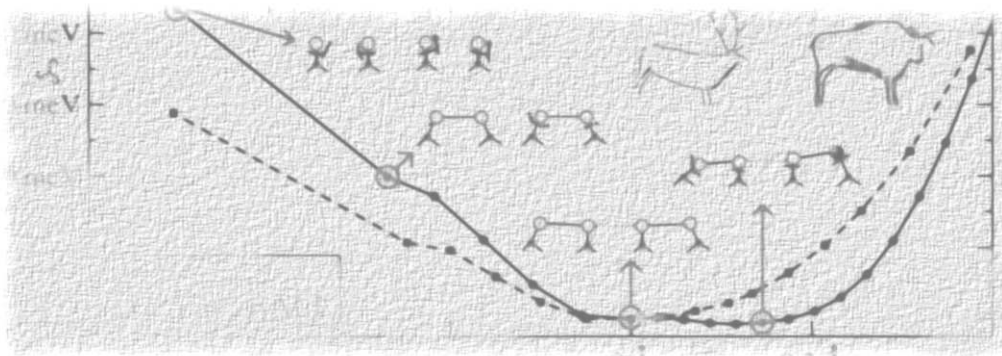


Efectos dinámicos en la superficie β -SiC(100)

por
Daniel González Trabada



Director de tesis
José Ortega Mateo

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada.
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Madrid 2009

A mis padres, hermanos y hermana.
A Cris.

Agradecimientos

Antes de empezar me gustaría aprovechar estas líneas para agradecer a muchas personas, el que de una u otra forma, me hayan ayudado y apoyado durante el doctorado, permitiendo que esta tesis llegase a buen fin.

Esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de mi director, José Ortega Mateo. Ha sido alguien que me ha ayudado a descubrir por mi cuenta, un guía para entender. Quisiera destacar especialmente el trato recibido por su parte y la comprensión mostrada en todo momento. Realmente creo que después de estos años, además de esta tesis, hemos conseguido una buena amistad.

Lo mío no es realmente vocación. Me gustaba la Física desde que estaba en el instituto, pero nunca pensé en hacer el doctorado hasta que un profesor en la carrera me metió “el gusanillo”. Así conocí a Fernando Flores, estuve en sus clases durante cuatro años y en sus cursos de doctorado. Realmente, es increíble cómo consigue motivar a sus alumnos. Me gustaría también agradecerle la ayuda que me ha proporcionado durante todo el doctorado.

Quiero agradecer a Pavel Jelinek el haber metido las nuevas interacciones de McWEDA en CREATE, yo hubiera necesitado otra tesis para hacerlo. A Miguel Basanta todo su tiempo y su paciencia en enseñarme a manejar FIREBALL, CREATE y BEGIN. A César González por haberme enseñado a utilizar el programa de STM y a Pablo Pou por algunas buenas ideas que han contribuido a la mejora de mi programa “xeo”.

Ha sido un placer compartir despacho con mis compañeros Giulio Biddau y Alfonso Paez. Gracias por ser tan buenos compañeros y por todos esos ratos inolvidables que hemos pasado juntos.

Sin olvidar a Enrique Abad, Laura Cano, Wojciech Kaminski, Antonio I. Fernández, Daniel de las Heras, Pablo Bursset, Linda Angela ... a todos los de la 5^o planta, con los que he tenido la suerte de coincidir, los que se han ido y los que acaban de llegar. Gracias por haber creado ese ambiente tan sano y divertido de trabajo. Así como, a Laura Ramos, por su ayuda con todo el papeleo que he tenido que hacer durante todo mi doctorado y sobretodo gracias por no perder el buen humor.

Quiero recordar aquí a mis amigos de toda la vida. Agradecer a Ramón Blanco su cariño y amistad durante tantísimos años. A Ana Valderrama y Daniel Guerra, todas aquellas cenas tan divertidas. A Pablo Ángulo por enseñarme a programar en Java y por ese giro en el ángulo azimutal. A Álvaro Subías por enseñarme a programar en C y por todas esas tardes que compartimos en la carrera haciendo ejercicios . Me gustaría agradecerles todos los increíbles momentos que hemos compartido y espero, seguiremos haciéndolo.

Una mención especial merecen mis padres, por su apoyo incondicional, su cariño y disciplina. Gracias a su esfuerzo y sacrificio he podido estudiar una carrera y realizar esta tesis. Han sido ellos el verdadero motor. No importa lo que pase, sé que mis hermanos José, Rocio y David siempre estarán cuando les necesite. Muchas gracias.

Finalmente quisiera darle las gracias a Cris, una persona que siempre ha confiado en mí, que realmente sabía lo importante que era para mí este esfuerzo de investigación, y que ha sabido apoyarme en los momentos duros, cuando estuve en Canadá y en Estados Unidos. Quiero agradecerle la comprensión y la paciencia mostrada durante todos estos años. Muchas de las horas aquí invertidas se las he robado a ella, y a pesar de todo, siempre he tenido su apoyo y su cariño.

Índice general

0.1. Introducción general	1
0.1.1. Teoría básica	1
0.1.2. Carburo de silicio	2
1. Marco teórico	5
1.1. Sistemas cuánticos de muchas partículas	6
1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	6
1.3. Teorema de Hohenberg-Kohn	7
1.4. Ecuaciones Kohn-Sham	8
1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)	10
1.6. Pseudopotenciales Ab-initio	13
1.7. Propiedades de los sistemas periódicos	17
1.7.1. El Teorema de Bloch	17
1.7.2. La suma de Ewald	17
1.7.3. Muestra de puntos-K	18
1.8. Ondas Planas	20
1.9. Orbitales Localizados	22
1.10. Dinámica molecular	24
1.10.1. El algoritmo de Verlet	24
1.10.2. Predictor-corrector	24
1.10.3. Método “Gear”	24
1.10.4. Teorema de Hellmann–Feynman	25
1.10.5. Minimización de la energía	26
2. El método Fireball	27
2.1. Introducción	28
2.2. Tratamiento del canje y la correlación	28
2.2.1. Introducción: Funcional de Harris	28
2.2.2. Aproximación Sankey-Niklewski (SN)	30
2.2.3. Aproximación Horsfield	30
2.2.4. Versión generalizada de la aproximación Sankey-Niklewski (GSN)	31
2.2.5. Aproximación (McWEDA)	31
2.3. Bases en Fireball	34

2.3.1. Conclusiones	39
3. Hidrogenación y metalización de β-SiC(100) 3×2	41
3.1. Introducción	42
3.2. Métodos teóricos y computacionales	43
3.3. Resultados y discusión	45
3.4. Metalización en la superficie H/SiC(100) 3×2	54
3.5. Desorción de moléculas SiH_4	56
3.6. Conclusiones	58
4. Transición de fase en la superficie β-SiC(100)-$c(4 \times 2)$	59
4.1. Introducción	60
4.1.1. Transición de fase reversible en la superficie Si(100)- $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$	60
4.1.2. Sn/Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$	62
4.1.3. In/Si(111) $4 \times 1 \leftrightarrow 8 \times 2$	65
4.2. Transición de fase en la superficie β -SiC(100)- $c(4 \times 2)$	68
4.3. Métodos teóricos y computacionales	69
4.4. Modelos propuestos	70
4.4.1. Modelo AUDD	70
4.4.2. Modelo MRAD	72
4.5. Recubrimiento $\theta=1.5$	74
4.5.1. Nuevas estructuras de mínima energía	74
4.5.2. Dinámicas	75
4.6. Recubrimiento $\theta=1$	79
4.6.1. Nuevas estructuras de mínima energía	79
4.6.2. Fonón blando	81
4.6.3. Dinámica	83
4.7. Conclusiones	86
5. Hidrogenización de la superficie β-SiC(100)-$c(4 \times 2)$	89
5.1. Introducción	90
5.2. Hidrogenización para el recubrimiento $\theta=1.0$	91
5.3. Hidrogenización para el recubrimiento $\theta=1.5$	95
5.4. Conclusiones	98
A. XEO (gestor de proyectos)	99
A.1. Introducción	100
A.2. Breve descripción del programa	101
A.3. Lenguaje de programación y dependencias	103
A.4. Entorno operativo	103
A.5. Diagrama de clases	104

B. Segunda cuantización	105
C. Cambio a base ortogonal	109
C.0.1. Transformación de Gram-Schmidt	111
C.0.2. Transformación simétrica	111
C.0.3. Transformación asimétrica	112
C.0.4. Transformación canónica	112
C.0.5. Transformación canónica asimétrica	113
D. Bases en Fireball	115
D.1. Transformación asimétrica	120
E. Coeficiente de pegado	123

0.1. Introducción general

El trabajo que presentamos a continuación estudia la metalización producida por la absorción y abstracción de hidrógenos en la superficie β -SiC(100)- 3×2 . Cuando exponemos una superficie conductora al hidrógeno, por lo general provoca que los enlaces colgantes se pasiven y se abra un gap, de esta forma la superficie se vuelve semiconductora, sin embargo la superficie β -SiC(100) 3×2 semiconductora, se hace conductora cuando se hidrogena. Estudiaremos y daremos una explicación para este fenómeno.

Así mismo, hemos estudiado la transición de fase reversible en la superficie β -SiC(100)- $c(4\times 2)$. Veremos los modelos propuestos que intentan explicar esta transición, los estudiaremos en profundidad y propondremos nuevos modelos. Simularemos dinámicas moleculares que nos darán las pistas para poder explicar esta transición de fase.

Por último, hemos hidrogenado las superficies β -SiC(100)- $c(4\times 2)$ propuestas, y las hemos comparado energéticamente.

A continuación veremos una introducción de como está expuesta la parte teórica, y daremos una introducción del carburo de silicio.

0.1.1. Teoría básica

En el primer capítulo nos centraremos en la teoría utilizada por los programas con los que hemos trabajado, FIREBALL y CASTEP. Estos programas utilizan la teoría del funcional de la densidad (DFT), con orbitales localizados para el caso de FIREBALL y ondas planas en el caso de CASTEP.

En este capítulo separaremos el movimiento de los electrones y los núcleos con la aproximación de Born-Oppenheimer aplicada a la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos. Veremos como, gracias al teorema de Hohenberg-Kohn, podremos trabajar con la densidad electrónica. Hecho que simplificará muchísimo los cálculos y nos permitirá deducir las ecuaciones de Kohn-Sham. Ésta sería la columna vertebral de la DFT.

Continuaremos con la aproximación de la densidad local (LDA) para el canje y la parametrización del término de correlación. Seguiremos con la simplificación de los pseudopotenciales Ab-initio, gracias a esta aproximación usaremos sólo los electrones de valencia. Aprovecharemos la periodicidad del sistema con el teorema Bloch, los puntos especiales kpts y la suma de Ewald.

En este punto estaremos preparados para resolver el sistema en ondas planas o en orbitales atómicos de una forma autoconsistente. Veremos como acelerar la convergencia en cada paso de autoconsistencia y como cambiar la base a una base ortogonal. Obtendremos las fuerzas con el teorema de Hellmann-Feynman. Integraremos las ecuaciones del movimiento y finalizaremos el capítulo con algunos métodos para minimizar la energía.

En el segundo capítulo, entraremos en el funcionamiento de FIREBALL. Mostraremos las diferentes aproximaciones que utiliza para los términos de canje y la correlación. Es

decir, la aproximación de Sankey-Niklewski (SN), la aproximación de Horsfield, la versión generalizada de la aproximación de Sankey-Niklewski (GSN) y la aproximación de (McWEDA) *MultiCenter Weighted Exchange-correlation Density Approximation*. También veremos como hemos mejorado la descripción de la transferencia de carga en esta última aproximación.

Para terminar este capítulo, presentaremos una nueva metodología que hemos desarrollado para buscar bases. Esta metodología esta basada en la carga con la que generamos los orbitales, y lo pondremos en práctica con una base simple para el Si, el C y el SiC.

0.1.2. Carburo de silicio

El carburo de silicio es un material semiconductor con un gap de $\sim 2,4$ eV, y refractario, que presenta muchas ventajas para ser utilizado en dispositivos que impliquen trabajar en condiciones extremas de temperatura, voltaje y frecuencia. El SiC puede soportar un gradiente de voltaje o de campo eléctrico hasta ocho veces mayor que el silicio o el Arseniuro de Galio sin que sobrevenga la ruptura. Este elevado valor de campo eléctrico de ruptura le hace ser de utilidad en la fabricación de componentes que operan a elevado voltaje y alta energía como por ejemplo: diodos, transistores, supresores e incluso dispositivos para microondas de alta energía. A esto se suma la ventaja de poder colocar una elevada densidad de empaquetamiento en los circuitos integrados. Gracias a la elevada velocidad de saturación de portadores de carga ($2,0 \times 10^7 \text{cms}^{-1}$) es posible emplear SiC para dispositivos que trabajen a altas frecuencias, ya sean Radiofrecuencias o Microondas.

El SiC tiene una dureza de ~ 9 en la escala de Mohs, en esta escala el diamante tiene una dureza de 10, y el silicio de ~ 7 , esta dureza le proporciona resistencia mecánica que junto a sus propiedades eléctricas hacen que dispositivos basados en SiC ofrezcan numerosos beneficios frente a otros semiconductores. Como podemos ver, algunas propiedades del SiC están más próximas al diamante que al silicio. Esto también se observa en los parámetros de red. El parámetro de red experimental del SiC es 4.36 \AA , el diamante 3.56 \AA y el silicio 5.43 \AA . Sin embargo el bulk modulus rompe esta regla, para el Si es de 211 (GPa), para el silicio 98 (GPa), mientras que el carbono tiene 442 (GPa).

Debido a su alta conductividad térmica, el carburo de silicio se utiliza como sustrato para otros materiales como pueden ser los semiconductores de nitruro de galio, o el detector ultravioleta, para hacer frenos de disco de alto rendimiento, chalecos antibalas, sistemas eléctricos de alta potencia para proteger el aislamiento al sistema, también es utilizado como un abrasivo duro y quebradizo que se usa en los materiales no ferrosos, para amolar aluminio. También se utiliza a menudo como una capa del recubrimiento para el combustible nuclear de los elementos de gas de alta temperatura y en el caso de piedras preciosas utilizadas en la joyería se llama Moissanite.

