correlación e intercambio, hasta alcanzar el funcional universal. Al subir un peldaño se parte del anterior para incorporarle una mejora. Se ha utilizado dicha ordenación a la hora de escribir los funcionales disponibles en la actualidad.

Sin embargo, casi todos los funcionales desarrollados hasta la fecha adolecen de ciertas propiedades, siendo un buen ejemplo la incorrecta descripción del rompimiento de un enlace – siendo el caso más típico la disociación de  $H_2^-$ , también subestiman la valor de la brecha óptica en materiales semiconductores y aislantes [Kresse y Sautet, 2003], debido a la auto interacción electrónica dentro del funcional de correlación e intercambio – es decir, la repulsión de un electrón consigo mismo no es nula, como se observa en el formalismo matemático detallado en el apartado anterior- aunque puede ser corregido con la incorporación de correcciones semiempíricas tales como la repulsión de Hubbard [Anisimov et al., 1977] (DFT+U).

Por último, las diferentes aproximaciones del DFT sólo pueden describir el estado electrónico base, aunque recientes estudios en el ámbito del DFT dependiente del tiempo

[Runge y Gross, 1984] (Time Dependent DFT-DFT) permiten usar el DFT para estudiar casos excitados. A continuación se detallan las diferentes aproximaciones al funcional de correlación e intercambio.

### II.3.1 Aproximación local de la densidad.

La aproximación local de la densidad (Local Density Aproximation –LDA) es el primer eslabón de la escalera de Jacob y la manera más sencilla para calcular la energía de correlación e intercambio. Se basa en la suposición de que la densidad  $\rho_0(\vec{r})$  casi no varía con la posición – dicho de otro modo, su derivada con respecto a la posición es aproximadamente cero-, por lo que se puede igualar ésta a la densidad de un sistema de un gas de electrones uniforme e ideal, ecuación (28), – llamado sistema Jellium - del que se conoce el funcional de correlación e intercambio  $\varepsilon_{xc}$ . A partir de éste se deriva fácilmente que el potencial de correlación e intercambio se puede separar, ecuación (35), en una parte de intercambio que puede derivarse exactamente y fácilmente del sistema de Jellium, ecuación (38), y otra de correlación, de la que inicialmente en 1980 Ceperley y Alder encontraron una serie de valores a través de integraciones de Monte Carlo, creando el funcional CA, aunque pocos meses después la interpolación sobre el CA por parte de Vosko, Wilk y Nussair permitiera un uso más exacto y general del funcional CA, creando así el funcional VWN.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (38)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (39)$$

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}. \quad (40)$$

Otra aproximación que se puede derivar de manera igual desde LDA para sistemas abiertos, la llamada aproximación local de la densidad de espín (Spin LDA – LSDA) que es matemáticamente equivalente a lo expuesto anteriormente, aunque teniendo dos funciones de densidad electrónica distintas para las diferentes componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , aunque el tratamiento de espín en el DFT sigue siendo un problema abierto según [Illas et al., 2000], [Illas et al., 2004] y [Illas et al., 2006].

A pesar de la simplicidad del LDA, éste puede dar buenos resultados para ciertos sistemas, como por ejemplo metales –que son los sistemas más similares al Jellium-. Provee además buenas constantes de red y las distancias de enlace generalmente concuerdan muy bien con los datos experimentales. La razón principal de este éxito es que el LDA describe los efectos de correlación e intercambio mediante un sistema físico real, el gas uniforme de electrones, y por tanto cumple con ciertas relaciones universales tales como la regla de suma para el agujero de correlación e intercambio o el requisito de Lieb-Oxford [Lieb y Oxford, 1981]. La principal desventaja del LDA es que sobrestima el enlace y falla completamente, incluso cualitativamente, a intentar describir sistemas fuertemente correlacionados, como por ejemplo los óxidos magnéticos.

### II.3.2 Aproximación de gradiente generalizado.

El segundo peldaño en la escalera de Jacob es la aproximación de gradiente generalizado (General Gradient Approximation – GGA), que, en contraste con LDA, supone que el funcional de correlación e intercambio no es un efecto meramente local, es decir, no depende exclusivamente de un valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. El GGA introduce en su fórmula las variaciones de la densidad con la posición, es decir, el gradiente de la densidad. Se trata en este sentido de una aproximación semilocal. De esta manera, el funcional GGA se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (41)$$

Los funcionales GGA también se pueden separar en una parte correspondiente a la correlación y otra al intercambio, por lo que se pueden hacer combinaciones de partes, como ocurre con el funcional BLYP, que es una combinación del funcional de intercambio de Becke [Becke, 1988] (B88) con el de correlación de Lee, Yang y Parr [Lee et al., 1988] (LYP) del mismo año, ajustando los valores usando datos experimentales del Helio. Tal vez el más común de los funcionales GGA sea el de Perdew y Wang del año 1991 [Perdew y Wang, 1992] (PW91), mejora notoria de una primera aproximación de los mismos autores en el año 1986 (PW86), porque es capaz de dar energías de enlace razonables y cumple con las reglas de la suma y el criterio de Lieb-Oxford para los funcionales de correlación e intercambio. Otros funcionales más recientes derivados del PW91 son el Perdew, Burke y Ernzerhof [Perdew et al., 1996] (PBE), que supone una versión que consigue los mismos resultados del PW91 pero con menos parámetros y haciendo del funcional PBE un cálculo más sencillo, aunque para ello el PBE deja de cumplir las reglas universales para los funcionales de la densidad. Una parte notable del PBE es la incorporación de un parámetro  $k = 0.804$  que afecta la parte de intercambio del PBE:

$$E_x[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{LDA}(\vec{r}) F_x(s(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (42)$$

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (43)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3}}. \quad (44)$$

El PBE revisado [Zhang y Yang, 1998] (revised PBE – rPBE) cambia el valor de este parámetro  $k = 1.245$  y ayuda de esta manera a mejorar las energías de atomización para un gran número de moléculas pequeñas y también ayuda a describir mejor los procesos de quimisorción de átomos y moléculas en superficies de metales de transición.

EL RPBE [Hammer et al., 1999] se asemeja al PBE pero con una formulación alternativa de la función  $F_x(s)$ . En general, los funcionales GGA sobreestiman las distancias de enlace aún más que los LDA aunque a cambio dan energías de enlace más ajustadas a las experimentales.

Cabe señalar aquí que la tercera etapa de la escalera de Jacob es añadir la densidad de energía cinética, o lo que es lo mismo, que el funcional de correlación e intercambio dependa también de la Laplaciana de la densidad, en lo que se llama funcionales meta-GGA. En general éstos no presentan una gran mejora con respecto a los GGA, e incluso al tratar con sistemas extendidos, con la salvedad de la funcional meta-GGA de Perdew del año 1999, que se ha demostrado que funciona sensiblemente bien para sistemas extendidos como aislados [Perdew et al., 1999].

### II.3.3 Intercambio exacto.

La última innovación – y cuarto escalón de la escalera de Jacob - en el desarrollo de funcionales de correlación e intercambio viene dado por el intercambio exacto, con la especial contribución en estado sólido por la implementación de Görling (Exact Exchange – EXX). La principal novedad es que mediante la utilización de una base de orbitales moleculares, se puede derivar matemáticamente una expresión exacta de la parte de intercambio de  $E_{xc}$ , además de corregir a su vez el problema de la autointeracción, con lo cual sólo queda desconocida la parte correspondiente a la correlación electrónica. EXX permite obtener valores buenos para el *band gap*, describe correctamente la rotura de la molécula de hidrógeno e incluso resulta muy exacto para describir estados excitados dentro del TDDFT. EXX supone un gran adelanto en el campo, aunque adolece de carencias. Así pues, las interacciones de van der Waals continúan sin ser descritas correctamente por la falta de exactitud en la parte de correlación. Además, aunque exacto, EXX es más costoso, y su utilización en sistemas grandes puede ser fuertemente reducida por falta de recursos computacionales. Su recién

novedad ha imposibilitado su uso en el presente trabajo debido a que no estaba implementado en el programa utilizado. El quinto y último peldaño de la escalera de Jacob sería la incorporación en el EXX de la correlación exacta, aun no desarrollada.

### II.3.4 Funcionales híbridos.

Otra estrategia de desarrollo de funcionales a banda de la escalera de Jacob es la implementación de los llamados funcionales híbridos. La idea básica es tener una combinación lineal de contribuciones de correlación e intercambio de funcionales LDA y GGA conocidos, con partes fundamentales en la función de onda, como el intercambio HF, todo ello ajustando una serie de parámetros a datos termodinámicos de moléculas, fundamentalmente orgánicas. De esta manera, Becke propuso a partir del PW91 su funcional híbrido B3PW91, donde el número 3 se refiere al número de parámetros que incluye la expresión:  $a$ ,  $c$  y  $\beta$ .

$$E_{xc}^{B3PW91} = \beta E_x^{HF} [\{\psi_i\}] + (1-\beta) E_x^{LDA} [\rho] + a \Delta E_x^{B88} [\rho] + E_c^{LDA,PW91} [\rho] + c \Delta E_c^{PW91} [\rho]. \quad (45)$$

Por otro lado, el funcional híbrido más usado, ya que proporciona energías de enlace bastante buenas, es el B3LYP, creado de la misma forma que el anterior, pero con diferentes contribuciones;

$$E_{xc}^{B3LYP} = \beta E_x^{HF} [\{\psi_i\}] + (1-\beta) E_x^{LDA} [\rho] + a \Delta E_x^{B88} [\rho] + E_c^{LDA,VWN} [\rho] + c \Delta E_c^{LYP} [\rho]. \quad (46)$$

En el presente trabajo no se han utilizado dichos funcionales porque no se encontraban implementados dentro del programa empleado para realizar los cálculos. Sin embargo, los valores obtenidos por funcionales GGA no distan mucho de los obtenidos para funcionales híbridos.



## II.4 Modelos teóricos en sólidos.

En esta sección se abordan los diferentes modelos disponibles para representar la fase condensada de la materia. Existen dos grandes grupos, el modelo periódico y el modelo de agregado o clúster, con respectivas ventajas y limitaciones a la hora de aportar información importante sobre el comportamiento de los materiales así como de los fenómenos físicos, químicos y catalíticos que tienen lugar en su interior o superficie.

A parte del modelo periódico y de clúster, existen otros dos modelos mezcla de los anteriores, donde en uno, por ejemplo, se estudia una cierta región a un nivel muy alto, ya que por ejemplo, es la región activa desde el punto de vista catalítico, y el resto se describe de manera más aproximada. Por último, existe también un modelo de clúster periódico, donde el clúster aislado es repetido periódicamente, y que puede ser de mucha utilidad a la hora de estudiar superestructuras. Los detalles de dichos modelos se exponen a continuación.

### II.4.1 El modelo periódico.

Está dentro de la naturaleza de la materia condensada, o compuestos sólidos cristalinos, el presentar una estructura ordenada que en ocasiones condiciona su aspecto macroscópico, como la sal común o los calcos de pirita. Dicha estructura ordenada es importante también cuando se estudian nanopartículas soportadas, que presentan muchas veces determinadas formas resultado de su estructura cristalina intrínseca.

La importancia del modelo periódico es que la imposición de las condiciones periódicas simplifica mucho el estudio de dichos sólidos. Por un lado, la ecuación de Schrödinger se tiene que resolver sólo para átomos de la celda unitaria, bajo la condición que la función de onda (o la densidad electrónica) en un determinado punto no se afecta a

aplicar el operador de translación – Esto se verá con más detalle cuando se hable del teorema de Bloch.

Sin embargo, cuando se quiere introducir algún elemento perturbativo dentro del sistema, como un defecto puntual, se tiene que ampliar la celda unitaria, creando una supercelda, a efecto de que los elementos perturbativos estén aislados y no tengan interacción con otros elementos perturbativos de las celdas replicadas. A continuación se describen los aspectos relacionados con el modelo periódico de estructuras cristalinas.

## II.4.2 Estructuras cristalinas.

Los sólidos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica – a 0 K -. Esta ordenación y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sólido, la cual repetida translacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. A nivel atómico, se puede aproximar que el sólido macroscópico es un sólido infinito. La porción del sólido que se repite translacionalmente en el espacio se conoce como celda unitaria y ésta es un modelo adecuado para estudiar las propiedades del interior del sólido (*bulk*). Esta celda unitaria contiene una serie de átomos, llamados base atómica de la celda unidad. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravais (Figura 1).

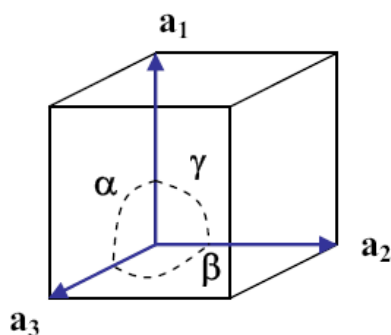


Figura 1.- Ejemplo de una red de Bravais cúbica simple sc, cuyos ángulos son:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

La red de Bravais está definida por tres vectores ortogonales de la celda unidad  $\vec{a}_i$ , sobre los que se construye el operador transnacional  $\hat{T}$  de la siguiente forma:

$$\hat{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (47)$$

De manera que cualquier punto dentro de la celda unitaria se puede ver replicado a base de translaciones – que han de ser enteras, ya que los números  $n_i$  son enteros - sobre los vectores de la celda  $\vec{a}_i$ . La combinación de la base atómica, cuya posición es la que tiene que ser replicada translacionalmente en el espacio, con la red cristalina, definida por los vectores de la red de Bravais, forma lo que se llama estructura cristalina (Figura 2)

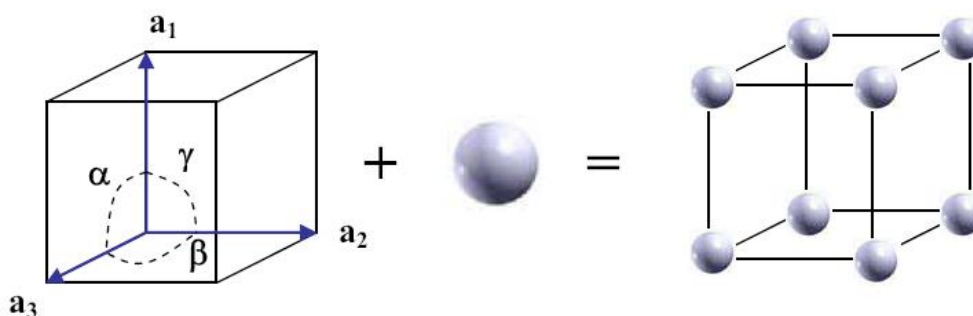


Figura 2.- Red cristalina cúbica simple que resulta de la unión de una celda cúbica con un átomo situado en el origen.

Llegados a este punto hay que destacar que pueden ser muchas las maneras o arreglos con los que podemos construir una celda unitaria que describa nuestro sólido, pero sólo hay una que sea la celda unidad más pequeña e irreducible, llamada celda primitiva. El resto de las celdas unitarias se pueden construir a partir de la celda primitiva (Figura 3)

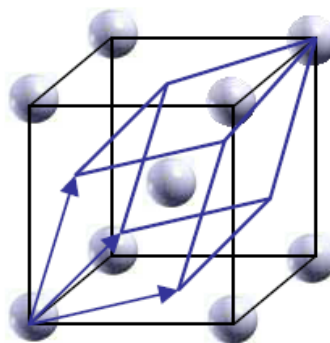


Figura 3.- Ejemplos de celda unidad (cubo) o la celda primitiva (líneas azules).

