

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



Estudio de Primeros Principios de la Adsorción de
 S_2 , H_2S , N_2 y NH_3 Sobre la Superficie $Si(001)c(2 \times 4)$

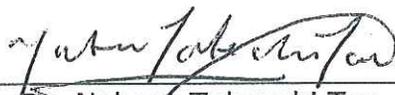
TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

MARIA TERESA ROMERO DE LA CRUZ

ENSENADA BAJA CFA, MEXICO NOVIEMBRE DE 2005

TESIS DEFENDIDA POR
María Teresa Romero de la Cruz
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director del Comité



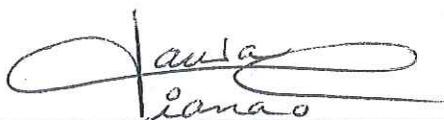
Dr. Leonardo Morales de la Garza
Miembro del Comité



Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Miembro del Comité



Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Miembro del Comité



Dra. Laura Viana Castrillón

*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*



Dr. Raúl Ramón Castro Escamilla

Director de Estudios de Posgrado

4 de noviembre de 2005

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



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

**ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA ADSORCIÓN DE
S₂, H₂S, N₂ Y NH₃ SOBRE LA SUPERFICIE Si(001)c(2×4)**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

MARÍA TERESA ROMERO DE LA CRUZ

Ensenada, Baja California, México, noviembre del 2005.

RESUMEN de tesis de **MARÍA TERESA ROMERO DE LA CRUZ** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTORA EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Noviembre 2005.

**ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS S₂, H₂S, N₂, NH₃ SOBRE
LA SUPERFICIE Si(001)c(2×4)**

Resumen aprobado por:


Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director de tesis

La adsorción de moléculas sobre superficies semiconductoras ha sido un tema importante de estudio, desde el punto de vista teórico y experimental, pues la presencia de las moléculas modifica los parámetros estructurales y las propiedades en las superficies. En este trabajo de tesis se realiza un estudio de la adsorción de S₂, H₂S, N₂ y NH₃ sobre la superficie semiconductor Si(001)c(2×4). El interés particular en estas moléculas se debe principalmente a que son fuentes de S y N. La adsorción de compuestos de N y S ha recibido una atención especial ya que investigaciones recientes sugieren la posibilidad de tratar a las superficies con compuestos de S para protegerlas contra la degradación. Por otro lado, el N también ha recibido una atención considerable puesto que capas de nitruro de silicio son usadas como aislante o para pasivar superficies semiconductoras dentro de dispositivos tecnológicos. Azufre y nitrógeno son también usados para dopar el silicio.

Particularmente, en este trabajo se realizan cálculos de energía total de la superficie Si(001)c(2×4) limpia y de la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas sobre esa superficie. Los cálculos se realizan mediante métodos que se basan en la teoría del funcional de densidad (DFT, acrónimo de Density Functional Theory). Estos métodos son utilizados ampliamente en el estudio de propiedades del estado sólido y de superficies. Los códigos que se utilizan en este estudio para calcular la energía total son: Car-Parrinello y SIESTA (acrónimo de "Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms"). El código Car-Parrinello utiliza una expansión de las eigenfunciones en ondas planas y el código SIESTA utiliza una combinación lineal de orbitales atómicos para describir las funciones electrónicas. Los cálculos de energía total de la superficie limpia se realizan mediante los dos programas, mientras que para la adsorción S₂ y H₂S se utiliza solamente el código Car-Parrinello y para la adsorción de N₂ y NH₃ sólo se utiliza el código SIESTA. La elección del programa se hace conforme al tipo de orbitales de los adsorbatos: los orbitales de azufre no son muy localizados así que se puede tener una buena expansión de las eigen-funciones con ondas planas, mientras que el orbital p del N es

bastante localizado, por lo que es más adecuado expandir las funciones de onda con un conjunto de orbitales atómicos.

El estudio de la interacción de la superficie con cada una de las moléculas es realizado considerando dos modelos de adsorción: la molécula se adsorbe en la superficie sin disociarse y; la molécula se disocia para adsorberse. En algunos casos se utilizan configuraciones iniciales distintas para representar la adsorción disociativa, esas configuraciones difieren entre si en el sitio en el que se adsorbe la molécula. Se determina la energía total de cada configuración para encontrar la configuración más estable energéticamente. También se determinan los parámetros de la superficie limpia y de las superficies con adsorbato. Los cálculos muestran que las geometrías de adsorción más estables para cada una de las moléculas corresponden a configuraciones en las que la molécula se disocia para adsorberse. Además, la presencia de las moléculas sólo modifica los parámetros del dímero de silicio en el que se adsorbe.

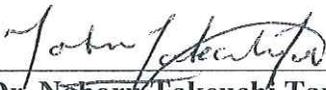
Palabras clave:

Silicio, moléculas, azufre, nitrógeno, teoría del funcional de densidad.

ABSTRACT of the thesis presented by **MARÍA TERESA ROMERO DE LA CRUZ** as a partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCE degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. November, 2005.

**ADSORPTION OF S₂, H₂S, N₂, NH₃ MOLECULES ON
Si(001)c(2×4) SURFACE**

Abstract approved by:


Dr. Noboru Takeuchi Tan

Adsorption of molecules on semiconductor surfaces is an important subject of study, from both theoretical and experimental points of view, since the presence of molecules modifies the structural parameters and surface properties. In this thesis, we carry out a study of the adsorption of S₂, H₂S, N₂ and NH₃ on the semiconductor Si(001)c(2×4) surface. The interest of studying the adsorption of these molecules is due to the fact that they are S and N sources. Adsorption of S and N compounds has received a special attention since recent investigations suggest that it is possible to treat the surfaces with S compounds to protect them against damage. Similarly, the N has also gotten a considerable attention since silicon nitrates layers are used as insulator to passivate semiconductor surfaces in technological devices. Both sulfur and nitrogen are also used to dope silicon.

In this work, we perform first principles total energy calculations of clean Si(001)c(2×4), and the surface with each of the molecules previously mentioned. Calculations are performed by methods based on Density Functional Theory (DFT). These methods are widely used to study solid state and surface properties. The codes used in this work are: the Car-Parrinello code, that uses a wave plane expansion of eigen-functions and the SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) code that uses lineal combinations of atomic orbitals to describe the electronic wave-functions. Total energy calculations of the clean surface are performed using both codes whereas for S₂ and H₂S adsorption only the Car-Parrinello code is used and for N₂ and NH₃ adsorption only the SIESTA code is used. The reason for choosing the different codes is as following: S orbitals are not very localized, so it is possible to get a good expansion in plane waves, while the N p orbital is very localize, and therefore an expansion with an atomic orbital set is more efficient than a plane wave expansion.

In all cases, molecule-surface interaction is studied considering two adsorption models: the molecule is adsorbed without dissociation, and the molecule is dissociated upon adsorption. In some cases, different initial configurations are utilized to study the dissociative adsorption. These configurations differ from each other by the adsorption site of the molecule. We find the total energy for each configuration to decide the most energetically

stable geometry. Also, structural parameters are found for the clean surface and the one with the adsorbates. Calculations show that the most stable adsorption geometries correspond to configurations in which the molecules are dissociated. We also found that the adsorbed molecules only modify the parameters of the silicon dimer where they are adsorbed.

Key words: Silicon, molecules, Sulfur, Nitrogen, Density functional theory.

*Dedico esta tesis a todas aquellas personas
que no contradicen con sus acciones
a sus pensamientos, creencias y palabras.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al **CENTRO DE CIENCIAS DE LA MATERIA CONDENSADA** 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 y apoyo que me ofreció durante el desarrollo de la tesis.

Agradezco de manera muy especial al **Dr. Gabriel I. Canto Santana** por su dirección en la tesis en los momentos que fue necesario.

Muchas gracias a los investigadores **Dra. Ma. Guadalupe Moreno Armenta**, **Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi** y **Dr. Leonardo Morales de la Garza** por su participación en la realización de este trabajo de tesis.

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.

Muchas gracias a mis **MAESTROS, COMPAÑEROS** y **AMIGOS**, por su ayuda. Gracias a todo el personal del Centro de Ciencias de la Materia Condensada.

Muchas gracias al **CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA** por el apoyo económico que me brindó.

CONTENIDO

	Página
I.- INTRODUCCIÓN.....	1
II.- TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD.....	4
II.1.- Marco general.....	4
II.2.- Teoría del funcional de densidad local.....	5
II.2.1.- Aproximación de densidad local.....	7
II.2.2.- Aproximación del Gradiente Generalizado.....	7
II.2.3.- Ecuaciones de Kohn-Sham.....	8
II.3.- Aproximación del pseudopotencial.....	9
II.4.- Autoconsistencia.....	12
II.5.- Método de Car-Parrinello.....	13
II.6.- Funciones base.....	16
II.6.1.- Orbitales atómicos.....	17
III.- SUPERFICIE DE Si(001) LIMPIA.....	20
III.1.- Silicio: estructura y enlaces en el cristal.....	20
III.2.- Superficie ideal y reconstrucción de superficie.....	21
III.3.- Cálculos de energía para la superficie limpia de Si(001)c(2×4).....	25
III.3.1.- Metodología.....	26
III.3.2.- Resultados.....	27
IV.- ADSORCIÓN DE S ₂ SOBRE Si(001)c(2×4).....	30
IV.1.- Adsorción no disociativa de la molécula S ₂ sobre la superficie Si(001).....	31
IV.1.1.- Geometría 1.....	31
IV.1.2.- Geometría 2.....	32
IV.1.3.- Geometría 3.....	34
IV.2.- Adsorción de S ₂ en forma disociada.....	36
IV.2.1.- Geometría 4.....	36
IV.2.2.- Geometría 5.....	37
V.- ADSORCIÓN DE H ₂ S SOBRE Si(001).....	40
V.1.- Molécula H ₂ S parcialmente disociada.....	41
V.1.1.- Geometría 1.....	41
V.1.2.- Geometría 2.....	44
V.1.3.- Geometría 3.....	46
V.2.- Molécula de H ₂ S completamente disociada.....	49
V.2.1.- Geometría 4.....	49
V.2.2.- Geometría 5.....	51
V.2.3.- Geometrías 6 y 7.....	52
VI.- ADSORCIÓN DE N ₂ SOBRE Si(001)c(2×4).....	56
VI.1.- Molécula N ₂ sin disociarse.....	57

CONTENIDO (continuación)

	Página
VI.2.- Molécula N ₂ disociada.....	58
VII.- ADSORCIÓN DE NH ₃ SOBRE Si(001).....	61
VII.1.- Geometría 1.....	62
VII.2.- Geometría 2.....	64
VIII.- CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página	
1	Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (líneas continuas), y los correspondientes pseudopotencial y pseudo función de onda (líneas discontinuas). Para radios mayores que r_i el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudo-función de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_i	11
2	Diagrama esquemático del ciclo de autoconsistencia en el cálculo de energía total mediante DFT.....	13
3	Red tridimensional de átomos de silicio. Se observan los enlaces direccionados de cada átomo.....	20
4	Celda unitaria de una estructura del silicio (tipo diamante). Se observan los enlaces tetraedrales de cada átomo [Kittel, 1993].....	21
5	Superficie ideal de Si(001)(1×1). (a) Vista superior del bulto truncado. (b) Vista lateral del sólido truncado.....	23
6	Esquema del modelo de dímero asimétrico para la reconstrucción Si(001)(2×1) (a) Vista superior. Se indica la celda unitaria (2×1) con un recuadro. (b) Vista lateral. El dímero es asimétrico respecto a una línea horizontal que pase por el punto medio del enlace del dímero, en el plano que corta perpendicularmente a la superficie y que pasa por el dímero. (c) Modelo de dímero simétrico [La Femina, 1992].....	24
7	Representación esquemática de las reconstrucciones (2×2), c(4×2) y (4×1) de la superficie de Si(001) formadas usando la unidad de dímero asimétrico en diferentes orientaciones. En cada caso se indica la celda unitaria con un recuadro. El ad-atomo más alto se indica con color gris. [La Femina, 1992].....	25
8	Superficie de Si(001) con reconstrucción c(2×4) (a) La vista superior de la configuración inicial de supercelda (b) Vista lateral de la configuración inicial en donde se aprecia la asimetría de los dímeros.....	28

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura	Página
<p>9 Adsorción de la molécula S_2 no disociada sobre la superficie $Si(001)c(2 \times 4)$ (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 adsorbato mantienen su inclinación (b) Vista superior de la supercelda en la que se ve la molécula sobre un dímero. (c) Vista lateral del dímero en el que se enlazó la molécula S_2.....</p>	32
<p>10 Geometría 2 de la adsorción de la molécula S_2 en forma no disociada sobre la superficie $Si(001)c(2 \times 4)$. (a) Vista lateral del sistema que muestra la 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 enlazó S_2. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.....</p>	34
<p>11 Geometría 3, de la adsorción no disociativa de la molécula S_2. (a) Vista lateral del sistema en la que se ve que la molécula de S_2 se adsorbe sobre una trinchera en la superficie. (b) Vista superior de la supercelda en la que se muestra el sitio en el que se enlazó la molécula. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se enlazó la molécula.....</p>	35
<p>12 Geometría 4, de la adsorción disociativa de la molécula S_2. (a) Vista lateral de la configuración que muestra que los dímeros son simétricos por la presencia de S. (b) Vista superior del sistema que indica los sitios en los que se adsorbió la molécula. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió el S.....</p>	37
<p>13 Geometría 5, de la adsorción de la molécula S_2 no disociada. (a) Vista lateral del sistema. (b) Vista superior de la supercelda en la que se muestra que los S's se adsorben sobre sitios antipunte. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.....</p>	39
<p>14 Geometría 1 de la adsorción parcialmente disociativa de la molécula H_2S. (a) Vista lateral del sistema en donde se observa que los dímeros sin adsorbato conservan su asimetría. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral del dímero en donde se adsorbió la molécula.....</p>	43
<p>15 Adsorción parcialmente disociativa de la molécula H_2S, geometría 2. (a) Vista lateral del sistema. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbieron las unidades HS y H.....</p>	45

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura	Página
16 Geometría 3 de la adsorción parcialmente disociativa de la molécula H ₂ S. (a) Vista lateral del sistema en donde se observa la presencia de dímeros asimétricos aún con la presencia de la molécula. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbieron las unidades HS y H.....	47
17 Geometría 4 de la adsorción completamente disociativa de la molécula H ₂ S. (a) Vista lateral de la supercelda en la que se observa el rompimiento de un dímero por la presencia de la molécula. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los átomos de Si en los que se adsorbió la molécula.....	50
18 Geometría 5 de la adsorción completamente disociativa de la molécula H ₂ S. (a) Vista lateral de la supercelda en la que se observa que los dímeros con adsorbato se vuelven simétricos. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros con adsorbato.....	52
19 Geometría 6 de la adsorción de la molécula H ₂ S completamente disociada. (a) Vista lateral de la configuración en la que se puede apreciar que los dímeros se vuelven simétricos con la presencia del adsorbato. (b) La vista superior de la supercelda, en la que se aprecia la capa de dímeros y dos capas de átomos de Si. (c) Vista lateral de los dímeros con adsorbato.....	54
20 Geometría 7 de la adsorción de la molécula H ₂ S completamente disociada. (a) Vista superior de la configuración inicial en la que se aprecia la molécula, la capa de dímeros y dos capas de átomos de Si. (b) Vista lateral de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.....	55
21 Geometría GN1. Adsorción de una molécula de N ₂ sobre Si(001)c(2×4). (a) Vista superior de la supercelda en la que se aprecia la orientación de la molécula de N ₂ sobre el sustrato. (b) Vista lateral de la configuración en la que se aprecia la inclinación de los dímeros. (c) Vista de los átomos de Si involucrados en el enlace con N ₂	58
22 Geometría GN2. Adsorción de una molécula disociada de N ₂ sobre Si(001)c(2×4). (a) Vista superior de la supercelda en la que se aprecia los sitios de adsorción de los nitrógenos sobre el sustrato. (b) Vista lateral de la configuración en donde se ve que se rompieron los dímeros con adsorbato. (c) Vista de los átomos de Si involucrados en el enlace con los nitrógenos.....	59

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura	Página
23 Adsorción de NH ₃ sobre Si(001)c(2×4). (a) Vista superior de la configuración en donde se muestra el sitio en el que se adsorbió la molécula. (b) Vista lateral de la configuración. (c) Dímero de silicio con la molécula NH ₃	63
24 Adsorción de NH ₂ y H sobre Si(001)c(2×4). (a) Vista superior de la configuración en donde se muestran los sitios en los que se adsorbió la molécula. (b) Vista lateral de la configuración. (c) Dímero de silicio con adsorbato.....	65

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Longitudes de enlace calculadas y ángulos de inclinación para dímeros sobre superficies limpias de Si(001). LDA es la aproximación de densidad local y LEED es la difracción de electrones de baja energía.....	29
II. Parámetros calculados de la adsorción disociativa y no disociativa de S ₂ sobre la superficie de Si(001).....	39
III. Parámetros estructurales para la adsorción parcialmente disociada de la molécula H ₂ S sobre la superficie de Si(001).....	48
IV. Parámetros estructurales de la adsorción de la molécula H ₂ S completamente disociada.....	55
V. Parámetros estructurales de la adsorción de N ₂ sobre Si(001)c(2×4).....	60
VI. Parámetros estructurales de la superficie limpia de Si(001)c(2×4) y de la adsorción de la molécula NH ₃ sobre la superficie Si(001)c(2×4): molécula sin disociarse (GNH1) y molécula parcialmente disociada (GNH2). También se muestran los parámetros de la molécula NH ₃	66

I.- Introducción

Los fenómenos que ocurren en los materiales semiconductores, en particular la reconstrucción de superficies limpias o dopadas y la pasivación de las superficies semiconductoras con la presencia de moléculas, han sido tema de interés dentro del ámbito científico por todas las aplicaciones que estos materiales tienen en la industria de dispositivos electrónicos. Se podría mencionar una extensa lista de literatura en donde se reportan trabajos con adsorción de diferentes moléculas sobre materiales semiconductores, sin embargo este estudio sólo se centrará en trabajos acerca de la adsorción de S_2 , H_2S , N_2 y NH_3 sobre la superficie semiconductor $Si(001)c(2\times 4)$, pues nos interesa conocer el proceso de adsorción de estas moléculas. Además, el interés en estos adsorbatos surge porque sirven como fuente de S y N para dopar la superficie con estos elementos [Widjaja *et al.*, 2001; Çakmak *et al.*, 1998; Weser *et al.*, 1987; Lacharme *et al.*, 1999]. Asimismo, recientemente ha surgido un interés sobre la posibilidad de someter a un tratamiento a las superficies semiconductoras con películas de compuestos del grupo VI tales como compuestos de azufre para estabilizar y proteger a las superficies contra la degradación [Papageorgopoulos, 1997; Papageorgopoulos *et al.*, 1997]. Por otro lado el NH_3 es un excelente agente de nitruración usado en la producción de interfaces SiN_x con aplicaciones potenciales en circuitos integrados [Miotto y Srivastava, 1998].