El carburo de silicio se puede encontrar formando una estructura cristalina hexagonal (α), cubica (β) y romboédrica. Es importante mencionar que el SiC presenta un caso muy particular de polimorfismo, es decir, el SiC esta formado por dobles capas de C y

S, el apilamiento de las dobles capas de átomos pueden seguir tres posibles posiciones relativas, que arbitrariamente se denominan A, B y C, estas diferentes secuencias dan lugar a una gran número de formas cristalográficas denominadas politipos. En la hexagonal podemos encontrar más de 200 politipos diferentes. La mayoría de las propiedades físicas de estos politipos son idénticas, a excepción de las propiedades electrónicas, como por ejemplo el politipo H-SiC. Éste es el mejor candidato para utilizar con altos voltajes y elevadas temperaturas, mientras que el politipo 3C-SiC esta adaptado en el campo de las altas frecuencias, como por ejemplo en radares.

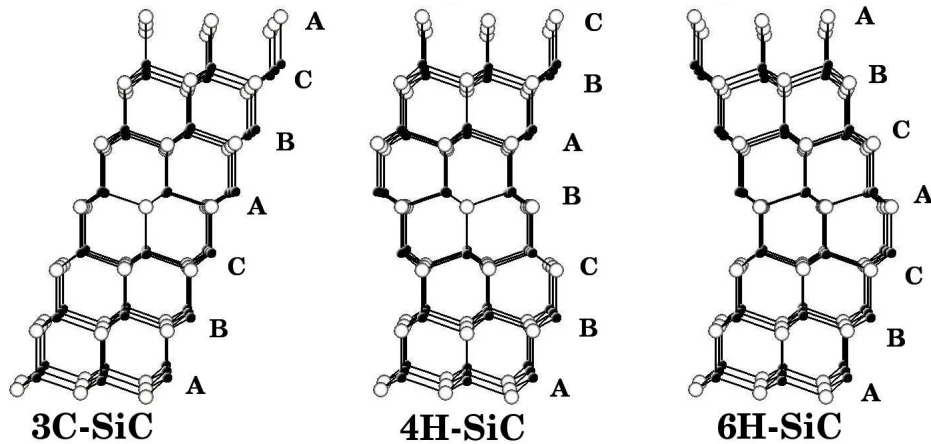
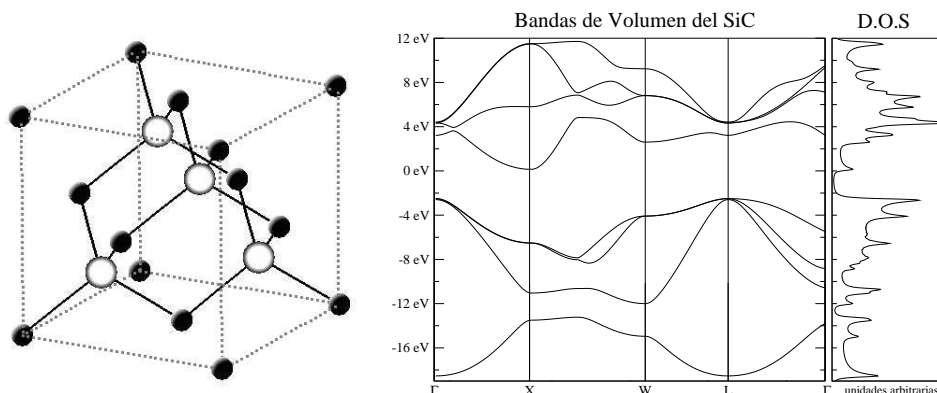


Figura 1: Tres ejemplos de politipos para superficie β -SiC(100). 3C-SiC con un apilamiento de ABCABC, 4H-SiC con un apilamiento ABCB y 6H-SiC con un apilamiento ABCACB

β -SiC esta formado por una estructura Zinc Blenda, es decir, dos redes fcc desplazadas una de otra en la dirección de la diagonal del cubo por un cuarto de la longitud de la diagonal.



En la superficie β -SiC(100) podemos encontrar muchas reconstrucciones diferentes: desde las superficies terminadas en silicios, hasta las reconstrucciones terminadas en carbonos $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 2)$ y 2×1 .

La superficie con mayor recubrimiento de silicios sería la 3×2 , con tres capas de silicios y un recubrimiento de $(1, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ respectivamente. Seguiríamos con las reconstrucciones 8×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 , \dots , $(2n + 1) \times 2$, (líneas atómicas de Si), hasta llegar a una monocapa de silicios $c(4 \times 2)$ y 2×1 .

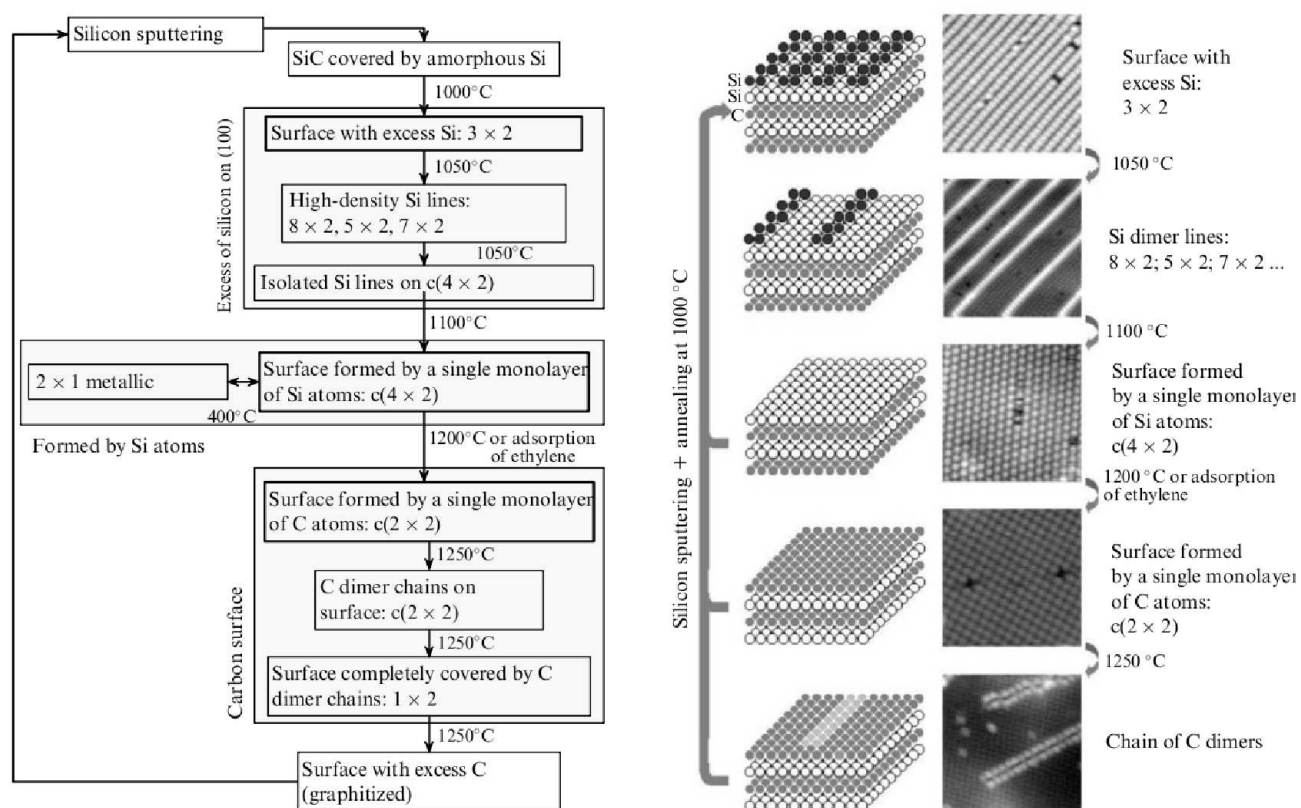


Figura 2: Secuencia en la fabricación de las superficies β -SiC(100) [DerT00], imagen de [Aris01]

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Sistemas cuánticos de muchas partículas

Sólidos, superficies, moléculas y átomos son ejemplos de sistemas cuánticos formados por muchos cuerpos. Para obtener un cálculo preciso de la estructura electrónica de estos sistemas tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger.

$$(1.1) \quad \hat{H}|\Psi\rangle = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$|\Psi\rangle$ es la función de onda del sistema que depende de las posiciones de todas las partículas que forman el material. El primer sumatorio es la contribución de la energía cinética y en el segundo sumatorio tenemos $V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ que es la energía potencial de interacción entre las partículas que forman el sistema.

1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Los sistemas cuánticos que vamos a estudiar van estar formados por dos tipos de partículas, núcleos $\{\vec{R}_\alpha, M_\alpha\}$ y electrones $\{\vec{r}_i, m\}$, para este caso reescribimos el hamiltoniano (1.1) como:

$$(1.2) \quad \hat{H} = -\sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

Con la aproximación de Born-Oppenheimer [Born27] desacoplamos el movimiento de los electrones y los núcleos. Teniendo en cuenta la **ley de equipartición de la energía**, al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es correspondientemente pequeña. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos estuvieran estáticos. De este modo, los electrones se adaptan “instantáneamente” a cualquier posición de los núcleos. Tenemos el nuevo hamiltoniano electrónico \hat{H}_e .

$$(1.3) \quad \hat{H}_e|\Psi\rangle = \left[\hat{H} - \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right] |\Psi\rangle = \xi(\vec{R}_{\alpha})|\Psi\rangle$$

Así obtenemos las fuerzas que gobiernan el movimiento de los núcleos.

$$(1.4) \quad \vec{F}_{\beta} = -\frac{\partial \xi(\vec{R}_{\alpha})}{\partial \vec{R}_{\beta}}$$

Como podemos ver, aunque el movimiento nuclear sea clásico, las fuerzas que lo gobiernan han sido obtenidas a partir del comportamiento cuántico de los electrones.

1.3. Teorema de Hohenberg-Kohn

Podemos calcular el comportamiento cuántico de los electrones utilizando métodos basados en la función de onda, como es el método de la configuración de interacciones o la aproximación de Hartree-Fock, no obstante el teorema de Hohenberg-Kohn nos permite tratar el sistema desde el punto de vista de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, lo que simplificará muchísimo los cálculos.

$$\rho(\vec{r}) = \int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_e}, \quad N_e = \int d\vec{r} \rho(\vec{r})$$

El teorema de Hohenberg-Kohn [Hohe64] dice que la energía de un sistema con N_e electrones sometidos a un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ (en nuestro caso, el potencial creado por los núcleos estáticos) puede ser descrito por un funcional de la densidad electrónica $E = E[\rho]$, y para el caso de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, la energía es un mínimo, es decir $E[\rho] \geq E[\rho_0]$.

La demostración de este teorema se hizo por reducción a lo absurdo.

Suponemos que para la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ hay dos potenciales externos posibles $\rho(\vec{r})$ y $\rho'(\vec{r})$ correspondientes a dos hamiltonianos diferentes H y H' , que producen $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi'_0\rangle$. De esta manera tenemos las energías para el nivel fundamental:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

Si ahora mezclamos los hamiltoniano y las funciones de onda, las energías que obtenemos tienen que ser mayores que las supuestas energías obtenidas para el nivel fundamental, es decir:

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H' - H | \Psi_0 \rangle = E_0 + \langle \Psi_0 | V' - V | \Psi_0 \rangle$$

de igual modo:

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | H - H' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \langle \Psi'_0 | V - V' | \Psi'_0 \rangle$$

Si sumamos las dos ecuaciones obtenemos que $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$, que es una contradicción, lo que prueba la validez del teorema. Es decir que podemos escribir la energía del sistema como un funcional de la densidad electrónica.

$$(1.5) \quad E^{(HK)}[\rho(\vec{r}); V_{ext}(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

1.4. Ecuaciones Kohn-Sham

No conocemos con exactitud cómo dependen en la ecuación (1.5) $T[\rho(\vec{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ de la densidad. En particular la forma exacta de $T[\rho]$ no se conoce con suficiente precisión. Sin embargo si tuviésemos ψ podríamos calcular fácilmente la energía cinética.

Basándose en la expresión de la energía cinética para una función monodeterminatal, Kohn y Sham [Kohn65] propusieron un método ingenioso para calcular la energía a partir de la densidad electrónica.

Para ello utilizaron como sistema de referencia, un sistema de N electrones que no interactúan entre ellos, moviéndose bajo un potencial externo. Este potencial posee la propiedad de que aplicado al sistema, genera una función de onda ψ_S que tiene la misma densidad que la densidad del sistema real.

Para hallar las ecuaciones Kohn-Sham, partimos de la ecuación de Schrödinger para el sistema de electrones no interactuantes sometidos a un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$. De tal forma, que la densidad electrónica del sistema de electrones interactuante y no interactuante es la misma, es decir, que $\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$.

$$(1.6) \quad \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

De aquí obtenemos el funcional $E_s[\rho_s(\vec{r})]$ del sistema no interactuante como:

$$(1.7) \quad E_s[\rho_s(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{eff}(\vec{r}) \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

Las energía cinética para este sistema de electrones no interactuantes, quedaría como:

$$(1.8) \quad T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Finalmente obtenemos de la variación de E respecto de la densidad electrónica:

$$(1.9) \quad \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \lambda \rho(\vec{r})$$

Donde λ es un parámetro de Lagrange asociado a la conservación del número de electrones.

De igual manera podemos escribir la energía del sistema interactuante como un funcional de la densidad electrónica.

$$(1.10) \quad E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{H.-Fock}[\rho(\vec{r})] + \dots + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_{XC}[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética del gas interactuante, $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ es el término debido a la repulsión electrónica y $E_{Hartree-Fock}[\rho(\vec{r})]$ es el término debido a la antisimetría de la función de onda.