Las celdas unitarias más comunes (Figura 4) de los sólidos cristalinos metálicos e iónicos son las siguientes:

- Cúbica (simple cubic –sc)
- Cúbica centrada en el cuerpo (body center cubic – bcc)
- Cúbica centrada en las caras (face centered cubic – fcc)
- Hexagonal (hexagonal close packed – hcp)

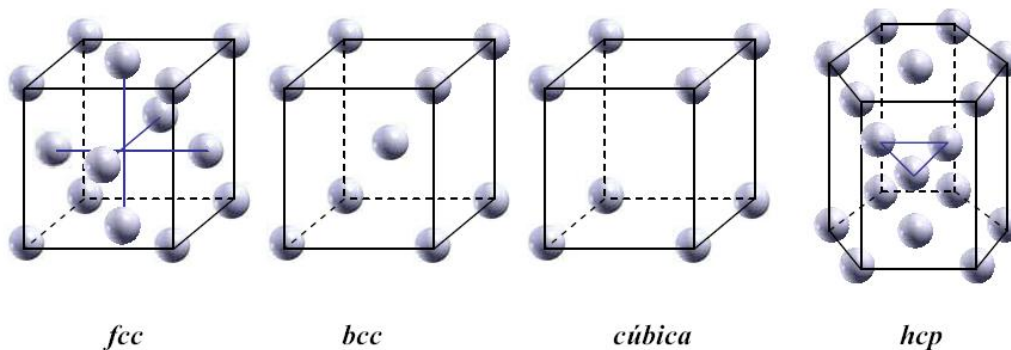


Figura 4.- Estructuras cristalinas más comunes.

El empaquetamiento del fcc y el hcp es el mayor posible, y se diferencian en la forma en que se apilan los átomos unos sobre otros, pero mantienen el mismo factor de empaquetamiento  $c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$ .

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} a.$$

### II.4.3 El teorema de Bloch.

Para describir la celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que la describa y que cumpla con las condiciones periódicas de la celda unidad. Así, al trasladar un punto  $\vec{r}$  a un punto equivalente  $\vec{r} + \vec{R}$  de una celda replicada al aplicar el operador de translación  $\hat{T}$ , tendríamos la misma expresión de la función de onda salvo por un cambio de fase:

$$\hat{T} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}). \quad (48)$$

Así pues, el valor de la función de onda de un punto no se debe ver afectada al ser trasladada a su punto equivalente en una celda replica, por tanto, sus propiedades son periódicas. El responsable de que esto sea así es el potencial externo,  $V(\vec{r})$ , que es el que presenta un periodicidad y determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y a la larga, toda la estructura electrónica, como se explicó con los teoremas de Hohenberg y Kohn.

Se puede demostrar que el operador de translación  $\hat{T}$  conmuta con el Hamiltoniano electrónico, con lo que se forma un grupo Abelian. Por lo tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias (eigenfunciones) de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una con la periodicidad intrínseca de la celda, y otra que resulta ser una onda plana.

$$\psi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \zeta_j(\vec{r}). \quad (49)$$

La primera parte es una onda plana con vector de onda  $\vec{k}$  y  $\zeta(\vec{r})$  es la función periódica, que se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas a su vez, pero cuyos vectores de onda  $\vec{G}$  son recíprocos a los vectores de la red directa  $\vec{a}$ .

$$\zeta_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad ; \quad \vec{G}\cdot\vec{a}_i = 2\pi m \quad \forall m \in \mathbb{Z}. \quad (50)$$

Combinando las ecuaciones (47) y (48) obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (51)$$

De esta manera vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ . De esta manera, se puede aumentar la base de ondas planas definiendo un límite para su energía cinética, y teniendo así una base finita de funciones base. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía.

A pesar de todo lo anterior, la solución de de la ecuación de Schrödinger es imposible aún por que los infinitos electrones de un sólido infinito son tratados como un número infinito de vectores de onda  $\vec{k}$ . Más detalles de cómo se resuelve dicho problema se encuentran en el siguiente punto dedicado al espacio recíproco.

#### II.4.4 Espacio recíproco.

El espacio recíproco es un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, que resulta muy útil para el estudio de sólidos, tal y como se ha visto en el punto anterior. El

espacio recíproco viene definido por sus vectores de celda  $\vec{b}$ . Dichos vectores están relacionados con los vectores de la celda real (Figura 5) de la siguiente manera:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad \forall i, j, k \in \{1, 2, 3\}, \quad (52)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (53)$$

La descripción de la celda primitiva se puede realizar estudiando su correspondiente celda primitiva del espacio recíproco – llamado primera zona de Brillouin o celda de Wigner Seitz-. El único obstáculo reside en que aunque se utilice una base infinita de ondas planas, y por lo tanto, el subconjunto de vectores de onda  $\vec{k}$  de la celda de Wigner Seitz (Figura 6) tiene un número finito de estados, el número de vectores de onda  $\vec{k}$  continúa siendo infinito. Para simplificar esto se aprovechan elementos de simetría de la zona de Brillouin para estudiar solamente una parte de ella, y a la vez, se consideran los valores propios de los vectores de onda  $\vec{k}$ , también llamados puntos k (k-points). En la práctica, se usan unas mallas de puntos generados por Monkhorst-Pack o la más reciente de Evarestov-Smirnov para empaquetamientos cúbicos, o de Chadi-Cohen para empaquetamientos hexagonales. En la práctica, se usa paulatinamente mallas más finas, o más puntos k, hasta que se consigue convergencia para un observador sensible, como la energía.

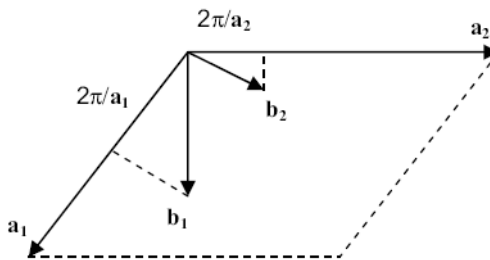


Figura 5.- Esquema de la relación bidimensional entre los vectores de celda y los del espacio recíproco.

Por último reseñar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el espacio directo, y viceversa. A efectos prácticos, se necesita una malla fina, o muchos puntos  $k$ , para celdas unidades pequeñas, y solo un punto  $k$  – o bien llamado punto  $\Gamma$  – para celdas unitarias con un volumen grande.

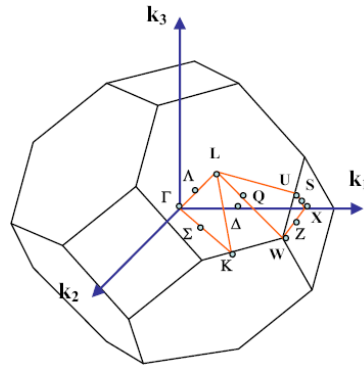


Figura 6.- Celda de Wigner Seitz correspondiente a la primera zona de Brillouin de una celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc),  $\vec{k}_i$  son los vectores del espacio recíproco y  $\Gamma, \Lambda, \Delta \dots$  los puntos  $k$  irreducibles.

## II.4.5 Índices de Miller.

Un plano dentro de la red de Bravais viene determinado por la posición de tres puntos colineales. La manera habitual de nombrar dichos planos es mediante los índices de Miller. Éstos índices se definen mediante el vector más pequeño de la red recíproca normal al plano. Así pues, teniendo un vector de la red recíproca con índices  $[h, k, l]$  este se define;

$$h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (54)$$

Si tenemos un plano  $(hkl)$  normal a dicho vector, cuya dirección sería  $[h, k, l]$  usando los índices de Miller. Los puntos donde se intersecta dicho plano con los vectores de la red directa  $\vec{a}$  son  $x_1, x_2$  y  $x_3$ :



$$x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3. \quad (55)$$

La relación entre los índices de Miller con los puntos de intersección es la siguiente (Figura7):

$$h = \frac{1}{x_1} ; k = \frac{1}{x_2} ; l = \frac{1}{x_3}. \quad (56)$$

De manera que un índice de Miller 0 significa que el punto de corte es  $\infty$  con lo que implica que el plano es paralelo al vector de la celda directa en cuestión y que no se cortan nunca.

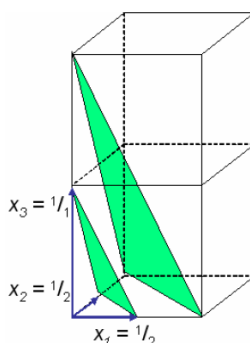


Figura 7.- Ejemplo de planos paralelos (221) y relación con los índices de Miller.

Estos índices nos serán de utilidad mas tarde para definir las direcciones de adsorción de un átomo de flúor sobre la superficie de silicio (001)<sub>c</sub>(2X4).

## II.4.6 Superficies.

El estudio de las superficies de los sólidos se realiza mediante un sencillo modelo llamado *slab* en ingles – corte del material de cierto grosor -. El modelo *slab* simplemente se construye a partir de la celda unidad, aumentando ésta en la dirección del plano que se quiera estudiar, creando así un vacío, que tiene que ser suficientemente grande para evitar interacciones entre un *slab* y su réplica en la dirección del vacío.

Normalmente los metales y sólidos covalentes necesitan menos vacío, y los compuestos iónicos más, debido a que sus interacciones pueden ser importantes a distancias intermedias. Un vacío de 10 Å es un valor razonable para cualquier sistema.

El modelo de *slab* implica tener una serie de capas atómicas suficientes para que se tenga una correcta descripción de las propiedades electrónicas de la superficie así como del *bulk*. De esta manera hace falta mirar qué grosor, medido en capas atómicas, es necesario para tener convergencia en un observable sensible, como puede ser en este caso la energía superficial.

Hay dos maneras de construir un modelo *slab*, mediante un *slab* simétrico o no simétrico. Un *slab* simétrico es aquel donde ambos lados del *slab* son modelos de superficie, y por tanto, se dejan relajar cuando se estudian las interacciones superficiales, mientras que las capas internas se fijan para simular el *bulk* del material. Un *slab* no simétrico sólo tiene un lado que represente la superficie, y el otro se fija para representar el *bulk*. El modelo simétrico necesita el doble de capas que el no simétrico para una representación equivalente, por lo que se utiliza el segundo en estudios regulares de superficies. El modelo simétrico, sin embargo, es útil si se quiere estudiar posibles interacciones vía substrato entre dos especies absorbidas en diferentes superficies del *slab*.

Sin embargo, los modelos de *slab* tienen ciertas limitaciones. En concreto:

- Pueden ser inadecuados para estudiar partículas dispersas en un soporte, constituidas por cientos de átomos agregados. Estas partículas soportadas son catalizadores habituales, y presentan defectos en su estructura cristalina, tales como lados y esquinas, que son precisamente más activos que los átomos en estructuras regulares.

No obstante, también presentan ciertas ventajas:

- Describen perfectamente los materiales con superficies perfectas, obtenidos mediante cortes cristalinos en condiciones controladas.
- Se requiere una celda pequeña que describe perfectamente la naturaleza extendida de la superficie gracias al uso del teorema de Bloch. Esto se traduce en un bajo costo computacional.
- Permite el estudio de propiedades no locales, tales como el nivel de Fermi y constantes elásticas del material, así como efectos de recubrimiento y valores de la energía de adsorción independientemente de su tamaño.
- Aún a pesar de su limitación para estudiar agregados en catálisis, se pueden usar como modelos indicativos de la reactividad en las caras de dichos agregados, al igual que se usan los modelos *slab* con escalones (step) para estudiar la reactividad de los lados de los agregados. Sin embargo, los resultados obtenidos deben tratarse con cautela.

Como hemos visto el modelo de *slab* se ajusta perfectamente para el estudio de este trabajo, y por ello es éste modelo el que adoptamos para la superficie de silicio.

## II.5 Pseudopotenciales.

El uso de pseudopotenciales está ligado como solución al elevado costo computacional que puede tener el estudio de sistemas con muchos electrones, como por ejemplo, cuando se tratan de metales de transición. La idea radica en que los electrones internos o del core de un átomo no resultan prácticamente afectados por un cambio en el entorno químico del átomo, debido esencialmente a la fuerte atracción entre dichos electrones de core y el núcleo atómico. De esta manera se puede juntar el efecto del núcleo atómico con los

electrones de core en forma de un potencial efectivo – suponiendo que los electrones no cambian en absoluto, con lo que dentro de esta aproximación se conocen dichos electrones como electrones congelados, o frozen electrons -. El resultado final es que se consigue ahorrar mucho en la extensión del grupo de funciones base, porque no necesita describir dichos electrones internos, y solamente concentrarse en los electrones de valencia, que son normalmente los responsables de los procesos químicos.

Esta aproximación fue propuesta por Fermi y Hellmann de manera independiente ya en los años 30, pero desarrollada de manera efectiva en los años 80 con los potenciales que conservan la norma, y en los 90 con los pseudopotenciales ultrasuaves y el método del proyector de ondas planas que se detalla más adelante. Existen otras formulaciones alternativas, como los pseudopotenciales Durand-Barthelat y los de Hay-Wadt, de uso más general en química cuántica molecular.

En lo concerniente a las funciones de onda de los electrones de valencia, todas las aproximaciones comentadas anteriormente tienen en común el definir un radio de core,  $\Omega_c$ , y resolver la ecuación de Schrödinger esférico-radial para un átomo en su configuración de referencia obteniendo las funciones de onda radiales o funciones de Bessel:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \Psi_{nl}(r) + V_{sc} \Psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \Psi_{nl}(r). \quad (57)$$

Dentro de dicho radio  $\Omega_c$  las funciones de onda  $\Psi_{nl}$  son sustituidas por pseudofunciones de onda  $\tilde{\Psi}_{nl}$ , con el requisito de que la nueva pseudofunción sea igual a la original en la región fuera de  $\Omega_c$ . La característica de dichas  $\tilde{\Psi}_{nl}$  radica en que estas funciones no presentan nodos. También hay que señalar que los posibles efectos relativistas que se dan especialmente en los electrones de core, ya que son estos los que poseen mayor energía cinética, quedan enmascarados dentro de los pseudopotenciales. A

continuación se detallan los pseudopotenciales más comunes resaltando sus ventajas y debilidades.

### II.5.1 Pseudopotenciales que conservan la norma.

Los potenciales que conservan la norma – norm conserving pseudopotentials - fueron históricamente los primeros y fueron desarrollados por Hamman y colaboradores en el año de 1979. Dichos pseudopotenciales cumplían con las siguientes condiciones:

- Para un átomo dado, sus pseudofunciones de onda  $\tilde{\Psi}_{nl}$  y sus funciones de onda parciales incluyendo todos los electrones, *all-electron*,  $\Psi_{nl}$ , tienen que coincidir más allá del radio  $\Omega_c$ .

$$\Psi_{nl}(r) = \tilde{\Psi}_{nl}(r) \quad \forall r > \Omega_c. \quad (58)$$

- Los valores propios y la primera derivada logarítmica de las funciones parciales tienen que estar en consonancia con las *all-electron*.
- La norma se conserva entre las pseudofunciones de onda parciales y las *all-electron*. Es decir, se proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución *all-electron*.

$$4\pi \int_0^{\Omega_c} |\Psi_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{\Omega_c} |\tilde{\Psi}_{nl}(r)|^2 r^2 dr. \quad (59)$$

En general los pseudopotenciales que conservan la norma funcionan bien para todos los elementos menos aquellos con orbitales de valencia muy localizados, como ocurre en el primer periodo o los metales de transición 3d, donde el pseudopotencial sólo eleva el máximo de la función de onda de valencia y no la mejora en absoluto.

## II.5.2 Pseudopotenciales ultrasuaves.

Los potenciales ultrasuaves – *Ultra soft* – surgieron como respuesta a las carencias de los pseudopotenciales que conservan la norma y fueron presentados por Vanderbilt en el año de 1990. Su filosofía radica en eliminar la condición de conservación de la norma, con lo que como consecuencia, las pseudofunciones de onda no están normalizadas y no se tiene una densidad electrónica completa. Es por ello por lo que se fuerza a incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción más pobre que con los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho que reduzca el número de funciones base entre un 60 y un 80 por ciento compensa absolutamente el mayor esfuerzo computacional que puede requerir el incluir dichos operadores de aumento de carga. Es por esto mismo que dichos pseudopotenciales sean hoy en día ampliamente utilizados.

## II.6 Autoconsistencia.

Como hemos visto, el método DFT consiste en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en forma iterativa para determinar el valor del funcional de energía del estado base y la función de onda que minimiza el funcional. De esta manera la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de eigenvalores que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz Hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas. En la figura 8 se presenta un diagrama de flujo en el que se indican, de manera general, los pasos del método DFT con aproximación del pseudopotencial para determinar la energía total de un sistema de forma autoconsistente. Primero se escogen las posiciones atómicas iniciales y se construye el potencial iónico. En el caso de ondas planas se elige una energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base, se calcula una densidad electrónica inicial para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica, se comparan las densidades electrónicas inicial y

final, si la densidad no es la misma se toma el valor final de la densidad para volver a resolver las ecuaciones de Khon-Sham, el proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida de las ecuaciones no varía con respecto a la anteriormente obtenida.