Desde el punto de vista fundamental es interesante ver como se adsorben las moléculas antes mencionadas, sobre el $Si(001)$ y determinar que cambios hay en los parámetros estructurales y en las propiedades de la superficie semiconductor y de las moléculas. Algunos trabajos reportan que un recubrimiento de una monocapa de adsorbatos

como el S, puede levantar la reconstrucción de la superficie Si(001) y darle periodicidad (1×1) moviendo a los átomos de Si a las posiciones de un cristal idealmente terminado [Pollman *et al.*, 1992; Romero *et al.*, 2001]. Además la superficie semiconductor es pasivada por este adsorbato [Romero *et al.*, 2001]. Otro resultado que muestra que el S modifica la superficie Si(001) es el publicado por Kaxiras [Kaxiras, 1991] quien estudió la adsorción de los elementos del grupo VI sobre la superficie de Si(001). Sus resultados muestran que elementos tales como el S y el Se reconstruyen la superficie en forma ideal. Por otro lado, cuando la cantidad de adsorbato es baja, los enlaces no saturados de la superficie pueden inducir que una molécula que se adsorbe se disocie, como lo sugiere el estudio de la adsorción de la molécula NH₃ realizado por Bozo y Avouris [Avouris *et al.*, 1987; Bozo y Avouris, 1986; Bozo y Avouris, 1988].

Como hemos mencionado, adsorbatos como S₂, H₂S, N₂ y NH₃ sobre la superficie de Si(001) tienen aplicaciones potenciales en dispositivos tecnológicos y conocer la interacción de éstos con la superficie es un tema de interés desde el punto vista fundamental. El objetivo de este trabajo de tesis es estudiar la adsorción de estas moléculas sobre la superficie Si(001)c(2×4) por el método de teoría del funcional de densidad para determinar las configuraciones de adsorción más estables. Cabe mencionar que sólo se estudia la adsorción de una molécula en el sustrato. También calcular los parámetros estructurales de la superficie con cada uno de los adsorbatos.

Los cálculos de energía total se realizaron usando dos códigos distintos del método DFT: Car-Parrinello y SIESTA (acrónimo de “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”). La principal diferencia entre estos códigos es el tratamiento

que le dan al conjunto de funciones bases utilizados para expandir las funciones de onda electrónicas, Car-Parrinello utiliza ondas planas y SIESTA utiliza una combinación lineal de orbitales atómicos. Los cálculos de energía para la adsorción de las moléculas S_2 y H_2S sobre la superficie de Si(001) se realizaron en el esquema de Car-Parrinello. Mientras que para el estudio de adsorción de las moléculas N_2 y NH_3 sobre la superficie Si(001) se decidió utilizar el código SIESTA por ser un método conveniente para sistemas que presentan orbitales localizados, como es el caso de N_2 y NH_3 .

La estructura de la tesis es la siguiente: en el capítulo II, se presenta una descripción del método DFT, en el capítulo III se da una descripción del sistema inicial de estudio y se presentan los cálculos de energía total para las superficie de Si(001) que se realizaron; en el capítulo IV se presentan los resultados de la adsorción de la molécula S_2 . Los resultados de la adsorción de molécula H_2S se discuten en el capítulo V y en los capítulos VI y VII se presentan los resultados de la adsorción de la moléculas N_2 y NH_3 respectivamente. En el capítulo VIII se presenta un resumen del trabajo y por último la bibliografía.

II.-Teoría del Funcional de Densidad

II.1.- Marco general.

La teoría del funcional de 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 computadoras 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 densidad, desarrollado por Hohenberg y Kohn [1964] es uno de los métodos más precisos y más utilizados.

Conceptualmente, la teoría de funcional de densidad considera que la energía total de un sistema se descompone en tres contribuciones: energía cinética, una 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. Por esta razón se introduce la aproximación de densidad local LDA (acrónimo de Local Density Approximation), que consiste en tomar la energía de correlación e intercambio de los resultados conocidos de las interacciones de muchos electrones en un gas de electrones homogéneo.

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\AA del valor experimental y las energías de enlace pueden resultar precisas dentro de ~ 0.1 eV/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 hay una retroalimentación de los resultados que van siendo obtenidos de modo que se va mejorando el valor final, en este caso, el valor de la densidad electrónica en el estado base y por tanto, también el de la energía total.

II.2 Teoría del funcional de densidad local

La teoría del funcional de densidad local se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn [Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965], donde se establece:

La densidad como variable básica. La energía total E de un sistema de muchos electrones que están en presencia de un potencial externo, es un funcional único de la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$, esto es $E=E(\rho)$.

El principio variacional. En el estado base, existe un funcional único $E[\rho]$ que toma su valor mínimo para la densidad de carga electrónica verdadera $\rho(\mathbf{r})$, de entre todas las densidades de carga correspondientes al sistema de muchos electrones.

A partir del teorema de Hohenberg y Kohn el funcional de energía total $E[\rho]$ de un sistema de muchos electrones puede ser expresada como :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \int V_I(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{I-I}, \quad (1)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes de densidad ρ , el segundo término es la energía electrónica de Hartree o de interacción coulombiana, el tercer término, $E_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio, el cuarto término es la energía de interacción electrón-ión, $V_I(\mathbf{r})$ es el potencial externo, en este caso el potencial debido a los iones¹, y el último término, E_{I-I} representa la interacción ion-ion.

En DFT, el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ no es conocido, por esta razón se hace necesario introducir una aproximación para calcular la energía total.

¹ Un sólido puede pensarse como un conjunto de iones esféricos muy fuertemente ligados dentro de la nube electrónica formada por los electrones de valencia.

II.2.1.- Aproximación de densidad local.

La aproximación de densidad de carga local LDA, asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones, por lo que el funcional de correlación e intercambio es expresado como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ no se conoce exactamente para una densidad de carga arbitraria pero se usan parametrizaciones para asociar la energía de correlación e intercambio a muchas densidades de carga diferentes. En este caso se está utilizando la parametrización de Ceperley y Alder [1980].

II.2.2.- Aproximación del Gradiente Generalizado.

La densidad electrónica de un sistema molecular no está distribuída de manera uniforme por lo que podemos decir que LDA presenta limitaciones porque no considera las fluctuaciones locales de la densidad. Una manera de mejorar el funcional es considerando que la contribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal no solo depende de la densidad local si no que también depende del gradiente de la densidad, a esta aproximación se le conoce como GGA (acrónimo de Generalized gradient approximation).

II.2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

El segundo postulado del teorema de Hohenberg y Kohn establece que el valor mínimo del funcional de energía es igual a la energía total del estado base de un sistema de muchos electrones. Para determinar un conjunto de funciones de onda que minimice el funcional de energía se resuelven las siguientes ecuaciones tipo Schrödinger:

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) , \quad (3)$$

con la densidad electrónica dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (4)$$

donde n_i es el número de ocupación del estado i y N es el número total de electrones en el sistema. A las ecuaciones (3) y (4) se les llama ecuaciones de Kohn-Sham. El potencial efectivo que aparece en la ecuación (3) está dado por:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) , \quad (5)$$

donde V_H es el potencial de Hartree de los electrones y está dado por

$$V_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' , \quad (6)$$

El potencial de correlación e intercambio, V_{XC} , es dado formalmente por la derivada de la energía de correlación e intercambio

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (7)$$

El formalismo del funcional de densidad junto con la aproximación LDA o con GGA reduce un problema de muchos cuerpos a la resolución de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger para una partícula. El problema se aproxima al de un electrón que obedece las ecuaciones de Kohn-Sham, las cuales se resuelven numéricamente en forma iterativa.

II.3 Aproximación del pseudopotencial

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger se busca determinar una función de onda para todos los electrones que describa adecuadamente las propiedades del sistema. Se puede pensar que un conjunto discreto de ondas planas puede expandir las funciones de onda electrónicas, tal como lo establece el teorema de Bloch. Sin embargo, se necesitaría un número bastante grande de ondas planas para representar de manera adecuada las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda de valencia en la región del carozo² atómico. Además, aún con las capacidades de cómputo de hoy sería muy difícil calcular la función de onda para todos los electrones debido al gran tamaño del conjunto base de ondas planas que se necesita.

La aproximación del pseudo-potencial se introduce para simplificar los cálculos de estructura electrónica. Esta aproximación aprovecha el hecho de que los electrones de los carozos responden muy poco a la presencia de átomos vecinos debido a que están fuertemente ligados [Pickett, 1989] y, por el contrario, los electrones de valencia son los responsables de casi todas las propiedades físicas y químicas ordinarias. De esta manera, la

² A cada ion esférico se le llama carozo. Un carozo está formado por el núcleo atómico y las capas de electrones más internas

aproximación del pseudo-potencial elimina los estados de los iones atómicos y reemplaza los potenciales iónicos sustituyéndolos por un pseudopotencial más suave que el potencial iónico original. Dentro de la aproximación, el pseudopotencial actúa sobre un conjunto de pseudo funciones de onda. Estas pseudo funciones se pueden expandir en un número más pequeño de ondas planas y en consecuencia los cálculos para la función de onda electrónica se simplifican.

En la figura 1 se muestra esquemáticamente los potenciales producidos por un electrón real y por un pseudoelectrón y sus correspondientes funciones de onda. La función de onda de valencia oscila rápidamente en la región ocupada por los electrones del carozo debido al fuerte potencial iónico en esta región. En contraste, la pseudo-función de onda y el pseudo-potencial son funciones suaves fáciles de expandir en ondas planas.

Existen diferentes métodos para generar pseudopotenciales. Sin embargo, para tener una buena aproximación del problema es necesario que fuera de la región del carozo la pseudo función y la función de onda verdadera sean idénticas. A estos pseudopotenciales se les conoce como “pseudopotenciales que conservan la norma” y fueron desarrollados por Hammann, Schlüter y Chiang [1979]; Bachelet *et al.* [1982]; Kleinman [1980].

Estos pseudopotenciales tienen las siguientes propiedades:

- ✓ El pseudopotencial debe reproducir los eigenvalores correspondientes de un cálculo de todos los electrones.
- ✓ La pseudo función de onda, después de la normalización, debe de ser idéntica a la función de onda verdadera de valencia fuera del radio del ion r_i elegido.

- ✓ Las integrales desde 0 a r de la densidad de carga real y la pseudo densidad de carga concuerdan para $r > r_i$, para cada estado de valencia (conservación de la norma).
- ✓ Las derivadas logarítmicas de la función de onda real y la pseudo función de onda y sus primeras derivadas de la energía concuerdan para $r > r_i$.

Como se observa en la figura 1, las rápidas oscilaciones de la función de onda de valencia son aproximadas por la función de onda de valencia que tiene una forma más suave. Además para radios mayores de r_i el pseudopotencial coincide con el potencial iónico obtenido con el cálculo de muchos electrones. De la misma manera la pseudo-función de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_i .

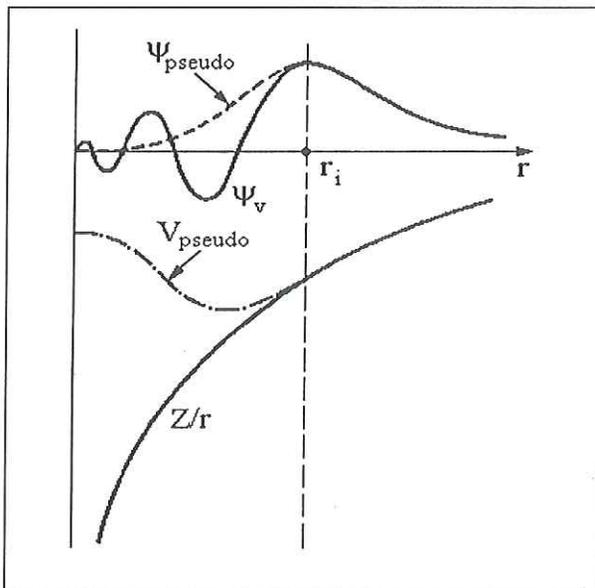


Figura 1.- Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (líneas continuas), y los correspondientes pseudopotencial y pseudo función de onda (líneas discontinuas). Para radios mayores que r_i el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudo-función de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_i .

II.4. Autoconsistencia

Como hemos visto, el método de 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 2 se presenta un diagrama de flujo en los que se indican, de manera general, los pasos del método DFT con aproximación del pseudopotencial para determinar la energía total de un sistema en 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 mientras que en el caso de LCAO se elige un conjunto 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 Kohn-Sham, el proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida de las ecuaciones no varía con respecto a la anteriormente obtenida.

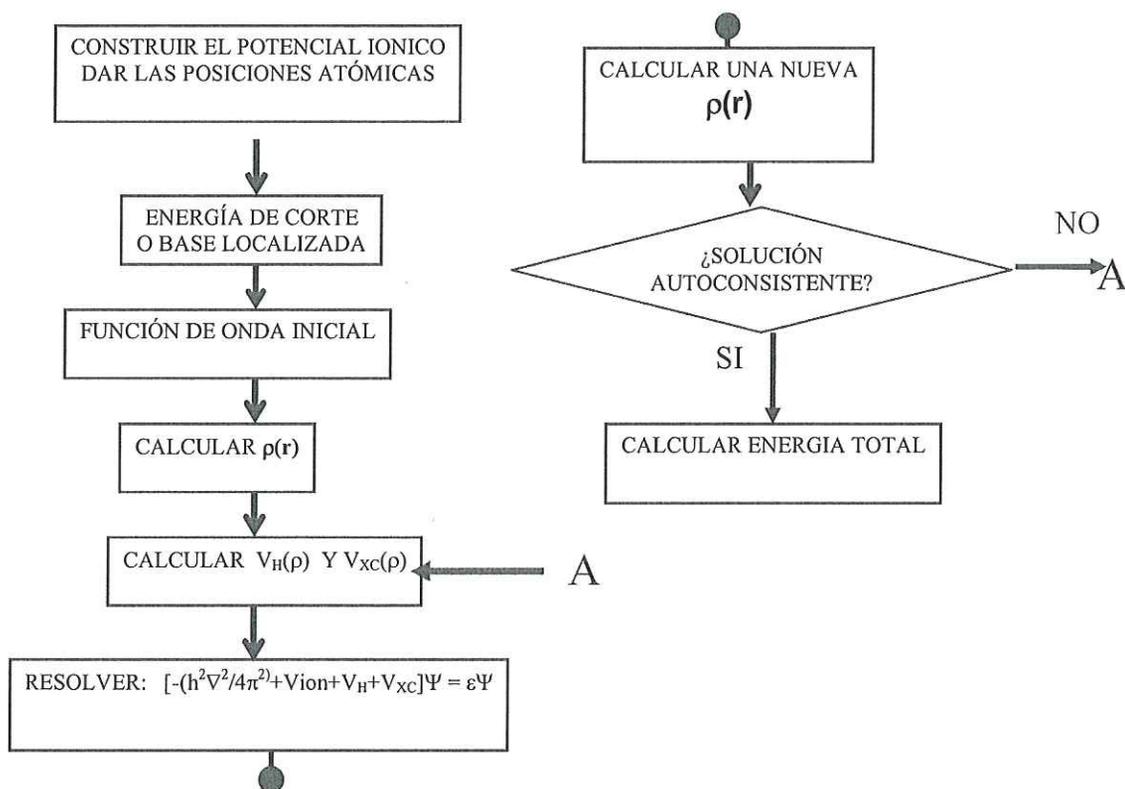


Figura 2. Diagrama esquemático del ciclo de autoconsistencia en el cálculo de energía total mediante DFT.

II.5. Método de Car-Parrinello

El método del funcional de densidad en el esquema de Car-Parrinello 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 densidad local a las propiedades de sistemas de materia condensada, se desarrollaron 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 [1985] 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 Lagrangiano para el sistema electrónico como sigue:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \{\alpha_n\}], \quad (8)$$

donde μ es una masa ficticia asociada con las funciones de onda electrónicas, E es el funcional de energía de Kohn-Sham, \mathbf{R}_I es la posición del ion I , y α_n define el tamaño y forma de la celda unitaria. El término de energía cinética en el Lagrangiano 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 Lagrangiana convencional.

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

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (9)$$

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

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\mathbf{R}_i\}, \{\alpha_n\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left[\left\{ \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right\} - \delta_{ij} \right]. \quad (10)$$

Los multiplicadores de Lagrange Λ_{ij} aseguran que las funciones de onda permanecen normalizadas, mientras que los multiplicadores de Lagrange Λ_{ij} ($i \neq j$) 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,

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*} \quad (11)$$

lo cual da

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H\Psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (12)$$

donde H es el Hamiltoniano de Kohn-Sham.

La fuerza $-(H\Psi_i)$ es el gradiente del funcional de energía de Kohn-Sham en el punto del espacio de Hilbert que corresponde a la función Ψ_i . Los multiplicadores de Lagrange añaden fuerzas $\Lambda_{ij}\Psi_j$ a la fuerza $-(H\Psi_i)$. 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 restricción, 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 \mathbf{R}_I .

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \sum_C \lambda_C \nabla_I \sigma_C \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}, \quad (13)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I + \mathbf{G}_I$$

donde E es la energía potencial total, \mathbf{F}_I es la fuerza ordinaria sobre el átomo I debida a ese potencial y \mathbf{G}_I es la fuerza de restricción para ese átomo, que se requiere para mantener la estructura molecular. σ_C son las ecuaciones de restricción y λ_C son los multiplicadores de Lagrange que deben de ser determinados.

II.6. Funciones Base

Las funciones base toman un papel importante en los cálculos realizados mediante DFT, esto es, la solución de las ecuaciones tipo Schrödinger se sintetiza en la diagonalización de una matriz, cuyo tamaño depende de la expansión del conjunto base de ondas, entre mayor sea el número de ondas base utilizado para expandir las funciones electrónicas, mayor es el tamaño de la matriz que se intenta resolver, lo que conlleva a más tiempo de cómputo. El

grupo de funciones bases puede ser seleccionado para ajustar de la mejor manera con el sistema en cuestión. Para estructuras pequeñas con desordenes localizados, una buena aproximación sería caracterizarlos por orbitales atómicos expandidos alrededor de los núcleos, mientras que para un bulto periódico se puede seleccionar una expansión en ondas planas.