$E_{XC} = T_{XC} + E_{Hartree-Fock} + \dots$, es la ecuación (1.10) en función del término de canje y correlación, donde ahora hemos metido la parte de la energía cinética de los electrones interactuantes dentro de la energía de canje y correlación, quedando finalmente:

$$(1.11) \quad E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{[\rho(\vec{r})][\rho(\vec{r}')]d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Hacemos la variación de E respecto a la densidad electrónica:

$$(1.12) \quad \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) = \lambda \rho(\vec{r})$$

Comparamos (1.12) con (1.9) y obtenemos la expresión para el potencia efectivo como:

$$(1.13) \quad V_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r})$$

Usamos que $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ y escribimos la energía cinética como:

$$(1.14) \quad T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int (V_{XC} + V_{ext})(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$

Por ultimo sustituimos (1.14) en (1.11) y obtenemos.

$$(1.15) \quad E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

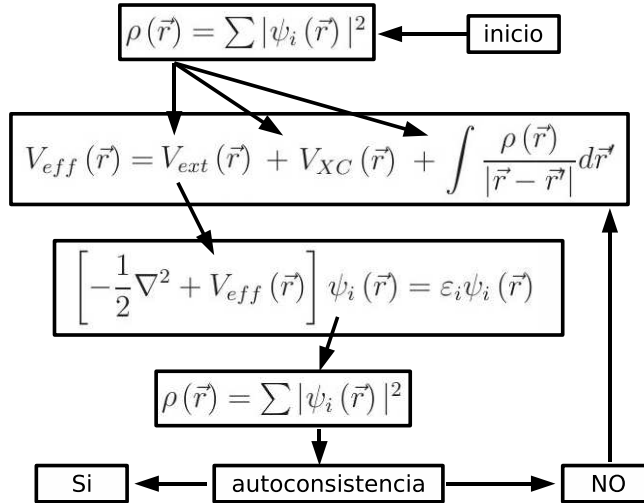


Figura 1.1: Manera de resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham.

1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)

Desconocemos como es el término de canje y correlación $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ en función de la densidad electrónica, ver ecuaciones de Kohn-Sham (1.15). En todo el trabajo hemos utilizado la aproximación (LDA) [Kohn65], es decir

$$(1.16) \quad E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Donde $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$, es la energía de canje y correlación para un electrón en un gas homogéneo con la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ que nuestro sistema.

Utilizando el modelo de Jellium podemos obtener una expresión para $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$, para ello partimos del hamiltoniano electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer, reescribimos la ecuación (1.3) :

$$(1.17) \quad \hat{H} = \underbrace{-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{H}_{el}} + \underbrace{\sum_{i,\alpha} \frac{-e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}}_{\hat{H}_{el-ion}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}}_{\hat{H}_{ion}}$$

Utilizaremos $exp^{-\mu(|R-\vec{R}'|)}$ para evitar divergencias, finalmente haremos $\mu \rightarrow 0$

$$(1.18) \quad \hat{H}_{ion} = \frac{1}{2} \int d\vec{R} \int d\vec{R}' \frac{\rho(\vec{R})\rho(\vec{R}') exp^{-\mu(|R-\vec{R}'|)} e^2}{|\vec{R} - \vec{R}'|} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2}$$

$$(1.19) \quad \hat{H}_{el-ion} = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \left(\frac{N}{V} \right) \int d\vec{R} \frac{exp^{-\mu(|r-\vec{R}|)} e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} = -\frac{N^2}{V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2}$$

Escribimos \hat{H}_{el} en un formalismo de segunda cuantización (ver apéndice: B) y en una base de ondas planas $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{e^{i\vec{r}\vec{p}}}{\sqrt{V}}$.

$$(1.20) \quad \hat{H}_{el} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{4\pi e^2}{q^2 + \mu^2} \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'} \hat{C}_{\vec{k}\sigma}$$

Tomamos de la segunda parte el primer término con $q=0$, y teniendo en cuenta que $[\hat{C}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger, \hat{n}_{\vec{k}',\sigma'}] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'} C_{\vec{k},\sigma}$ obtenemos que:

$$\frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \hat{C}_{\vec{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}',\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'} \hat{C}_{\vec{k}\sigma} = \frac{N^2}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} - \frac{N}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2}$$

El primer término se cancela con (1.18) y (1.19) es decir con los términos de background, el segundo término tiende a 0 en el limite termodinámico $V \rightarrow \infty$. El hamiltoniano queda:

$$(1.21) \quad \hat{H}_{el} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{q} \\ \sigma\sigma' \\ q \neq 0}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'} \hat{C}_{\vec{k}\sigma}$$

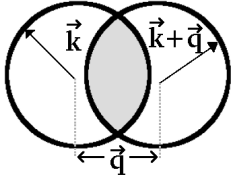
El primer término representa la energía cinética, el segundo término describe la repulsión electrónica. Trataremos este término con la teoría de perturbaciones:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{pert} \\ E_{cinetica} &= E^{(0)} = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle \\ E_x &= E_{intercambio} = E^{(1)} = \langle 0 | \hat{H}_{pert} | 0 \rangle \\ E^{(2)} &= \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_{pert} | n \rangle \langle n | \hat{H}_{pert} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ E_c &= E_{correlacion} = E^{(2)} + E^{(3)} + \dots\end{aligned}$$

La energía de canje en la aproximación (LDA) sería : $\varepsilon_X \equiv E^{(1)}$.

$$\varepsilon_{XC} = \frac{-1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{q} \\ \sigma\sigma' \\ q \neq 0}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \langle 0 | \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}',\sigma'} \hat{C}_{\vec{k},\sigma} | 0 \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \\ \sigma = \sigma' \\ \sum_{\sigma \rightarrow 2} \end{array} \right\} = - \sum_{\vec{k}\vec{q}, q \neq 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} \langle 0 | \hat{n}_{\vec{k}+\vec{q}} \hat{n}_{\vec{k}} | 0 \rangle$$

El estado $|0\rangle$, es la esfera de Fermi llena hasta k_F de electrones no interactuantes a temperatura 0°K . Escribimos el sumatorio en \vec{k} de la siguiente forma:



$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} \Theta(k_F - |\vec{k} + \vec{q}|) \Theta(k_F - k) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \Theta(k_F - |\vec{k} + \vec{q}|) \Theta(k_F - k) = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 \left(1 - \frac{3}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 \right) \Theta(2k_F - q)\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que $k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{a_0 r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} (u.a)$ y que $1 \text{ u.a} = 2 \text{ Ry}$ reescribimos finalmente la energía de canje como:

$$\begin{aligned}(1.22) \quad \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] &= \frac{4}{3} \pi k_F^3 \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\Omega \int_0^{2k_F} q^2 dq \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(1 - \frac{3}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 \right) = \\ &= -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} (\text{Ry}) = -\frac{0,9163}{r_s} (\text{Ry}) = -\frac{3}{2\pi} (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} (u.a)\end{aligned}$$

La Energía de canje en la aproximación (LDA) (1.16) queda finalmente como:

$$(1.23) \quad E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r}$$

Utilizamos que $\left\{ \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int d\vec{r}' F[\rho(\vec{r}')] \right] = F'[\rho(\vec{r})] \right\}$ para escribir V_X como:

$$(1.24) \quad V_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_X[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} (u.a.)$$

Para el término de correlación ε_C , solo es posible obtener una aproximación analítica en los límites de baja y alta densidad. Una de las parametrizaciones más utilizadas es la que obtuvieron Perdew y Zunger [Perd81] a partir de los resultados de Ceperley y Alder. Obtuvieron con métodos de tipo Monte Carlo Cuántico [Cepe80] que las densidades altas y metálicas son las más importantes en los átomos $0 < r_s < 5$, donde $\rho = \frac{3}{4\pi r_s^3}$, en unidades atómicas ($\hbar = m = e^2 = a_0 = 1$, $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$).

Para densidades bajas, es decir $r_s \geq 1$, obtenemos:

$$(1.25) \quad \varepsilon_C [\rho(\vec{r})] = \frac{-0,1423}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s} \quad (u.a.)$$

Para el caso de densidades altas $0 \leq r_s \leq 1$, tenemos que :

$$(1.26) \quad \varepsilon_C [\rho(\vec{r})] = -0,0489 + 0,0311\ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,0020r_s\ln(r_s) \quad (u.a.)$$

La aproximación LDA solo depende de la densidad de carga en el propio punto, la aproximación GGA (Generalized Gradient Approximations) tiene en cuenta también los gradientes de la densidad en este punto. En todo nuestro trabajo hemos usado LDA, a excepción de algunas estructuras que hemos calculado con GGA solo para comprobar que tenían el mismo comportamiento, como se ve en la Figura 3.4.

En general podemos expandir E_{xc} en gradientes de la densidad $\rho(\vec{r})$ de la forma:

$$E_{XC} [\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} [\epsilon_{xc}(\rho)\rho + a_1(\rho)|\nabla\rho|^2 + a_2(\rho)(\nabla^2\rho)^2 + a_3(\rho)\nabla^2\rho|\nabla\rho|^2 + a_4(\rho)|\nabla\rho|^4 + \dots O(\nabla^6)]$$

La parte de canje [Perd96] esta dada por:

$$(1.27) \quad E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{unif.}[\rho(\vec{r})] F_x(s)$$

$$\epsilon_x^{unif.}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3k_F}{4\pi}, \quad k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}, \quad F_x = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\eta s^2}{\kappa}}$$

con $\kappa=0.804$ y $\eta=0.21951$.

La parte de correlación quedaría como:

$$(1.28) \quad E_C^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho[\epsilon_c(\vec{r}_s) + H(\vec{r}_s, t)]$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\rho(\vec{r})}, \quad k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$H = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon_c^{unif.}}{\gamma} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

con $\gamma=0.031091$ y $\beta=0.066725$

1.6. Pseudopotenciales Ab-initio

Hasta este momento hemos considerado que los sistemas estaban formados por dos tipos de partículas: núcleos y electrones. En principio los pseudopotenciales fueron introducidos para simplificar los cálculos de la estructura electrónica, gracias a ellos podemos tratar los electrones internos de forma diferente a los electrones de valencia. De esta forma tendremos por un lado (los núcleos con electrones internos) = iones y por otro lado lo electrones de valencia.

La base de esta aproximación es el hecho de que los electrones internos no intervienen prácticamente en los procesos químicos, y además tiene como ventaja que necesitaremos muchos menos recursos computacionales para describir solamente los electrones de valencia. Es decir, en el caso de utilizar métodos basados en ondas planas necesitaremos un cut-off menor y en los casos de utilizar métodos basados en orbitales localizados solo necesitaremos los orbitales que correspondan a los electrones de valencia.

En FIREBALL podemos utilizar pseudopotenciales tipo Hamman o Troullier-Martins, (conservantes de la norma) [Hamm79], [Hamm40], [Mart91]. En el caso de CASTEP hemos utilizado potenciales ultrasuaves (USP). La principal característica de éstos es que no conservan la norma, con lo que no tienen una densidad electrónica completa. Gracias a ello se puede llegar a reducir considerablemente el número de ondas planas necesarias para describir la función de onda. Para contrarrestar este efecto debemos incluir operadores de aumento de carga (método PAW), con este método dividimos las funciones de onda en dos regiones, la región de core donde las funciones de onda tiene muchas oscilaciones y otra región suave para la región más externa enlazante.

Los pseudopotencial tipo Hamman fueron los primeros en desarrollarse a partir de la ecuación de Schrödinger. Teniendo en cuenta el primer y segundo término relativista en el desarrollo de la energía cinética, $T \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}$, el acoplo sin-órbita $\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$ y el término de Darwin $\frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(r)$, dividimos la función de onda en una parte radial y otra angular $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, donde $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ son los armónicos esféricos autofunciones de:

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -l(l+1)$$

Tomamos $\hbar = m_e = 1$, $M = 1 + \frac{\epsilon_l - V(r)}{2c^2}$ y escribimos la parte radical relativista como:

$$\left[\frac{1}{2M} \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{2Mc^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} \frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) - \epsilon_l \right] R_{nl}(r) = 0$$

Queremos que los pseudopotenciales cumplan las siguientes condiciones:

1. Los autovalores tienen que ser los mismos: $\epsilon_l = \epsilon_l^{ps}$
2. Las funciones y pseudofunciones tienen que cumplir: $R_{nl}(\Lambda_l) = R_{nl}^{ps}(\Lambda_l)$
3. Tienen que conservar la norma, esto implica que la carga encerrada $r < \Lambda_l$ sea la misma.

$$4\pi \int_0^{\Lambda_l} |R_{nl}(r)|r^2 dr = 4\pi \int_0^{\Lambda_l} |R_{nl}^{ps}(r)|r^2 dr$$

4. La derivada del logarítmica de la función real y la pseudofunción así como también sus primeras derivadas energéticas tienen que coincidir para $r > r_{cl}$. Donde $\Lambda \sim 2,5r_{cl}$, r_{cl} es el radio de corte para el núcleo y es diferente para cada momento angular (l). Si nos encontramos un nodo entre Λ_l y r_{cl} tendremos problemas cuando invirtamos la ecuación de Schrödinger.

Las propiedades (3.) y (4.) son fundamentales para la transferibilidad del pseudopotencial y son análogas a la regla de la suma de Friedel, en unidades atómicas:

$$2\pi \left[R_{nl}^2(r) \frac{d}{d\epsilon_l} \frac{d}{dr} \ln \frac{R_{nl}(r)}{r} \right]_{\Lambda_l} = \int_0^{\Lambda_l} R_{nl}^2(r) dr$$

Empezamos con el pseudopotencial escribiéndolo de la forma:

$$V_{1l}^{ps}(r) = [1 - f(r/r_{cl})] V(r) + c_l f(r/r_{cl})$$

donde r_{cl} es el radio de corte para cada momento angular, $f(x) = \exp\{-x^\lambda\}$ y $\lambda = 3,5$.