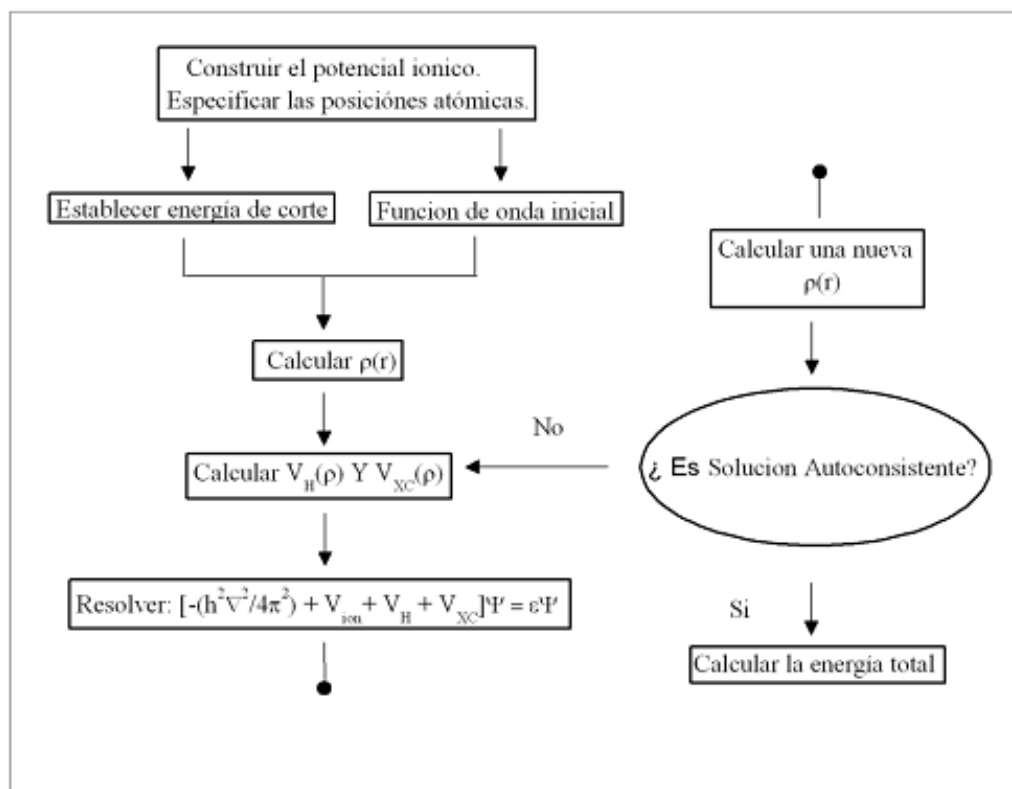


Figura 8.- Diagrama esquemático del ciclo de autoconsistencia en el cálculo de energía total mediante DFT.

## II.7 Método Car - Parrinello.

El método del funcional de la densidad en el esquema de Car-Parinello puede simular el movimiento de los iones y de los electrones en conjunto para obtener iterativamente la densidad de carga en un instante determinado. Antes de 1985, las aplicaciones del método de funcional de la densidad local a las propiedades de sistemas de materia condensada, se desarrollan de forma que al estudiar el movimiento de los átomos se

consideraba a los iones estáticos. Por esta razón, un sistema real cuya densidad responde continuamente a los movimientos de los iones, no podía ser descrito adecuadamente.

En 1985, Car y Parrinello desarrollaron un método que permite hacer simulaciones realistas de dinámica molecular cuántica. En el método de Car-Parrinello se resuelven iterativamente las ecuaciones de Kohn-Sham tratando las coordenadas atómicas y las funciones de onda de los electrones como grados de libertad de un sistema clásico ficticio que obedece ecuaciones de movimiento similares en forma a las ecuaciones de mecánica clásica.

Car y Parrinello formularon su método en el lenguaje de dinámica molecular. Su paso esencial fue tratar las funciones de onda electrónicas como variables dinámicas [Payne et al., 1992]. Se define un Lagrangeano para el sistema electrónico como sigue:

$$L = \sum_i \mu \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle - E(\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_i\}, \{\alpha_n\}). \quad (60)$$

Donde  $\mu$  es una masa ficticia asociada con las funciones de onda electrónicas. La energía  $E$  es el funcional de la energía de Kohn-Sham,  $\vec{R}_I$  es la posición del ión  $I$ , y  $\alpha_n$  define el tamaño y forma de la celda unitaria. El término de energía cinética en el Lagrangeano se debe a la dinámica ficticia de los grados de libertad electrónicos. El funcional de energía de Kohn-Sham toma el lugar de la energía potencial en una formulación Lagrangeana convencional.

Las funciones de onda electrónicas están sujetas a las constricciones de ortonormalidad.

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}. \quad (61)$$



Estas constricciones se incorporan a la dinámica molecular Lagrangeana usando el método de los multiplicadores de Lagrange. La dinámica molecular Lagrangeana resulta de la forma:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_I\}, \{\alpha_n\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \left[ \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d^3r - \delta_{ij} \right]. \quad (62)$$

Los multiplicadores de Lagrange  $\Lambda_{i,i}$  aseguran que las funciones de onda permanecen normalizadas, mientras que los multiplicadores de Lagrange  $\Lambda_{i,j}; i \neq j$  aseguran que las funciones de onda permanecen ortogonales. Los multiplicadores de Lagrange pueden interpretarse como cantidades que proporcionan fuerzas adicionales que actúan sobre las funciones de onda, lo cual asegura que las funciones de onda permanecen ortonormales.

Las ecuaciones de movimiento para los estados electrónicos se derivan de las ecuaciones de movimiento de Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*}, \quad (63)$$

con lo que se obtiene;

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -\hat{H}\Psi_i + \sum_j \Lambda_{i,j} \Psi_j, \quad (64)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano de Kohn-Sham. La fuerza  $-\hat{H}\Psi_i$  es el gradiente del funcional de energía de Kohn-Sham en el punto del espacio de Hilbert que corresponde a la función  $\Psi_i$ . Los multiplicadores de Lagrange añaden fuerzas  $\Lambda_{i,j}\Psi_j$  a la fuerza  $-\hat{H}\Psi_i$ . Estas fuerzas aseguran que las funciones de onda electrónica permanecen

ortonormales a medida que se propagan a lo largo de sus trayectorias dinámico-moleculares.

Para simular el movimiento molecular, las posiciones atómicas deben satisfacer ciertas ecuaciones de constricción, y sus ecuaciones de movimiento, obtenidas de la aplicación directa de la ley de Newton a un sistema de  $N$  partículas de masa  $M_i$ , en las posiciones  $\vec{R}_i$ ;

$$M_i \ddot{\vec{R}} = -\nabla_I E\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N\} - \sum_c \lambda_c \nabla_I \gamma_c\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N\}, \quad (65)$$

$$M_i \ddot{\vec{R}}_i = \vec{F}_I + \vec{G}_I. \quad (66)$$

Donde  $E$  es la energía potencial total,  $\vec{F}_I$  es la fuerza ordinaria sobre el átomo  $I$  debido a ese potencial y  $\vec{G}_I$  es la fuerza de constricción para ese átomo, que se requiere para mantener la estructura molecular. Aquí  $\gamma_c$  son las ecuaciones de constricción y  $\Lambda_c$  son los multiplicadores de Lagrange que deben ser determinados.

## Capítulo III

---

# RECONSTRUCCIÓN DE LA SUPERFICIE Si (001)<sub>c</sub>(2X4) y MOLÉCULA DE FLÚOR

---

### III.1 Metodología

El cristal de silicio tiene la misma estructura que el diamante. Cada átomo dentro del cristal forma enlaces covalentes disecionados de igual longitud ( $\sim 2.35 \text{ \AA}$ ) con sus cuatro primeros vecinos, lo que da lugar a la formación de la estructura cristalina tridimensional.

Los enlaces con sus primeros vecinos se encuentran orientados tetraédricamente en el espacio con ángulos de  $109.47^\circ$  (Figura 9). La igualdad en los enlaces de cada átomo estriba en el hecho de que los cuatro enlaces son enlaces híbridos  $sp^3$ .

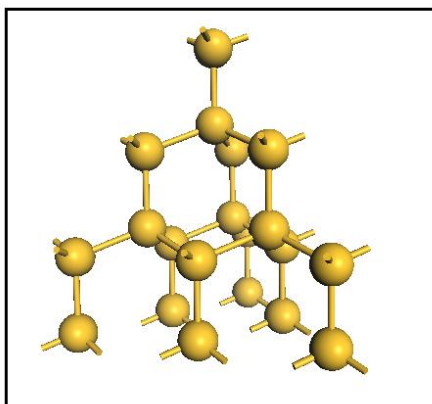


Figura 9.- Red tridimensional de átomos de silicio. En la figura se observan los enlaces disecionados de cada átomo.

La estructura cristalina del silicio tiene asociada una red espacial o red de Bravais y es de tipo fcc (face centered cubic), como se muestra en la Figura 10. A cada punto de la red se le asocia una base primitiva de dos átomos idénticos en  $0$  y  $(a/4)(x+y+z)$  donde  $a$  es la constante de red, para el silicio  $a$  tiene un valor de  $5.43 \text{ \AA}$ . En la siguiente figura se muestra la celda convencional del silicio.

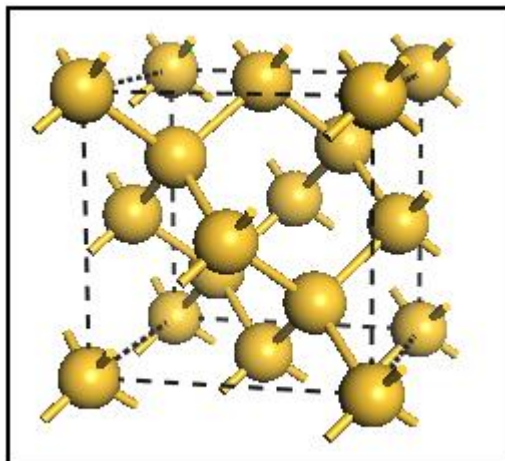


Figura 10.- La figura muestra la celda unitaria de la estructura del silicio, esta es de tipo diamante. En ella se aprecian los enlaces tetraedrales de cada átomo.

Los cálculos se realizaron dentro de la aproximación de gradiente generalizado propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof [Perdew et al., 1996], usando el método de Car-Parinello [Car y Parinello, 1985]. Se usó dinámica de descenso rápido iónica y electrónica combinada para determinar las estructuras óptimas.

El modelo geométrico utilizado para el sistema fue el de bloques repetidos (supercelda). Cada bloque contiene 80 átomos de Si distribuidos en 5 capas (Figura 11). La estructura se construyó a partir de un corte perpendicular a la dirección  $[001]$  de la celda unitaria del Si, con 5 capas de átomos perpendiculares al corte. De esta forma, los vectores unitarios de la superficie son:  $\vec{u} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$  y  $\vec{v} = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ .

La superficie inferior de cada bloque se pasivó con átomos de hidrógeno (2 por cada átomo de Si), para minimizar las interacciones de las capas superior e inferior en la supercelda. Para los diferentes sistemas estudiados, se agregaron átomos, moléculas y una monocapa de flúor sobre la superficie superior. Dos bloques consecutivos fueron separados por un espacio de  $10 \text{ \AA}$  y a los átomos de las primeras cuatro capas de Si se les permitió un movimiento libre, mientras que la capa inferior de Si y los átomos de hidrógeno se les mantuvo fijos en sus posiciones ideales, para simular los átomos en el volumen del sólido. De esta forma, se obtuvo una configuración de la superficie ( $4 \times 4$ ).

Las funciones de onda se expandieron en un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 25 Ry. Debido al gran tamaño de la celda unitaria, sólo se usó el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin superficial. Se usaron pseudopotenciales que conservan la norma los cuales incluyeron términos no locales  $s$  y  $p$ . Estos fueron tratados en el esquema de Perdew-Burke-Ernzerhof.

### III.2 Superficie de silicio con orientación (001) limpia.

Los átomos en la superficie de un cristal no tienen las mismas propiedades que los átomos en el volumen ya que la periodicidad de tres dimensiones que presentan en el sólido se ve afectada.

Una superficie recién formada se puede considerar ideal ya que presenta el mismo arreglo geométrico que el de un plano paralelo a dicha superficie dentro del volumen, pero debido a la presencia de enlaces flotantes (enlaces no saturados) la superficie no es estable por lo que tiende a minimizar su energía. Para lograrlo, es necesario que los átomos sobre la superficie se reacomoden y formen una nueva configuración en la cual la densidad de carga de los enlaces flotantes sea saturada. La configuración atómica con mínima energía se forma con un proceso de relajación y/o reconstrucción.

En la superficie ideal de silicio cada átomo tiene doble coordinación y cuatro electrones de valencia. Por lo que solo forma dos enlaces con los átomos vecinos que se encuentran en la subsuperficie y presenta dos enlaces no saturados. La Figura 11 muestra esquemáticamente una perspectiva de la superficie ideal de silicio de acuerdo al procedimiento de construcción de la supercelda explicado anteriormente.

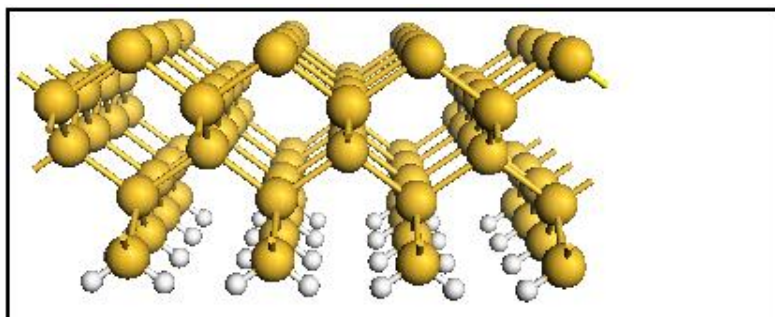


Figura 11.- La imagen muestra la vista en perspectiva de la superficie de Si (001)c(2x4) sin reconstruir.

### III.3 Reconstrucción de la superficie Si (001)c(2x4).

La relajación de la superficie consiste en un desplazamiento uniforme del plano de los átomos de la superficie sin cambiar la simetría, mientras que la reconstrucción consta de un desplazamiento que puede cambiar la simetría. Estos desplazamientos van acompañados de la formación de nuevos enlaces entre los átomos superficiales, reduciendo la energía y restableciendo el equilibrio. Estos procesos están limitados a ciertas configuraciones debido a la existencia de esfuerzos locales entre la superficie y la sub-superficie. En consecuencia, la estructura final de mínima energía es el resultado de un balance entre la estabilización de la energía por reducción de enlaces flotantes y la desestabilización energética que resulta de campos de esfuerzos locales inducidos. Obtener una superficie con mínima energía con cierto tipo de preparación, dependerá de los movimientos atómicos necesarios para lograrla.

A partir de microscopia de efecto túnel y otros experimentos, se sabe que el mecanismo de reconstrucción básico para Si (001) es la dimerización, es decir la formación de enlaces entre dos átomos superficiales, donde el estado de mínima energía corresponde a una estructura con dímeros asimétricos.

Esta estructura se forma cuando los átomos en la superficie se asocian en pares, saturando así cada enlace flotante de los átomos por la formación del dímero, pero los enlaces no saturados que forman el dímero promueven una transferencia de carga en un átomo (teniendo como efecto el desplazamiento del átomo hacia abajo) a otro (teniendo un efecto el desplazamiento del átomo hacia arriba). Quedando el segundo átomo con 5 electrones (3 formando enlaces y 2 como par solitario), mientras que el átomo que se desplaza hacia abajo queda con 3 electrones (todos formando enlaces con los átomos del interior). Los electrones que se encuentran en el átomo de arriba forman enlaces tipo p, mientras que los electrones en el átomo de abajo forman enlaces tipo  $sp^2$ , esto se observa al medir los ángulos entre los átomos del dímero con sus primeros vecinos.

Como parte de este trabajo, se obtuvo la reconstrucción de la superficie ideal, que muestra la formación de dímeros superficiales que tienen una simetría 2x4, como se muestra en la Figura 12.