Los códigos Car-Parrinello y SIESTA utilizan diferentes funciones base para expandir los estados electrónicos. En Car-Parrinello se utiliza una base de funciones de ondas planas³ para describir la función de onda electrónica:

$$\psi(r) = \sum_j c_j e^{ik \cdot r} \quad (14)$$

mientras que en SIESTA se usa una combinación lineal de orbitales atómicos, LCAO (por sus siglas en inglés) que será descrita en la siguiente sección.

II.6.1 Orbitales atómicos

LCAO es el nombre para el método donde los orbitales moleculares de los estados de un electrón son expandidos en términos de orbitales atómicos de un electrón centrados alrededor de un núcleo en \mathbf{R}_μ . Los orbitales atómicos pueden ser escritos como:

$$\varphi_{\mu\kappa}(r) = u_{nl}(r_\mu) Y_{lm_l}(\hat{r}_\mu) \quad (15)$$

donde $u_{nl}(r)$ es la parte radial del orbital atómico y $Y_{lm_l}(\hat{r}_\mu)$ es la parte angular de la función armónica esférica. Aquí, $r_\mu = r - R_\mu$, $r_\mu = |r_\mu|$ y $\hat{r} = (\theta, \phi)$ son los ángulos en la

³ Cuando el electrón está libre (no está sometido a algún potencial externo), la solución a la ecuación de Schrödinger es una onda plana, mientras que cuando se encuentra sometido a un potencial debido a un átomo la solución de la ecuación de Schrödinger se le conoce como orbital atómico.

representación de coordenadas polares de r . El subíndice κ pertenece al conjunto de números cuánticos $\{n, l, m_l\}$ del orbital.

La parte radial de las funciones base $u_{nl}(r_\mu)$ ha sido tratada de algunas formas entre las que podemos mencionar los orbitales tipo gaussiano (GTO), que son compuestos por sumas, las cuales tienen ciertas propiedades analíticas convenientes, con la forma:

$$u(r) = \sum_i b_i \exp(-\alpha_i r^2) \quad (16)$$

Por otro lado, los orbitales tipo Slater STO, usualmente intercalan orbitales con una forma funcional más realista, pero son menos convenientes para los cálculos analíticos. Una de las alternativas más prácticas, es el uso de cálculos numéricos de orbitales atómicos de iones y átomos libres.

Los orbitales moleculares de un electrón son ahora expandidos en la base LCAO

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^{N_b} c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}), \quad (17)$$

donde

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\kappa} \omega_{j\mu\kappa} \varphi_{\mu\kappa}(\mathbf{r})$$

Las N_b funciones $\chi_j(\mathbf{r})$ son llamadas funciones de adaptación simétrica, las cuales son construídas con los coeficientes $\omega_{j\mu\kappa}$, escogidos de tal manera que las funciones χ_j se transformen de acuerdo con las propiedades de simetría del hamiltoniano. El número de funciones base N_b debe ser mucho más grande que el número de orbitales ocupados N , esto

nos da una flexibilidad para la solución y permite una mejor descripción de ψ_i , como una combinación lineal de las funciones χ_j .

El conjunto base se le conoce como base mínima o “single- ζ ” cuando se utiliza una sola función radial $\chi_j(r)$ por momento angular, también se le llama Simple-Z (SZ). Si se agrega más de una función radial para el mismo momento angular al conjunto base se le conoce como multiple-Z. Por ejemplo, si se utilizan dos funciones radiales por momento angular al conjunto base se le llama doble-Z (DZ).

El conjunto base de orbitales atómicos puede incluir funciones de polarización. Las funciones de polarización auxilian en la descripción de las distorsiones de la nube electrónica en un ambiente molecular, importantes en la descripción de los enlaces químicos, y corresponden a funciones adicionales con momento angular diferente de aquel presentado por la base original, esto es, en el conjunto base se incluye un momento angular mayor que el momento angular ocupado en el estado base. Por ejemplo, para el átomo de silicio una función de base convencional incluiría solamente funciones de base del tipo s y p. La introducción de funciones de polarización correspondería a la introducción de funciones del tipo d.

III.- Superficie de Si(001) limpia

III.1.- Silicio: estructura y enlaces en el cristal

El cristal de silicio tiene la misma estructura que el diamante. Cada átomo dentro del cristal forma enlaces covalentes direccionados 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 mostrada en la figura 3. Los enlaces están orientados tetraédricamente en el espacio con ángulos de 109.47° . La igualdad en los enlaces de cada átomo estriba en el hecho de que los cuatro enlaces son enlaces híbridos sp^3 .

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

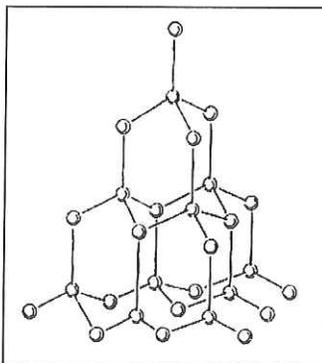


Figura 3.- Red tridimensional de átomos de silicio. Se observan los enlaces direccionados de cada átomo.

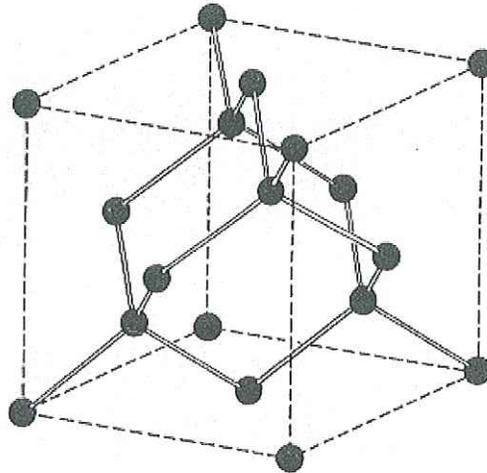


Figura 4.- Celda unitaria de una estructura del silicio (tipo diamante). Se observan los enlaces tetraedrales de cada átomo [Kittel, 1993].

III.2.- Superficie ideal y reconstrucción de superficie.

Los átomos en la superficie 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 como ideal ya que presenta el mismo arreglo geométrico que el de un plano paralelo a dicha superficie dentro del volumen (Ver figura 5), 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 lograr lo anterior, es necesario que los átomos en la superficie 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.

La relajación consiste en un desplazamiento uniforme del plano de los átomos de la superficie hacia el cristal⁴. Este desplazamiento reduce la energía y reestablece el equilibrio, pero en algunos casos no es suficiente para lograr la estabilidad superficial, por lo que hay una reconstrucción en la superficie; esto implica la formación de nuevos enlaces entre átomos superficiales y/o, la formación de nuevos enlaces entre átomos superficiales y átomos de un adsorbato. En ambos casos, la periodicidad en la superficie cambia con la reconstrucción. La formación de estos enlaces generalmente conduce a un espectro de eigenvalores de estados superficiales semiconductores en el cual los estados superficiales asociados con los enlaces recién formados están llenos. No obstante, existe una restricción en la reconstrucción y ésta se debe a que hay una cantidad de esfuerzo local de la superficie y la subsuperficie que puede ser acomodada. 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 esfuerzo locales inducidos por la reconstrucción. Obtener una superficie con mínima energía con cierto tipo de preparación, dependerá de los movimientos atómicos necesarios para lograrla.

⁴ El desplazamiento puede ser hacia adentro del cristal (los átomos superficiales se aproximen al cristal), o hacia afuera del cristal (los átomos superficiales se alejan del cristal).

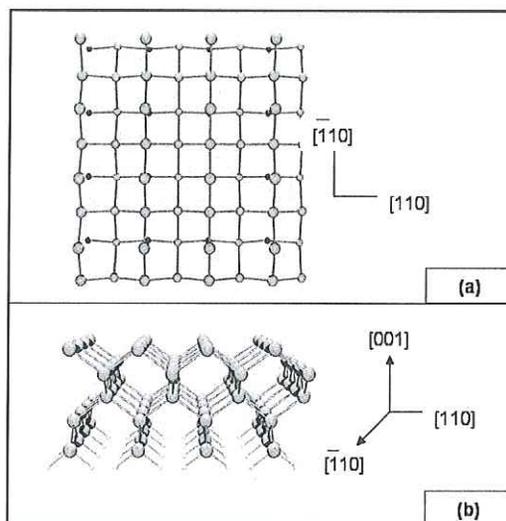


Figura 5. Superficie ideal de Si(001)(1x1). (a) Vista superior del bulto truncado. (b) Vista lateral del sólido truncado.

En la superficie ideal de silicio (001)(1x1), que corresponde a cualquiera de las caras de la celda *fcc* (Fig 4), 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, por esta razón la superficie se reconstruye. Se han reportado muchas reconstrucciones para la superficie ideal de Si(001). En 1957 Schlier y Fransworth concluyeron por un patrón de LEED (acrónimo de Low Energy Electron Diffraction) que la superficie Si(001) se reconstruye en una estructura con periodicidad (2x1) [Schlier y Fransworth, 1957] (Fig. 6). A partir de entonces se han reportado reconstrucciones de orden más alto [La Femina, 1992], incluyendo la $c(4\times 2)$, $c(4\times 4)$ y varias estructuras $(2\times n)$ ($6\leq n\leq 10$) para Si(001) (Fig. 7).

Por otra parte, a partir de imágenes de microscopía de efecto túnel y otros experimentos [Hamers *et al.*, 1986] se sabe que el mecanismo de reconstrucción básico

para Si(001) es la dimerización, es decir la formación de enlaces entre dos átomos superficiales. Además el estado de mínima energía corresponde a una estructura con dímeros asimétricos (Fig 6b). Esta estructura se forma cuando los átomos en la superficie se asocian en grupos de dos átomos, saturando así cada átomo uno de sus enlaces flotantes por la formación del dímero, pero los enlaces no saturados presentes en los átomos que forman el dímero promueven una transferencia de carga de uno de los átomos (el cual se mueve hacia abajo) a otro (el cual se desplaza hacia arriba). Los electrones que se encuentran en el átomo de arriba forman enlaces tipo sp^3 , mientras que los electrones en el átomo de abajo forman enlaces tipo sp^2 [Northrup, 1993].

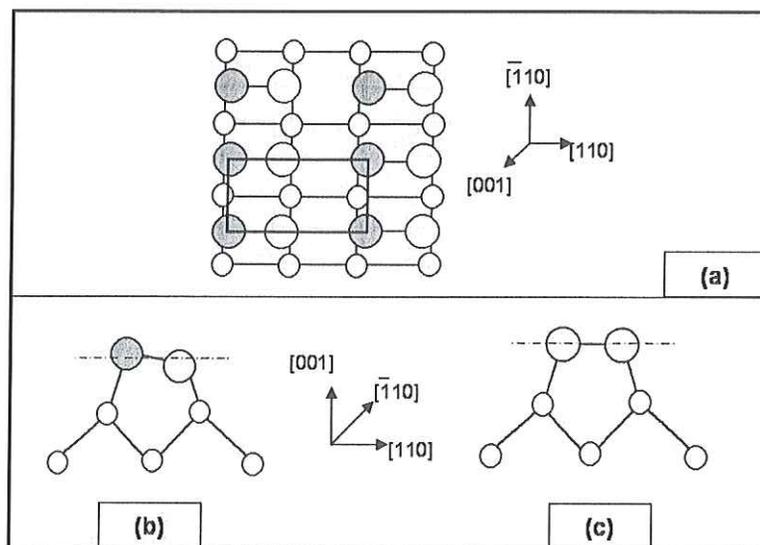


Figura 6. Esquema del modelo de dímero asimétrico para la reconstrucción Si(001)(2x1) (a) Vista superior. Se indica la celda unitaria (2x1) con un recuadro. (b) Vista lateral. El dímero es asimétrico respecto a una línea horizontal que pase por el punto medio del enlace del dímero, en el plano que corta perpendicularmente a la superficie y que pasa por el dímero. (c) Modelo de dímero simétrico [La Femina, 1992].

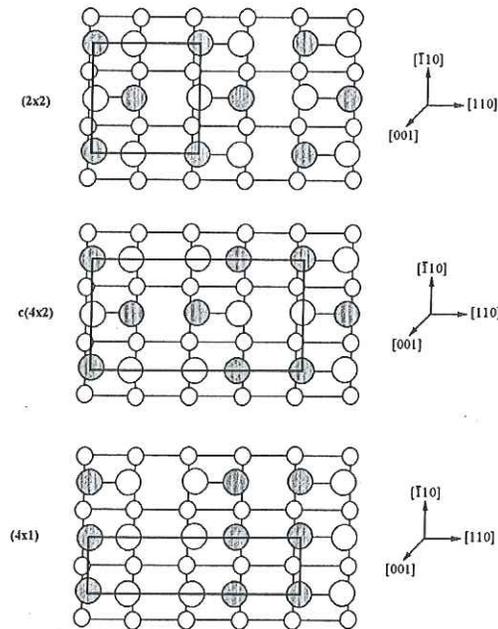


Figura 7. Representación esquemática de las reconstrucciones (2×2) , $c(4 \times 2)$ y (4×1) de la superficie de Si(001) formadas usando la unidad de dímero asimétrico en diferentes orientaciones. En cada caso se indica la celda unitaria con un recuadro. El ad-atomo más alto se indica con color gris [La Femina, 1992].

III.3.- Cálculos de energía para la superficie limpia de Si(001) $c(2 \times 4)$

En literatura se ha reportado que la reconstrucción $c(2 \times 4)$ de la superficie de Si(001) es la más estable. El sistema inicial que se utilizó para el estudio de la adsorción de azufre sobre la superficie Si(001) fue una superficie ideal (001) con una reconstrucción $c(2 \times 4)$. Por esta razón, la etapa previa a los cálculos de energía para la adsorción de S, consistió en hacer un estudio de primeros principios para dicha estructura.

La superficie Si(001) $c(2 \times 4)$ presenta cadenas de dímeros asimétricos. En la figura 7 se observa que en esta configuración dos dímeros consecutivos tienen orientaciones diferentes.

III.3.1. Metodología

El estudio se realizó dentro de la aproximación de densidad local de la teoría de funcional de densidad [Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965], usando el método de Car-Parrinello [1985]. Se usó una dinámica de descenso más rápido (SD) iónica y electrónica combinada para determinar las estructuras óptimas. Geométricamente se consideró un sistema de bloques repetidos (*slab*). Cada bloque consiste en cinco capas de silicio con 16 átomos por capa formando una supercelda (4×4). Dos bloques consecutivos fueron separados por un espacio vacío de 9 Å. La capa inferior de cada bloque se pasivó con átomos de hidrógeno. 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 mantuvieron fijos en sus posiciones ideales, para simular los átomos en el volumen del sólido. Las funciones de onda se expandieron en un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 10 Ry^5 . Debido al gran tamaño de la celda unitaria, sólo se usó el punto Γ de la zona de Brillouin superficial. Se usaron pseudopotenciales que conservan la norma los cuales incluyen términos no locales s y p. Éstos fueron tratados dentro del esquema de Kleinman-Bylander [1982].

También se efectuaron los cálculos con el código SIESTA para el mismo sistema, pero en este caso el funcional de correlación e intercambio fue tratado con la aproximación GGA parametrizada por Perdew-Zunger [1981]. Se utilizaron funciones de onda SZ para

⁵ En el sistema de unidades atómicas o unidades de Hartree, \hbar es la unidad del momento angular, la unidad de masa es la masa del electrón m y la unidad de carga es la carga del electrón e ; las distancias se miden en unidades atómicas o bohrs ($1 \text{ u. a.} = 0.52917 \text{ \AA}$) y las energías en hartrees ($1 \text{ H} \cong 27.21 \text{ eV}$). En el sistema de unidades atómicas de Rydberg $\hbar = 1$, $m = \frac{1}{2}$ y $e^2 = 2$; las distancias son medidas en unidades atómicas y las energías en rydbergs ($1 \text{ Ry} \cong 13.6 \text{ eV}$).

describir la capa de hidrógeno y las primeras cuatro capas de Si y se utilizaron funciones DZP para describir la última capa de Si. Se usaron pseudopotenciales generados en el esquema de Troullier-Martins [1991].

III.3.2 Resultados

La figura 8a muestra la superficie (001) con reconstrucción $c(2 \times 4)$, donde se aprecia la presencia de las cadenas de dímeros. La vista lateral del sistema se muestra en la figura 8b. Es importante notar que el sistema inicial de cinco capas de silicio (Fig. 5) cambió a un sistema de seis capas de silicio después de la reconstrucción. Lo anterior se debe a la presencia de los dímeros asimétricos, ya que hay una diferencia significativa en las posiciones en el eje z de los átomos que forman los dímeros lo que lleva a hacer una distinción de dos capas superficiales diferentes de Si. Los cálculos que se realizaron mediante Car-Parrinello dieron los siguientes resultados: la distancia promedio de los enlaces de los dímeros es de $d \sim 2.27 \text{ \AA}$, el ángulo promedio de inclinación del dímero es de $\theta = 17^\circ$ y el incremento promedio $\Delta z = 0.67 \text{ \AA}$. Por otro lado, los resultados obtenidos mediante SIESTA son: la distancia promedio de los enlaces en los dímeros es de $\sim 2.38 \text{ \AA}$, el ángulo promedio de inclinación del dímero es de $\theta = 21^\circ$ y el incremento promedio $\Delta z = 0.84 \text{ \AA}$. Las diferencias en los resultados se pueden atribuir a que se usaron diferentes aproximaciones para tratar el funcional de correlación e intercambio y se utilizaron diferentes bases para expandir los estados electrónicos. Además, con GGA se obtienen parámetros de red más grandes mientras que con LDA se obtienen parámetros más pequeños. En la tabla I 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).

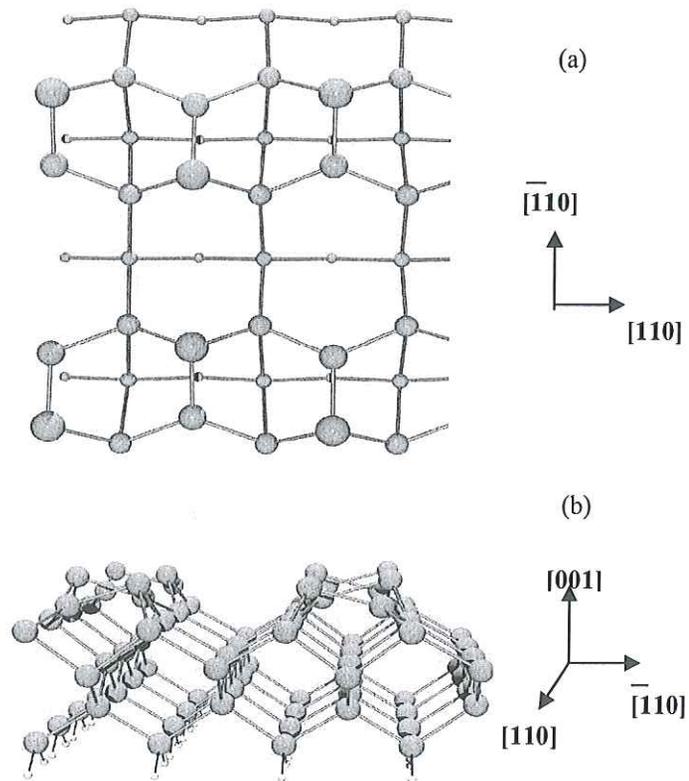


Figura 8. Superficie de Si(001) con reconstrucción $c(2 \times 4)$ (a) La vista superior de la configuración inicial de supercelda (b) Vista lateral de la configuración inicial en donde se aprecia la asimetría de los dímeros.