El primer valor de c_l viene de la condición (4.), es decir imponemos continuidad en la derivada logarítmica y a partir de este valor utilizamos un método recursivo:

$$c_l^{(n+1)} = c_l^{(n)} + \frac{\epsilon_l - \epsilon_l^{(n)}}{\int_0^{\Lambda_l} f(r/r_{cl}) [R_{1nl}^{(n)}(r)]^2 dr}$$

Para que el pseudopotencial sea finito en el origen modificamos la pseudofunción.

$$R_{2nl}^{ps}(r) = \gamma_l [R_{1nl}^{ps}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})]$$

Donde $g_l(r/r_{cl}) = x^{l+1} \exp(-x^4)$, γ_l es una constante que se toma para cumplir la condición (3.) (conservación de la norma entre $R_{1nl}^{ps}(r)$ y $R_{nl}(r)$) y δ_l es la mínima solución de la ecuación cuadrática para que haya conservación de la norma entre $R_{1nl}^{ps}(r)$ y $R_{2nl}^{ps}(r)$. Por último, el pseudopotencial final $V_{2l}^{ps}(r)$ lo encontramos invirtiendo la ecuación de Schrödinger usando la pseudofunción sin nodos $R_{2nl}^{ps}(r)$.

$$V_{2l}^{ps}(r) = V_{1l}^{ps}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f(r/r_{cl})}{2R_{2nl}^{ps}(r)} \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left[\frac{r}{r_{cl}} \right]^{2\lambda} - \frac{2\lambda + \lambda(\lambda + 1)}{r^2} \left[\frac{r}{r_{cl}} \right]^\lambda + 2\epsilon_l - 2V_{1l}^{ps}(r) \right]$$

Para el caso de átomos con un solo electrón de valencia, el pseudopotencial del ion quedaría:

$$(1.29) \quad V_l^{ion}(r) = V_{2l}^{ps}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

E_{XC} es la energía de canje y correlación de los electrones de valencia con sí mismos.

$$\rho(r) = \sum_l n_l [R_{2nl}^{ps}(r)/r]^2$$

n_l es la ocupación para el estado fundamental con momento angular l .

En el caso de los gases ideales, donde los electrones de valencia son tratados como electrones internos, tenemos que $V_l^{ion}(r) = V_{2l}^{ps}(r)$

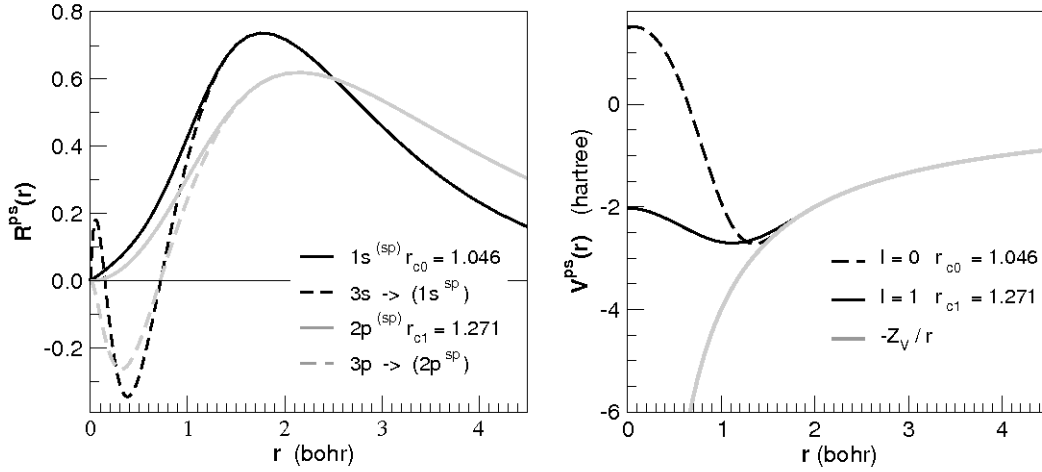


Figura 1.2: Pseudopotencial para el átomo de silicio = $[Ne][3s^2 3p^2]$, calculado con [fhi98PP]

En el caso de los pseudopotenciales tipo Troullier-Martins, tomamos la pseudofunción:

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l(r) & r \geq r_{cl} \\ r^l \exp[p(r)] & r < r_{cl} \end{cases}$$

donde $p(r)$ es un polinomio de orden seis en r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

Utilizamos las siguientes condiciones para determinar las siete constantes:

- (i) Conservación de la norma
- (ii-vi) Continuidad en la pseudofunción de onda y en sus cuatro primeras derivadas en r_{cl} , esto implica la continuidad en el pseudopotencial y sus dos primeras derivadas.
- (vii) Imponemos que el pseudopotencial apantallado tenga curvatura cero en el origen y que su derivada segunda sea cero, es decir:

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0$$

Con este método se consiguen pseudopotenciales muy suaves para los electrones de valencia 2p de la primera fila de los elementos y para los electrones de valencia d en los metales de transición.

Añadimos a la densidad un nuevo término $\tilde{\rho}^{core}$

$$\tilde{\rho}_0^{core}(r) = \begin{cases} \rho_0^{core}(r) & r \geq r^{nlc} \\ c_0 + \sum_{i=3}^6 c_i r^i & r < r^{nlc}, \text{ con } \tilde{\rho}_0^{core}(r) < \rho_0^{core}(r) \end{cases}$$

De esta manera reescribimos el pseudopotencial del ion (1.29) como:

$$V_l^{ion}(r) = V_{2l}^{ps}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{XC}[\rho(r) + \tilde{\rho}_0^{core}(r)]}{\delta \rho(r)}$$

1.7. Propiedades de los sistemas periódicos

1.7.1. El Teorema de Bloch

El teorema de Bloch nos muestra que las autofunciones de un hamiltoniano con periodicidad translacional se pueden escribir de la siguiente forma:

$$(1.30) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad , \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

Donde \vec{R} son los vectores de la red de Bravais:

$$(1.31) \quad \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

La red en el espacio recíproco quedaría como:

$$(1.32) \quad \vec{G} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad , \quad \vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad , \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

1.7.2. La suma de Ewald

La energía para un sistema periódico de partículas puntuales interactuantes mediante el potencial de Coulomb está dada por:

$$(1.33) \quad U = \sum_{\vec{R}} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|}$$

siendo $r_{ij} = r_i - r_j$ y \vec{R} los vectores de red (1.31). Es importante destacar que el sistema debe ser neutro, es decir $\sum_i q_i = 0$, de lo contrario obtendríamos una serie divergente.

En el método de Ewald, representaremos la distribución de carga con gaussianas:

$$\rho_i(\vec{r}) = q_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{(-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_i|^2)}$$

quedando la ecuación de la energía (1.33) como:

$$(1.34) \quad U = \frac{2\pi}{V} \sum_{\vec{G} \neq 0} \left| \sum_i q_i e^{i\vec{G}\vec{r}_i} \right|^2 \frac{e^{-G^2/(4\alpha)}}{K^2} + \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}} - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2$$

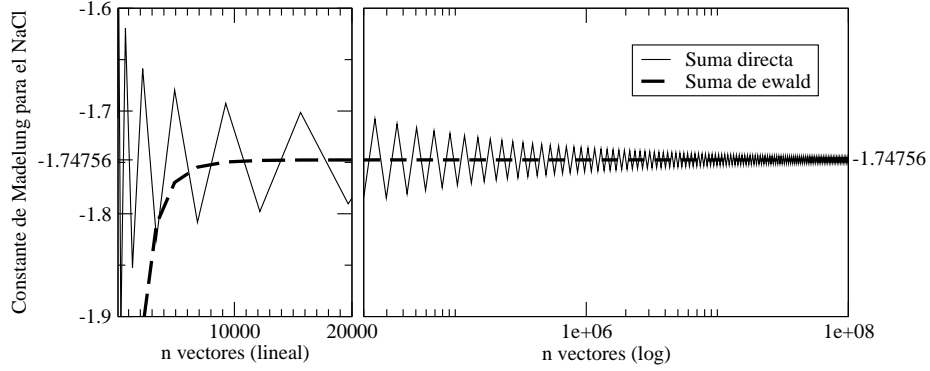


Figura 1.3: Ejemplo de la constante de Madelung para el NaCl, la parte de la derecha esta en escala logarítmica

1.7.3. Muestra de puntos-K

El teorema Bloch nos permite considerar solo los electrones que están dentro de la celda unidad y los puntos-K que están dentro de la zona de Brillouin (ZB), gracias a ello podemos expandir la función periódica $f(\vec{k} + \vec{G}) = f(\vec{k})$ en el espacio recíproco como:

$$(1.35) \quad f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k})$$

Donde f_m son los coeficientes de Fourier, los $A_m(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_m} e^{i\vec{k}\vec{R}_m}$ y cumplen que:

$$(1.36) \quad \frac{\Omega_{ZB}}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_{ZB}} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d\vec{k} = N_m \delta_{mn}$$

Utilizando las ecuaciones (1.35) y (1.36) tenemos:

$$(1.37) \quad \bar{f} = \int_{\Omega_{ZB}} d\vec{k} f(\vec{k}) = f_0$$

Aproximamos la integral por un suma discreta, donde $w_{\vec{k}_i}$ son los pesos de los puntos \vec{k}_i y $\sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i} = 1$.

$$(1.38) \quad \sum_{\vec{k}_i} f(\vec{k}_i) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i} A_m(\vec{k}_i) = f_0 + \Sigma$$

Chadi and Choen [Chad73] muestran que el error en la integración (Σ) es inversamente proporcional a $|\vec{R}_m|$, por ello es recomendable elegir $\{w_{\vec{k}_i}, \vec{k}_i\}$ de tal forma que se anulen los más cercanos, es decir:

$$\sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i} A_m(\vec{k}_i) = 0, \quad m = 1, \dots, M$$

quedando ahora el error como:

$$\Sigma = \sum_{m=1}^M f_m \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i} A_m(\vec{k}_i)$$

Finalmente escribimos la integral de la función en espacio recíproco de la (ZB) por una suma discreta en los puntos-K especiales como:

$$(1.39) \quad \int_{\Omega_{ZB}} d\vec{k} f(\vec{k}) = f_0 \approx \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i} f(\vec{k}_i)$$

Utilizamos el método de Monkhorst-Pack [Monk79] para tomar los puntos-K y sus pesos. En la practica utilizaremos q_r múltiplo de 4:

$$(1.40) \quad \vec{K}_{kpts} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3$$

$$u_r = \frac{2r - q_r - 1}{2q_r} \quad (r = 1, 2, 3, \dots, q_r)$$

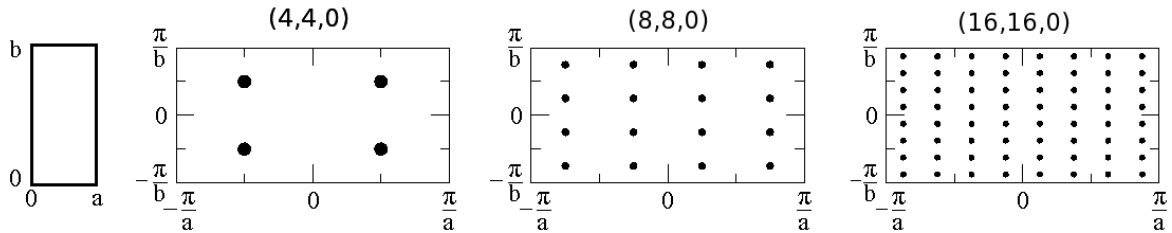


Figura 1.4: Diferente numero de puntos para una celda rectangular ($a \times b$)

1.8. Ondas Planas

Queremos obtener el hamiltoniano de Kohn-Sham en una base de ondas planas para después resolverlo de una forma autoconsistente. Empezamos expandiendo la función periódica $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ (1.30) en una base de ondas planas. En principio se requeriría un número infinito de ondas planas, pero el peso $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ es menor cuanto mayor es la energía cinética $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2$, esto nos permite cortar la serie hasta una energía de corte ($E_{cut-off}$).

$$(1.41) \quad \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \longrightarrow \sum_{\frac{1}{2}|\vec{k}+\vec{G}|^2 < E_{cut-off}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$$

De las ecuaciones de Kohn-Sham, tomamos la ecuación (1.6), en la que teníamos un sistema no interactuante con un potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$. En este potencial esta recogida la contribución de los potenciales iónicos, la parte de repulsión electrónica, el canje y correlación. En esta última contribución tenemos en cuenta la parte de la energía cinética de los electrones interactuantes. Reescribimos la ecuación (1.6):

$$\sum_{\vec{G},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}'}^* \left[H(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} d\vec{r} + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} d\vec{r} \right]$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'} \quad ; \quad V_{ps}^{tot}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} d\vec{r}$$

Obtenemos el hamiltoniano de Kohn-Sham en la base de ondas planas como:

$$(1.42) \quad \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 - H(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] C_{n,\vec{k}+\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} \left[V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] C_{n,\vec{k}+\vec{G}'} = 0$$

Donde el V_{ps}^{tot} esta formado por tres términos:

$$V_{ps}^{tot}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ion}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_{ee}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')$$

El término iónico $V_{ion}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}')$ se obtiene con la suma del producto del factor de estructura $S_{\alpha}(\vec{G})$ y el pseudopotencial $V_{ps}(\vec{G})$ para todos los tipos de iones.

$$V_{ps}^{tot}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \sum S_{\alpha}(\vec{G} - \vec{G}') V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}')$$

El factor de estructura está dado por: $S_{\alpha}(\vec{G}) = \sum_n e^{i\vec{R}_n \cdot \vec{G}}$, la suma va sobre las posiciones de todos los iones de la especie α en una celda unitaria \vec{R}_n .