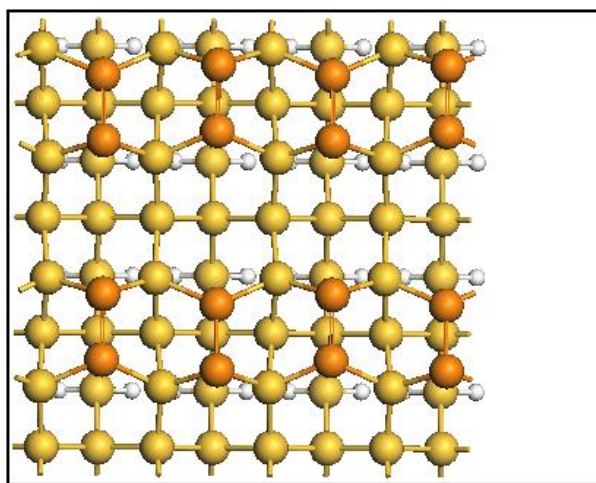


Figura 12.- Se muestra la vista superior de la superficie de silicio (001)c(2x4). En ella se resaltan, en color cobrizo, los átomos de silicio de la superficie que forman los dímeros asimétricos al reconstruirse.

De los resultados de los cálculos se observa lo siguiente; para el caso del átomo con mayor elevación los ángulos en promedio son:  $91.4^\circ$ ,  $91.3^\circ$  y  $98.7^\circ$  (cercaos al valor ideal de  $90^\circ$ ). En el caso del átomo con menor elevación, los ángulos promedio correspondientes son:  $117.1^\circ$ ,  $117.2^\circ$  y  $121.9^\circ$  (cercaos al valor ideal de  $120^\circ$ ). Como se muestran en la Figura13.

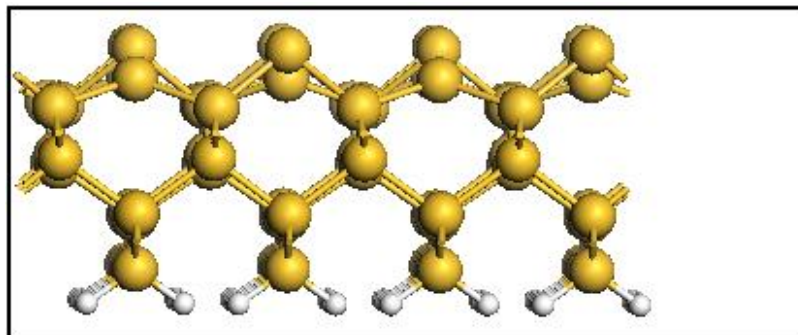


Figura 13.- Se muestra la vista lateral de la superficie de silicio después de la reconstrucción.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los parámetros estructurales de la superficie, los cálculos se realizaron mediante el esquema de Car-Parinello, y proporcionaron los siguientes resultados: la distancia promedio de los enlaces de los dímeros es de  $d \sim 2.34 \text{ \AA}$ , el ángulo promedio de inclinación del dímero es de  $\theta = 18^\circ$  y el incremento promedio  $\Delta z = 0.75 \text{ \AA}$ . También es importante mencionar el valor de la energía total del estado base de la superficie de silicio reconstruida, ya que esta será utilizada más adelante para poder comparar el sistema completo de la superficie de silicio con la molécula de flúor adsorbida sobre ella, con la suma de esta energía mas la de la molécula de flúor sin adsorberse sobre la superficie, obteniendo con ello la energía de enlace de la molécula de flúor sobre la superficie. La energía tiene un valor de,  $9.034 \times 10^3 \text{ eV}$ .

En la tabla siguiente se presentan algunos resultados de estudios realizados anteriormente para las distancias de enlaces y ángulos de inclinación de los dímeros en las superficies de Si (001) y Ge (001).



Tabla I.- Longitudes de enlace calculadas y ángulos de inclinación para dímeros sobre superficies limpias de Si (001). LDA es la aproximación de densidad local, GGA es la aproximación de gradiente generalizado y LEED es la difracción de electrones de baja energía.

Longitud de enlace del dímero [Å]	Ángulo del dímero	Método	Referencia
2.36	14°	Dispersión de iones	Tromp <i>et al.</i> , 1985
2.47	8°	LEED	Holland <i>et al.</i> , 1984
2.34	7°	Difracción de rayos X	Jedrecy <i>et al.</i> , 1990
2.27	14°	LDA	Kobayashi <i>et al.</i> , 1992
2.29	17°	LDA	Northrup <i>et al.</i> , 1993
2.35	14°	LDA	Uhrberg <i>et al.</i> , 1992
2.35	17°	LDA	Romero de la Cruz, 2005
2.27	21°	GGA	Romero de la Cruz, 2005
2.34	18°	GGA	Este trabajo

### III.4 Molécula de flúor.

Previo a los cálculos de adsorción de flúor sobre la superficie de Si (001)c(2x4), se realizó la optimización de la distancia interatómica de la molécula de flúor F<sub>2</sub>.

Los resultados de estos cálculos muestran que la distancia tiene un valor de  $d \sim 1.43 \text{ \AA}$ , la cual es muy similar a la reportada experimentalmente  $d \sim 1.41 \text{ \AA}$ . También se obtuvo la energía del estado base de la molécula de flúor la cual tiene un valor de  $1.32 \times 10^3 \text{ eV}$ . Esta energía corresponde sólo a un valor relativo y no representa una cantidad física real, sin embargo, será utilizada para determinar la energía de enlace entre los adsorbatos y la superficie. En otras palabras la energía necesaria para romper estos enlaces.

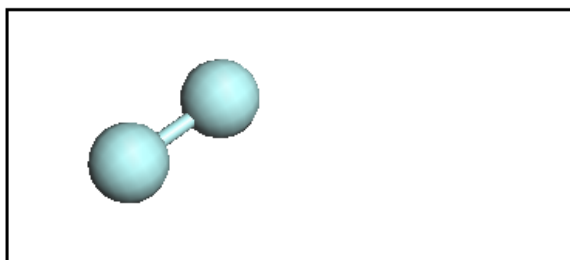


Figura 14.- Imagen en perspectiva de la molécula de flúor  $F_2$  obtenida después de realizar cálculos de primeros principios para obtener la distancia de enlace de la molécula.

Los datos de energía de ambos sistemas se obtuvieron por separado para poder compararlos con los que se obtendrán de considerar el sistema como la superficie de silicio con la adsorción de la molécula de flúor en conjunto. De tal forma que se obtendrá la energía de enlace entre la molécula y la superficie. La relación para obtener dicha energía de enlace es la siguiente.

$$E_{enlace} = E_{sc} - (E_{Si} + E_{fluor}), \quad (67)$$

donde  $E_{enlace}$  corresponde a la energía de enlace entre la molécula de flúor y la superficie de silicio.  $E_{SC}$  es la energía del sistema compuesto después de la relajación del sistema,  $E_{Si}$  y  $E_{flúor}$  son las energías de los sistemas molécula flúor y superficie de silicio, calculadas por separado, para poder establecer la comparación.

Tabla II.- Energías total superficial después de la relajación de la superficie y de la molécula de flúor, así como la diferencia promedio en elevaciones entre los átomos de silicio y distancias de enlace entre átomos que forman el dímero.

	Energía total [eV]	$d_{Si-Si}$ [Å]	$\theta^\circ$	$d_{F-F}$ [Å]
Superficie de silicio reconstruida	-9034.43	2.34	18	/
Molécula de flúor	-1322.35	/	/	1.43

## Capítulo IV

---

# ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE UN ÁTOMO DE FLÚOR SOBRE LA SUPERFICIE Si (001)<sub>c</sub>(2X4)

---

### IV.1 Adsorción de un átomo de flúor sobre Si (001)<sub>c</sub>(2x4).

En la literatura existen algunos trabajos experimentales y teóricos sobre la adsorción de flúor en forma molecular. Entre los trabajos publicados se encuentran los de Takahide Ezaki del 2000 y el de Nakamura y Takahagi de 1993, quienes realizan un análisis teórico y efectúan trabajos experimentales respecto a la adsorción de flúor sobre la superficie de silicio y el decapado de la superficie por medio de etching de plasma mediante flúor. Los cálculos se realizaron en el esquema de Car-Parinello utilizando la aproximación GGA para el potencial de correlación e intercambio.

Para realizar los cálculos de energía total se buscan posibles sitios de adsorción para los átomos de flúor. En particular se consideran dos casos: aquellos en los cuales un átomo de flúor se enlaza con un átomo de silicio, y aquellos en los que forma enlaces con dos átomos de silicio. En el primer caso el átomo de flúor se localiza sobre un sitio puente de la superficie de silicio a lo largo del dímero. En el segundo caso, el átomo de flúor se encuentra entre dos átomos de silicio a lo largo de una dirección cristalográfica, ya sea  $[1, 1, 0]$  o  $[-1, 1, 0]$ . Se encuentra que en el segundo caso, dichos modelos no son estables, sino que al relajarlos, los átomos de flúor se mueven y tienden a formar enlaces con un solo átomo de silicio. Es por esto que por el momento nos concentraremos en describir el caso en el que el átomo de flúor se enlaza con un solo átomo de silicio.

Debido a la asimetría del dímero de silicio, hay dos diferentes sitios de adsorción: la adsorción sobre el átomo de mayor elevación del dímero de silicio, y la adsorción de flúor sobre el átomo de silicio con menor elevación.

Este modelo de adsorción nos permite saber cuál será el sitio preferido de adsorción del átomo de flúor, ya que al relajarse el flúor sobre la superficie, éste obtiene una nueva configuración en la cual su energía es mínima. Analizando los diferentes sitios de adsorción se puede identificar cuál de ellos presenta una energía total del sistema más negativa, y por ello más favorable para la adsorción de compuestos. Dicho esto continuemos nuestra descripción de las geometrías.

## IV.2 Geometría 1.

La geometría 1 (G1) se muestra en la Figura 15, se caracteriza porque el átomo de flúor se adsorbe sobre el átomo de silicio con mayor elevación del dímero asimétrico formado en la superficie. Los cálculos realizados sobre diferentes sitios equivalentes muestran que las energías totales y parámetros estructurales no varían significativamente.

Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia  $\text{Si}^1\text{-F}^1$  es 1.68 Å. La distancia entre los átomos de Si que forman el dímero donde se adsorbe el átomo de flúor  $d\text{Si}^1\text{-Si}^3$  es 2.39 Å. Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de: 2.38 Å. El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros en los que no se adsorbe el flúor es  $\theta \sim 18.5^\circ$ . El dímero sobre el que se adsorbió el átomo de flúor se redujo a  $\theta \sim 9.8^\circ$ . La energía de enlace calculada de acuerdo a la Ecuación (67) es de -4.25 eV.

El declive de los dímeros donde se adsorbe el átomo de flúor no desaparece, esto se debe a que no saturan todos los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímero,

solo satura un enlace en cada átomo involucrado lo que promueve que la inclinación disminuya.

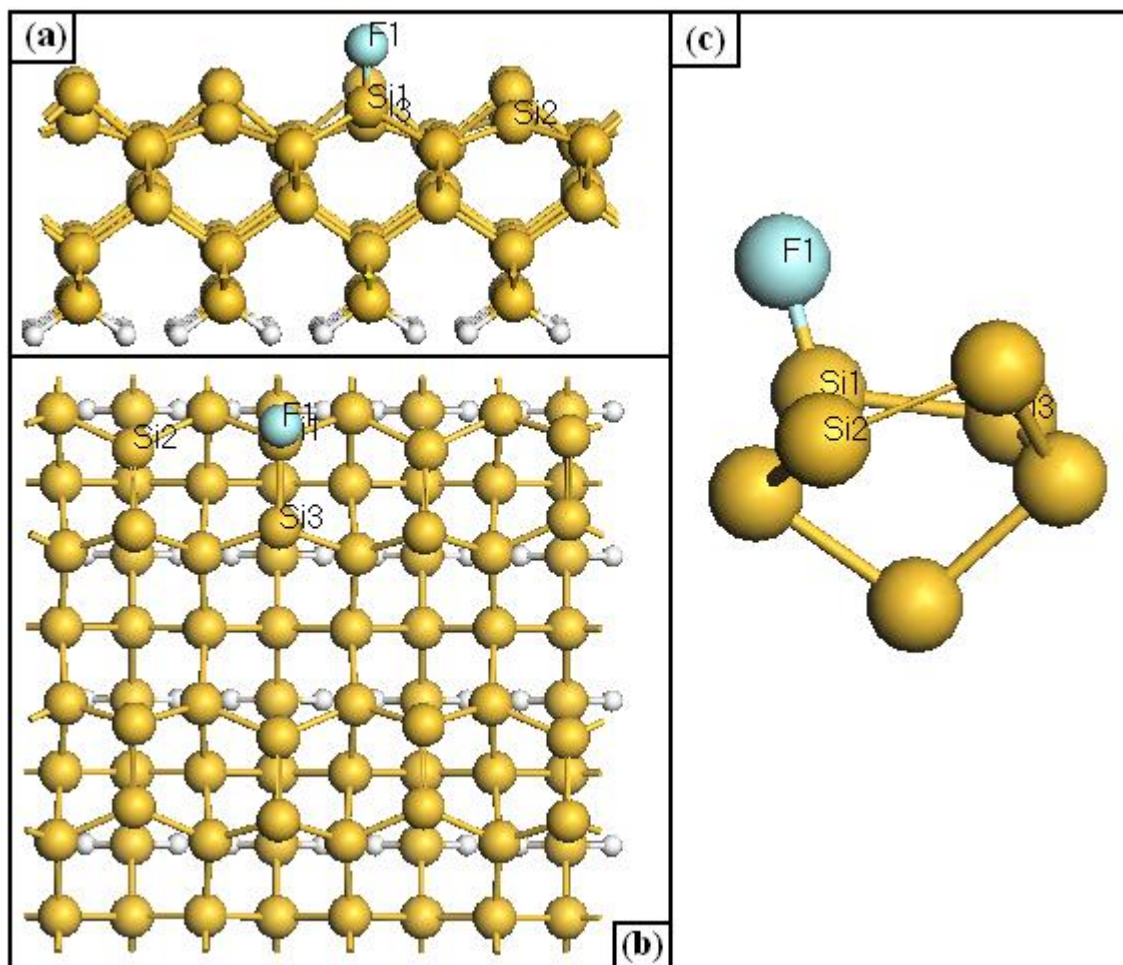


Figura 15.- Geometría 1 de la adsorción del átomo de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlazan los átomos de flúor. (c) Vista en perspectiva de dímero sobre el que se adsorbe el átomo de flúor.

### IV.3 Geometría 2.

La geometría 2 (G2) se muestra en la figura 16. Se caracteriza porque el átomo de flúor se adsorbe sobre el átomo de silicio con menor elevación del dímero asimétrico formado

en la superficie. Los cálculos realizados sobre diferentes sitios equivalentes muestran que las energías totales y parámetros estructurales no varían significativamente.

Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia  $\text{Si}^1\text{-F}^1$  es 1.68 Å. La distancia entre los átomos de Si que forman el dímero donde se adsorbe el átomo de flúor  $d\text{Si}^1\text{-Si}^2$  es 2.41 Å. Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de 2.38 Å. El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros en los que no se adsorbe el flúor es  $\theta \sim 18.54^\circ$ . El dímeros sobre el que se adsorbió el átomo de flúor se redujo a  $\theta \sim 2.4^\circ$ .

De nuevo, los enlaces de los dímeros con adsorbato se incrementan de 2.38 Å a  $\sim 2.41$  Å. Estos incrementos pueden deberse a los esfuerzos locales que existen cuando los enlaces de los átomos  $\text{Si}^1$  y  $\text{Si}^2$  tienden a buscar su orientación de tetraedro. También existe una contribución de los enlaces que no son saturados en el dímero.

Por otro lado, el declive de los dímeros donde se adsorbe el átomo de flúor no desaparece. Esto se debe a que se saturan todos los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímero, sólo se satura un enlace en el átomo involucrado, lo que promueve que la inclinación disminuya. El átomo de menor elevación del dímero de silicio es el causante de la disminución del ángulo entre átomos del dímero, ya que el átomo se eleva un poco debido a la atracción del flúor. Para este caso la energía enlace es -4.05 eV.