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 y LEED es la difracción de electrones de baja energía.

Longitud de enlace del dímero (Å)	Ángulo del dímero	Método	Referencia
TRABAJOS EXPERIMENTALES			
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
TRABAJOS TEÓRICOS			
2.27	14°	LDA	Kobayashi <i>et al.</i> , 1992
2.29	17°	LDA	Northrup J.E., 1993
2.35	10°	LDA	Uhrberg <i>et al.</i> , 1992
2.27	17°	LDA	Este trabajo ^a
2.38	21°	GGA	Este trabajo ^b

^a Cálculo realizado con el código Car-Parrinello.

^b Cálculo realizado con el código SIESTA.

IV.- Adsorción de S₂ sobre Si(001)c(2x4)

En la literatura existen pocos trabajos de investigación acerca de la adsorción de S en forma molecular. Entre los trabajos experimentales que se han publicado se encuentra el de Weser y colaboradores [1988], quienes evaporan S₂ sobre una celda electrolítica de Ge(001). La superficie semiconductor se dereconstruye y tiene una periodicidad Ge(001)(1x1)-S. Resultados similares fueron obtenidos por Lacharme y colaboradores [1999] usando las técnicas de LEED y AES. En lo referente a trabajos teóricos, no se encontraron publicaciones de la adsorción de S diatómico, sin embargo, en este escrito se presentan los resultados del estudio mediante DFT que se realizó para la adsorción de esta molécula sobre la superficie de Si(001)c(2x4). Los cálculos se realizaron en el esquema de Car-Parrinello con la aproximación LDA. El sistema inicial de estudio fue la superficie de Si(001)c(2x4) calculada anteriormente (sección III.3). Para realizar los cálculos de energía total se consideraron dos modelos de adsorción: El S₂ se adsorbe en forma molecular y, el S₂ se disocia en dos átomos de S para adsorberse sobre la superficie. En el primer modelo se propusieron las tres configuraciones iniciales de adátomos (posteriormente descritas) mientras que en el modelo de adsorción disociativa sólo se optimizaron dos configuraciones.

Las energías totales calculadas indican que la adsorción es en forma disociativa. Dos átomos de S se enlazan sobre sitios puente en dos diferentes dímeros de la superficie Si(001).

IV.1.- Adsorción no disociativa de la molécula de S₂ sobre la superficie Si(001)

IV.1.1.-Geometría 1

En la geometría 1 (G1), la molécula es adsorbida sobre un sitio puente a lo largo de un dímero de silicio como se muestra en la figura 9(b). Después de relajar la configuración inicial el dímero en el que se adsorbe la molécula se vuelve simétrico, pues la molécula S₂ satura los enlaces sueltos que existen en el 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 9(a) y 9(c), en las que además se se puede notar que los dímeros sin adsorbato permanecen asimétricos.

Los parámetros estructurales que se obtuvieron en G1 (veáse la figura 9) son: la longitud de enlace entre los átomos de S¹ y S² es ~2.13 Å, el enlace entre Si¹-S¹ es ~2.17 Å. La distancia entre los átomos de S² y Si⁵ es ~2.18 Å. La distancia entre los átomos que forman el dímero en el cual se adsorbió la molécula (Si¹-Si⁵), es ~2.34 Å, que es ligeramente mayor a la distancia promedio de los dímeros en los que no se adsorbió la molécula, ~2.29 Å.

El enlace del dímero de Si se debilita con la presencia de la molécula S₂, esto puede explicarse si consideramos que los átomos de silicio, al saturar todos 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 (Si¹-Si⁵) 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.

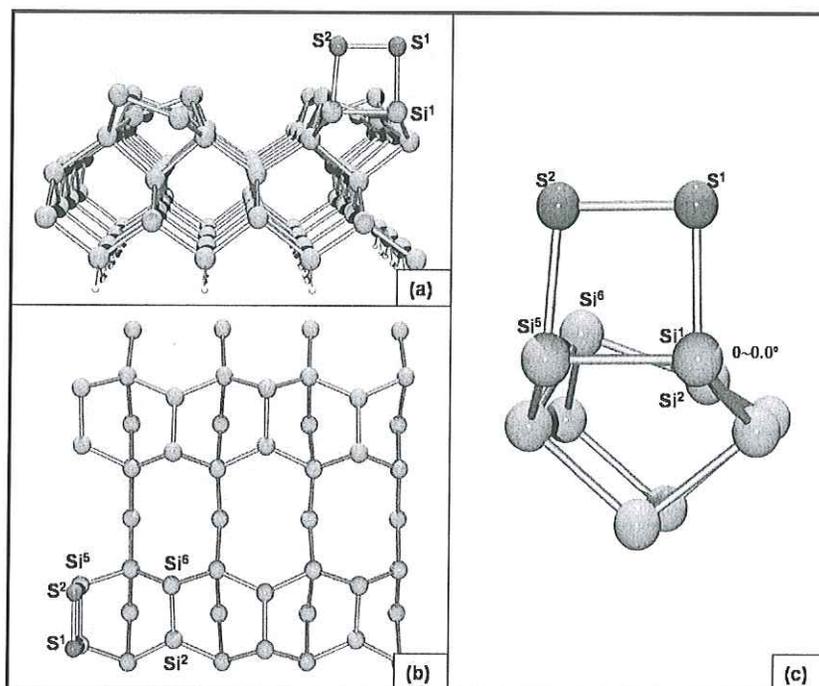


Figura 9. Adsorción de la molécula S_2 no disociada sobre la superficie $Si(001)c(2 \times 4)$ (a) Vista lateral del sistema de estudio en la que se muestra que el dímero en el que se adsorbe la molécula se vuelve simétrico mientras que los dímeros sin adsorbatos mantienen su inclinación (b) Vista superior de la supercelda en la que se ve la molécula sobre un dímero. (c) Vista lateral del dímero en el que se enlazó la molécula S_2 .

IV.1.2.- Geometría 2

La geometría 2 (G2), se muestra en la figura 10, la molécula está perpendicularmente orientada a la cadena de dímeros sobre el sitio antipunte entre dos dímeros de Si. Véase figura 10(b). Los parámetros estructurales obtenidos después de relajar esta configuración son: la distancia Si^9-S^1 es $\sim 2.17 \text{ \AA}$ y la distancia $Si^{10}-S^2$ es $\sim 2.14 \text{ \AA}$. El enlace formado entre S^1 y S^2 es $\sim 2.15 \text{ \AA}$. La distancia entre los átomos de Si que forman los dímeros en donde se adsorbió la molécula son $dSi^9-Si^{13} \sim 2.41 \text{ \AA}$ y $dSi^{10}-Si^{14} \sim 2.38 \text{ \AA}$. El enlace promedio de los dímeros sin adsorbato es de $\sim 2.30 \text{ \AA}$. El promedio de los ángulos de inclinación de los

dímeros en los que no se adsorbe la molécula es $\theta \sim 18^\circ$. Los dímeros en los que se adsorbió la molécula S_2 se redujeron a $\theta \sim 9^\circ$ y $\theta \sim 10^\circ$ respectivamente.

De nuevo, los enlaces de los dímeros con adsorbato se incrementan de 2.29 a $\sim 2.41 \text{ \AA}$ o $\sim 2.38 \text{ \AA}$. Estos incrementos, mayores que el encontrado en G1, pueden deberse a los esfuerzos locales que existen cuando los enlaces de los átomos Si^9 y Si^{10} tienden a buscar su orientación de tetraedro y también existe una contribución de los enlaces que no se saturaron en los dímeros.

Por otro lado, el declive de los dímeros en donde se adsorbe la molécula no desaparece porque, en este caso, la molécula S_2 no satura todos los enlaces sueltos que propician la asimetría en el dímero, sólo satura un enlace en cada átomo involucrado lo que promueve que la inclinación disminuya. Este enlace suelto también explica la diferencia de energía entre G1 y G2, esto es, G1 que no presenta estos enlaces es 0.16 eV/molécula más favorable que G2. Cabe mencionar que esta diferencia de energías es relativa a la configuración cuya energía calculada es menor, esto es, la configuración más favorable energéticamente se toma como energía cero. (Este criterio se aplicará en todos los resultados obtenidos). Algunos parámetros estructurales de la configuración 2 se muestran en la tabla II.

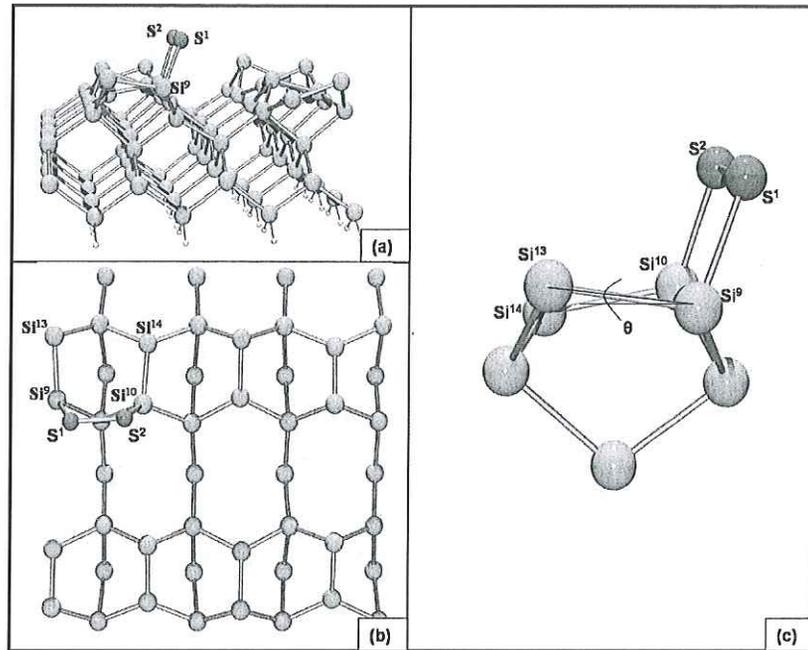


Figura 10.- Geometría 2 de la adsorción de la molécula S₂ en forma no dissociada sobre la superficie Si(001)c(2x4). (a) Vista lateral del sistema que muestra la asimetría de los dímeros con y sin adsorbato. (b) Vista superior de la supercelda en la que se puede ver el sitio en donde se enlazó S₂. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.

IV.1.3.- Geometría 3

En la geometría 3, la molécula de S₂ está sobre el sitio puente entre dos dímeros de Si. La molécula tiene la misma orientación que los dímeros de silicio como se muestra en la figura 11(b). Los parámetros estructurales obtenidos de esta configuración son: distancia entre átomos S¹-S² que forman la molécula S₂ es ~2.44Å (veáse la figura 11), que es más grande que el parámetro obtenido en G1 y G2. El enlace S²-Si⁶ es ~2.12 Å. La distancia entre S²-Si¹⁰ es ~2.10 Å. La inclinación de los dímeros en los que se enlaza la molécula es θ~11°. La inclinación de los dímeros en los que no se adsorbió la molécula es ~20°. Esta geometría es menos favorable que G1 por 0.95 eV/molécula adsorbida pues, en este caso, la molécula S₂

sólo satura 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 también menos favorable que G2 por 0.79 eV/molécula adsorbida pero, 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 el debilitamiento del enlace S^1-S^2 y en la disminución de algunos de los ángulos de inclinación de los dímeros sin adsorbato.

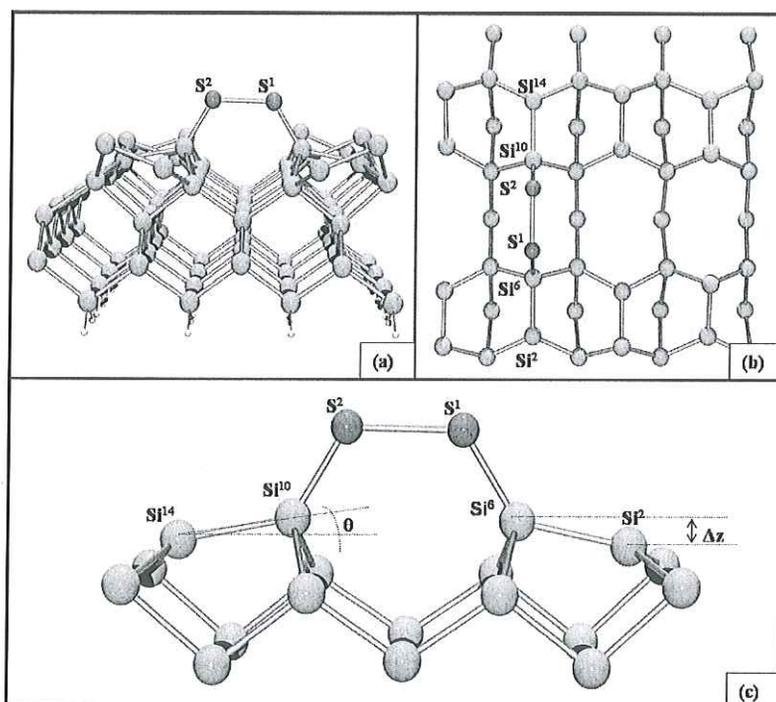


Figura 11. Geometría 3, de la adsorción no disociativa de la molécula S_2 . (a) Vista lateral del sistema en la que se ve que la molécula de S_2 se adsorbe sobre una trinchera en la superficie. (b) Vista superior de la supercelda en la que se muestra el sitio en el que se enlazó la molécula. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se enlazó la molécula.

IV.2 Adsorción de S₂ en forma disociada

IV.2.1.- Geometría 4.

En la configuración estructural inicial de la geometría 4 (G4), los átomos de S se adsorben sobre los sitios puente de dos dímeros de Si consecutivos, véase figura 12(b). Los cálculos de energía total indican que esta estructura es la más favorable para la adsorción de S₂ sobre Si(001) pues, la energía de esta geometría es 1.58 eV/molécula más baja que la energía de la configuración más estable del modelo de adsorción de la molécula no disociada. Esta diferencia de energía se debe a que, la molécula S₂ satura cuatro enlaces flotantes por supercelda, a diferencia de las configuraciones anteriores, en donde la molécula propiciaba a que hubiesen enlaces sueltos o en el mejor de los casos solo saturaba dos enlaces. Algunos de los parámetros obtenidos en la geometría 4 son: La distancia Si-Si en los dímeros con adsorbato es ~ 2.30 Å similar a la distancia de los dímeros en la superficie limpia, 2.29 Å. La longitud de los enlaces S-Si es ~ 2.17 Å. Los ángulos de inclinación de los dímeros en donde se depositó el S se reducen a $\theta \sim 0.0^\circ$, es decir, los dímeros con adsorbato se vuelven simétricos y esto se puede apreciar en las figuras 12(a) y 12(c). En la figuras también se observa que los dímeros sin adsorbato permanecen asimétricos. Los parámetros obtenidos en G4 son similares a los obtenidos en cálculos teóricos para la adsorción de S elemental sobre la superficie Si(001) [Romero *et al.*, 2001].

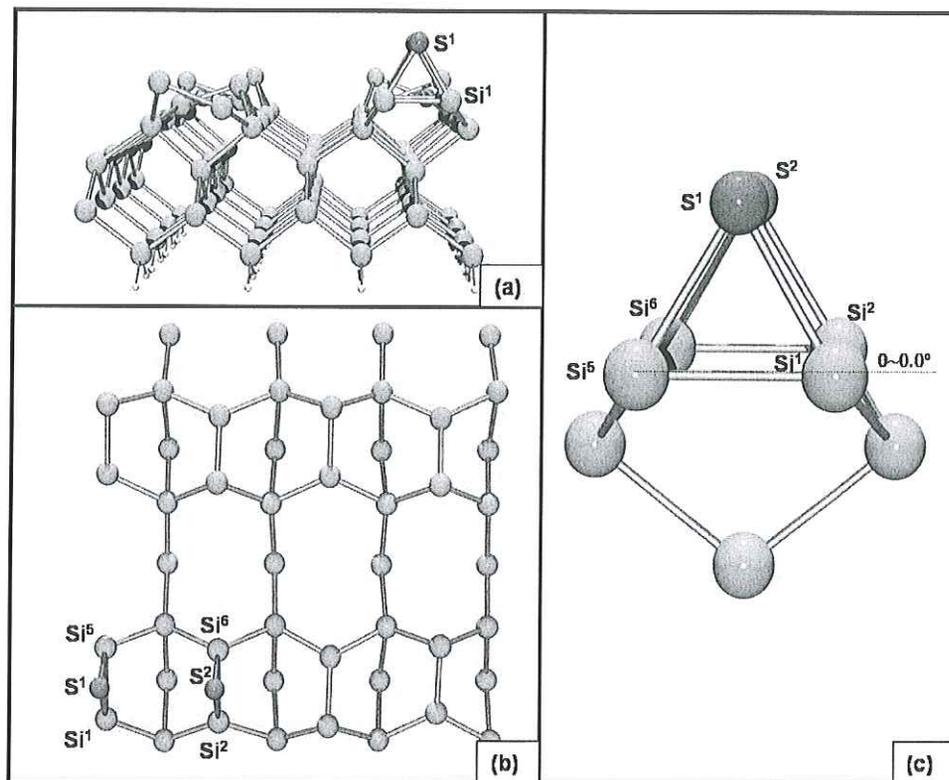


Figura 12.- Geometría 4, de la adsorción disociativa de la molécula S_2 . (a) Vista lateral de la configuración que muestra que los dímeros son simétricos por la presencia de S. (b) Vista superior del sistema que indica los sitios en los que se adsorbió la molécula. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió el S.