Podemos ver el ejemplo de un caso monoatómico con una estructura fcc, es decir:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)^T \quad , \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)^T \quad , \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)^T$$

teniendo en cuenta que $\vec{R}_1 = (0, 0, 0)$, $\vec{R}_2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$ y que $\vec{G} = l\vec{b}_1 + m\vec{b}_2 + n\vec{b}_3$, podemos escribir el factor de estructura como:

$$S(\vec{G}) = 1 + e^{i\frac{\pi}{2}(m+n+l)}$$

Podemos ver que $S(\vec{G}) = 0$ excepto en los casos que $(\frac{a}{2\pi})^2|\vec{G}|^2 = 3, 8, 11, 16$

El término de Hartree $V_{ee}(\vec{G}-\vec{G}')$, lo calculamos con la ecuación de Poisson mediante la transformada de Fourier:

$$\nabla^2 V_{ee}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \rightarrow \int d\vec{r}' e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \nabla^2 V_{ee}(\vec{r}) = -4\pi \int d\vec{r}' e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \rho(\vec{r})$$

y obtenemos finalmente:

$$V_{ee}(\vec{G}-\vec{G}') = \frac{4\pi\rho(\vec{G}-\vec{G}')}{|\vec{k}+\vec{G}|^2} \quad \text{con} \quad \rho(\vec{G}) = \sum_{n,\vec{k},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}+\vec{G}'}^* C_{n,\vec{k}+\vec{G}+\vec{G}'}$$

El término de canje y correlación $V_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')$ podemos calcularlo en la aproximación (LDA) como vimos en el apartado (1.23). Ahora estaríamos preparados para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio recíproco y obtener la solución autoconsistente para la energía y para los pesos $C_{n,\vec{k}+\vec{G}}$ (ver 1.1). En cada paso de autoconsistencia empleamos mucho tiempo, por eso es interesante acelerar el proceso de convergencia [John88], una forma de hacerlo es obtener la densidad de entrada para la interacción (n+1) utilizando una mezcla lineal de las densidades de entrada y salida de la interacción (n), es decir:

(1.43)

$$|\rho^{(n+1)}\rangle = (1-\alpha)|\rho^{(n)}\rangle + \alpha|\rho_{out}^{(n)}\rangle = \left\{ |F^n\rangle = |\rho_{out}^{(n)} - \rho^{(n)}\rangle \right\} = |\rho^{(n)}\rangle + \alpha|F^n\rangle$$

Por lo general valores de $\alpha \in [0, 1]$ son suficientes para tener una buena convergencia, pero a veces en algunos casos necesitamos mejorar la mezcla, por ejemplo en el caso de tener magnetismo, etc. En estos casos podemos utilizar el método de Anderson [Ande64] que fue propuesto por Hamman [Hamm79], es una extensión de la mezcla lineal, suponemos que las densidades de entrada y salida tienen una dependencia lineal:

$$|\bar{\rho}_{in(out)}^{(n+1)}\rangle = (1-\beta)|\rho_{in(out)}^{(n)}\rangle + \beta|\rho_{in(out)}^{(n-1)}\rangle$$

Minimizamos la distancias entre las densidades “medias”

$$\frac{\partial D[\bar{\rho}_{in}, \bar{\rho}_{out}]}{\partial \beta} = 0 \Rightarrow \beta = \frac{\langle F^{(n)} | F^{(n)} - F^{(n-1)} \rangle}{D^2[F^{(n)}, F^{(n-1)}]}$$

Finalmente, para obtener la nueva interacción hacemos la mezcla con las densidades “medias” como en (1.43), donde el parámetro α es tomado ahora empíricamente.

$$(1.44) \quad |\rho^{(n+1)}\rangle = (1-\alpha)|\bar{\rho}^{(n)}\rangle + \alpha|\bar{\rho}_{out}^{(n)}\rangle$$

Podemos encontrar métodos más sofisticados, como por ejemplo, el método de Broyden [John88], el cual se usa para resolver sistemas de ecuaciones no lineales y usaría el método de Newton-Raphson para hacer las nuevas entradas.

1.9. Orbitales Localizados

Partimos de la ecuación de Schrödinger para un átomo aislado:

$$(1.45) \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \phi_\nu = E_\nu(\vec{r})\phi_\nu$$

El resto de los átomos de nuestro sistema periódico $\{\vec{R}_n\}$ lo vamos a tener en cuenta con un nuevo potencial efectivo:

$$(1.46) \quad V_{eff}(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Expandimos nuestras funciones de onda para un sistema periódico como en (1.30):

$$(1.47) \quad \Phi_\nu(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

donde N=número de celdas unidad en el cristal, y a partir de estas funciones Bloch construimos LCAO, *linear combinations of atomic orbitals*

$$(1.48) \quad \Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_\nu C_{n\nu}(\vec{k}) \Phi_\nu(\vec{k}, \vec{r})$$

Teniendo en cuenta 1.45, 1.46, 1.47 y 1.48:

$$H|\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\nu C_{n\nu}(\vec{k}) \sum_\beta e^{i\vec{k}\vec{R}_\beta} \int d\vec{r} \left[E_\nu + \sum_{\gamma \neq \nu} v(\vec{r} - \vec{R}_\gamma) \right] \phi_\nu(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\beta)$$

multiplicamos por $\Phi_\mu^*(\vec{k}, \vec{r})$ e integramos.

$$(1.49) \quad \frac{1}{N} \sum_\nu C_{n\nu}(\vec{k}) E \sum_\alpha \sum_\beta e^{i\vec{k}(\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha)} \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\alpha) \phi_\nu(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\beta) =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_\nu C_{n\nu}(\vec{k}) \sum_\alpha \sum_\beta e^{i\vec{k}(\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha)} \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\alpha) \left[E_\nu + \sum_{\gamma \neq \nu} v(\vec{r} - \vec{R}_\gamma) \right] \phi_\nu(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\beta)$$

Utilizamos las siguientes relaciones:

$$(1.50) \quad S_{\mu\nu}(\vec{k}) \equiv \frac{1}{N} \sum_\alpha \sum_\beta e^{i\vec{k}(\vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha)} \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\alpha) \phi_\nu(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_\beta) =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_\alpha \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{k}, \vec{r}) \phi_\nu(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_n) = \delta_{\mu\nu} + \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \tilde{S}_{\mu\nu}(\vec{R}_n)$$

El término de un centro está incluido en E_μ , (ver 1.49 y 1.45).

Para los términos de dos centros hacemos lo mismo que hicimos con el solape:

$$(1.51) \quad K_{\mu\nu} = \sum_{n \neq 0} \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{k}, \vec{r}) v(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r})$$

$$(1.52) \quad J_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{n \neq 0} \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_n) v(\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r})$$

Escribimos los términos de tres centros de una forma general como:

$$(1.53) \quad I_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{\beta} - \vec{R}_{\alpha})} \sum_{\gamma \neq \nu, \gamma \neq \beta} \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) v(\vec{r} - \vec{R}_{\gamma}) \phi_{\nu}(\vec{k}, \vec{r} - \vec{R}_{\beta})$$

cuando hacemos $\gamma \neq \nu$, estamos quitando los términos de un centro, cuando hacemos primero $\beta \neq \alpha$ y después $\gamma \neq \beta$ quitamos los términos de dos centros.

Utilizamos estas definiciones y $H_{\mu\nu}(\vec{k}) = E_{\mu} S_{\mu\nu} + K_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + I_{\mu\nu}$ para reescribir (1.49) como:

$$(1.54) \quad \sum_{\nu} \left(H_{\mu\nu}(\vec{k}) - E S_{\mu\nu}(\vec{k}) \right) C_{n\nu}(\vec{k}) = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{11}(\vec{k}) - E S_{11}(\vec{k}) & H_{21}(\vec{k}) - E S_{21}(\vec{k}) & \dots & H_{n1}(\vec{k}) - E S_{n1}(\vec{k}) \\ H_{21}(\vec{k}) - E S_{21}(\vec{k}) & H_{22}(\vec{k}) - E S_{22}(\vec{k}) & \dots & H_{n2}(\vec{k}) - E S_{n2}(\vec{k}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1}(\vec{k}) - E S_{n1}(\vec{k}) & H_{n2}(\vec{k}) - E S_{n2}(\vec{k}) & \dots & H_{nn}(\vec{k}) - E S_{nn}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{n1}(\vec{k}) \\ C_{n2}(\vec{k}) \\ \vdots \\ C_{nn}(\vec{k}) \end{pmatrix} = 0$$

Obtenemos los autovalores de la ecuación secular.

$$(1.55) \quad \|H_{\mu\nu}(\vec{k}) - E S_{\mu\nu}(\vec{k})\| = 0$$

En todo nuestro trabajo hemos obtenido la carga para cada orbital atómico utilizando la transformación de Löwdin [Szab89].

$$|\Psi'\rangle = \tilde{X}^T |\Psi\rangle \quad \text{con} \quad \tilde{X} = \tilde{S}^{-\frac{1}{2}}$$

Con esta transformación los orbitales atómicos ya no se solapan:

$$\tilde{S}' = \tilde{X}^T \tilde{S} \tilde{X} = I$$

$$\tilde{H}' = \tilde{X}^T \tilde{H} \tilde{X}$$

Podemos ver un poco más detenidamente esta y otras transformaciones en el apéndice C. De esta manera ya estamos preparados para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio recíproco y obtener la solución autoconsistente, como vimos en el caso anterior con ondas planas.

1.10. Dinámica molecular

1.10.1. El algoritmo de Verlet

Hacemos un desarrollo de Taylor alrededor de las posiciones $\vec{r}(t)$:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \vec{a}(t) + \dots\end{aligned}$$

Sumando las dos ecuaciones obtenemos la expresión para la velocidad $\vec{v}(t) = (\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t))/(2\delta t)$, que utilizamos para escribir las posiciones sin que aparezcan las velocidades:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{r}(t + \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t)$$

1.10.2. Predictor-corrector

Vamos a ver como cambiaría este método el algoritmo de Verlet. Primero calculamos las posiciones predichas por Verlet $\vec{r}^p(t + \delta t)$, las velocidades $\vec{v}^p(t + \delta t)$ y las aceleraciones $\vec{a}^p(t + \delta t)$. Después calculamos aparte las fuerzas, y a partir de estas fuerzas calcularíamos las aceleraciones corregidas $\vec{a}^c(t + \delta t)$, y hallaríamos la diferencia entre estas aceleraciones y las predichas $\vec{a}^p(t + \delta t) = \ddot{\vec{r}}^p(t + \delta t) = \dot{\vec{v}}^p(t + \delta t)$, es decir:

$$(1.56) \quad \Delta \vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}^c(t + \delta t) - \vec{a}^p(t + \delta t)$$

Para el caso de Verlet obtendríamos finalmente:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}^p(t + \delta t) \\ \vec{v}(t + \delta t) &= \vec{v}^p(t + \delta t) + \frac{1}{2}\delta t \Delta \vec{a}(t + \delta t) \\ \vec{a}(t + \delta t) &= \vec{a}^p(t + \delta t) + \Delta \vec{a}(t + \delta t)\end{aligned}$$

El algoritmo de Verlet tiene la ventaja de ser fácil de programar y tiene una excelente propiedad de conservación de la energía. Sus desventajas son que necesita evaluar $\vec{r}(t + \delta t)$ antes de calcular $\vec{v}(t)$ y presenta un error en $(\delta t)^2$ para la velocidad.

1.10.3. Método “Gear”

Hacemos un desarrollo de Taylor a orden N alrededor de las posiciones $\vec{r}(t)$ y hacemos una corrección de las aceleraciones. A continuación vemos el ejemplo con N=5

$$\begin{aligned}\vec{r}^p(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + (1/2)\vec{a}(t)\delta t^2 + (1/6)\vec{b}(t)\delta t^3 + (1/24)\vec{c}(t)\delta t^4 \\ \vec{v}^p(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + (1/2)\vec{b}(t)\delta t^2 + (1/6)\vec{c}(t)\delta t^3 \\ \vec{a}^p(t + \delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\delta t + (1/2)\vec{c}(t)\delta t \\ \vec{b}^p(t + \delta t) &= \vec{b}(t) + \vec{c}(t)\delta t \\ \vec{c}^p(t + \delta t) &= \vec{c}(t)\end{aligned}$$

Hayamos la diferencia entre la aceleraciones predichas y corregidas (1.56)

$$\begin{aligned}\vec{r}^c(t + \delta t) &= \vec{r}^p(t + \delta t) + C_0 \Delta \vec{a}(t + \delta t)(0,5\delta t^2) \\ \vec{v}^c(t + \delta t) &= \vec{v}^p(t + \delta t) + C_1 \Delta \vec{a}(t + \delta t)(0,5\delta t) \\ \vec{a}^c(t + \delta t) &= \vec{a}^p(t + \delta t) + C_2 \Delta \vec{a}(t + \delta t)(3/\delta t) \\ \vec{b}^c(t + \delta t) &= \vec{b}^p(t + \delta t) + C_3 \Delta \vec{a}(t + \delta t)(12/\delta t^2) \\ \vec{c}^c(t + \delta t) &= \vec{c}^p(t + \delta t) + C_4 \Delta \vec{a}(t + \delta t)(60/\delta t^3)\end{aligned}$$

Podemos ver en [Gear71] cual es la mejor manera de elegir los coeficientes C_i

1.10.4. Teorema de Hellmann–Feynman

Tenemos el Hamiltoniano \hat{H}_λ , que depende del parámetro λ con $\hat{H}_\lambda|\psi(\lambda)\rangle = E|\psi(\lambda)\rangle$. Derivamos respecto de λ y obtenemos que:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi(\lambda) | \hat{H}_\lambda | \psi(\lambda) \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H}_\lambda | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \langle \psi(\lambda) | \hat{H}_\lambda \left| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle$$

Aplicamos el operador Hamiltoniano sobre su izquierda en el primer término y sobre su derecha en el tercer término, teniendo en cuenta que $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$, es decir:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + \langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = 0$$

Finalmente obtenemos:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \rangle$$

Este teorema es simple y muy útil, gracias a él podemos calcular las fuerzas $\left(F_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial R_\alpha} \right)$.