De los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones probadas resulta que la adsorción de flúor sobre el átomo de mayor elevación es preferida sobre el de menor elevación de un dímero de la superficie con una diferencia de energía de 0.20 eV. Esta diferencia en energía se debe a que los esfuerzos locales sobre el átomo de silicio de menor elevación son mayores en comparación con el átomo de mayor elevación, permitiendo así que la energía del átomo del silicio de mayor elevación sea más negativa y por ello más favorable. Recordemos también que el flúor es el elemento más

electronegativo y recordemos también que en el átomo de arriba hay dos electrones disponibles, es por esto que no es de sorprender que los átomos de flúor prefieran enlazarse al átomo del dímero de silicio que se mueve hacia arriba.

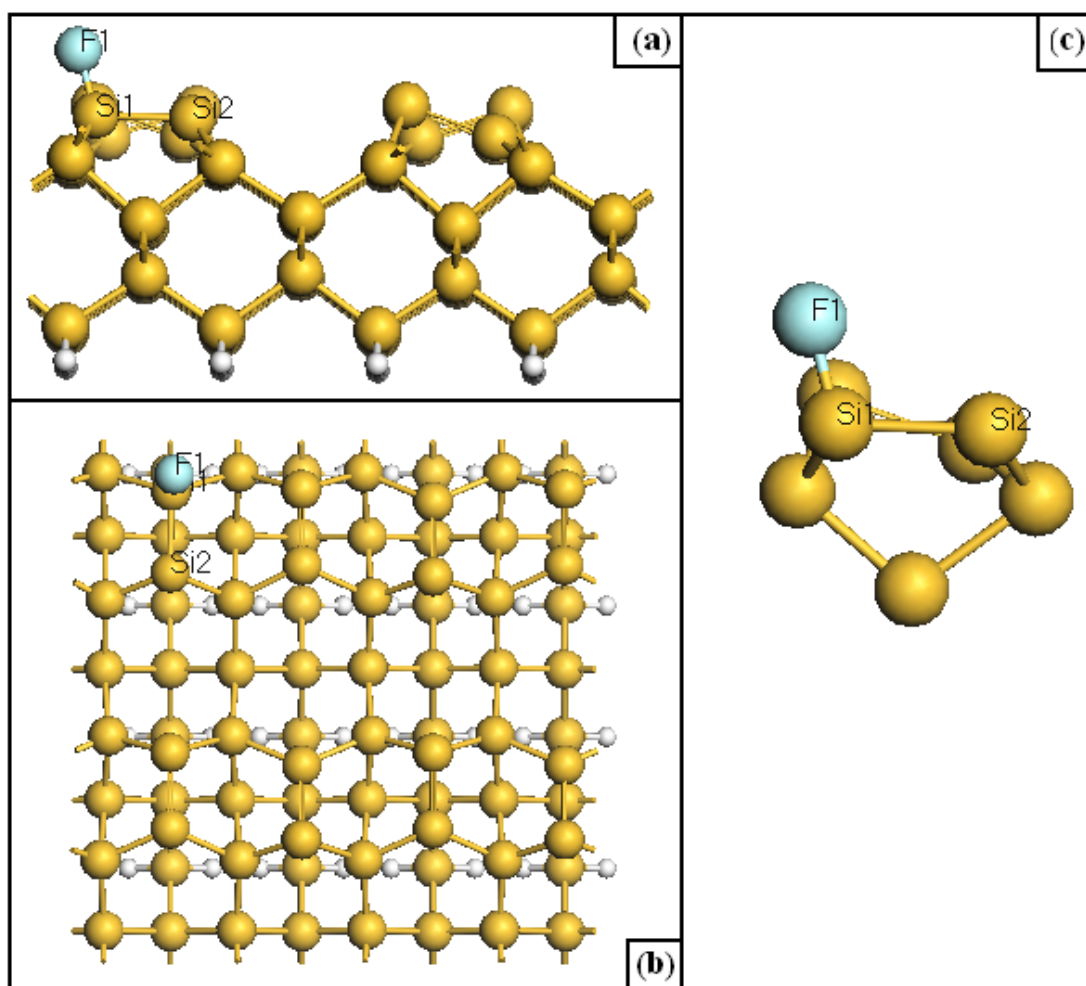


Figura 16.- Geometría 2 de la adsorción del átomo de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.

#### IV.4 Difusión superficial.

Si en nuestro sistema, el átomo de flúor se localiza en la posición media entre dos átomos de silicio, se observa que la configuración obtenida no corresponde a la de menor

energía. Sin embargo, podría ser el estado de transición para la difusión del flúor sobre la superficie. Esto, lo investigamos fijando el átomo de flúor en una posición específica a lo largo de una dirección cristalográfica de la superficie, ya sea la dirección  $[1, 1, 0]$  o bien  $[-1, 1, 0]$ . Esto se hace para restringir el movimiento en el proceso de relajación en la dirección elegida, sin embargo, se permite el libre movimiento del átomo de flúor en otras direcciones. Una vez obtenido el nuevo sistema, se realiza la relajación que nos proporciona las energías totales de cada una de las configuraciones probadas.

Este modelo se propone con la intención de estudiar la movilidad de los átomos de flúor sobre la superficie a lo largo de dos direcciones cristalográficas, y ver si es posible que estos átomos puedan trasladarse de un mínimo estable a otro. Al obtener las energías totales de las diferentes configuraciones, y después de analizarlas podremos saber la magnitud y el tipo de barreras de potencial que tiene que superar el átomo de flúor para que exista la difusión sobre la superficie.

Los sitios posibles de difusión fueron investigados entre dos mínimos estables anteriormente encontrados, como resultado del estudio del primer modelo de adsorción de un átomo flúor sobre la superficie. Estos mínimos estables son sitios donde la energía de enlace entre el silicio y el átomo de flúor es óptima. Esta información nos sirvió para crear las graficas de barreras de energía que sirven para investigar la difusión superficial. Estos resultados se presentarán más adelante. Para el segundo modelo se estudiaron 25 diferentes sitios de adsorción del átomo de flúor a lo largo de alguna de las dos direcciones cristalográficas propuestas.

Para que pueda existir la migración de un átomo de flúor de un sitio estable, situado en un mínimo energético absoluto o relativo, a otro sitio estable, localizado en un mínimo energético relativo diferente, es necesario que el flúor tenga la energía necesaria para librar la barrera de potencial que le impide hacerlo. Esta barrera de potencial se debe a la atracción y afinidad que hace enlazarse al flúor con el átomo de silicio localizado en el sitio del mínimo absoluto o relativo de la superficie.



Para conocer la topografía de las barreras de potencial a lo largo de dos direcciones cristalográficas, en este caso  $[1, 1, 0]$  y  $[-1, 1, 0]$ , dentro de la supercelda cristalina modelada, fue necesario obtener energías de enlace de cada una de las configuraciones propuestas. La energía de enlace se obtuvo usando la ecuación (67). Los sitios de adsorción examinados fueron situados entre 2 pares de mínimos superficiales a lo largo de la dirección  $[-1, 1, 0]$  y entre 2 mínimos superficiales a lo largo de la dirección  $[1, 1, 0]$ . A continuación se muestran los datos obtenidos por medio de cálculos de energía total resumidos en las siguientes tablas y graficas.

#### IV.5 Primera región.

La primera región de estudio para determinar si es probable la difusión de un átomo de flúor localizado en un sitio correspondiente a un mínimo energético absoluto, hacia otro sitio localizado en un mínimo energético relativo, se muestra en la Figura17.

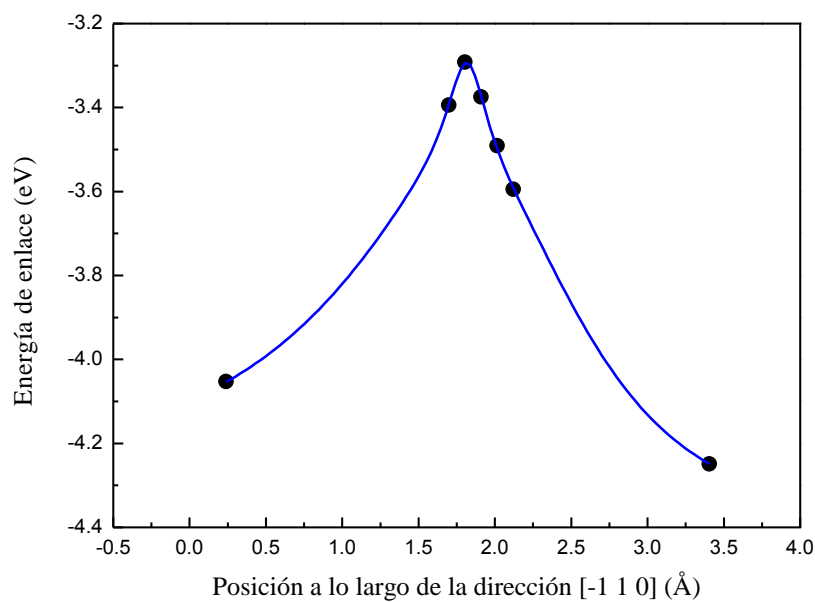


Figura 17.- Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.

En la figura se muestra la energía de enlace de una molécula de flúor a lo largo de dos mínimos energéticos localizados en 0.24 Å y 3.40 Å, con una energía de -4.05 eV y -4.25 eV correspondientemente a lo largo de la dirección cristalográfica [-1, 1, 0].

En la siguiente tabla se resumen algunos parámetros estructurales de esta región, que indican entre otras cosas la distancia máxima de enlace de un átomo de flúor con un átomo situado en un mínimo relativo. En estos datos se observa que cuando se alcanza el valor máximo en la energía de enlace, la distancia de enlace de Si con F es de ~ 2.73 Å. Rebasando este valor, el átomo de flúor se enlazará con el átomo de silicio situado en la posición del mínimo relativo más cercano. En este caso el átomo de silicio más cercano es el correspondiente al átomo con el que forma el dímero. Podemos ver que la barrera de potencial para ir del mínimo absoluto C7 al mínimo relativo C1 es de 0.96 eV.

Tabla III.- Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancias de enlace entre átomos de Si de un dímero y con el átomo de flúor.

	Dirección [-1, 1, 0]	Energía de enlace [eV]	Distancia Si <sup>1</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>2</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>1</sup> -Si <sup>2</sup> [Å]
C1	0.240	-4.053	1.680	3.302	2.406
C2	1.698	-3.394	1.728	2.774	2.311
C3	1.803	-3.292	1.737	2.726	2.305
C4	1.909	-3.375	2.733	1.730	2.306
C5	2.015	-3.491	2.796	1.722	2.311
C6	2.121	-3.595	2.844	1.713	2.316
C7	3.404	-4.249	3.374	1.677	2.372

El estado de transición que corresponde a la posición en la cima de la barrera se muestra esquemáticamente en la figura 18, denominado Estado de transición 1, cuyas características se describen en la siguiente sección:

#### IV.5.1 Primer estado de transición.

El primer estado de transición se muestra en la Figura 18. En este caso el átomo de flúor se adsorbe sobre un sitio puente a lo largo de la dirección [-1, 1, 0]. Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia Si<sup>1</sup>-F<sup>1</sup> es 1.74 Å y

la distancia  $\text{Si}^3\text{-F}^1$  a lo largo de la  $[-1, 1, 0]$  es  $2.73 \text{ \AA}$ . Podemos ver que estamos un poco antes de la ruptura del enlace  $\text{Si}^1\text{-F}^1$ . La distancia entre los átomos de Si que forman el dímero donde se adsorbe el átomo de flúor  $d\text{Si}^1\text{-Si}^3$  es:  $2.37 \text{ \AA}$ . Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de:  $2.38 \text{ \AA}$ .

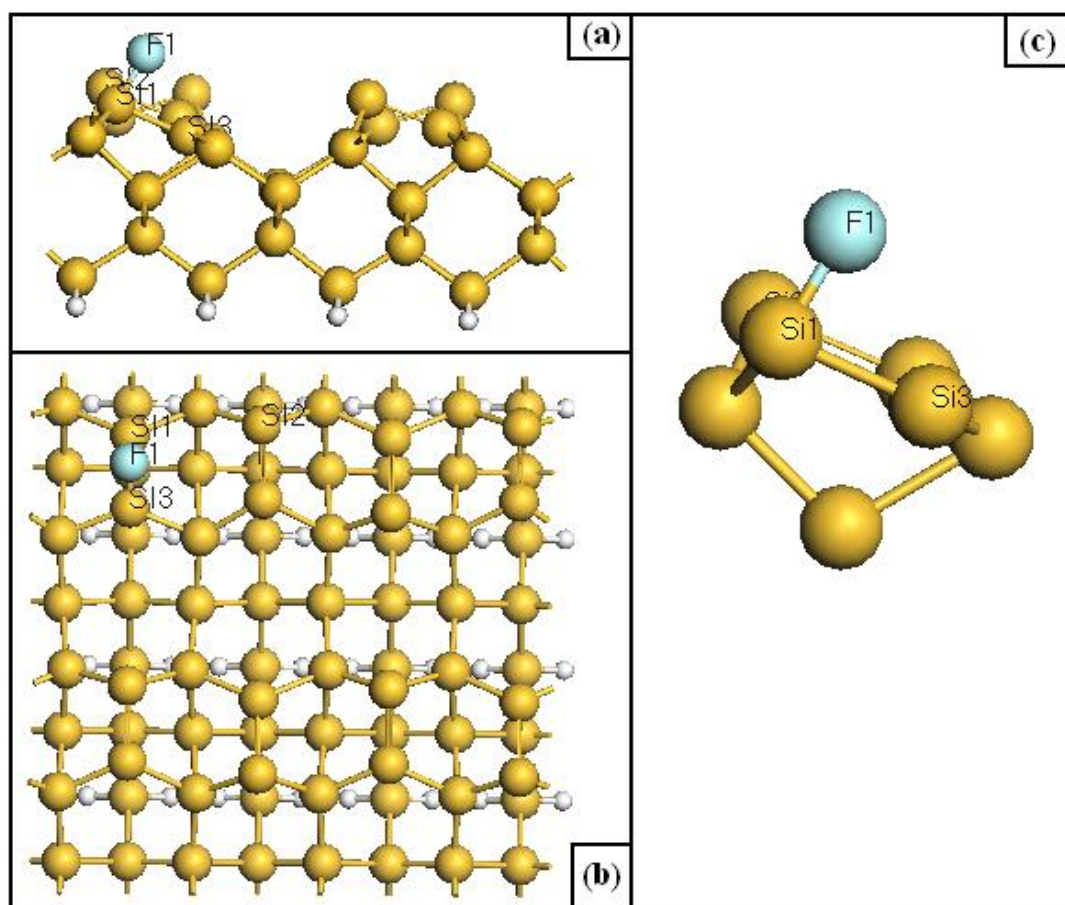


Figura 18.- Estado de transición 1 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.

El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros en los que no se adsorbe el flúor es  $\theta \sim 18.5^\circ$ . El dímero sobre el que se adsorbió el átomo de flúor aumentó a  $\theta \sim 21.8^\circ$ . El declive de los dímeros donde se adsorbe el átomo de flúor no desaparece, sino todo lo contrario, aumenta. Esto se debe a que los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímero no son saturados, sumado al hecho de que el fijar la

posición del átomo de flúor provoca un esfuerzo extra sobre el átomo de silicio sobre el que se adsorbe, debido a la restricción en una dirección impuesta, provocando un decremento en la elevación y aumentando el ángulo entre átomos de silicio del dímero. La energía de enlace de esta geometría es -3.29 eV.