IV.2.2.- Geometría 5

La geometría 5 (G5) corresponde a la adsorción de la molécula disociada (dos unidades S) sobre dos sitios antipunte, como se muestra en la figura 13(b). La molécula en esta configuración satura el mismo número de enlaces sueltos que en G4, sin embargo es menos favorable por 0.81 eV/molécula. La diferencia en energía entre ambas configuraciones puede atribuirse a que existe un mayor esfuerzo local cuando el S se adsorbe en sitios antipunte, pues los dímeros Si^1-Si^5 y Si^2-Si^6 se acercan entre sí. Además los sitios antipunte son menos favorables para la adsorción del S [Romero *et al.*, 2001]. Los

dímeros de silicio con adsorbato tienen una longitud de ~ 2.40 Å, distancia que es superior al tamaño de los dímeros correspondientes en G4. El enlace entre S-Si es ~ 2.23 Å. Los dímeros en los que se enlaza la molécula se vuelven simétricos, pues la molécula satura los enlaces flotantes causantes de la asimetría. Estos resultados son similares a los obtenidos en la adsorción de S elemental sobre sitios antipunte de la superficie Si(001)c(2x4) [Romero *et al.*, 2001]. En la tabla II se muestran algunos de los parámetros estructurales de esta geometría.

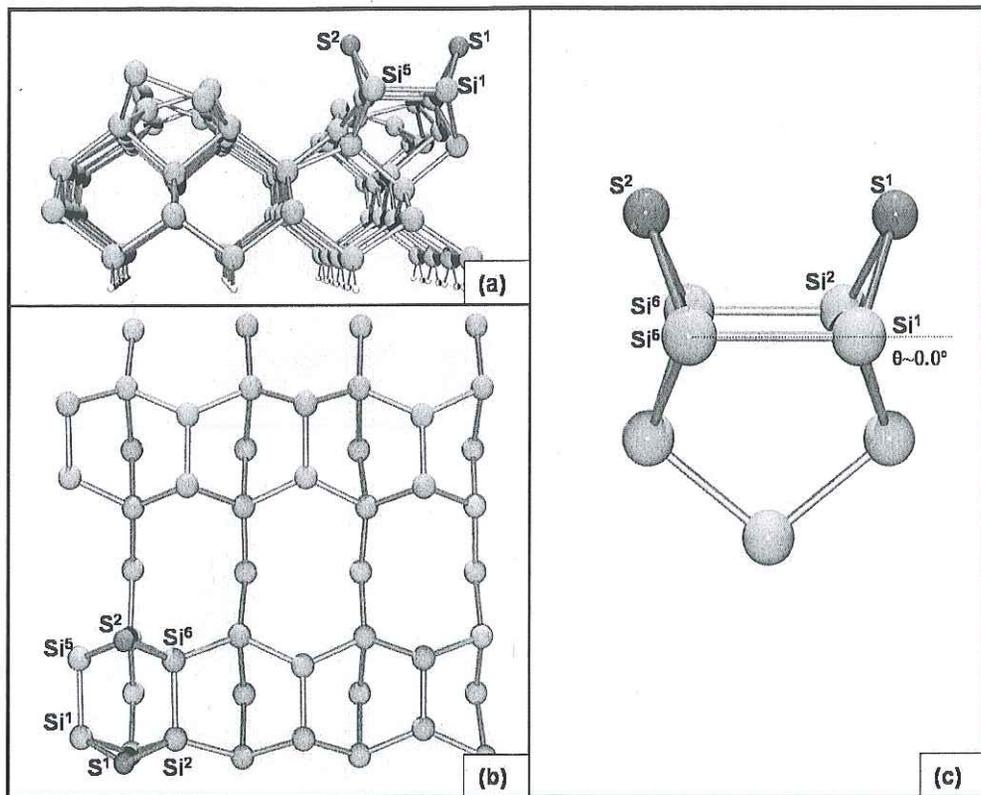


Figura 13. Geometría 5, de la adsorción de la molécula S_2 no disociada. (a) Vista lateral del sistema. (b) Vista superior de la supercelda en la que se muestra que los S's se adsorben sobre sitios antipunte. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.

Tabla II.- Parámetros calculados de la adsorción disociativa y no disociativa de S₂ sobre la superficie de Si(001).

	GEOMETRÍAS				
	G1	G2	G3	G4	G5
d _{Si-Si} (Å)	2.34	2.41, 2.38	2.41, 2.46	2.30	2.39, 2.40
d _{Si-S} (Å)	2.17	2.17, 2.14	2.11	2.17	2.23
d _{S-S} (Å)	2.13	2.15	2.44	-	-
θ (°)	0.0	9, 10	11	0.0	0.0
α* (°)	19	18.0	20	19	18

*α =Angulo promedio de inclinación de los dímeros sin adsorbato.

V.- Adsorción de H₂S sobre Si(001)

Estudios experimentales mediante UPS realizados por Schörder-Bergen y Ranke [1990] muestran que la adsorción de H₂S sobre la superficie Si(001)_c(2x4) es parcialmente disociativa (H₂S→HS+H) a 150K, y completamente disociativa (H₂S→S+2H) a 550K.

Resultados similares fueron obtenidos para la adsorción de la molécula D₂S, sobre la superficie Si(001) por Rezaei, Stipe y Ho usando STM en ultra alto vacío y variando la temperatura [Rezaei *et al.*, 1999]. En su trabajo, Rezaei y colaboradores muestran que por debajo de 200K el D₂S se disocia en unidades DS y D que son adsorbidos sobre dímeros de silicio vecinos, a 200K o más el D₂S se disocia en S y dos unidades D. El azufre y los dos átomos D son enlazados a diferentes dímeros. Estos resultados son notables pues, experimentos previos realizados por Rezaei y colaboradores para la adsorción de D₂S y H₂S sobre la superficie de Si(111), muestran que estas moléculas no presentan diferencias significativas en su comportamiento [Rezaei *et al.*, 1998]. Por otro lado, Çakmak y Srivastava desarrollaron cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de densidad para la adsorción de H₂S sobre Si(001)[Çakmak y Srivastava, 1999]. En particular ellos proponen modelos geométricos para la adsorción parcial y completamente disociada de H₂S sobre Si(001). En el primer caso las unidades H y SH están en el mismo dímero de Si. En el segundo caso ellos han considerado la adsorción de S y 2H sobre la superficie con periodicidad de (2x1) pero sin formación de dímero. En sus cálculos Çakmak y Srivastava usaron una celda unitaria (2x1) y no consideran la adsorción de H₂S sobre diferentes dímeros. A diferencia de Çakmak and Srivastava en este trabajo se usa una celda que contiene 8 dímeros de silicio por lo que podemos considerar la adsorción de

unidades S y H sobre dímeros de Si diferentes. Teniendo en cuenta los resultados publicados anteriormente, se propusieron dos modelos de adsorción para la molécula de H_2S : La molécula se adsorbe en forma parcialmente disociada (H_2S se adhiere a la superficie como unidades HS y H) y; la molécula se adsorbe en forma completamente disociada (H_2S se adhiere a la superficie como dos unidades H y una unidad S). En el primer modelo se consideraron tres configuraciones iniciales, que serán descritas posteriormente, siendo la más favorable la que corresponde a la adsorción de las unidades HS y H sobre el mismo dímero. En el segundo modelo se consideraron 4 geometrías iniciales. La geometría que resultó más estable es la que corresponde a la adsorción de S sobre un dímero y los H's sobre el dímero siguiente.

V.1.- Molécula H_2S parcialmente disociada

V.1.1.- Geometría 1

La geometría 1 (C1) corresponde a la adsorción de unidades SH y H sobre el mismo dímero, las unidades HS fueron enlazadas al átomo de silicio más bajo del dímero y el H al átomo de Si más alto. Después de relajar las posiciones atómicas se obtuvo la superficie mostrada en la figura 14. Esta geometría fue usada por Çakmak y Srivastava en cálculos previos de la adsorción de H_2S sobre la superficie de Si(001) y también en el estudio de la adsorción de H_2S sobre la superficie (110) de semiconductores de los grupos III-V, donde los HS se adsorbieron en el catión y el H al anión [Dudzic *et al.*, 1996; Çakmak y Srivastava, 1998].

Las distancias de enlace de los átomos en la superficie, así como los ángulos de inclinación de dímeros se modifican cuando la molécula se adsorbe, específicamente la inclinación del dímero en donde se adherió la molécula fue reducida a $\theta \sim 2^\circ$, pues los enlaces sueltos que originaban el declive del dímero en la superficie limpia fueron saturados. En la figura 14(a) se puede apreciar la diferencia que existe en el ángulo de inclinación del dímero con adsorbato, que es casi simétrico, y los dímeros sin adsorbato, que mantienen un ángulo similar a los obtenidos en la superficie limpia. Además, otro cambio que se presenta en la superficie es el incremento del enlace del dímero $\text{Si}^1\text{-Si}^5$ (veáse figura 14) con respecto a la superficie limpia, esta longitud aumentó ligeramente a $\sim 2.39 \text{ \AA}$. El incremento en el dímero puede deberse al cambio de carácter de los orbitales de los silicios Si^1 y Si^5 que forman el enlace, esto es, en la superficie limpia los orbitales de los silicios Si^1 y Si^5 eran de tipo sp^3 y sp^2 respectivamente y, al formar el enlace con la molécula los orbitales de los átomos de Si en el dímero son de tipo sp^3 , en consecuencia la longitud de enlace incrementa, pues a mayor carácter p en los orbitales, mayor es la distancia del enlace [Alcock, 1990]. Otros parámetros que se obtuvieron son: la distancia de enlace de Si-H^1 es $\sim 1.53 \text{ \AA}$, ligeramente más grande que la suma de sus radios covalentes (1.47 \AA). La longitud de enlace de S-H^2 es $\sim 1.37 \text{ \AA}$, cerca a la suma del radio covalente (1.34 \AA). El enlace S-Si es $\sim 2.15 \text{ \AA}$, ligeramente más pequeño que la suma de los radios covalentes (2.21 \AA). Esos resultados y otros parámetros estructurales están presentes en la tabla III en la que también se incluyen resultados de cálculos realizados por Çakmak y Srivastava para una geometría semejante. En los valores de la tabla III se puede observar que existen pequeñas diferencias en las longitudes de enlace obtenidas por ambos

cálculos. Estas diferencias se pueden atribuir al hecho de que los cálculos de Çakmak y Srivastava fueron realizados con una celda (2x1) y la superficie de Si(001) estaba completamente cubierta por H_2S . En cambio, los resultados que obtuvimos fueron obtenidos al realizar los cálculos en una celda (4x4) en donde solo se adsorbió una molécula.

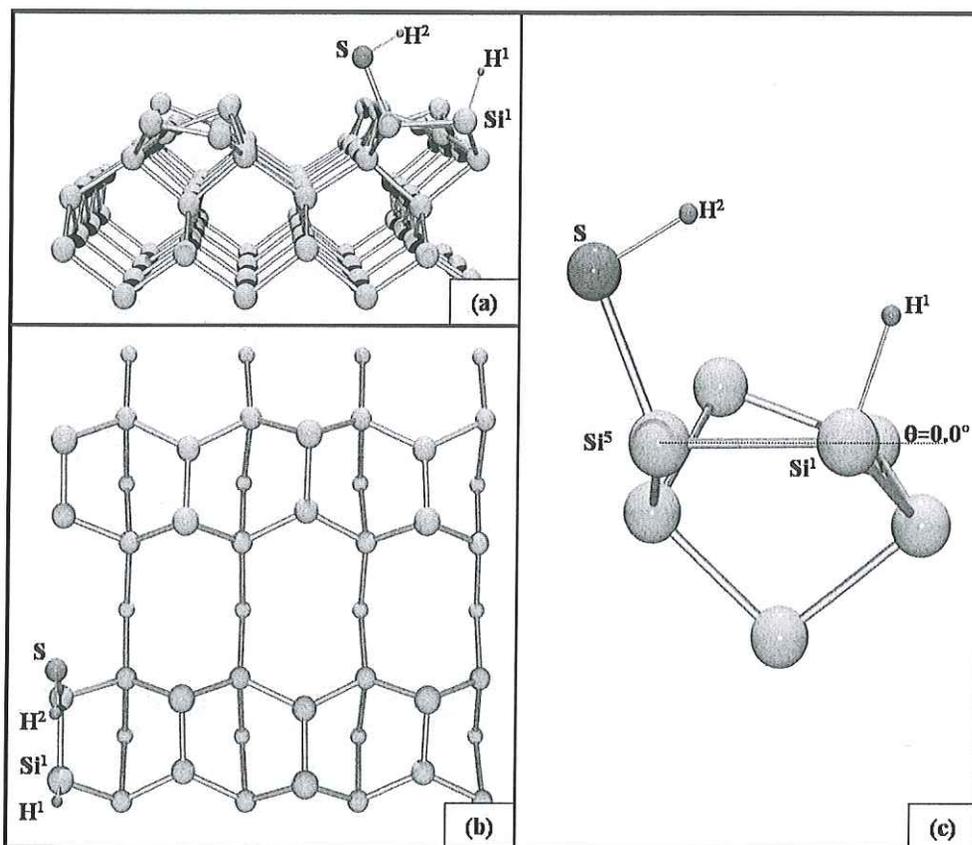


Figura 14. Geometría 1 de la adsorción parcialmente disociativa de la molécula H_2S . (a) Vista lateral del sistema en donde se observa que los dímeros sin adsorbato conservan su asimetría. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral del dímerno en donde se asorbió la molécula.

V.1.2.- Geometría 2.

La geometría 2 (C2) corresponde a la adsorción de unidades HS y H en diferentes dímeros de Si. La unidad HS se colocó sobre el átomo más bajo de Si en un dímero y la unidad H en un átomo más alto del dímero de Si. Esta configuración es similar a una observada por Rezaei y colaboradores [1999] en la adsorción de D₂S sobre la superficie Si(001), en donde las unidades DS se adsorben en sitios antipunto entre dos cadenas de dímeros de silicio. Después de relajar las posiciones atómicas se obtuvo la estructura que se muestra esquemáticamente en la figura 15.

Cuando se adsorben las unidades HS y H la inclinación de los dímeros Si¹-Si⁵ y Si²-Si⁶ se reduce a $\theta \sim 7^\circ$ y $\theta \sim 11^\circ$ respectivamente. La reducción del ángulo de inclinación es menos pronunciada que en el caso de la adsorción de la molécula en el mismo dímero, pues las unidades HS y H sólo saturan un enlace suelto en cada uno de los dímeros. Nuevamente, la distancias de los enlaces Si-Si aumentaron con la presencia de la molécula, en este caso la distancia Si¹-Si⁵ con la presencia de la especie HS aumentó a $\sim 2.42 \text{ \AA}$ y la distancia Si²-Si⁶ se incrementó a $\sim 2.37 \text{ \AA}$ con la presencia del H. La longitud de enlace de Si⁶-H² es $\sim 1.53 \text{ \AA}$, igual que la obtenida en el cálculo anterior. El enlace S-H¹ es $\sim 1.38 \text{ \AA}$ y el enlace S-Si⁵ es $\sim 2.16 \text{ \AA}$, estos valores son semejantes a los obtenidos en al cálculo anterior.

Los cálculos de energía total indican que C2 es menos estable que C1 por 0.23 eV/molécula. Este resultado es esperado ya que la configuración C2 permite que haya dos enlaces sueltos sobre la superficie de Si(001), uno por cada dímero en donde se adsorben

las unidades HS y H, por lo que vemos que la saturación de enlaces sueltos es un factor importante para reducir la energía del sistema.

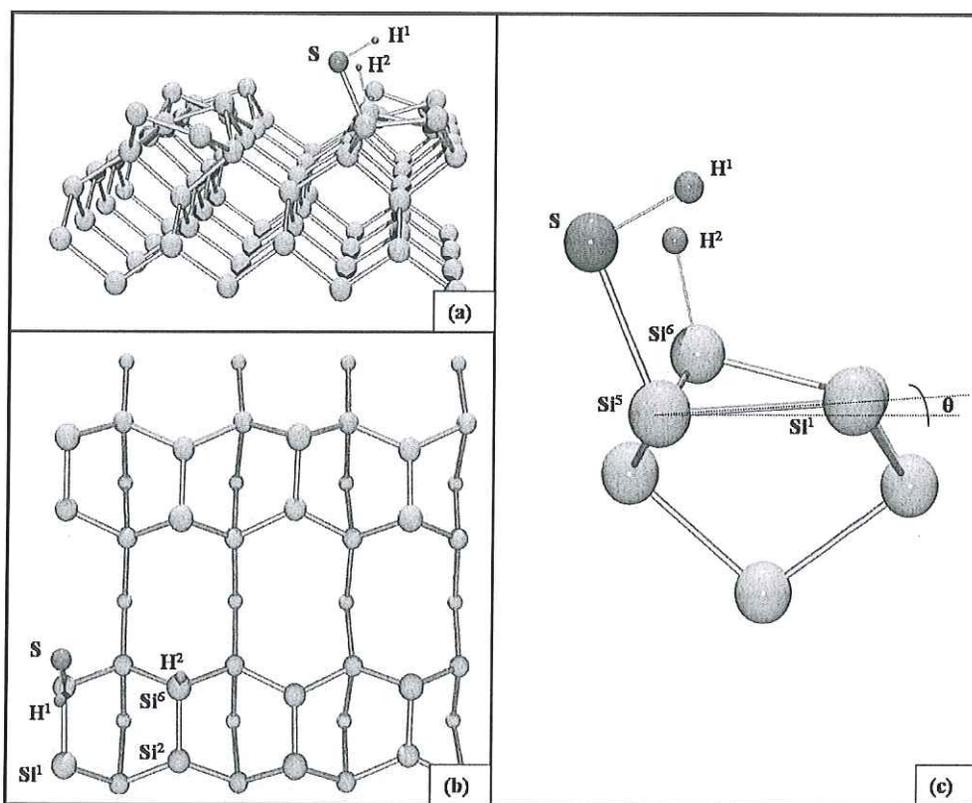


Figura 15. Adsorción parcialmente disociativa de la molécula H_2S , geometría 2. (a) Vista lateral del sistema. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbieron las unidades HS y H.

V.1.3.- Geometría 3.