En el caso de FIREBALL se usa una versión diferente de este teorema. Veremos a continuación cómo sería:

Tenemos que las fuerzas que actúan en cada átomo en la posición \vec{R}_α están determinadas tomando la derivada total de la energía respecto a \vec{R}_α ,

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial R_\alpha} = -\left[\frac{\partial \epsilon_{BS}}{\partial \vec{R}_\alpha} + \frac{\partial U_{SR}}{\partial \vec{R}_\alpha} + \frac{\partial \delta U_{XC}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right]$$

El término de la fuerza debido a la estructura de bandas $\frac{\partial \epsilon_{BS}}{\partial \vec{R}_\alpha}$ es el que se evaluará utilizando una variación del teorema de Hellmann-Feynman. Como podemos ver en [Sankey], este término se escribe en función de los coeficientes de la combinación de orbitales atómicos (LCAO) y en función de las derivadas de los elementos de matriz del hamiltoniano h^0 y del solape $S_{\mu\nu}$. De esta forma la derivada de h^0 sería la suma de las derivadas de los términos de uno, dos y tres centros. La gran ventaja, es que éstas derivadas al igual que las derivadas del solape son fácilmente evaluadas y tabuladas en tablas que luego utilizaremos. De esta forma, no tendremos que calcular los elementos de matriz de las derivadas del Hamiltoniano para calcular las fuerzas como se haría en el teorema de Hellmann-Feynman tradicional, simplemente interpolaremos en estas tablas.

1.10.5. Minimización de la energía

FIREBALL

Utilizamos *dynamical quenching* para encontrar la estructura de mínima energía. Dejamos que el sistema evolucione libremente con una dinámica molecular, cuando pasa por un máximo de energía cinética hacemos un *quenching*, es decir, hacemos que las velocidades sean cero, lo que hace que el sistema se congele. Este punto coincidirá con un mínimo de energía potencial, este proceso lo repetimos hasta que la diferencia de energía y fuerza total entre dos pasos sea menor que cierta tolerancia que hemos fijado al principio de la relajación.

El inconveniente de cualquier método que usemos para minimizar estos sistemas, es que corremos el riesgo de quedarnos en un mínimo local, ya que el espacio de potencial es muy complicado. Por este motivo hemos desarrollado una nueva herramienta en (*fireball_estable_2009*) que podemos activar con la opción `iquench=-5`. Se trata de que el sistema haga una dinámica molecular libre los primeros (1/3) de pasos (`iquench=0`), los siguientes (1/3) ira perdiendo velocidad hasta quedarse congelado, y los últimos (1/3) de pasos hará *dynamical quenching*, es decir (`iquench=-1`), podemos lanzar muchas estructuras a diferentes temperaturas. De esta manera nos aseguramos que el sistema explore más mínimos.

CASTEP

Hemos utilizado “*task = GeometryOptimization*”. Los primeros pasos lo hacemos con el método del “*steepest descents*”, es decir las direcciones se construyen de tal manera que son ortogonales a las anteriores, después utilizamos el método de gradientes conjugados para llegar al mínimo. Este método mejora al anterior porque las nuevas direcciones se construyen como una combinación lineal del nuevo gradiente y el primero.

Capítulo 2

El método Fireball

2.1. Introducción

FIREBALL es un conjunto de programas diseñados para hacer cálculos *ab initio tight-binding* de dinámica molecular. Esta basado en una versión auto-consistente del funcional de Harris-Foulkes [Harr85, Foul89]. Una de sus características son las tablas de integrales, que son calculadas de antemano con CREATE. Así, cuando el programa necesite una integral solo tendrá que interpolar. Este método de tabulación-interpolación hace que sea muy rápido, sin que por ello tengamos que perder mucha precisión.

FIREBALL utiliza pseudopotenciales conservantes de la norma (Hamann y Troulier-Martins). También utiliza la teoría del funcional de la densidad DFT con los funcionales LDA y GGA/BLYP.

Podemos trabajar con bases simples, dobles y con polarización (orbitales d).

En este capítulo mostraremos una nueva metodología para hacer la búsqueda de estas bases.

2.2. Tratamiento del canje y la correlación

2.2.1. Introducción: Funcional de Harris

El funcional de Harris es una aproximación de la teoría de Kohn-Sham. La energía se obtiene expandiendo la energía de Kohn-Sham 1.15 alrededor de una densidad electrónica de referencia ρ y sobre el potencial que esta densidad electrónica produce $V[\rho]$. Esta expansión introduce un error de segundo orden respecto de la densidad electrónica calculada autoconsistentemente ρ_{SC} . El funcional de Harris es estacionario para ρ_{SC} , es decir que $E^{Harris}[\rho_{SC}]$ es igual que la energía del estado fundamental en Kohn-Sham 1.15. El funcional de Harris trata la densidad electrónica de referencia ρ y su potencial $V[\rho]$ como variables dependientes, siendo un máximo respecto a la variación del potencial y un mínimo respecto a la variación de la densidad.

Para una densidad de entrada (ρ) podemos escribir la energía total de Harris como:

$$(2.1) \quad E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int V_{xc}\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

La suma en “i” sólo tiene en cuenta los estados ocupados, donde ϵ_i es la energía para un sistema de electrones no interactuante con el potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$.

$$(2.2) \quad \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

Trabajar con el funcional de Harris nos da la oportunidad de elegir la forma de la densidad de entrada ρ , la cual puede variar y será finalmente determinada por auto-consistencia. En nuestro caso tomamos la densidad total de entrada como la suma de las densidades atómicas, es decir:

$$(2.3) \quad \rho \equiv \rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r})$$

Para resolver las ecuaciones utilizaremos los orbitales FIREBALL, introducidos por Sankey y Niklewski [Sankey, Alex]. Estos orbitales cumplen la condición de que se anulan en un determinado radio de corte r_c , es decir $\phi_i(\vec{r})|_{r=r_c} = 0$. Escribimos la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ en función de los orbitales FIREBALL, $\Psi_{ilm}(\vec{r}) \rightarrow \phi_\mu(\vec{r})$, donde i es la posición atómica, l es la subcapa, es decir 1s,2s,3p,4d ..., y m es el número cuántico magnético.

$$(2.4) \quad \rho \equiv \rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r}) = \sum_i q_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \neq \left(\rho_{SC}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(\vec{r}) \phi_\mu^*(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \right)$$

De esta manera las integrales de cuatro centros no serían necesarias para calcular el término de Hartree. El resto de las interacciones, un centro, dos centros y tres centros son calculadas de antemano y escritas en tablas con menos de dos dimensiones, que luego serán interpoladas.

Utilizaremos la aproximación de esferas simétricas ($q_{ilm} = q_{ilm'}$) alrededor de cada sitio atómico de las densidades atómicas ρ_i , es decir:

$$(2.5) \quad \rho_i \equiv \rho_i(\vec{r}) = \sum_{lm} q_{ilm} |\phi_{ilm}(\vec{r})|^2 = \sum_{\alpha \in i} q_\alpha n_\alpha(\vec{r})$$

Las cargas de salida de los orbitales q_μ^{out} las obtenemos de los autovectores ocupados ψ_n , ecuación (2.2). La autoconsistencia se realiza imponiendo que las cargas de salida y las cargas de entrada q_μ coincidan. Reescribimos las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando la aproximación de esferas simétricas y la aproximación (LDA) para el término de canje y correlación, es decir $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ y obtenemos que:

$$(2.6) \quad E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \sum_\mu (\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] - V_{XC}[\rho(\vec{r})]) q_\mu |\phi_\mu(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

Finalmente escribimos la energía en función de la densidad de entrada $\rho(\vec{r})$:

$$(2.7) \quad E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \sum_\mu \langle \mu | (\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] - V_{XC}[\rho(\vec{r})]) | \mu \rangle q_\mu$$

El primer término es la suma sobre todos los autoestados ocupados del hamiltoniano monoeléctrico efectivo ecuación (2.2); el segundo término es el término debido a la repulsión electrónica; el tercer término es el sumatorio que contiene la resta de energía de canje y correlación con el potencial de canje y correlación debido al término de la estructura de bandas.

A continuación veremos como podemos calcular los elementos de matriz del canje y la correlación en función de la densidad $\rho(\vec{r})$ en diferentes aproximaciones. La ventaja de estos métodos es que los elementos de matriz son fácilmente tabulados mediante tablas precalculadas en una o dos dimensiones como mucho, lo que hará que no tengamos que realizar todos estos cálculos en cada paso de autoconsistencia. Esto nos ahorrará mucho tiempo de calculo.

2.2.2. Aproximación Sankey-Niklewski (SN)

Queremos calcular las contribuciones del potencial de canje y correlación al hamiltoniano, para ello expandimos en series de Taylor el potencial de canje y correlación alrededor de la densidad media. Definimos $\langle \phi_\mu | V_{xc}[\rho] | \phi_\nu \rangle \equiv \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle$

$$(2.8) \quad V_{xc}[\rho] \approx V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] + V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] (\rho - \bar{\rho}_{\mu\nu}) + \dots$$

siendo $\bar{\rho}_{\mu\nu}$ la densidad media, definida como:

$$(2.9) \quad \bar{\rho}_{\mu\nu} \equiv \bar{\rho}_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\langle \mu | \rho | \nu \rangle}{\langle \mu | \nu \rangle}$$

Como podemos comprobar, el segundo término de la expansión para el elemento de matriz del potencial de canje y correlación es cero, quedando que:

$$(2.10) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] \langle \mu | \nu \rangle + C_{\mu\nu}$$

Los $C_{\mu\nu}$ son algunas correcciones asociadas con el término lineal en la ecuación (2.8). En esta aproximación estas correcciones solo están desarrolladas para bases mínimas sp^3 [Sankey]. Gracias a $C_{\mu\nu}$ se arregla el problema que encontramos cuando no hay solape entre los dos orbitales, es decir $\langle \mu | \nu \rangle = 0$. Esta situación la podemos encontrar cuando hay una cancelación entre un solape positivo y otro negativo, como es en el caso de $\langle s | p_\pi \rangle$. También puede ocurrir que tengamos dos orbitales ortogonales en el mismo átomo $\langle s | s' \rangle$. En el caso de que los orbitales estén muy alejados los elementos de matriz se hacen cero, así que no tendríamos ningún problema aunque no haya solape. Una desventaja de esta aproximación es que sobre-estima la energía de canje y correlación para los términos on-site, es decir $\langle \mu | \epsilon_{xc} | \nu \rangle$.

2.2.3. Aproximación Horsfield

La principal novedad de esta aproximación es que hace una distinción entre los elementos de matriz que están en el mismo átomo (on-site), y cuando están en diferentes átomos (off-site). i_μ es el sitio atómico correspondiente al orbital μ e i_ν es el sitio atómico correspondiente al orbital ν . Para el caso de estar en el mismo átomo tenemos que:

$$(a) \quad i_\mu = i_\nu \equiv i \text{ (on-site)}$$

$$(2.11) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j] - V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle$$

$$(b) \quad (i_\mu \equiv i) \neq (i_\nu \equiv i) \text{ (off-site)}$$

$$(2.12) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle = \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j] | \nu \rangle + \sum_{k \neq i, j} \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j + \rho_k] - V_{xc}[\rho_i + \rho_j] | \nu \rangle$$

Una desventaja de esta aproximación, es que los términos (on-site) no siempre están bien aproximados. Es necesario hacer algunas integrales numéricas que no pueden ser tabuladas en tablas, esto reduce mucho la eficiencia computacional.

2.2.4. Versión generalizada de la aproximación Sankey-Niklewski (GSN)

En esta nueva versión de la aproximación (SN) se resuelve el problema que teníamos cuando no hay solape entre dos orbitales para una base general. Es decir que las correcciones $C_{\mu\nu}$ de la ecuación (2.10) se generalizan para cualquier base.

Recordamos que los orbitales atómicos tienen una parte radial y otra angular.

$$\phi_{ilm}(\vec{r}) = R_{il}(r)Y_{lm}(\Omega)$$

Definimos unas funciones peso $\{w_i\}$ para resolver estas divergencias obtenidas cuando el solape es cero en la densidad electrónica.

$$(2.13) \quad w_i \equiv w_i(r) = |R_{il}(r)|Y_{00}(\Omega)$$

Utilizando estas funciones peso redefinimos la densidad media como:

$$(2.14) \quad \bar{\rho}_{\mu\nu} = \frac{\langle w_\mu | \rho | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle}$$

Tenemos que $\langle w_\mu | \rho | w_\nu \rangle$ y $\langle w_\mu | w_\nu \rangle$ son siempre positivos, de tal forma que $\bar{\rho}_{\mu\nu}$ está siempre bien definida.

Con estas dos nuevas definiciones podemos escribir una versión generalizada de la aproximación Sankey-Niklewski (GSN) para los elementos de matriz del canje y la correlación.

$$(2.15) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] \langle \mu | \nu \rangle + V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] (\langle \mu | \rho | \nu \rangle - \bar{\rho}_{\mu\nu} \langle \mu | \nu \rangle)$$

2.2.5. Aproximación (McWEDA) *MultiCenter Weighted Exchange-correlation Density Approximation*

En esta nueva aproximación vamos a calcular mejor los términos “on-site” para el canje y la correlación. La idea es sumar los términos bien calculados de un-centro o términos locales, y quitárselos en la aproximación (GSN), que sería la misma aproximación con la que hemos calculado el resto de los elementos de matriz del potencial de canje y correlación. Esta aproximación va a ser más precisa sin que por ello tengamos que perder eficiencia computacional.

Como en Horsfield distinguiremos entre dos casos, dependiendo si los elementos de matriz están en el mismo átomo o en diferentes átomos.

(a) $i_\mu = i_\nu \equiv i$ (on-site)

$$(2.16) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle = \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle + (\langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle - \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle)_{GSN}$$

El primer término se calcula ahora con mayor precisión. Se le resta el tercer término en la aproximación (GSN), para ser consistentes con el segundo término que también es calculado en la aproximación (GSN).

Parte de nuestro trabajo ha sido hacer que la transferencia de carga esté mejor descrita que antes. En las ecuaciones (2.16) y (2.23) el primer y tercer término estaban calculados utilizando cargas neutras, mientras que el segundo se calculaba utilizando cargas autoconsistentes.