#### IV.6 Segunda región.

La siguiente región estudiada se ubica entre los mínimos energéticos relativos situados en 3.40 Å y 8.21 Å, con energías asociadas de -4.25 eV y -4.29 eV a lo largo de la dirección cristalográfica [-1, 1, 0]. La gráfica siguiente muestra la barrera de potencial entre estos dos mínimos absolutos

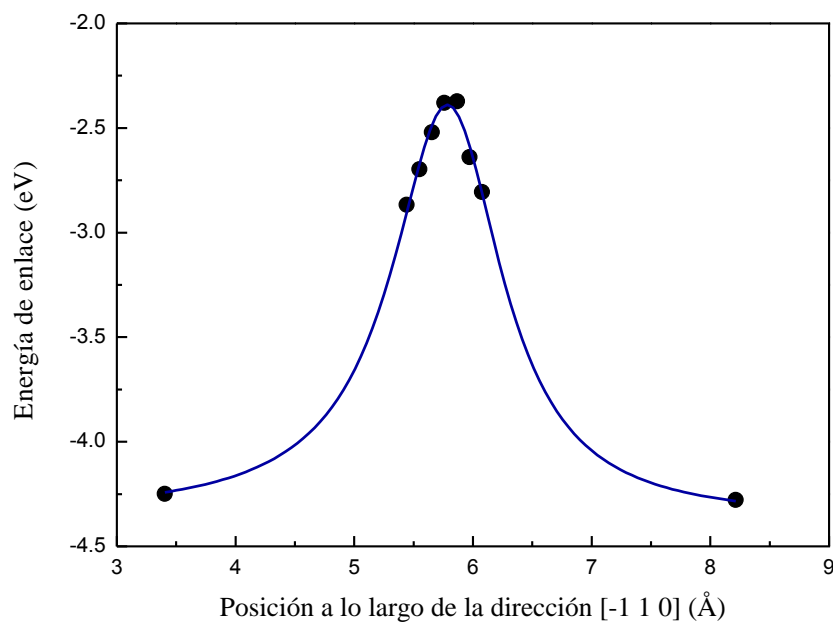


Figura 19.- Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.

Los datos obtenidos se pueden resumir en la Tabla IV, de estos datos se observa que la distancia máxima de enlace de Si con F es de  $\sim 3.21$  Å. Pasando este valor el flúor se enlazara con el átomo de silicio situado en la posición del mínimo relativo más

cercano. En este caso el átomo de silicio más cercano es el correspondiente al átomo de mayor elevación de un dímero de una cadena de dímeros diferente y también la más cercana. También podemos ver que la barrera de potencial para ir del mínimo C15 al mínimo C8 tiene un valor de 2.0 eV.

Tabla IV.- Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancias de enlace entre átomos de Si de un dímero y con el átomo de flúor.

	Dirección [-1, 1, 0]	Energía de enlace [eV]	Distancia Si <sup>1</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>2</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>1</sup> -Si <sup>3</sup> [Å]
C8	3.404	-4.249	1.677	3.374	2.372
C9	5.443	-2.867	1.772	3.083	2.680, 2.321
C10	5.549	-2.698	1.782	2.986	2.733, 2.316
C11	5.654	-2.521	1.791	2.899	2.789, 2.305
C12	5.760	-2.380	1.791	3.172	2.811, 2.267
C13	5.866	-2.373	3.214	1.779	2.270, 2.894
C14	5.972	-2.640	3.332	1.783	2.266, 2.782
C15	6.078	-2.806	3.449	1.776	2.265, 2.730
C15	8.213	-4.278	3.377	1.677	2.372

El estado de transición (posición en la cima de la barrera) se muestra en la Figura 20 y tiene las características descritas en la siguiente sección

#### IV.6.1 Segundo estado de transición.

El segundo estado de transición se muestra en la Figura 20 y corresponde a la configuración C13. En este caso el átomo de flúor se adsorbe sobre un sitio puente a lo largo de la dirección [-1, 1, 0]. Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia Si<sup>1</sup>-F<sup>1</sup> es 3.21 Å y la distancia Si<sup>2</sup>-F<sup>1</sup> a lo largo de la [-1, 1, 0] es 1.77 Å. Podemos ver que estamos un poco después de la ruptura del enlace Si<sup>1</sup>-F<sup>1</sup>. La distancia entre los átomos de Si que forman el dímero donde se adsorbe el átomo de flúor dSi<sup>1</sup>-Si<sup>3</sup> es: 2.89 Å. Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de: 2.38 Å. El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros en los que no se

adsorbe el flúor es  $\theta \sim 18.5$ . El dímeros sobre el que se adsorbió el átomo de flúor disminuyó a  $\theta \sim 11.5^\circ$ .

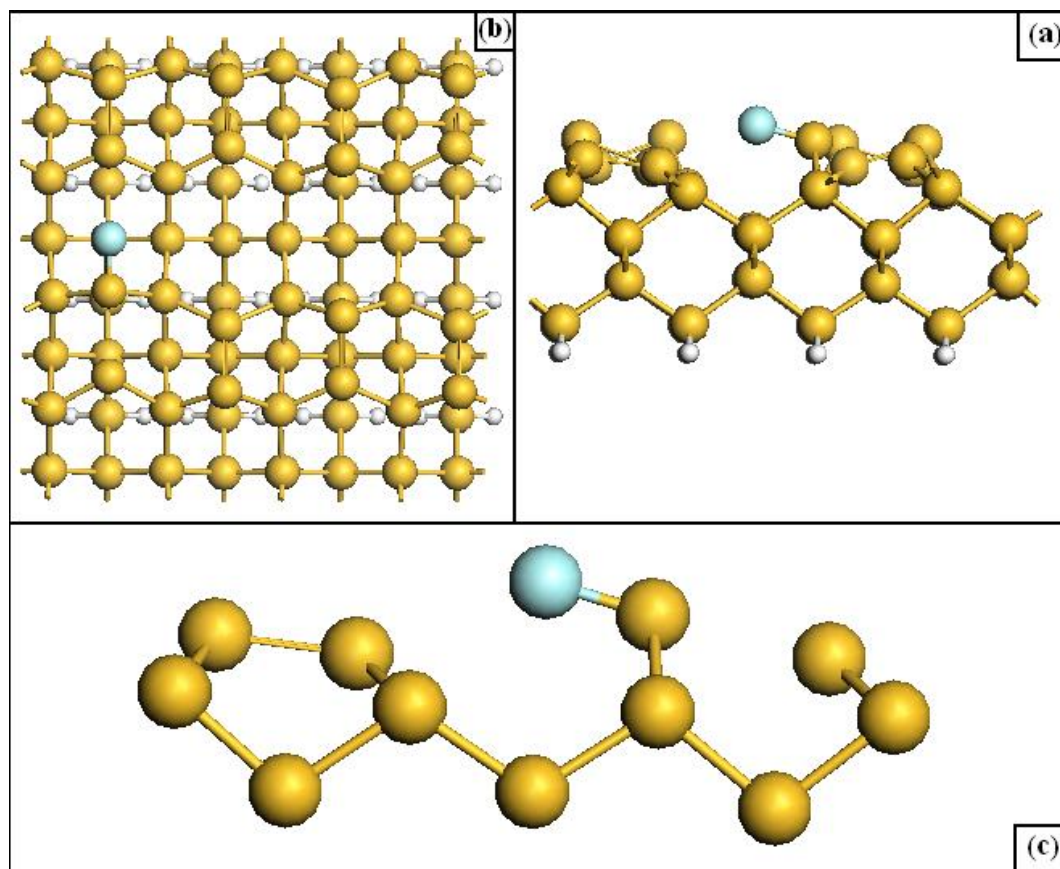


Figura 20.- Estado de transición 2 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímero sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.

El declive de los dímeros donde se adsorbe el átomo de flúor no desaparece, esto se debe a que los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímero no son saturados, sumado al hecho de que el fijar la posición del átomo de flúor provoca un esfuerzo extra sobre el átomo de silicio sobre el que se adsorbe, debido a la restricción en una dirección impuesta, provocando un distanciamiento del otro átomo de silicio para enlazarse con el flúor que se ve reflejado en el aumento de la distancia de enlace entre átomos de silicio. También la elevación del átomo sobre el que se adsorbe disminuye provocando que en

conjunto con el distanciamiento se obtenga una disminución del ángulo entre átomos de silicio del dímero. La energía de enlace de esta geometría es  $-2.37$  eV.

#### IV.7 Tercera región.

Para finalizar, la última región de posible difusión superficial analizada, es a lo largo de la dirección cristalográfica  $[1, 1, 0]$  entre dos mínimos energéticos localizados en:  $7.74$  Å y  $11.50$  Å, con energías de enlace de:  $-4.25$  eV y  $-4.05$  eV.

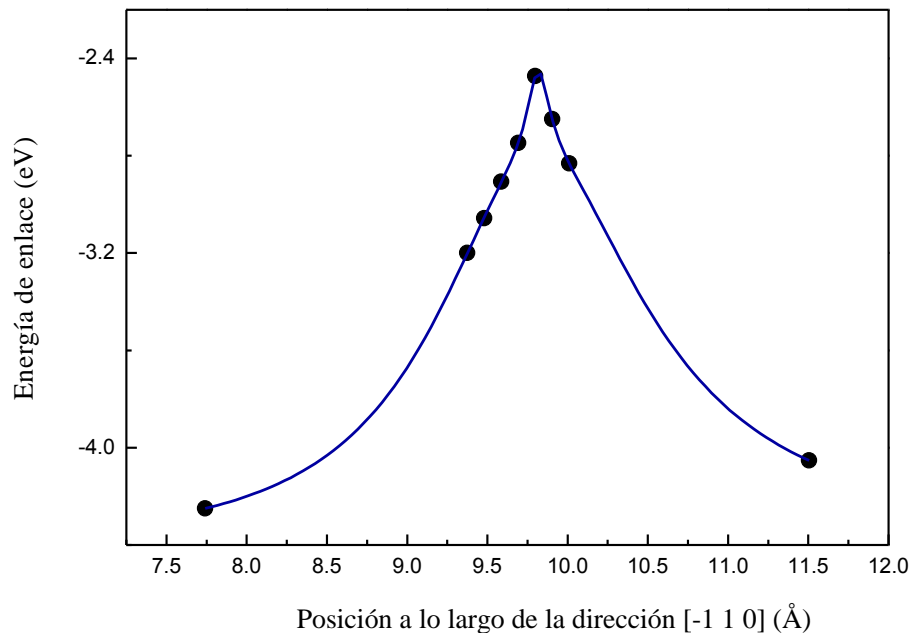


Figura 21.- Se muestra la energía de enlace de un átomo de flúor entre un intervalo de dos mínimos energéticos relativos.

La gráfica muestra la barrera de potencial a lo largo de la dirección  $[1, 1, 0]$  entre un intervalo de mínimos energéticos absoluto-relativos.

Los datos se resumen en la Tabla V, en donde se observa que la distancia máxima de enlace de Si con F es de  $\sim 2.90$  Å. Pasando este valor el flúor se enlazará con el átomo de silicio situado en la posición del mínimo relativo más cercano. En este caso el átomo

de silicio más cercano es el correspondiente al átomo de silicio de menor elevación de un dímero diferente y contiguo de la misma cadena de dímeros. También podemos ver que la barrera de potencial para ir del mínimo absoluto C16 al mínimo relativo C24 es de 1.77 eV.

Tabla V.- Energías de enlace después de la relajación de la superficie. También se muestran distancias de enlace entre átomos de Si de un dímero y con el átomo de flúor.

	Dirección [1,1,0]	Energía de enlace [eV]	Distancia Si <sup>1</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>2</sup> -F <sup>1</sup> [Å]	Distancia Si <sup>1</sup> -Si <sup>2</sup> [Å]
C16	7.742	-4.250	1.676	4.489	2.374
C17	9.375	-3.199	1.741	3.170	2.377, 2.374
C18	9.481	-3.057	1.751	3.008	2.377, 2.377
C19	9.586	-2.906	1.763	3.004	2.378, 2.379
C20	9.692	-2.748	1.777	2.907	2.376, 2.379
C21	9.798	-2.473	2.640	1.798	2.292, 2.387
C22	9.904	-2.649	2.700	1.781	2.296, 2.372
C23	10.010	-2.832	2.773	1.764	2.306, 3.396
C24	11.504	-4.053	3.851	1.680	2.406,

El estado de transición (posición en la cima de la barrera) se muestra en la Figura 22 y tiene características descritas en la siguiente sección:

#### IV.7.1 Tercer estado de transición.

El estado de transición 3 se muestra en la Figura 22. En este caso el átomo de flúor se adsorbe sobre un sitio puente a lo largo de la dirección [1, 1, 0]. Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia Si<sup>1</sup>-F<sup>1</sup> es 1.79 Å y la distancia Si<sup>2</sup>-F<sup>1</sup> a lo largo de la [1, 1, 0] es 2.64 Å. Podemos ver que estamos un poco después de la ruptura del enlace Si<sup>1</sup>-F<sup>1</sup>. La distancia entre los átomos de Si que forman el dímero donde se adsorbe el átomo de flúor dSi<sup>1</sup>-Si<sup>3</sup> es de 2.38 Å. Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de 2.38 Å. El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros en los que no se adsorbe el flúor es  $\theta \sim 18.5$ .



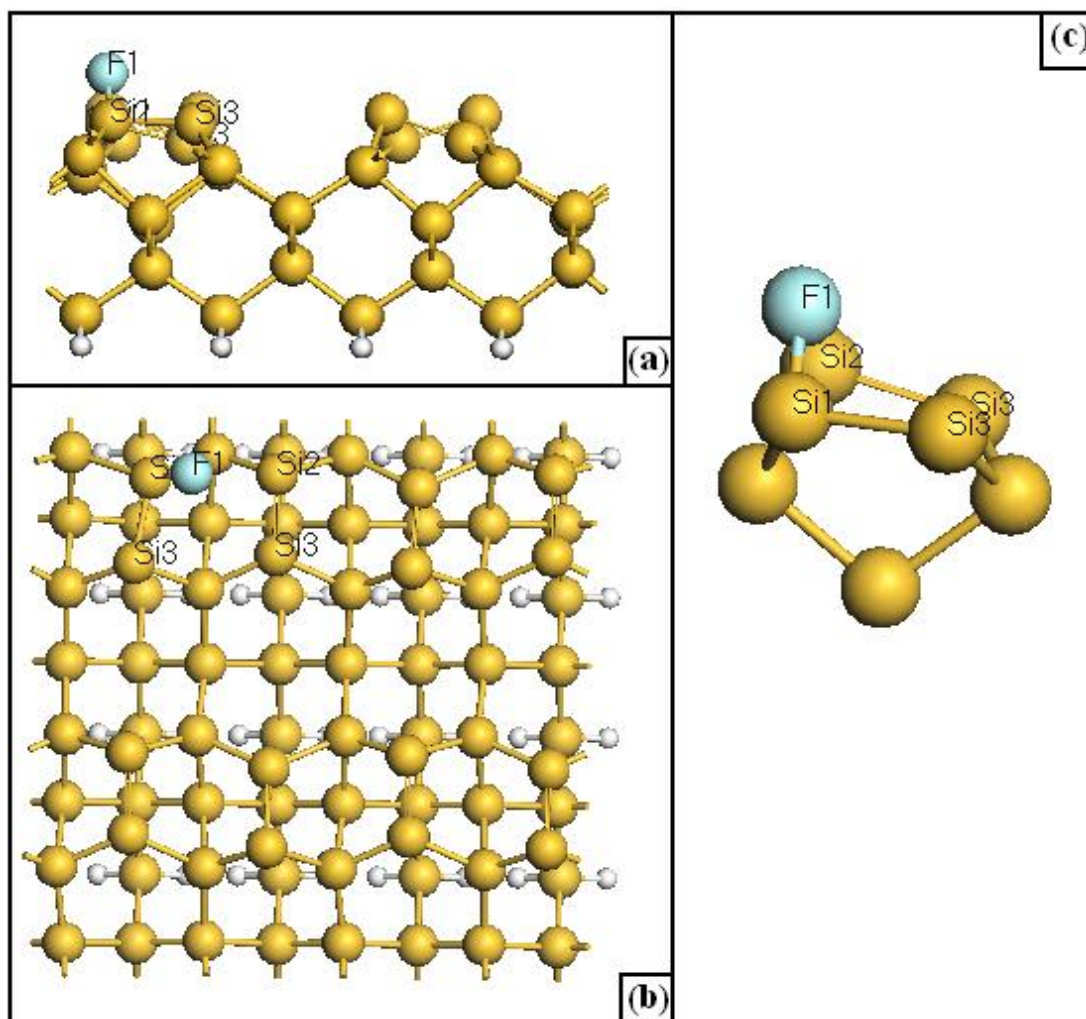


Figura 22.- Estado de transición 3 de flúor sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlaza el átomo de flúor. (c) Vista en perspectiva del dímoro sobre el cual se adsorbe el átomo de flúor.