La geometría 3 (C3) fue propuesta con base en el trabajo de STM realizado Rezaei y colaboradores [1999], quienes usando la punta del STM, fueron capaces de cambiar el arreglo de los adsorbatos en la superficie moviendo las unidades DS sobre el enlace del dímero de silicio, de esta manera, se propuso cambiar la orientación de la unidad HS en C2. Después de relajar las posiciones atómicas la configuración que se obtuvo se muestra en forma esquemática en la figura 16. La rotación de la unidad HS cambia la orientación del dímero, es decir, el átomo de Si que estaba hacia arriba ahora se encuentra abajo con respecto al otro átomo de Si en el dímero, y el ángulo de inclinación es de $\sim 10^\circ$. El cambio de orientación puede deberse a que la nube de carga electrónica del S repele al enlace suelto del átomo que originalmente estaba arriba, por lo que este átomo tiene que moverse hacia abajo modificando de esta manera la inclinación de este dímero. Esto también explica porque el ángulo de inclinación del dímero vecino (donde se adsorbe el H) también se reduce a $\sim 3^\circ$, pues al haber un cambio de orientación en el dímero por la presencia del HS se modifican las posiciones de los átomos de silicio de la segunda capa que, en consecuencia, afectan el dímero vecino. Otros parámetros que se obtuvieron son: las longitudes de enlace de los dímeros $\text{Si}^1\text{-Si}^5$ y $\text{Si}^2\text{-Si}^6$ en donde se enlazaron las unidades HS y H respectivamente son $\sim 2.34 \text{ \AA}$ y $\sim 2.35 \text{ \AA}$. El enlace Si-H es $\sim 1.53 \text{ \AA}$, el enlace S-H es $\sim 1.38 \text{ \AA}$ y el enlace S-Si es $\sim 2.16 \text{ \AA}$. Esos resultados y otros parámetros estructurales están presentes en la tabla III.

Los parámetros obtenidos de esta configuración son similares a los obtenidos en C2, pero cabe mencionar que las longitudes de los dímeros de silicio para esta geometría

son menores que en C2. En principio, este resultado puede pensarse como un intento del S de saturar los enlaces sueltos del dímero, sin embargo esto se vería reflejado en el debilitamiento del enlace S-H, situación que no ocurre, de esta manera la reducción del enlace del dímero sólo puede deberse a los esfuerzos locales inducidos por la presencia del HS sobre el dímero. Además, este argumento puede apoyarse en la diferencia de energía entre C2 y C3, ambas configuraciones tienen el mismo número de enlaces sueltos (1 por cada dímero) pero, C3 es menos estable que C2 por 0.37eV/molécula.

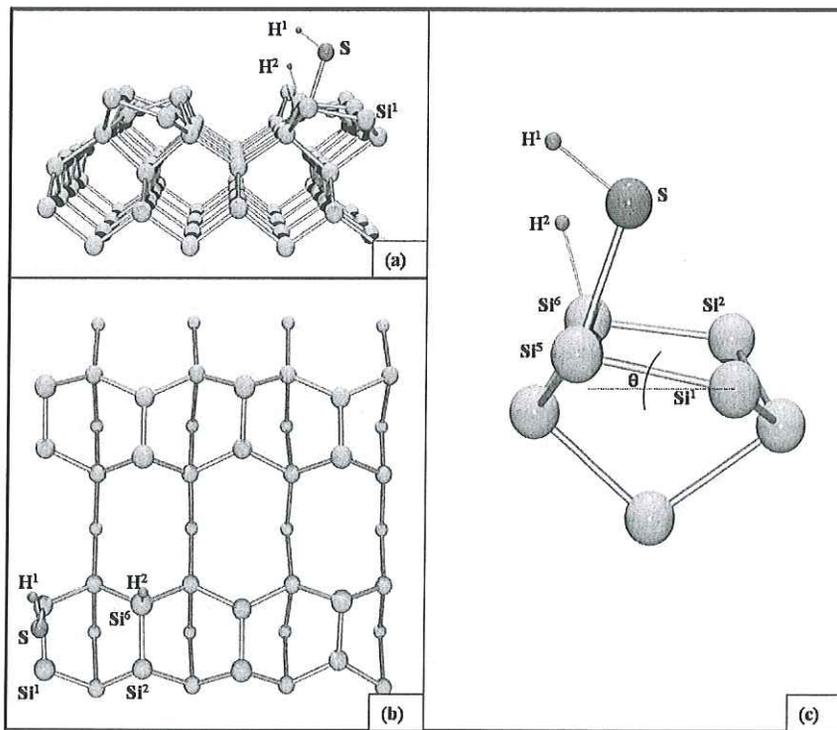


Figura 16. Geometría 3 de la adsorción parcialmente disociativa de la molécula H₂S. (a) Vista lateral del sistema en donde se observa la presencia de dímeros asimétricos aún con la presencia de la molécula. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbieron las unidades HS y H.

Tabla III. Parámetros estructurales para la adsorción parcialmente disociada de la molécula H₂S sobre la superficie de Si(001).

	C1	C2	C3
d Si ¹ -Si ⁵ (Å)	2.39 (2.406)*	2.42	2.34
d Si ² -Si ⁶ (Å)		2.37	2.35
d _{Si-S} (Å)	2.15 (2.142)	2.16	2.16
d _{Si-H} (Å)	1.53 (1.534)	1.53	1.53
d _{S-H} (Å)	1.37 (1.39)	1.38	1.38
d _{S-Si⊥} (Å)	1.97 (1.83)	1.94	2.16
Δz Si ¹ -Si ⁵ (Å)	0.09	0.29	0.41
Δz Si ² -Si ⁶ (Å)		0.46	0.14
Δz S-H(Å)	0.69 (0.95)	0.67	0.75
Δz Si-H(Å)	1.45 (1.46)	1.48	1.44
ω ₁	30° (43)	29°	33°
ω ₂	71° (72)	75°	70°
ω ₃	2° (2)	7°	10°
ω ₄		11°	3°

* Los valores entre paréntesis son tomados de los resultados de Çakmak y Srivastava [1999].

ω₁ Angulo de inclinación del adsorbato HS.

ω₂ Angulo de orientación del enlace SiH.

ω₃ Angulo de inclinación de Si-Si cuando tienen adsorbido la unidad HS.

ω₄ Angulo de inclinación del dímero Si-Si en el que se adsorbe una unidad H.

V.2.- Molécula H₂S completamente disociada

V.2.1.- Geometría 4

La geometría 4 (C4) que se utilizó para realizar los cálculos de la adsorción de la molécula completamente disociada fue propuesta inicialmente por Çakmak y Srivastava [1999] y se muestra en la figura 17. En esta configuración el S y dos átomos de H están sobre el mismo dímero. Al adsorberse la molécula, el dímero en donde se adsorbe se rompe y los átomos de los silicios se mueven cerca de las posiciones ideales de superficie. La distancia entre los dos átomos de Si con adsorbato es $\sim 3.50 \text{ \AA}$, similar a la distancia entre silicios en la superficie ideal. Las longitudes de enlace calculadas para Si-H y Si-S son $\sim 1.53 \text{ \AA}$ y $\sim 2.16 \text{ \AA}$ respectivamente, estas distancias son similares que las obtenidas en las geometrías anteriores. La distancia vertical entre el átomo de S y el punto medio entre los átomos de Si que formaban el dímero es $\sim 1.23 \text{ \AA}$, más grande que el valor experimental obtenido entre una monocapa de azufre y la superficie Si(001)-(1x1), 1.09 \AA , [Papageorgopoulos *et al.*, 1997]. Esta diferencia en la distancia vertical es porque el ambiente local de esta geometría es diferente de la superficie Si(001)-(1x1) completamente dereconstruida [Romero *et al.*, 2001; Papageorgopoulos *et al.*, 1997]. La distancia vertical entre los átomos de H y el plano en donde se encuentran los átomos de Si que formaban el dímero es $\delta \sim 1.0 \text{ \AA}$. Esos resultados y otros parámetros estructurales se muestran en la tabla IV y son semejantes a los resultados de Çakmak y Srivastava [1999].

La molécula H₂S reduce el mismo número de enlaces sueltos en las geometrías C1 y C4, sin embargo, los cálculos de energía indican que C4 es más estable que C1 por 0.56 eV/molécula , resultado que es congruente con los reportados por Çakmak y Srivastava

quienes encontraron una diferencia de energía de 0.59 eV entre las dos configuraciones. Esta diferencia en energía se puede atribuir a la diferencia de esfuerzos locales en ambas configuraciones, pues en C4, los átomos de Si se encuentran más relajados tratando de alcanzar las posiciones ideales de bulto.

Se optimizaron configuraciones atómicas y se calcularon energías totales de otras diferentes configuraciones con la molécula H_2S completamente disociada y encontramos que algunas de ellas son más estables que la geometría 4.

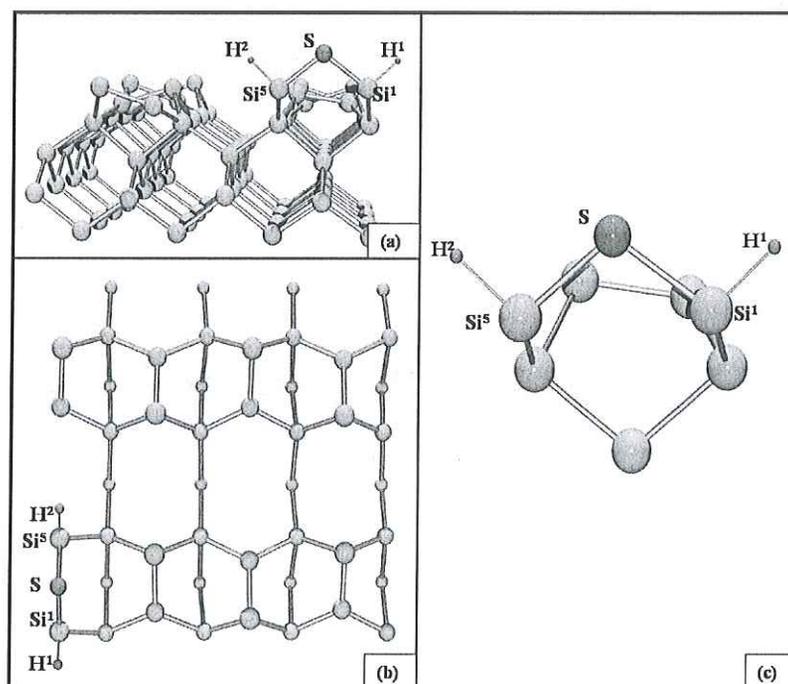


Figura 17.- Geometría 4 de la adsorción completamente disociativa de la molécula H_2S . (a) Vista lateral de la supercelda en la que se observa el rompimiento de un dímerno por la presencia de la molécula. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los átomos de Si en los que se adsorbió la molécula.

V.2.2.- Geometría 5

La configuración más estable para la adsorción de S y dos átomos de H corresponde a la adsorción de un átomo de S sobre un dímero y los dos H en un dímero vecino. Después de la relajación de las posiciones atómicas, se encontró la geometría mostrada en la figura 18. Ambos dímeros de Si llegan a ser simétricos, pues los enlaces sueltos que promovían la asimetría fueron saturados. Las longitudes de enlace de los dímeros de Si en donde se adsorben el S y los H se incrementan ligeramente a ~ 2.30 y 2.38 \AA respectivamente, el incremento en la longitud es porque al adsorberse la molécula los orbitales de los silicios vuelven a tener carácter sp^3 . Cabe mencionar que el incremento en la longitud de los dímeros está relacionado con el tipo de adsorbato, esto es, el dímero en donde se adsorbió el S tuvo un incremento menor en la longitud que el dímero en donde se adsorbió el H. Esta diferencia puede deberse a que la nube electrónica del S está forzando a que el ángulo entre Si-S-Si disminuya, de manera que el incremento en la longitud del dímero es menor. Las distancias calculadas entre Si-H y S-Si son similares a las obtenidas en las configuraciones anteriores, esto es $\sim 1.53 \text{ \AA}$ y 2.18 \AA respectivamente. La distancia vertical entre el S y el dímero en el que se deposita es de 1.85 \AA que está en buen acuerdo con las medidas experimentales de 1.87 \AA obtenidas en la adsorción de media monocapa de S sobre Si(001) [Papageorgopoulos *et al.*, 1997]. Estos resultados y otros parámetros estructurales están en la tabla IV.

C5 es la geometría más estable para la adsorción de H_2S sobre la superficie Si(001)c(2x4), es más estable que C1 (molécula parcialmente disociada) y por 1.28 eV/molécula y que C4 por 0.72 eV/molécula . La estabilidad de esta geometría con

respecto a las demás se debe al número de enlaces sueltos que se saturan, en C5 se saturan cuatro enlaces sueltos por supercelda, mientras que en C1 y en C4 sólo se saturan dos.

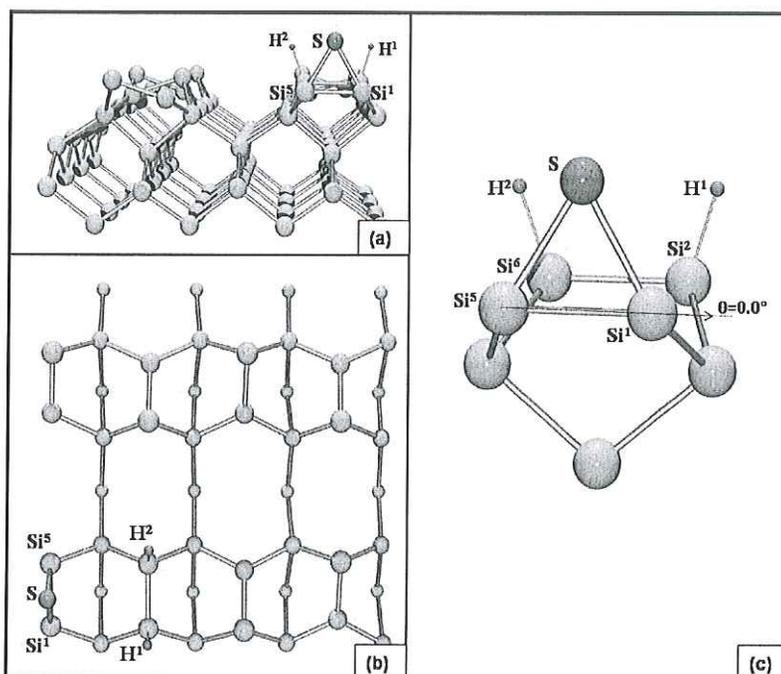


Figura 18. Geometría 5 de la adsorción completamente disociativa de la molécula H₂S. (a) Vista lateral de la supercelda en la que se observa que los dímeros con adsorbato se vuelven simétricos. (b) Vista superior de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros con adsorbato.

V.2.3.- Geometrías 6 y 7

La configuración 6 (C6) se muestra en la figura 19. El átomo de S es localizado entre dos dímeros de Si en un sitio antipunte y los átomos de H se enlazaron en los extremos

opuestos de los dímeros en donde se adsorbió el S. Cuando se adsorbe la molécula de esta manera satura los enlaces sueltos de los dímeros en los que se enlazó de manera que los dos dímeros son casi simétricos. Las longitudes de los dímeros de Si en donde se llevó a cabo la adsorción se incrementaron a ~ 2.40 Å. El enlace Si-H es ~ 1.53 Å similar al obtenido en las configuraciones anteriores. La distancia entre S-Si es ~ 2.26 Å, valor que es ligeramente mayor a los obtenidos en las geometrías anteriores pero igual al obtenido en la adsorción de media monocapa de S sobre sitios antipunte de la superficie Si(001) [Romero *et al.*, 2001].

Aunque en C6 y en C5 hay la misma cantidad de enlaces no saturados existe una diferencia de energía entre las configuraciones, pues los resultados en energía total muestran que C5 es más favorable que C6 por 0.63 eV/molécula. Esta diferencia se atribuye a los esfuerzos locales de cada una de las geometrías y específicamente a que los sitios puente son más favorables que los sitios antipunte para la adsorción de S [Romero *et al.*, 2001].

La geometría 7 (C7) difiere de la geometría 6 por la posición de los átomos de H, los cuales están enlazados en otros dímeros. Esta configuración produce cuatro enlaces sueltos por supercelda por esta razón es menos favorable que la geometría 5 por 1.47 eV/molécula.

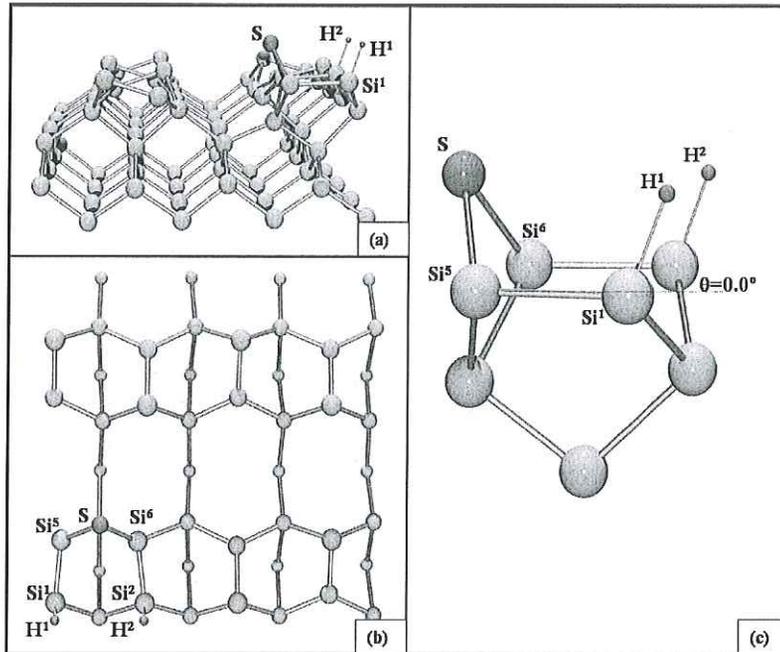


Figura 19. Geometría 6 de la adsorción de la molécula H₂S completamente disociada. (a) Vista lateral de la configuración en la que se puede apreciar que los dímeros se vuelven simétricos con la presencia del adsorbato. (b) La vista superior de la supercelda, en la que se aprecia la capa de dímeros y dos capas de átomos de Si. (c) Vista lateral de los dímeros con adsorbato.

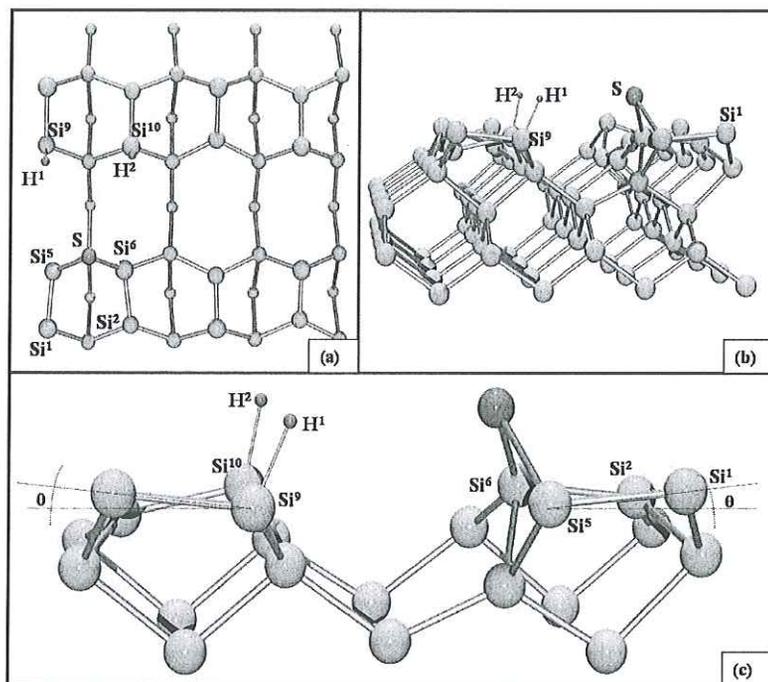


Figura 20. Geometría 7 de la adsorción de la molécula H₂S completamente disociada. (a) Vista superior de la configuración inicial en la que se aprecia la molécula, la capa de dímeros y dos capas de átomos de Si. (b) Vista lateral de la configuración inicial. (c) Vista lateral de los dímeros en los que se adsorbió la molécula.