Para incluir el efecto de la transferencia de carga en el primer término lo hemos expandido en serie de Taylor alrededor de la densidad neutra $\rho_i^0 \equiv \rho_i^0(\vec{r}) = \sum_{\alpha \in i} q_\alpha^0 n_\alpha(\vec{r})$, es decir:

$$(2.17) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0] | \nu \rangle + \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0](\rho_i - \rho_i^0) | \nu \rangle$$

Escribimos la transferencia de carga como $\delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$ y reescribimos (2.17):

$$(2.18) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0] | \nu \rangle + \sum_{\alpha \in i} \delta q_\alpha \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle$$

Donde ahora estos términos los hemos tabulado en las nuevas tablas *nuxc1crho.dat*.

Continuamos con el primer término del paréntesis de la ecuación (2.16) escribiéndolo ahora en la versión generalizada de la aproximación Sankey-Niklewski, es decir la ecuación (2.19), que volvemos a escribir aquí:

$$(2.19) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] \langle \mu | \nu \rangle + V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] (\langle \mu | \rho | \nu \rangle - \bar{\rho}_{\mu\nu} \langle \mu | \nu \rangle)$$

Procedemos de igual forma con el segundo término.

$$(2.20) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle = V_{xc}[\bar{\rho}_i] \langle \mu | \nu \rangle + V'_{xc}[\bar{\rho}_i] (\langle \mu | \rho_i | \nu \rangle - \bar{\rho}_i \langle \mu | \nu \rangle)$$

$$(2.21) \quad \bar{\rho}_i \equiv [\bar{\rho}_i]_{\mu\nu} = \frac{\langle w_\mu | \rho_i(\vec{r}) | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle}$$

Finalmente unimos las ecuaciones (2.18),(2.19) y (2.20). Quedando los elementos de matriz para el canje y la correlación en la aproximación de (McWEDA) para el caso on-site, como:

$$(2.22) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0] | \nu \rangle + \sum_{\alpha \in i} \delta q_\alpha \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle + V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] \langle \mu | \nu \rangle \\ + V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] (\langle \mu | \rho | \nu \rangle - \bar{\rho}_{\mu\nu} \langle \mu | \nu \rangle) - V_{xc}[\bar{\rho}_i] \langle \mu | \nu \rangle - V'_{xc}[\bar{\rho}_i] (\langle \mu | \rho_i | \nu \rangle - \bar{\rho}_i \langle \mu | \nu \rangle)$$

Vamos ahora con el caso en el que los elementos de matriz estén en diferentes átomos:

(b) $(i_\mu \equiv i) \neq (i_\nu \equiv i)$ (off-site)

$$(2.23) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle = \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j] | \nu \rangle + (\langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle - \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j] | \nu \rangle)_{(GSN)}$$

Como en el caso “on-site” el primer término se calcula ahora con mayor precisión. Se le resta el tercer término en la aproximación (GSN), para ser consistentes con el segundo término que también es calculado en la aproximación (GSN). Al igual que antes, hemos mejorado la forma en que está descrita la transferencia de carga. Para ello hemos expandido el primer término en series de Taylor entorno de la densidad atómica neutra, es decir:

$$(2.24) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho_i + \rho_j] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] | \nu \rangle + \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0](\rho_i - \rho_i^0 + \rho_j - \rho_j^0) | \nu \rangle = \\ = \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] | \nu \rangle + \sum_{\alpha \in i, j} \delta q_\alpha \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle$$

Para los términos $\langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle$ hemos escrito nuevas tablas *dnuxc_ol.alpha.i.j.dat* y *dnuxc_or.alpha.i.j.dat*. Estos son parte de los nuevos términos que hemos introducido en (McWEDA). Finalmente reescribimos (2.23) como:

$$(2.25) \quad \langle \mu | V_{xc}[\rho] | \nu \rangle \approx \langle \mu | V_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] | \nu \rangle + \sum_{\alpha \in i, j} \delta q_\alpha \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0 + \rho_j^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle + \\ + V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] \langle \mu | \nu \rangle + V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] (\langle \mu | \rho | \nu \rangle - \bar{\rho}_{\mu\nu} \langle \mu | \nu \rangle) \\ - V_{xc}[\bar{\rho}_{ij}] \langle \mu | \nu \rangle - V'_{xc}[\bar{\rho}_{ij}] (\langle \mu | (\rho_i + \rho_j) | \nu \rangle - \bar{\rho}_{ij} \langle \mu | \nu \rangle) \\ \bar{\rho}_{ij} \equiv [\bar{\rho}_{ij}]_{\mu\nu} = \frac{\langle w_\mu | (\rho_i + \rho_j) | w_\nu \rangle}{\langle w_\mu | w_\nu \rangle}$$

Para calcular los elementos de matriz de la energía de canje y correlación procedemos de igual manera que hemos hecho con el potencial.

$$\langle \mu | \epsilon_{xc}[\rho] | \nu \rangle = \langle \mu | \epsilon_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle + (\langle \mu | \epsilon_{xc}[\rho] | \nu \rangle - \langle \mu | \epsilon_{xc}[\rho_i] | \nu \rangle)_{GSN}$$

El primer término lo desarrollamos en series de Taylor entorno a la densidad electrónica neutra, y los dos siguientes utilizamos la aproximación Sankey-Niklewski. La idea es la misma, introducir el primer término que está calculado con más precisión y al mismo tiempo sacar ese mismo término en la misma aproximación con la que calculamos el resto, es decir en la aproximación (GSN).

Finalmente escribimos el término (on-site) 2.7, como:

(a) $i_\mu = i_\nu \equiv i$ (on-site)

$$(2.26) \quad \sum_{\mu} \langle \mu | (\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] - V_{XC}[\rho(\vec{r})]) | \mu \rangle q_\mu \approx \sum_{\mu} \left(\langle \mu | \epsilon_{xc}[\rho_i^0] - V_{xc}[\rho_i^0] | \nu \rangle + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha \in i} \delta q_\alpha \langle \mu | \epsilon'_{xc}[\rho_i^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle - \sum_{\alpha \in i} \delta q_\alpha \langle \mu | V'_{xc}[\rho_i^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle + \right. \\ \left. + (\epsilon_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] - V_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}]) \langle \mu | \nu \rangle + (\epsilon'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}] - V'_{xc}[\bar{\rho}_{\mu\nu}]) (\langle \mu | \rho | \nu \rangle - \bar{\rho}_{\mu\nu} \langle \mu | \nu \rangle) \right. \\ \left. - (\epsilon_{xc}[\bar{\rho}_i] - V_{xc}[\bar{\rho}_i]) \langle \mu | \nu \rangle - (\epsilon'_{xc}[\bar{\rho}_i] - V'_{xc}[\bar{\rho}_i]) (\langle \mu | \rho_i | \nu \rangle - \bar{\rho}_i \langle \mu | \nu \rangle) \right) q_\mu$$

Los términos $\langle \mu | \epsilon'_{xc}[\rho_i^0] n_\alpha(\vec{r}) | \nu \rangle$ se pueden tabular en tablas *exc1crho.dat*. Éstos serían parte de los nuevos términos que hemos introducido en (McWEDA) para mejorar el efecto de la transferencia de carga.

2.3. Bases en Fireball

En esta sección presentaremos una nueva metodología para buscar bases. El principal problema al que nos enfrentamos es el gran número de parámetros que afectan la búsqueda:

- Radios de corte r_c de los orbitales.
- Ocupación con la que generamos los orbitales.
- Parámetros del potencial confinante [Junq01]. El potencial confinante $V(r)$ suaviza la condición de que los orbitales se anulen en un determinado radio de corte.

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_c-r_0}{r-r_0}\right)}{r_c-r} & r > r_0 \\ 0 & r < r_0 \end{cases}$$

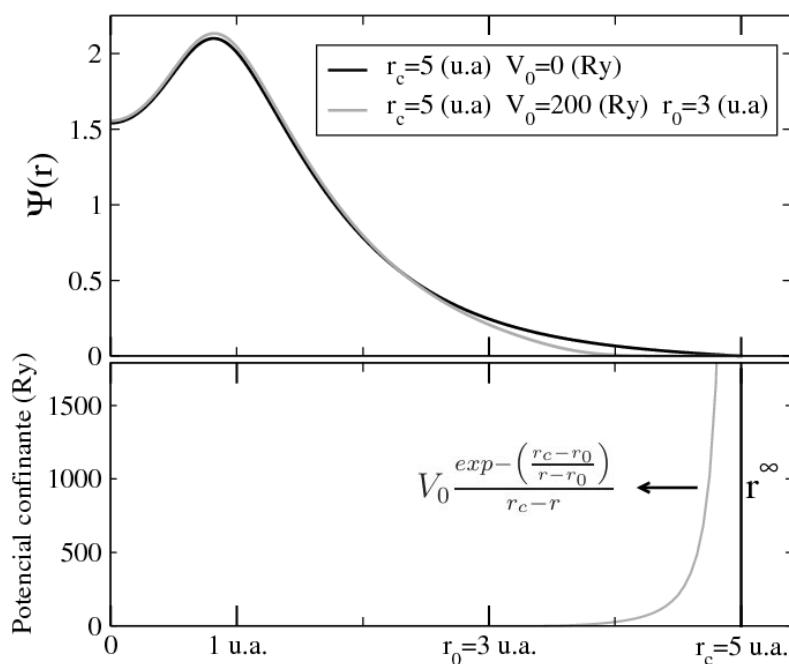


Figura 2.1: En la figura de arriba: vemos la función de onda para el orbital s del carbono con un radio de corte $r_c = 5$ (u.a.) sin potencial confinante; en gris, el mismo orbital con un potencial confinante $V_0 = 200$ (Ry) y $r_0 = 3$ (u.a.). En la figura de abajo: en gris vemos la forma del potencial confinante, empezaría en $r_0 = 3$ (u.a.) y terminaría en el radio de corte del orbital $r_c = 5$ (u.a.).

- Coeficientes de la mezcla [Basa07], estos coeficientes nos permiten hacer una mezcla entre dos orbitales.

$$\psi_\nu(r) = A[c_\nu\psi_{\nu 0}(r) + (1 - c_\nu)\chi_\nu(r)]$$

donde A es una constante de normalización. Los orbitales primitivos $\psi_{\nu 0}(r)$ y $\chi_\nu(r)$ se obtienen de dos cálculos atómicos diferentes y c_ν son los parámetros de la mezcla. En particular $\psi_{\nu 0}(r)$ es el orbital FIREBALL de mínima energía para un átomo neutro y $\chi_\nu(r)$ suele tomarse del calculo atómico del ion 2+.

Hemos desarrollado una nueva metodología que nos permitirá variar todos estos parámetros de una forma ordenada. El primer paso es tomar un parámetro de corte largo, aunque no extremadamente largo, ya que el número de vecinos aumenta muy rápido y esto podría ser perjudicial; por ejemplo, en el caso del silicio tomamos 6.00 u.a. y para el carbono 5.00 u.a., como se puede ver en las Figuras 2.2 y 2.3, la energía, el parámetro de red y el bulk modulus no sufren mucha variación cuando pasamos de cierto radio de corte. La ventaja de fijar los radios de corte de esta manera es que inicialmente nos quitamos los parámetros del potencial confinante y los radios de corte de los orbitales a la hora de buscar la base. Una vez encontremos una base adecuada podemos disminuir el radio de corte de tal manera que el orbital siga siendo el mismo y el resultado no varíe, para ello podremos ayudarnos también del potencial confinante.

Primero generaremos los pseudopotenciales (1.6) con el paquete fhi98PP [fhi98PP]. Obtenemos los archivos Z.pp y Z++.pp que serian el pseudopotencial y el pseudopotencial excitado (ion 2+) para el átomo con número atómico Z, (Figura 1.2). Una vez que tenemos los pseudopotenciales, obtenemos las funciones de onda resolviendo con BEGIN la ecuación de Schrödinger para el átomo libre con la condición que se anulen en un determinado radio de corte r_c , es decir $\phi_i(\vec{r})|_{r=r_c} = 0$. A partir de estos orbitales BEGIN calculará los potenciales de los átomos neutros:

$$V_{NA} = V_{ion} + \int \frac{n_s|\phi_s|^2 + n_p|\phi_p|^2 + \dots}{|r - r'|} dr \quad (\text{archivos } Z_rcut.na0),$$

y el potencial cargado para cada capa:

$$V^s = \int \frac{|\phi_s|^2}{|r - r'|} \quad (\text{archivos } Z_rcut.na(\text{capa}))$$

Sin embargo, para esta nueva metodología vamos a necesitar calcular las funciones de onda por un lado y por otro lado los potenciales atómicos. Para poder realizar este cálculo hemos tenido que separar BEGIN en dos partes:

- La primera parte *begin_rcatms* donde nos calculamos los orbitales atómicos a partir de un pseudopotencial.
- La segunda parte *begin_vnn* donde nos generamos el potencial neutro y cargado a partir de unos orbitales.

En el caso de que utilizemos base simple (sp^3) la forma de los orbitales sólo cambian con la carga total que ponemos en el átomo, es decir, sería lo mismo poner q_s de carga en el orbital s y q_p en los orbitales p, que poner q_p en el orbital s y q_s en los orbitales p (ver en la Tabla 2.1). Gracias a esta propiedad en la base simple podemos tomar como parámetro de control la carga total de átomo. Para el caso de las bases dobles o con polarización utilizaremos la suma de la carga con la que nos hemos generado los orbitales s y p (Apéndice D).

Carga de Orbital(s) n_s	Carga de Orbital(p) n_p	Mínima Energía E_{min} curva Volumen (eV)	Parámetro de Red para E_{min} Å
⋮	⋮	⋮	⋮
1.00	2.00	-153.34	3.71
1.25	1.75	-153.34	3.71
1.50	1.50	-153.34	3.71
1.75	1.25	-153.34	3.71
2.00	1.00	-153.34	3.71

Tabla 2.1: En las dos primeras columnas vemos la carga con la que nos hemos generado los orbitales atómicos, las dos últimas son la energía y el parámetro de red del carbono con un radio de corte de 8.00 (u.a.).