El átomo de silicio de mayor elevación del dímoro sobre el que se adsorbió el átomo de flúor pierde su declive quedando casi a la misma altura del átomo de silicio de menor elevación del dímoro. Esto se debe a que los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímoro son saturados, sumado al hecho de que el fijar la posición del átomo de flúor provoca un esfuerzo extra sobre el átomo de silicio sobre el que se adsorbe, debido a la restricción en una dirección impuesta, provocando un decremento en la

elevación, y consiguiendo con esto que el ángulo entre átomos de silicio del dímero sea casi nulo. La energía de enlace de esta geometría es -2.47 eV.

Después de analizar los resultados y obtener las gráficas, se observa que la difusión de un átomo es más probable en el primer intervalo de mínimos energéticos relativos a lo largo de la dirección  $[-1, 1, 0]$  sobre el dímero de silicio. Esto es notorio de las graficas ya que el máximo de la barrera de potencial de los diferentes intervalos estudiados es mucho menor en el primer caso en comparación con los otros dos intervalos. Teniendo en cuenta que el flúor gana una energía de 4.25 eV al ser absorbido, tiene energía suficiente para difundirse sobre la superficie.

Con esto concluimos los resultados de la adsorción de un átomo de flúor sobre la superficie de Si (001)c(2x4). Ahora pasamos a estudiar la adsorción de la molécula sobre la misma superficie.

## Capítulo V

---

### **ADSORCIÓN DE LA MOLÉCULA F<sub>2</sub> SOBRE LA SUPERFICIE de Si (001)c(2x4)**

---

En este capítulo se presentan los resultados del estudio mediante DFT que se realizó para la adsorción de la molécula F<sub>2</sub> sobre la superficie de Si (001)c(2x4). Los cálculos se realizaron en el esquema de Car-Parrinello con la aproximación GGA. El sistema inicial de estudio fue la superficie de Si (001)c(2x4) calculada anteriormente.

Para realizar los cálculos de energía total se consideraron dos modelos de adsorción: (i) el F<sub>2</sub> se adsorbe en forma molecular y (ii) el F<sub>2</sub> se disocia en dos átomos de flúor para adsorberse sobre la superficie.

Al relajar el sistema para el primer modelo de adsorción, se observa que, para cuatro sitios de prueba propuestos, la molécula de flúor se rompe al adsorberse sobre la superficie. Esto se debe a que la atracción ejercida por cada átomo de silicio, que forma el dímero, sobre la molécula es mayor en comparación con la energía de enlace de la molécula. La ruptura en el enlace también es favorecida por el hecho de que el flúor es el elemento más electronegativo y tiende a formar enlaces con compuestos que promuevan su configuración de capa llena. Descartamos este modelo de adsorción por las razones expuestas y porque las energías totales calculadas indican que la adsorción se realiza en forma disociativa. Dicho esto, orientamos el estudio hacia el modelo de adsorción disociativa, donde se proponen tres geometrías (o sitios) de adsorción a estudiar.

## V.1 Geometría 1.

En la primera geometría (G1), la molécula es adsorbida sobre un sitio puente a lo largo de un dímero de silicio, como se muestra en la Figura 23(b). Después de relajar la configuración inicial el dímero sobre el que se adsorbe la molécula se vuelve simétrico, pues la molécula  $F_2$  satura los enlaces sueltos del dímero, de modo que no se promueve la transferencia de carga entre los átomos de Si que en principio propiciaba la asimetría. Lo descrito anteriormente se puede apreciar en forma esquemática en las figuras 23(a) y 23(c), en las que además se puede notar que los dímeros sin adsorbato permanecen asimétricos.

Los parámetros estructurales que se obtuvieron en (G1) (Véase Figura 23) son: la longitud entre los átomos de  $F^1$  y  $F^2$  es 3.346 Å, el enlace entre  $Si^1 - F^1$  es 1.677 Å. La distancia entre los átomos de  $F^2$  y  $Si^2$  es 1.679 Å. La distancia entre los átomos que forman el dímero sobre el que se adsorbió la molécula disociada ( $Si^1-Si^2$ ), es 2.423 Å, que es ligeramente mayor a la distancia promedio de los dímeros en los que nos se adsorbió la molécula disociada, 2.343 Å.

El enlace del dímero de Si se debilita con la presencia de los átomos de flúor. Esto se puede explicar si consideramos que los átomos de silicio, al saturar sus enlaces, tienden a conservar su orientación de tetraedro similar a la que tienen en el bulto. De esta manera existen esfuerzos locales que provocan que los átomos del dímero ( $Si^1-Si^2$ ) se separen. Por otro lado, también se puede explicar el incremento del dímero mediante la ruptura de un doble enlace entre los átomos de Si, quedando solamente un enlace sencillo.

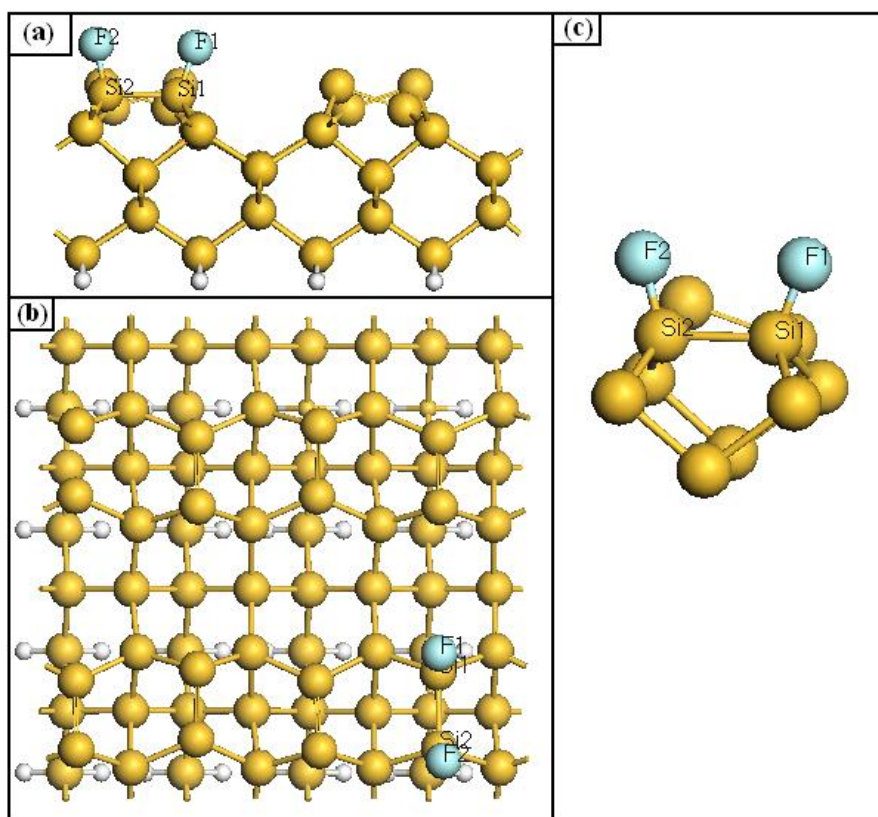


Figura 23.- Adsorción de la molécula disociada sobre la superficie Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema de estudio en la que se muestra que el dímerno en el que se adsorbe la molécula se vuelve simétrico mientras que los dímeros sin adsorbatos mantienen su inclinación. (b) Vista superior de la supercelda en la que se ve la molécula sobre un dímerno. (c) Vista en perspectiva del dímerno en el que se enlazó la molécula disociada de  $F_2$ .

## V.2 Geometría 2.

La geometría 2 (G2) se muestra en la Figura 24. La molécula disociada se adsorbe perpendicularmente a la cadena de dímeros sobre el sitio antipuerto entre dos dímeros de silicio. Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar este sistema son: la distancia  $Si^1-F^1$  es  $1.67 \text{ \AA}$  y la distancia  $Si2-F2$  es  $1.68 \text{ \AA}$ . La distancia entre los átomos de flúor  $F1-F2$  es  $3.95 \text{ \AA}$ . La distancia entre los átomos de Si que forman los dímeros donde se adsorbe los átomos de flúor son:  $dSi^1-Si^3$  es  $2.40 \text{ \AA}$  y  $dSi2-Si4$   $2.45 \text{ \AA}$ . Las distancias de enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es:  $2.38 \text{ \AA}$ . El promedio de los ángulos de inclinación de los dímeros donde no se adsorbe el flúor es:  $\theta \sim 18.5$ . Los

dímeros donde se adsorbieron los átomos de flúor se redujeron a  $\theta \sim 9.6$  y  $\theta \sim 6.5$  respectivamente.

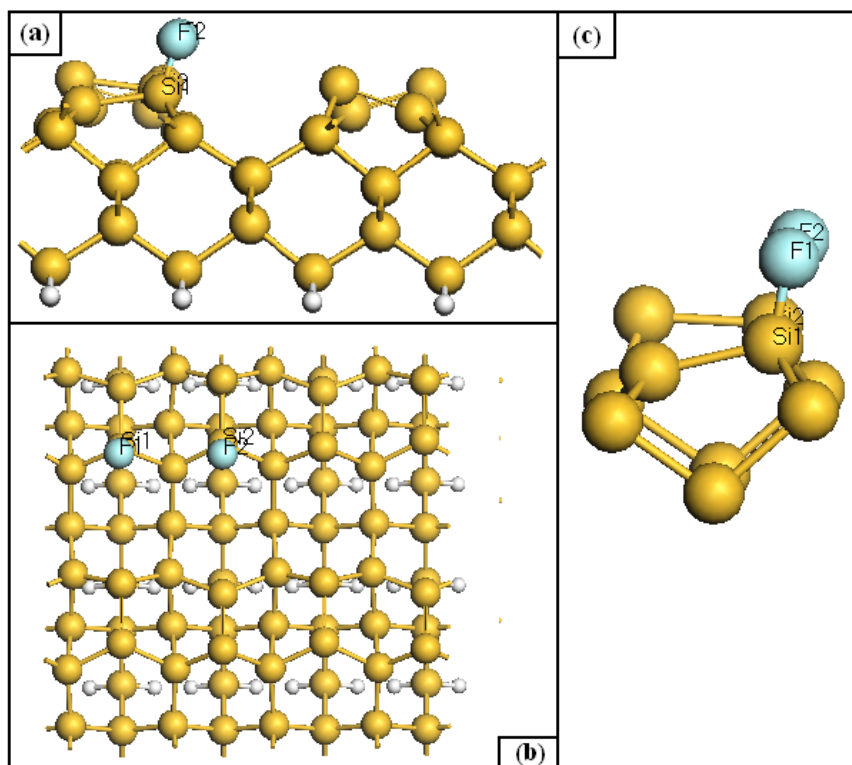


Figura 24.- Geometría 2 de la adsorción de la molécula disociada de F2 sobre la superficie de de Si (001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que presenta asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlazan los átomos de flúor. (c) Vista en perspectiva de los dímeros sobre los cuales se adsorben los átomos de flúor.

De nuevo, los enlaces de los dímeros con adsorbato se incrementan de  $2.38 \text{ \AA}$  a  $\sim 2.45 \text{ \AA}$ . Estos incrementos, mayores que el encontrado en G1, pueden deberse a los esfuerzos locales que existen cuando los enlaces de los átomos Si1 y Si2 tienden a buscar su orientación de tetraedro, también contribuyen los enlaces que no saturan los dímeros.

Por otro lado, el declive de los dímeros donde se adsorbe la molécula disociada no desaparece porque, en este caso, los átomos de flúor no saturan todos los enlaces sueltos que propician la asimetría del dímero, sólo satura un enlace en cada átomo lo que promueve que la inclinación disminuya. Este enlace suelto también explica la diferencia

de energía G1 y G2, esto es, G1 que no presenta estos enlaces es 0.29 eV más favorable que G2. Cabe mencionar que esta diferencia de energías es relativa a la configuración cuya energía calculada es menor. Es decir, la configuración más favorable energéticamente se tomó como energía cero. Este criterio se aplicará en todos los resultados obtenidos.

### V.3 Geometría 3.

En la tercera geometría (G3), la molécula disociada de  $F_2$  se adsorbe sobre un sitio puente entre dos dímeros Si. Los átomos de flúor tienen la misma orientación que los dímeros de silicio como se muestra en la Figura 25. Los parámetros estructurales obtenidos de esta configuración son: distancia entre átomos de  $F^1-F^2$  que existe entre los átomos de flúor  $4.38\text{Å}$ , que es más grande que el parámetro obtenido en G1 y G2. El enlace  $F^1-Si^1$  es  $1.67\text{ Å}$ . La distancia entre  $F^2-Si^2$  es  $1.68\text{ Å}$ . La inclinación de los dímeros en los que se enlazan los átomos de flúor es  $\theta \sim 10.4^\circ$  y  $\theta \sim 8.8^\circ$ .

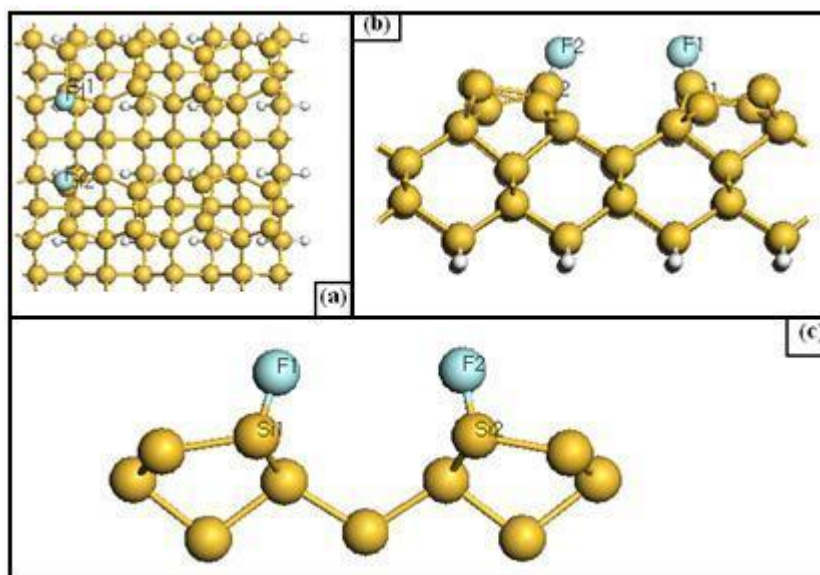


Figura 25.- Geometría 3 de la adsorción disociativa de la molécula  $F_2$ . (a) Vista superior de la supercelda en la que se muestra el sitio en que se enlazaron los átomos de flúor. (b) Vista lateral del sistema en el que se ve que la molécula disociada de  $F_2$  se adsorbe entre dos cadenas de dímeros sobre la superficie. (c) Vista en perspectiva de los dímeros en los que se enlazó la molécula.

La inclinación de los dímeros en los que no se adsorbió la molécula es  $\theta \sim 19^\circ$ . Esta geometría es menos favorable que G1 por 0.19 eV/molécula adsorbida pues, en este caso, los átomos de flúor sólo saturan un enlace suelto de cada uno de los dímeros implicados en la adsorción, quedando dos enlaces sueltos por supercelda que incrementan la energía del sistema. G3 es más favorable que G2 por 0.1 eV/molécula adsorbida. En esta ocasión la diferencia de energía entre ambas geometrías no se debe al número de enlaces sueltos por supercelda (pues ambas geometrías tienen el mismo número), sino a los esfuerzos locales que existen en la superficie que se ven reflejados en la distancia entre átomos de flúor y en la disminución de algunos de los ángulos de inclinación de los dímeros sin adsorbato

Tabla VI.- Parámetros estructurales del sistema después de la relajación. También se muestran la distancia promedio entre ellos y las energías de enlace.