Tabla IV.- Parámetros estructurales de la adsorción de la molécula H₂S completamente disociada.

	C4	C5	C6
$d_{\text{Si1-Si2}} (\text{Å})$	3.50	2.30	2.40
$d_{\text{Si3-Si4}} (\text{Å})$	-	2.38	-
$d_{\text{Si-S}} (\text{Å})$	2.16 (2.14)	2.18	2.26
$d_{\text{Si-H}} (\text{Å})$	1.53 (1.53)	1.53	1.53
$\Delta Z_{\text{S-SiSi}} (\text{Å})$	1.23 (1.22)	1.85	1.39
$\Delta Z_{\text{H-Si}} (\text{Å})$	1.01 (1.04)	1.45	1.43

* Los valores entre paréntesis son tomados de los resultados de Çakmak y Srivastava [1999].

$\Delta Z_{\text{H-Si}}$ Diferencia en altura entre el Si y el H.

$\Delta Z_{\text{S-SiSi}} (\text{Å})$ Diferencia en altura entre el S y el dímerno de silicio en el que se adsorbe.

VI.- Adsorción N_2 sobre $Si(001)c(2\times 4)$

Las reacciones entre silicio y nitrógeno han sido ampliamente estudiadas debido a que los nitruros de silicio tienen aplicaciones en dispositivos tecnológicos [Bush *et al.*, 1994; Schrott *et al.*, 1981]. En particular, las películas de nitruro de silicio se pueden usar como aislantes o para pasivar superficies de dispositivos electrónicos [Sze, 1981]. No obstante, son pocos los trabajos que reporten estudios de la adsorción de la molécula N_2 sobre $Si(001)$ como fuente de nitrógeno para tratar la superficie debido a que la alta energía de disociación de la molécula dificulta las reacciones, entre estos trabajos podemos mencionar el realizado por Bush y colaboradores [1994] quienes preadsorben sodio sobre la superficie de silicio $Si(001)-2\times 1$ para promover la nitruración. Por otro lado Ueno y Ornellas [2001] realizaron un trabajo teórico de los aspectos iniciales de la reacción de un átomo de N con la superficie $Si(001)-2\times 1$ y reportaron que átomos de N son adsorbidos en sitios puente sobre dímeros, la presencia de los átomos de N rompe el dímero para enlazarse.

En esta parte del trabajo de tesis se hace un estudio de la adsorción de N_2 sobre $Si(001)c(2\times 4)$ mediante DFT utilizando el código SIESTA. El sistema inicial utilizado para realizar los cálculos de energía total es una superficie limpia de $Si(001)$ reconstruida en $c(2\times 4)$, descrita en la sección III.3.2. utilizando funciones DZP para describir los adsorbatos. Dentro del trabajo se consideraron dos modelos para la adsorción de la molécula N_2 : la molécula se adsorbe sin disociarse y; la molécula se disocia en dos unidades N para enlazarse a la superficie.

VI.1. Molécula N₂ sin disociarse

La primera geometría (GN1) corresponde a la adsorción de la molécula N₂ sin disociar. La molécula N₂ se adsorbe sobre un sitio puente sobre un dímero y se orienta en la misma dirección del dímero. En la figura 21 se observa esta configuración. Después de relajar la geometría la molécula N₂ sólo forma un enlace con el dímero como se muestra en la figura 21 (b), además en esa figura se aprecia que la presencia de la molécula N₂ no rompe el dímero de Si en el que se adsorbió. Los parámetros estructurales que se obtuvieron son: La distancia Si-Si es ~ 2.38 Å, de igual valor que en la superficie limpia; el enlace Si²-N¹ es ~ 1.95 Å; el enlace N¹-N² es ~ 1.22 Å, que corresponde a la distancia de enlace entre nitrógenos cuando presentan un doble enlace. Los ángulos de inclinación de los dímeros sin adsorbato son iguales a los que presenta la superficie limpia, esto es, $\sim 21^\circ$. El dímero en el que se adsorbió la molécula N₂ si presenta una inclinación diferente, $\sim 7^\circ$.

Es de esperar que haya cambios en la superficie con la presencia de la molécula, sin embargo, en este caso vemos que todos los dímeros que originalmente estaban en la superficie Si(001)c(2×4) están presentes después de la adsorción de N₂ y además el tamaño de los dímeros no se afectó significativamente. El cambio más notable que sufrió la superficie con la presencia de la molécula es la variación de inclinación del dímero con adsorbato. Como hemos visto anteriormente, el cambio de inclinación del dímero puede deberse a la saturación de uno de los enlaces sueltos del dímero de silicio que en principio promovían la asimetría. Al saturarse uno de los enlaces hay menos carga por distribuir y se reduce la inclinación del dímero.

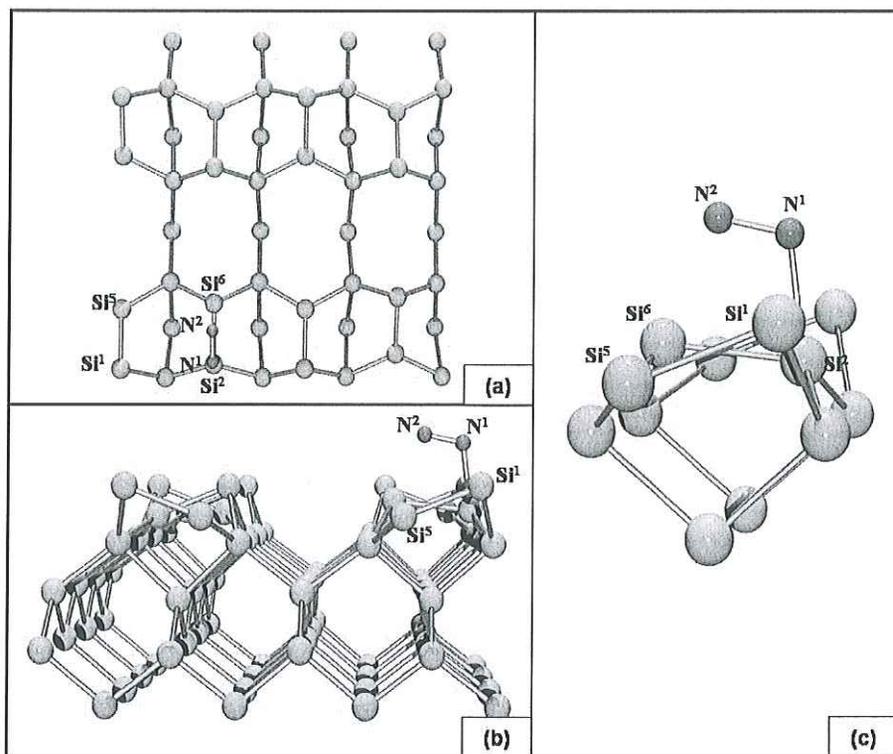


Figura 21. Geometría GN1. Adsorción de una molécula de N₂ sobre Si(001)c(2×4). (a) Vista superior de la supercelda en la que se aprecia la orientación de la molécula de N₂ sobre el sustrato. (b) Vista lateral de la configuración en la que se aprecia la inclinación de los dímeros. (c) Vista de los átomos de Si involucrados en el enlace con N₂.

VI.2. Molécula N₂ disociada

La segunda geometría (GN2) utilizada en el estudio de adsorción de la molécula N₂ se muestra en la figura 22. Dos átomos de N se adsorben en sitios puente de dímeros consecutivos (veáse figura 22 (a)). Es necesario aclarar que existen otras posibles formas de adsorber dos átomos de N en la superficie de Si(001)c(2×4) pero, ante la ausencia de resultados experimentales que ayuden a identificar los sitios de adsorción más favorables, se consideraron sólo las configuraciones más simples. La geometría GN2 es energéticamente más favorable que GN1 por 0.28 eV/molécula. En este contexto, cualquier otra geometría de molécula disociada con sitios de adsorción más favorables que GN2 será

más favorable que GN1 (molécula no disociada). Por otro lado, en la configuración GN2 (figura 22) se observa que los enlaces de los dímeros de silicio se rompen. La distancia entre $\text{Si}^1\text{-N}^1$ es de $\sim 1.74 \text{ \AA}$, el enlace $\text{N}^1\text{-Si}^5$ es $\sim 1.70 \text{ \AA}$, el enlace $\text{Si}^2\text{-N}$ es $\sim 1.72 \text{ \AA}$, la distancia entre N-Si^6 es $\sim 1.70 \text{ \AA}$. En la tabla V se muestran estos y otros parámetros obtenidos de la adsorción de N_2 .

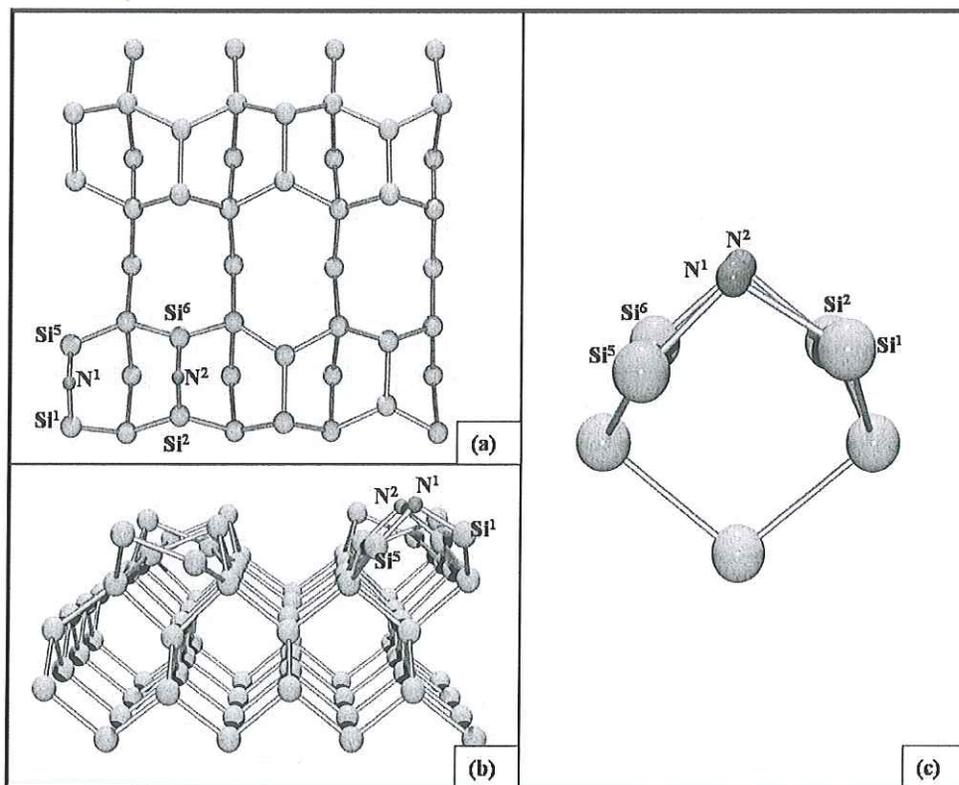


Figura 22. Geometría GN2. Adsorción de una molécula disociada de N_2 sobre $\text{Si}(001)c(2 \times 4)$. (a) Vista superior de la supercelda en la que se aprecian los sitios de adsorción de los nitrógenos sobre el sustrato. (b) Vista lateral de la configuración en donde se ve que se rompieron los dímeros con adsorbato. (c) Vista de los átomos de Si involucrados en el enlace con los nitrógenos.

Tabla V. Parámetros estructurales de la adsorción de N₂ sobre Si(001)c(2×4).

	GN1	GN2
DN ¹ -N ² (Å)	1.22	----
DSi-Si (Å) ^a	2.38	2.65/2.75
DSi-Si (Å) ^b	2.38	2.38
θ (°) ^a	7	----
θ (°) ^b	21	21
Δz Si-Si (Å) ^b	0.83	0.83
Δz Si-Si (Å) ^a	0.26	0.06/0.33
DN-Si (Å)	1.95	1.72

^a Dímeros con adsorbato^b Dímeros sin adsorbato

VII.- Adsorción de NH_3 sobre Si(001)

Uno de los primeros estudios de adsorción de NH_3 sobre Si(001) fue realizado por Bozso y Avouris [1986] quienes utilizaron técnicas de fotoemisión ultravioleta. Con sus resultados concluyeron que la superficie de Si(001) es altamente reactiva para la amonía y que los enlaces no saturados de la superficie promueven la disociación de la molécula a bajas temperaturas (alrededor de 90 K). Además, ese mismo grupo de trabajo reporta que aún a 300K la reacción de amonía-silicio conserva los dímeros de Si, y éstos están simétricos por lo que sugieren que los H's se adsorben sobre el dímero de Si y que el N ocupa sitios en la subsuperficie, sin embargo estas conclusiones no están soportadas en ninguna evidencia experimental posterior. Por otro lado, Dresser y colaboradores [1989] reportan que hay formación de enlaces Si-NH₂ y SiH cuando la molécula de amonía se adsorbe en la superficie. Resultados similares también fueron publicados por Fujisawa y colaboradores [1989]. Con base en sus resultados, Dresser y colaboradores [1989] y Fujisawa y colaboradores [1989] sugieren una geometría trigonal piramidal para el Si-NH₂ donde el ángulo HNH tiene el mismo valor que el correspondiente en la molécula de NH₃. Otro resultado experimental de este sistema de estudio es el de Hlil y colaboradores [1987], quienes indican que la molécula de NH₃ se adsorbe a los 100 K, pero a diferencia de los trabajos anteriores, concluyen que a esa temperatura la molécula no está disociada. En ámbito teórico, también se han realizado trabajos para la adsorción de NH₃ sobre la superficie Si(001). Widjaja y colaboradores [2000; 2001] realizaron un estudio de DFT de la adsorción de NH₃ sobre Si(001)-(2x1) en el que se usaron modelos de cúmulos. Con sus resultados concluyen que la geometría más estable es semejante a la propuesta por Dresser

[1989]. Otro trabajo teórico que reporta resultados similares es el publicado por Lee y colaboradores [1998], quien también realizó un estudio de DFT sobre la superficie Si(001)-(2x1), pero a diferencia del trabajo teórico anterior utiliza modelos de “slab”. Cabe mencionar que todos los trabajos revisados en la literatura de adsorción de la molécula de NH₃ sobre Si(001) son sobre superficies con reconstrucción (2×1). En cambio, en este trabajo se realizó un estudio de primeros principios de la adsorción de la molécula de NH₃ sobre Si(001)_c(2×4) mediante el código SIESTA. Se usaron modelos de capas con una configuración de supercelda p(4×4), que incluye 8 dímeros en la superficie de Si(001), esta configuración es descrita en la sección III.3.1. De esta manera se realizaron cálculos de energía total de la adsorción de la molécula NH₃. En particular, se consideró la adsorción de la molécula NH₃ disociada y adsorbida sobre diferentes dímeros, lo que no se había considerado en trabajos anteriores. Los cálculos de energía total indican que la geometría de menor energía corresponde a la adsorción de la molécula disociada (en NH₂ y H) y adsorbida sobre el mismo dímero, similar al modelo propuesto por Dresser y colaboradores [1989] y Fujisawa y colaboradores [1989].

VII.1.- Geometría 1.

La primera configuración (GNH1) que se propuso fue la adsorción de la molécula NH₃ como se muestra en la figura 23. Los parámetros estructurales que se obtuvieron después de relajar la geometría inicial son: la longitud de enlace del dímero donde se adsorbió la molécula es de ~2.43 Å, ligeramente mayor que la longitud de los dímeros en la superficie limpia (2.34 Å), al adsorberse la molécula los orbitales de los silicios adquieren carácter sp³

lo que ocasiona que el enlace entre silicios incremente. El enlace Si-N es de $\sim 2.05 \text{ \AA}$ y es similar al publicado por Widjaja y colaboradores [2001]. La distancia entre el N y los H's es $\sim 1.03 \text{ \AA}$, semejante a la distancia correspondiente calculada para la molécula ($\sim 1.03 \text{ \AA}$). El ángulo formado por $\text{Si}^2\text{-Si}^6\text{-N}$ es $\theta \sim 86.75^\circ$. Los ángulos formados por H-N-H son $\theta \sim 106.9^\circ, 108.6^\circ$ y 108.6° , similares a los ángulos de la molécula sin adsorber, por lo que NH_3 tiende a mantener su estructura tetraédral. Al adsorberse la molécula en este sitio satura un enlace suelto que propicia que el ángulo de inclinación del dímero se reduzca a 11.10° .

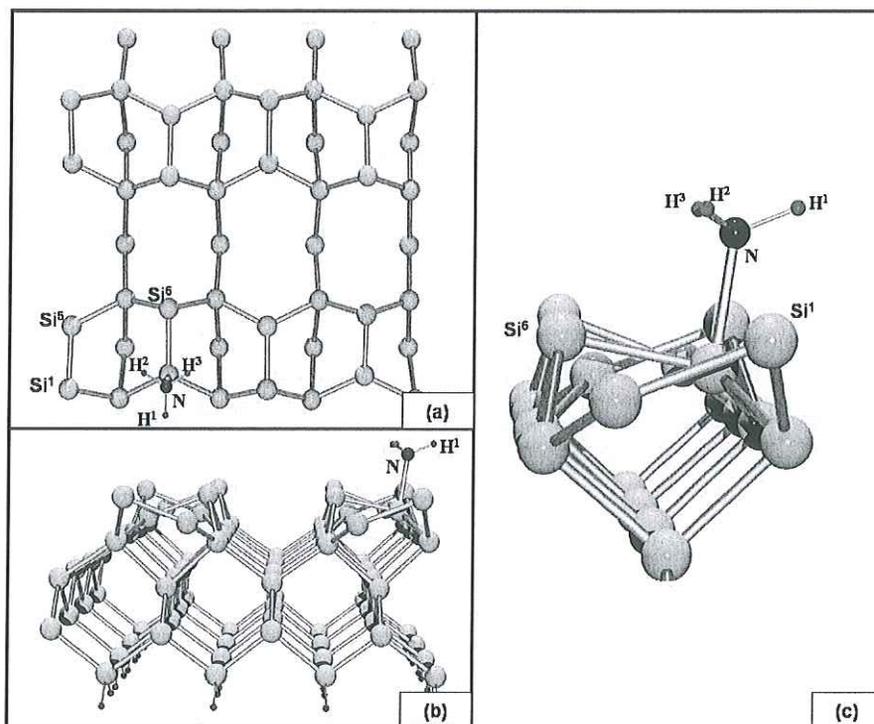


Figura 23. Adsorción de NH_3 sobre $\text{Si}(001)c(2 \times 4)$. (a) Vista superior de la configuración en donde se muestra el sitio en el que se adsorbió la molécula. (b) Vista lateral de la configuración. (c) Dímero de silicio con la molécula NH_3 .