	Energía de enlace [eV]	$d_{\text{Si-Si}}$ [Å]	$d_{\text{Si-F}}$ [Å]	$d_{\text{F-F}}$ [Å]
G1	-8.71	2.423	1.679, 1.677	3.436
G2	-8.42	2.399, 2.451	1.674, 1.682	3.952
G3	-8.52	2.384, 2.372	1.676, 1.676	4.611



## Capítulo VI

---

### ADSORCIÓN DE UNA MONOCAPA DE FLÚOR SOBRE LA SUPERFICIE DE Si (001)<sub>c</sub>(2X4)

---

La adsorción de adatomos cambia la reconstrucción de la superficie en muchos casos por rompimiento y formación de enlaces. Por muchos años se pensó que el depósito de una mono capa de átomos del grupo VI pueden remover completamente la reconstrucción de la superficie y forzar a los átomos de silicio a desplazarse a las posiciones de un sólido idealmente terminado. Para el caso de Te sobre Si (001) y Ge(001) se tienen resultados experimentales y teóricos que muestran que una deconstrucción (proceso en el cual los átomos de una superficie reconstruida se desplazan a las posiciones de un sólido idealmente terminado) de la superficie con una periodicidad (1x1) no es posible debido al gran tamaño de los átomos de Te [Yoshikawa et al., 1994], [Lyman et al., 1999], [Sakata et al., 2000], [Takeuchi, 1999]. Los resultados del estudio de primeros principios de cálculos de energía para la adsorción de flúor sobre silicio (001) realizados en este trabajo muestran que los sitios puente favorecen la adsorción del flúor. Al adsorberse una mono capa sobre la superficie, la superficie muestra el rompimiento de todos los dímeros y la formación de una estructura con periodicidad (1x1).

A una mono capa todos los átomos de flúor se adsorben sobre sitios puente, no hay presencia de dímeros en la estructura y, además, se logra tener una periodicidad de un sólido idealmente terminado, esto es (1x1), como se muestra en la Figura 26. La presencia de 1ML de F pasiva completamente la superficie de Si (001). Esto se debe a que todos los enlaces flotantes fueron saturados por los electrones de valencia del F. Una vista lateral del sistema se muestra en la Figura 26(b). Al optimizar la energía y relajar las posiciones atómicas se encontró que la distancia interatómica de F-F es de 3.55 Å, la

distancia entre átomos de Si sobre el mismo dímero es 2.43 Å, y la distancia promedio de enlace F-Si es de 1.66 Å. En esta configuración los átomos de flúor presentan una energía de enlace promedio de -69.39 eV o sea 8.67 eV/molécula. La energía de enlace se consideró como antes, excepto que en este caso en lugar de considerar la energía de un átomo de flúor se consideró la energía de 16 átomos. Esta energía es muy parecida a la de adsorción de una sola molécula (6.71 eV), indicando que la interacción entre moléculas vecinas es muy poca.

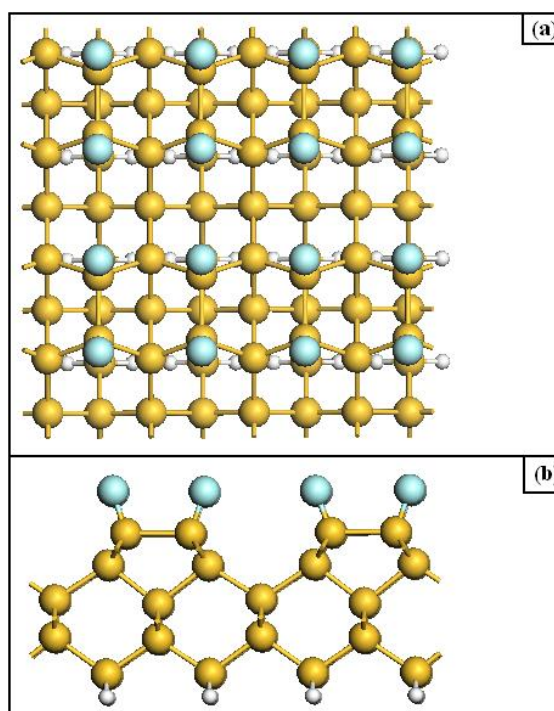


Figura 26.- (a) Vista superior de la configuración de una mono capa de F sobre la superficie de Si (001)c(2x4). (b) Vista Lateral.

Tabla VII. Longitudes de enlace calculadas en [Å] para la superficie de Si (001) cubierta por diferentes cantidades de F, también se muestran las energías de enlace.

	Energía de enlace [eV]	$d_{\text{Si-Si}}$ [Å]	$d_{\text{Si-F}}$ [Å]	$d_{\text{F-F}}$ [Å]
Superficie de silicio reconstruida	-	2.34	-	-
Molécula de flúor	-	-	-	1.43
Adsorción de un átomo de flúor*	-4.25	2.37	1.67	-
Adsorción de una molécula de flúor*	-8.71	2.42	1.67	3.34
Adsorción de una mono capa de flúor	-8.67 eV/molécula	2.43	1.66	3.55

## Capítulo VII

---

### CONCLUSIONES

---

En esta tesis se realizaron cálculos de primeros principios de la energía total para investigar las propiedades estructurales y energéticas de la adsorción y difusión de flúor sobre la superficie de Si (001)c(2x4).

Los cálculos se realizaron en el esquema de la teoría del funcional de la densidad. Se utilizó el método de Car-Parinello implementado en el código quantum-espresso 4.0. Se obtuvieron las energías totales superficiales y de los sistemas compuestos después de la relajación atómica. También se calcularon los parámetros estructurales como la distancia de enlace entre dímeros de la superficie de silicio, la distancia de enlace con los distintos compuestos de flúor adsorbidos sobre la superficie y también las inclinaciones que presentan los dímeros. Se realizó un análisis de la posible difusión superficial en dos diferentes direcciones del modelo de superficie propuesto, uno en la dirección [110] y la otra en la dirección [-110].

Para el estudio de la adsorción de una molécula de  $F_2$  sobre la superficie Si (001)c(2x4), se analizó un modelo donde la molécula se disocia y después se adsorbe sobre la superficie. Se consideraron tres configuraciones diferentes y se observa que la primera geometría nos proporciona la menor energía del sistema y por ello siendo la más estable. También debe notarse que al formar un enlace entre la molécula de flúor y un átomo del dímero de la superficie de silicio, éste reduce su elevación. En casos en los que la molécula se adsorbe sobre dos átomos de silicio correspondientes a un mismo dímero, éste pierde su anti simetría y su elevación es igual para ambos átomos del dímero.

Por otro lado, se observa que en la adsorción de un átomo de flúor sobre la superficie, el átomo flúor tiene predilección por adsorberse sobre átomos de silicio con mayor elevación de un dímero sobre la superficie. También, en el caso de los estudios realizados para un solo átomo de flúor que se adsorbe sobre ciertos sitios de la superficie, se observa que las barreras de energía en la dirección cristalográfica  $[-110]$  a lo largo del dímero son menores que a las encontradas para la dirección  $[110]$  y  $[-110]$  entre dos dímeros consecutivos. Esto nos sugiere que la difusión superficial es más favorable en la dirección cristalográfica  $[-110]$  a lo largo del dímero y después en la dirección  $[110]$ , siendo menos favorable la difusión de átomos de flúor entre átomos de Si correspondientes a diferentes dímeros en la dirección  $[-110]$ .

Al adsorberse una mono capa de flúor sobre la superficie, se observa que ésta satura todos los enlaces libres de los átomos sobre la superficie, mostrando así, una configuración de superficie saturada y energéticamente estable.

## Capítulo VIII

---

### BIBLIOGRAFÍA

---

**Anisimov** V. I., Aryasetiawan F. y Lichtenstein A. I. 1977. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+  $U$  method. *J. Phys.: Condens. Matter.*9:767-808 p.

**Becke** A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 38:3098-3100 p.

**Bent** Stacey F. 2002. Organic Functionalization of Group IV Semiconductor Surfaces: Principles, Examples, Applications, and Prospects. *Surface Science* 500:879-903 p.

**Burke** K. y Gross E. K. U. 1998. A guided tour of time-dependent density functional theory. Publicado en: Lecture Notes in Physics. Ed. Springer, Berlin. 500:116-146 p.

**Car** R., Parrinello M. 1985. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev Lett.* 55 (22):2471-2474 p.

**Ceperley** D. M. y Alder B. J. 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* 45:566-569 p.

**Chen** W. W., Sun X. H., Wang S.D., Lee S.T., Boon K. Teo. 2005. Etching Behavior of Silicon Nanowires with HF and NH<sub>4</sub>F and Surface Characterization by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Similarities and Differences Between One-Dimensional and Two-Dimensional Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 109:10871-10879 p.

**Dirac** P. A. M. 1928. The Quantum Theory of the Electron *Proc. R. Soc. Lond. A.*117:610-624 p.

**Dreizler** R. M. y Gross E. K. U. (1990). Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem. Ed. Springer-Verlag, Alemania. 302 pp.

**Ezaki** Takahide, Ohno Takahisa. 2000. Theoretical investigation of adsorption of fluorine atoms on the Si (001) surface. *Surface Science*. 444:79-86 p.

**Fermi** E. 1927. Un methodo statistico per la determinazione di alcuni proprieta dell'atomo. *Rend. Lincei* . 6:602-608 p.

**Fetter** A. L., Hohenberg P. C. y Pincus P. 1966. Stability of a Lattice of Superfluid Vortices. *Phys. Rev.* 147:140-152 p.

**Fock** V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*. 61(2):126-148 p.

**Giannozzi** P., <http://www.quantum-espresso.org>, consultado en febrero del 2008

**G. Müller\***. 2007. Review: The Czochralski Method - where we are 90 years after

Jan Czochralski's invention. *Cryst. Res. Technol.* 42, No. 12, 1150 – 1161.

**Hammer** B., Hansen L. B. y Nørskov J. K. 1999. Improved adsorption energetic within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional. *Phys. Rev. B*. 59:7413-7421 p.

**Hartree** D. R. 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24(1):89-110 p.

**Hohenberg** P., Kohn W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136 (3B):B864-B871 p.

**Illas** F., Moreira I. P. R., de Graaf C. y Barone V. 2000. Magnetic coupling in biradicals, binuclear complexes and wide-gap insulators: a survey of ab initio wave function and density functional theory approaches. *Theoretical Chemistry Accounts*. 104:265-272 p.

**Illas** F., Merchán M., Pelissier M. y Marlieu J. 1986. Inexpensive determinations of valence virtual MOs for CI calculations. *Chem. Phys.* 107(3). 361-280 p.

**Illas** F., Moreira I. P. R., Bofill J. M. y Filatov M. 2004. Extent and limitations of density-functional theory in describing magnetic systems. *Phys. Rev. B*. 70:132414-132418 p.

**Illas** F., Moreira I. P. R., Bofill J. M. y Filatov M. 2006. Spin Symmetry Requirements in Density Functional Theory: The Proper Way to Predict Magnetic Coupling Constants in Molecules and Solids. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*. 116:587-597 p.

**Jack**, M. A.; Jordan, J. R. 1984. The impact of custom and semi-custom integrated circuits on measurement system design. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Volume 17, Issue 10, pp. 841-851.

**Kocher** Mikolaus, Henn Julian, Gostevskii Boris, Kost Daniel, Kalikhman Inna, Engles Brend, Stalke Dietmar. 2003. Si-E (E=N, O, F) Bonding in a Hexacoordinated Silicon Complex: New Facts from Experimental and Theoretical Charge Density Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 126:5563-5568 p.

**Kohn** W. y Sham L. J. 1965. "Self Consistent equations including Exchange and correlation effects". *Phys. Rev.* 140: A1133.

**Kresse** G. Gil A. y Sautet P. 2003. Significance of single-electron energies for the description of CO on Pt(111). *Phys. Rev. B.* 68:073401-073404 p.

**Lee** C., Yang W. y Parr R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 37:785-789 p.

**Lieb** E. H. y Oxford S. 1981. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *Int. J. Quan. Chem.* 19(3):427-439 p.

**Martínez** Guerra E., Takeuchi Noboru. 2007. First-Principle Studies of the Surface Reaction of Acetylene with H-Si (001)(1x1). *Phys. Rev. B* 75:205338/1-205338/7 p.

**Møller** Chr. y Plesset M. S. 1934. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 46:618 – 622 p.

**Moreira** I. P. R., Illas F. y Martin R. L. 2002. Effect of Fock exchange on the electronic structure and magnetic coupling in NiO. *Phys. Rev. B.* 65:155102-155116 p.

**Nakamura** Masakazu, Takahagi Takayuki, Ishitani Akira. 1993. Flourine Termination of Silicon Surface by F<sub>2</sub> and Succeeding Reaction with Water. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32(6B):3125-3130 p.

**Parr R.G.**, Weitao Y. y Yang W. 1989. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. Ed. Oxford University Press, Estados Unidos de Norteamérica. 333 pp.

**Patersilka** M., Gossmann U.J. y Gross E. K. U. 1996. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 77:1212-1215 p.

**Payne** M. C., Teter M.P., Allan D.C., T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. 1992. Iterative Minimization Techniques for ab-initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (4):1045-1097 p.

**Perdew J. P.** y Schmidt K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. Publicado en: Van Doren V., Geerlings P. y Van Alsenoy C. 2001. Density functional theory and its application to materials. International Conference on Density Functional Theory and Its Applications to Materials. Ed. AIP Conference Proceedings 577. 1-20 pp.

**Perdew J. P.**, Burke K. y Ernzerhof M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868 p.

**Perdew J. P.**, Kurth S., Zupan A. y Blaha P. 1999. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.* 82:2544-2547 p.

**Perdew J. P.** y Wang Y. 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.* 33:8800-8802 p.

**Perdew J. P.** y Wang Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 45:13244-13249 p.

**Purvis III G. D.** y Barlett R. J. 1982. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* 76:1910-1918 p.

**Raghavachari K.**, Trucks G. W., Pople J. A. y Head-Gordon M. 1989. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.* 157(6):479-483 p.

**Romero M.T.**, Takeuchi Noboru. 2003. A Molecule of H<sub>2</sub>S on the Si (001)c(2x4) Surface: A First principle Calculation. *Surface Science* 524:157-163 p.

**Runge E.** y Gross E. K. 1984. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 52:997-1000 p.

**Rutkuniene Z.**, Grigonis, A. Reza, Babonas J.G., Jotautis A. 2003. Formation Of Multilayer Structures on the Silicon Surface after Etching in Plasma. *Physics and Chemistry of Solid State.* 4 (3):407-413 p.

**Slater J. C.** 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* 81:385-390 p.

**Szabo A.** y Ostlund N. S. 1996. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Ed. Courier Dover, Inglaterra. 466 pp.



- Tachibana** Akitomo, Kawauchi Susumu, Yamabe Tokio. 1991. Chemical Mechanism for p-Doping Effects on Silicon Etching Reaction by Fluorine. *J. Phys. Chem.* 95:2471-2476 p.
- Takeuchi** Noboru, Kanai Yosuke, Selloni Anabella. 2004. Surface Reaction of Alkynes and Alkenes with H-Si (111): A Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.* 126:15890-15896 p.
- Takeuchi** Noboru. 2001. First Principle Calculations of the Adsorption of Single Group III and Group IV Atoms on Si (001). *Surface Science.* 482-485:44-48 p.
- Teller** E. 1962. On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. *Rev. Mod. Phys.* 34:627 – 631 p.
- Thomas** L. H. 1927. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23(5):542-548 p.
- Tossell** J.A. 1987. Quantum Mechanical Studies of Si-O and Si-F Bonds in Molecules and Minerals. *Phys. Chem. Minerals.* 14:320-326 p.
- Trucks** G.W., Raghavachari Krishnan, Higashi G.S., Chabal Y.J. 1990. Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A theoretical Understanding of Hydrogen Passivation. *Phys. Rev. Lett.* 64 (4): 504-507.
- Van de Walle** Chris G., McFeely F.R., Pantelides S.T. 1988. Fluorine-Silicon Reactions and the Etching of Crystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 61 (16): 1867-1870 p.
- Vosko** S. H., Wilk L. y Nusair M. 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* 58:1200-1211 p.
- Wendel** H., Martin Richard M. 1979. Theory of Structural Properties of Covalent Semiconductors. *Phys. Rev. B* 19 (10):5251-5264 p.
- Wolkow** Robert A. 1999. Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 50:413-441 p.
- Wu** Christine J., Carter Emily A. 1991. Mechanistic Predictions for Fluorine Etching of Si (110). *J. Am. Chem. Soc.* 113:9061-9062 p.
- Zhang** Y. y Yang W. 1998. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.* 80:890-890 p.