VI.2.- Geometría 2.

La geometría 2 (GNH2) corresponde a la adsorción de la molécula NH_3 como se muestra en la figura 24, una unidad NH_2 se enlaza en el silicio más bajo de un dímero y el H se enlaza en el silicio más alto del mismo dímero. Los parámetros estructurales que se obtuvieron después de relajar la geometría inicial son: la longitud de enlace del dímero donde se adsorbió la molécula es de $\sim 2.40 \text{ \AA}$, ligeramente mayor que la longitud anterior. El enlace $\text{Si}^2\text{-N}$ es de $\sim 1.76 \text{ \AA}$. El ángulo formado por $\text{Si}^6\text{-Si}^2\text{-N}$ es $\theta \sim 103.84^\circ$. El ángulo formado por $\text{Si}^2\text{-Si}^6\text{-H}$ es $\theta \sim 113.34^\circ$. El ángulo formado por H-N-H es $\theta \sim 112.38^\circ$. Los ángulos formados entre HNSi son $\sim 121.49^\circ$.

La presencia de la molécula satura dos enlaces sueltos por superficie, lo que le da más estabilidad a esta geometría que a GNH1, esto es, GNH2 es más estable que GNH1 por 0.63 eV/molécula . En la tabla VI se presentan los parámetros obtenidos para las dos configuraciones usadas, los parámetros de la superficie limpia y los parámetros de una molécula de NH_3 .

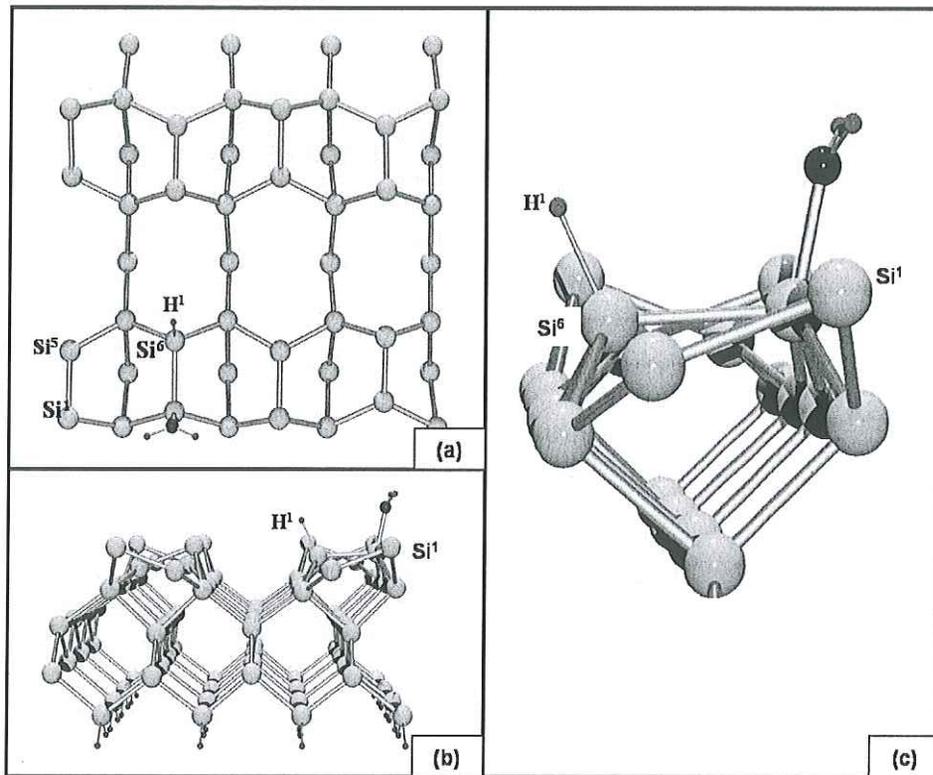


Figura 24. Adsorción de NH_2 y H sobre $\text{Si}(001)c(2 \times 4)$. (a) Vista superior de la configuración en donde se muestran los sitios en los que se adsorbió la molécula. (b) Vista lateral de la configuración. (c) Dímero de silicio con adsorbato.

Tabla VI. Parámetros estructurales de la superficie limpia de Si(001)c(2×4) y de la adsorción de la molécula NH₃ sobre la superficie Si(001)c(2×4): molécula sin disociarse (GNH1) y molécula parcialmente disociada (GNH2). También se muestran los parámetros de la molécula NH₃.

	Si(001)c(2×4)	GNH1	GNH2	NH ₃
DSi-Si (Å)	2.381	2.379	2.375	---
DSi ² -Si ⁶ (Å)	2.381	2.43	2.401	---
DSi ⁶ -N (Å)	---	2.05	1.759	---
DN-H ¹ (Å)	---	1.03		1.03
DN-H ² (Å)	---	1.03		1.03
DN-H ³ (Å)	---	1.03		1.03
DSi ² -H ¹ (Å)	---	---	1.517	---
θ H ³ NH ² (°)	---	108.67	112.38	106.20
θ H ¹ NH ² (°)	---	106.99	---	106.62
θ H ³ NH ¹ (°)	---	106.99	---	106.69
θ Si ² Si ⁶ N (°)	---	86.75	103.84	---
θ H ¹ Si ² Si ⁶ (°)	---		113.34	---
θ Si ² Si ⁶ (°)		11.10		---
θ Si-Si (°)	20.73	20.58	19.89	---
Δenergía(eV)	---	0.63	0.0	---

VIII.- Conclusiones

En este trabajo de tesis se realizaron cálculos de energía total de la adsorción de S_2 , H_2S , N_2 y NH_3 sobre la superficie de $Si(001)c(2 \times 4)$ mediante teoría del funcional de densidad. En el estudio de cada una de las moléculas se propusieron modelos de adsorción de molécula no disociada y modelos de adsorción de molécula disociada, considerando varias configuraciones en cada caso.

Estudio de la adsorción de S_2 :

- Los cálculos de energía total indican que la adsorción de S_2 es en forma disociada, pues la configuración más estable energéticamente corresponde a dos átomos de S adsorbidos sobre sitios puente sobre dímeros vecinos.
- Existen configuraciones metaestables tanto en el modelo de adsorción de la molécula no disociada como en el modelo de adsorción de molécula disociada.
- La configuración más estable del modelo de adsorción de molécula no disociada corresponde a la molécula S_2 adsorbida en un sitio puente sobre un dímero orientada en la misma dirección que el dímero.
- La diferencia de energía entre la configuración más favorable de la molécula disociada y la configuración más estable del modelo no disociado es de 1.58 eV/molécula.
- En la configuración más estable del modelo disociado hay un mayor número de enlaces saturados por la molécula que en la configuración más estable del modelo no disociado, la relación es 4 a 2.

En la adsorción de H₂S:

- Se consideraron modelos de adsorción de la molécula parcialmente disociada y completamente disociada.
- La configuración más favorable para la adsorción de la molécula es aquella en donde la molécula se disocia completamente y el átomo de S se adsorbe en un sitio puente sobre un dímero y los átomos de H sobre el dímero siguiente.
- En la geometría más estable la molécula de H₂S satura cuatro enlaces sueltos por supercelda, mientras que en la configuración más estable del modelo de adsorción de la molécula parcialmente disociada sólo se saturan dos enlaces por supercelda.

Estudio de la adsorción de N₂:

- En el estudio de N₂/Si(001)c(2x4) se propusieron dos geometrías de adsorción, una en donde la molécula se adsorbe en forma no disociada y una donde la molécula se adsorbe en forma disociada.
- Los cálculos de energía total indican que la configuración más estable corresponde a la adsorción de la molécula en forma disociada, en la que los N se adsorben sobre sitios puente sobre dímeros vecinos.
- La diferencia de energía entre la configuración disociada y la configuración en la que la molécula se adsorbe sin disociarse sobre un dímero es 0.28 eV/molécula.

Adsorción de NH₃

- Se realizaron cálculos de energía total de la adsorción de la molécula NH₃ sobre Si(001)c(2x4) considerando que la molécula se adsorbe sin disociarse y también que la molécula se adsorbe parcialmente disociada.

- Los cálculos de energía total indican que la molécula de NH_3 se adsorbe en forma parcialmente disociativa, en donde las unidades NH_2 y H se enlazan sobre el mismo dímero y la unidad NH_2 conserva su estructura piramidal trigonal como en la molécula de NH_3 .
- En la configuración más estable se saturan dos enlaces sueltos mientras que en el modelo de adsorción no disociado se genera un enlace no saturado.
- La geometría de la molécula adsorbida sin disociarse es menos estable por 0.63eV/molécula .

Los resultados muestran que las configuraciones más estables de adsorción para cada una de las moléculas son en forma disociativa o parcialmente disociativa lo que sugiere que la superficie de $\text{Si}(001)$ es altamente reactiva, pues la presencia de los enlaces sueltos en la superficie reconstruida podría promover la disociación de las moléculas para que se adsorban. Sin embargo, esta premisa no es sustentable si no se realizan estudios que consideren la cinética de la reacción en la superficie pues sólo de esta manera se obtendría información de las barreras de energía relacionadas con la disociación de las moléculas.

Por otro lado, es preciso mencionar que la estabilidad de la superficie $\text{Si}(001)c(2 \times 4)$ muestra una dependencia con la saturación de los enlaces sueltos sino también de la reducción de esfuerzos locales generados por el movimiento de los átomos para reducir la energía del sistema. Estas premisas son avaladas con los resultados de la tesis, pues en cada uno de los estudios de la adsorción vemos que las geometrías más estables corresponden a configuraciones en donde se reduce un número mayor de enlaces sueltos o/y donde los esfuerzos locales se minimizan.

Referencias

- Alcock**, N.W. 1990. Bonding and Structure. Ed. Ellis Horwood, Inglaterra. 321 pp.
- Avouris**, Ph., F. Bozso y R. J. Hamers. 1987. The reaction of Si(100) 2×1 with NO and NH₃: The role of surface dangling bonds. *J. Vac. Sci. Tech. B* 5(5):1387-1392 p.
- Bachelet**, G. B. y M. Schlüter. 1982. Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 25(4): 2103-2108 p.
- Bozso**, F. y Ph. Avouris. 1986. Reaction of Si(100) with NH₃: Rate-Limiting Steps and reactivity enhancement via electronic excitation. *Phys. Rev. Lett.* 57(9): 1185-1189 p.
- Bozso**, F. y Ph. Avouris. 1988. Photoemission studies of the reactions of ammonia and N atoms with Si(100)-(2x1) and Si(111)-(7x7). *Phys. Rev. B.* 38(6): 3937-3942 p.
- Bush**, T. L., D. O. Hayward y T. S. Jones. 1994. The sodium promoted nitridation of Si(100)- 2×1 using N₂ molecular beams. *Surf. Sci.* 313(1-2):179-187 p.
- Car**, R. y M. Parrinello. 1985. Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 55(22): 2471-2474 p.
- Ceperley**, D. M. y B. J. Alder. 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* 45(7): 566-569 p.
- Dresser**, M. J., P.A. Taylor, T. A. Wallace, W. J. Choyke y J. T. Yates. 1989. The adsorption and decomposition of NH₃ on Si(100)- detection of the NH₂(a) species. *Surf Sci.* 218:75-107 p.
- Dudzik**, E., A. Leslie, E. O'Toole, I. T. McGovern, A. Patchett, D. R. T.Zahn, J. Lüdecke, D. P. Woodruff, B. C. C. Cowie. 1996. An X-Ray standing-wave study of H₂S adsorption on InP(110). *J. Phys. Condens. Matter* 8:15-24 p.
- Fujisawa**, M., Y. Taguchi, Y. Kuwahara, M. Onchi y M. Nishijima. 1989. Electron-energy-loss spectra of the Si(100)-(2x1) surface exposed to NH₃. *Phys. Rev. B* 39(17):12 915-12 920 p.
- Hamann**, D. R., M. Schlüter y C. Chiang. 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43(20):1494-1497 p.
- Hilf**, E. K., L. Kluber, J. L. Bischoff y D. Bolmont. 1987. Photoemission study of ammonia dissociation on Si(100) below 700 K. *Phys. Rev B* 35(11):5913-5916 p.

- Hohenberg, P.** y **W. Kohn.** 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136: B864-B871 p.
- Jones, R. O.** y **O. Gunnarsson.** 1989. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* 61: 689-746 p.
- Kaxiras, Efthimios.** 1991. Semiconductor-surface restoration by valence-mending adsorbates: Application to Si(100):S and Si(100):Se. *Phys. Rev. B* 43(8): 6824-6827 p.
- Kittel, C.** 1993. "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons. Sexta edición. New York. 782 pp.
- Kleinman, L.** y **D. M. Bylander.** 1982. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 48(20): 1425-1428 p.
- Kleinman, L.** 1980. Relativistic norm conserving-pseudopotential. *Phys. Rev. B* 21(6):2630-2631 p.
- Kohn, W.** y **L. J. Sham.** 1965. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.* 140: A1133-A1138 p.
- Lacharme, J. P., N. Benazzi** y **C. A. Sébenne.** 1999. Compositional and electronic properties of Si(001)2×1 upon diatomic sulfur interaction. *Surf Sci.* 433-435:415-419 p.
- LaFemina, J. P.** 1992. Total-energy calculations of semiconductor surface reconstructions. *Surf Sci. Reports.* 16(4/5):137-260 p.
- Lee, S. H.** y **M. H. Kang.** 1998. First-principles study of the dissociative adsorption of NH₃ on the Si(100) surface. *Phys. Rev. B* 58(8):4903-4908 p.
- Miotto, R., G. P. Srivastava** y **A.C. Ferraz.** 1998. Dissociative adsorption of NH₃ on Si(001)-(2x1). *Phys. Rev. B* 58(12): 7944-7949 p.
- Northrup, J. E.** 1993. Electronic structure of Si(100)c(4×2) calculated within the GW approximation. *Phys. Rev. B* 47(15): 10032-1005 p.
- Papageorgopoulos, A.** y **M. Kamaratos.** 1996. Adsorption of S on Si(001)-2×1 surfaces. *Surf. Sci.* 352-354:364-368 p.
- Papageorgopoulos, A., A. Corner, M. Kamaratos** y **M. A. Papageorgopoulos.** 1997. Adsorption of elemental S on Si(100)2×1:Surface restoration. *Phys. Rev. B* 55(7): 4435-4441 p.

Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D Joannopoulos. 1992. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Revs. of Mod. Phys.* 64 (4): 1045-1097 p.

Perdew, J. P. y A. Zunger. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23(10):5048-5079 p.

Pickett, W. E. 1989. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Phys. Rep.* 9: 115-198 p.

Rezaei, M. A., B. C. Stipe y W. Ho. 1999. Imaging the atomically resolved dissociation of D₂S on Si(100) from 80 to 300 K. *J. Chem. Phys.* 110(7):3548-3552 p.

Rezaei, M. A., B. C. Stipe y W. Ho. 1998. Inducing and imaging single molecule dissociation on a semiconductor surface: H₂S and D₂S on Si(111)-7×7. *J. Chem. Phys.* 109(14):6075-6078 p.

Romero, M. T., J. A. Rodríguez. y N. Takeuchi. 2001. First-principles calculations of adsorption of S on the Si(001)c(4x2) surface. *Phys. Rev. B* 64:0753171-0753175 p.

Schlier, R. E. y H. E. Fansworth. 1959. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *J. Chem. Phys.* 30: 917-926 p.

Schörder-Bergen, E. y W. Ranke. 1990. The structure-sensitive adsorption of H₂O and H₂S on flat and stepped Si(001) surfaces. *Surf. Sci.* 236:103-111 p.

Schrott, A. G. y S. C. Fain Jr. 1981. Nitridation of Si(111) by nitrogen atoms. *Surf. Sci.* 111:39-52 p.

Sze, S. M. 1981. Physics of semiconductor devices. Wiley and Sons. Segunda edición. Nueva York. 868 pp.

Troullier, N. y J. L. Martins, 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* 43(3):1993-2006 p.

Ueno, L. T. y F. R. Ornellas. 2001. Theoretical investigation of the initial steps of the adsorption of N atoms on Si(1 0 0)-2×1. *Surf. Sci.* 490:L637-L643 p.

Weser, T., A. Bogen, B. Konrad, R. D. Schnell, C. A. Schug, W. Moritz y W. Steinmann. 1987. Photoemission surface core-level study of sulfur adsorption on Ge(100). *Phys. Rev. B* 35(15): 8184-8188 p.

Weser, T., A. Bogen, B. Konrad, R.D. Schnell, C. A. Schug, W. Moritz y W. Steinmann. 1988. Chemisorption of sulfur on Ge(100). *Surf. Sci.* 201:245-256 p.

Widjaja, Y. y C. B. Musgrave. 2001. *Ab initio* study of the initial mechanism of silicon nitride on Si(100)-(2×1). *Phys. Rev. B* 64:2053031-2053039 p.

Widjaja, Y. y C. B. Musgrave. 2000. A density functional theory study of the nonlocal effects of NH₃ adsorption and dissociation on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.* 469:9-20 p.

Çakmak, M. y G. P. Srivastava. 1999. Ab-initio study of the adsorption of H₂S onto the Si(001) surface. *Surf Sci.* 433-435:420-425 p.

Çakmak, M. y G. P. Srivastava. 1999. Adsorption of partially and fully dissociated H₂S molecules on the Si(001) and Ge(001) surfaces. *Phys. Rev. B* 60(8):5497-5505 p.

Çakmak, M. y G. P. Srivastava. 1998. *Ab initio* of atomic geometry, electronic states, and bonding for H₂S adsorption on III-V semiconductor (110)-(2x1) surfaces. *Phys. Rev. B* 57(8):4486-4492 p.