Finalmente para obtener las gráficas de la Energía, el parámetro de red y el bulk modulus (ver Figuras 2.2 y 2.3) hemos desarrollado el siguiente protocolo:

- Generamos con *begin_rcatms* los orbitales con diferentes cargas.
- Cambiamos la carga de los orbitales de forma que tengamos un átomo neutro.
- Generamos el potencial neutro y cargado con *begin_vnn*.
- Generamos las tablas de las interacciones “*Fdata*” con CREATE.
- Después hacemos una curva de 10 puntos para el volumen. De esta curva tomamos el punto mínimo para el parámetro de red a'_{min}
- Tomamos 40 puntos alrededor de ese parámetro de red. Desde $a'_{min}-0.4$ Å hasta $a'_{min}+0.4$ Å. De esta curva obtenemos a_{min} , E_{min} y el bulk modulus (en todas las gráficas hemos obtenido el bulk modulus ajustándolo a la ecuación de Birch [Birch].).
- Representamos estos mínimos en función de la carga total del átomo y en función del radio de corte para una carga fija (Figuras 2.2 y 2.3).

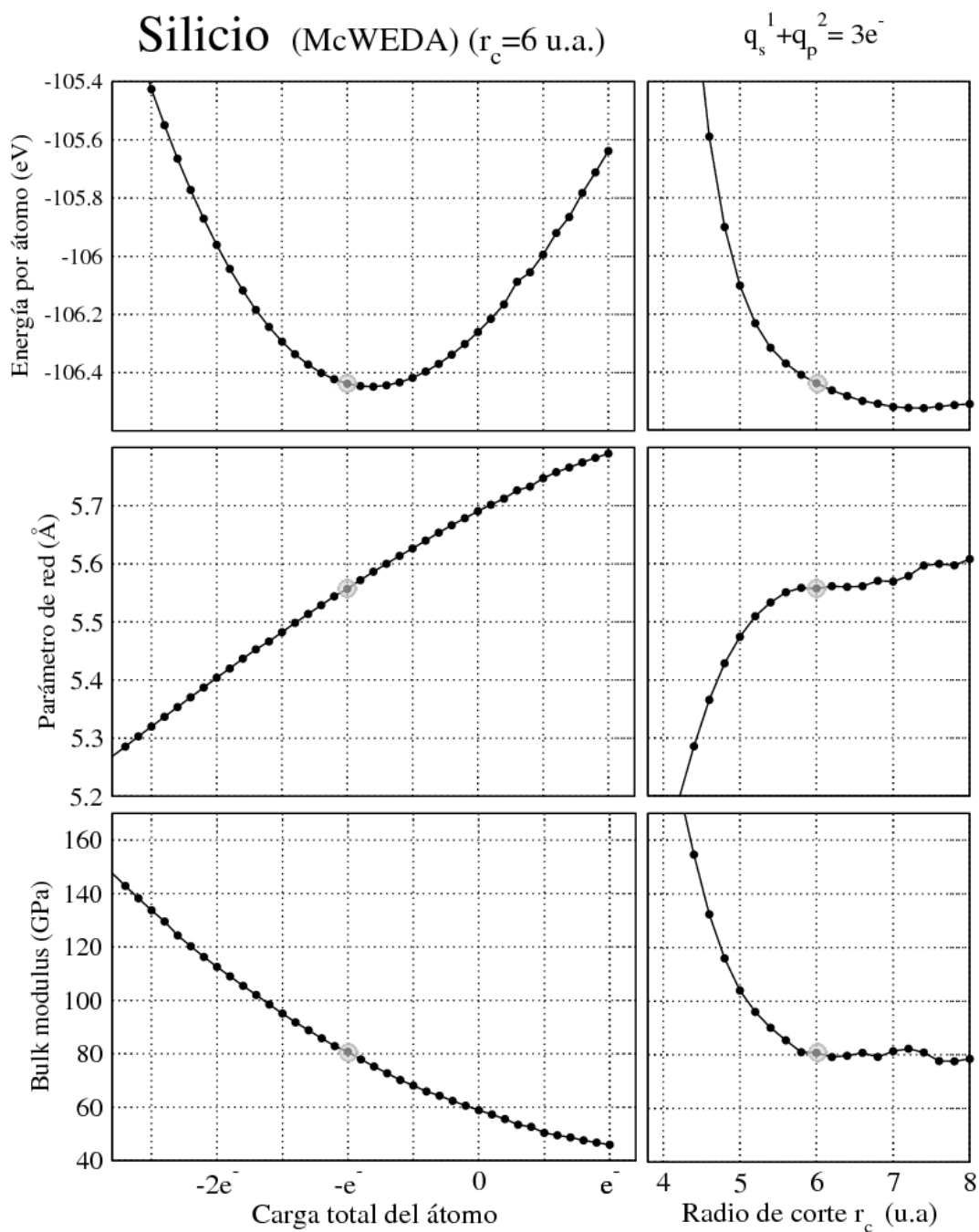


Figura 2.2: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus, respecto a la carga total. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte. Los puntos rodeados con círculos grises, son puntos que tienen la misma carga y el mismo radio de corte.

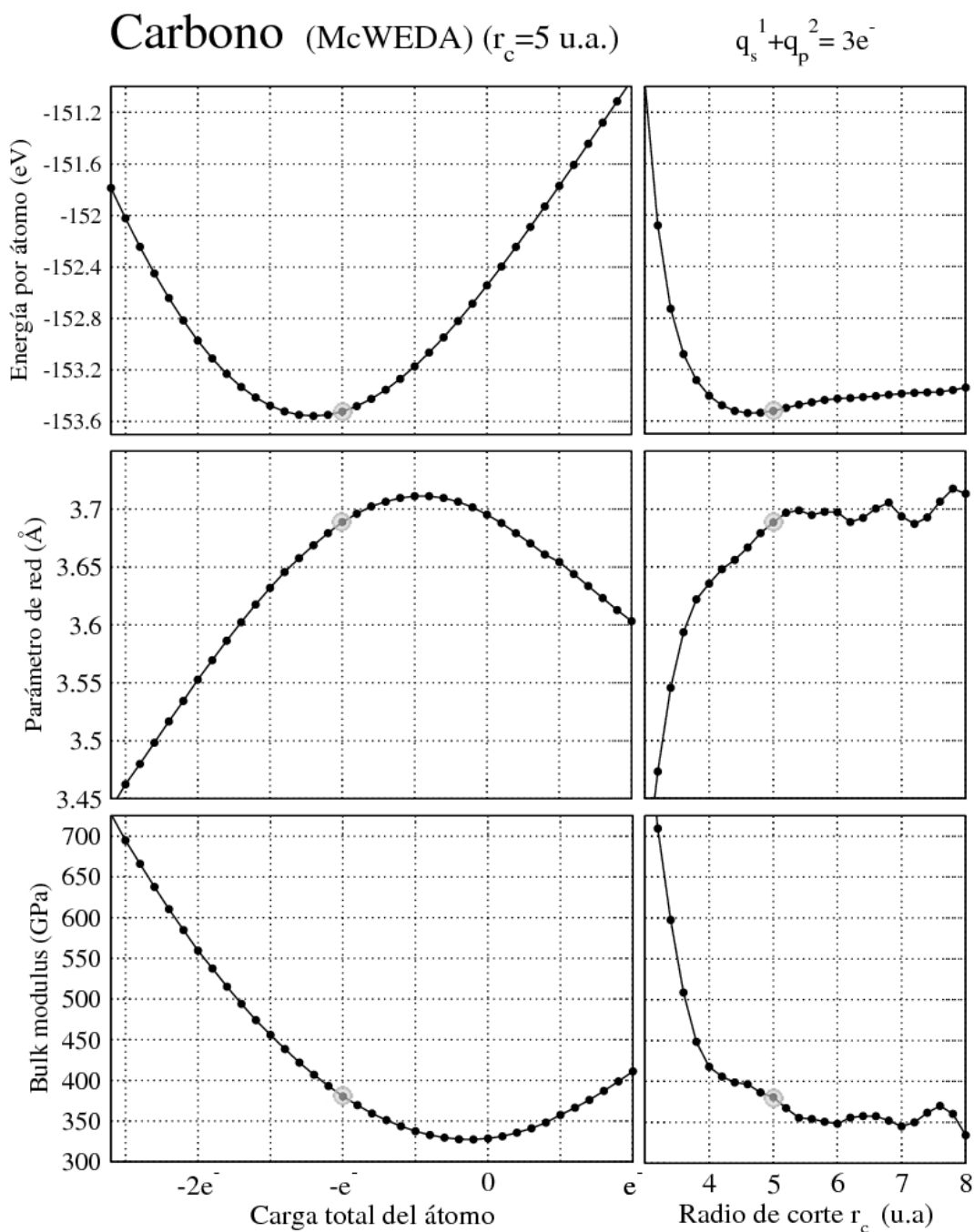


Figura 2.3: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus, respecto a la carga total. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte. Los puntos rodeados con círculos grises, son puntos que tienen la misma carga y el mismo radio de corte.

Para hacer una buena elección de la base debemos tener en cuenta el sistema que vamos a estudiar. Así, si queremos estudiar una superficie de SiC terminada en silicios, tendremos que tener más cuidado a la hora de escoger la base para el silicio. Una forma de tener esto en cuenta sería mirar las gráficas de silicio y carbono, (Figura 2.2 y 2.3), tomar los parámetros de C y Si que mejor se ajusten a los experimentos (ver Tabla D.1), teniendo cuidado de que no se empeore mucho la energía. Como en este caso los silicios juegan un papel más importante, variaríamos la carga con la que generamos los orbitales de carbono, empeorando un poco el carbono a expensas de mejorar el carburo de silicio. (ver Figura 2.4).

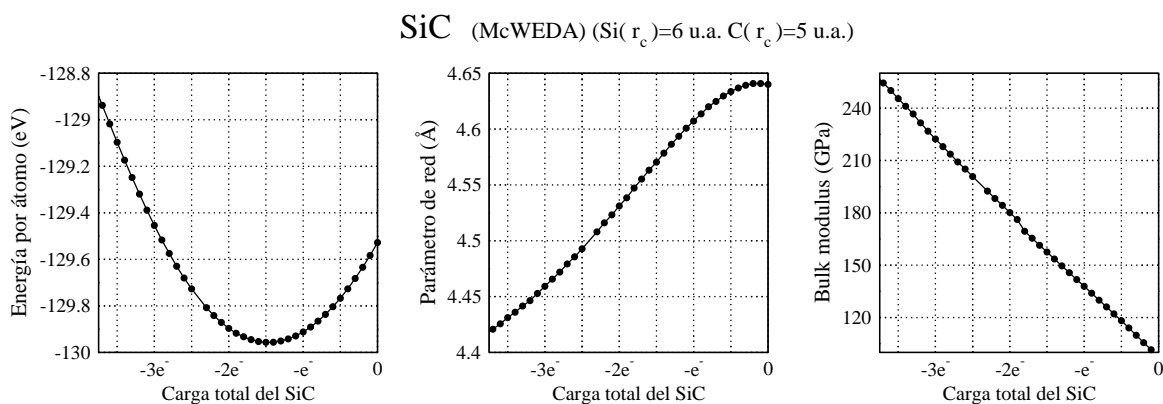


Figura 2.4: De izquierda a derecha vemos como varía la energía, el parámetro de red y el bulk modulus en función de la carga total para el volumen de SiC. En este caso hemos dejado fijo el silicio con $s(e^-)$, $p(2e^-)$ y hemos variado la carga con la que generamos los orbitales de carbono.

2.3.1. Conclusiones

A lo largo de este capítulo hemos visto el desarrollo de una nueva metodología para realizar la búsqueda de las bases. Una de las ventajas de esta metodología es que variamos los parámetros de forma organizada. Esto es importante si no queremos repetir búsquedas, es decir, hay muchas combinaciones de parámetros diferentes con los que obtenemos orbitales muy parecidos.

Otra ventaja va a ser la gran cantidad de información que tenemos en una sola de estas gráficas, esto hará que simplemente consultemos estas gráficas y podamos elegir la base que queramos. Si las búsquedas las hacemos con este nuevo protocolo podremos dejar nuevas gráficas que podrán ser utilizadas en nuevos cálculos por nosotros mismos o por otros investigadores.

Capítulo 3

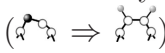


Hidrogenación y metalización de la superficie semiconductor β -SiC(100) 3×2

3.1. Introducción

La interacción del hidrógeno con las superficies de semiconductores es un tema muy investigado [Mayn06, Bola93, Dürr06, Oura99, Seyl04], especialmente las superficies de silicio. Esto es debido a que la interacción del hidrógeno con el silicio ha sido utilizado como sistema modelo para estudiar la chemisorción sobre superficies semiconductoras. La absorción de hidrógeno puede ser muy útil también para investigar la estructura de las superficies limpias de los semiconductores. Desde un punto de vista tecnológico, la hidrogenación de las superficies semiconductoras es muy importante para el desarrollo de nuevas tecnologías.

En general, la absorción de hidrógeno produce la pasivación de la superficie, es decir: los hidrógenos atómicos saturan los enlaces colgantes de los semiconductores y de esta forma aparece un enlace fuerte (pasivación química) que elimina los estados electrónicos en el gap del semiconductor (pasivación electrónica). Además de saturar los enlaces colgantes de los semiconductores, podemos encontrar átomos de hidrógeno debajo de la última capa semiconductor, cambiando la conductividad eléctrica de la superficie.

La hidrogenación de la superficie limpia β -SiC(100)- 3×2 ha sido analizada mediante la exposición de moléculas de hidrógeno H_2 y átomos de hidrógeno debidos a la disociación producida por el filamento de tungsteno. Durante el proceso de absorción de hidrógenos la superficie se mantiene a la temperatura del laboratorio, con una exposición de 400-500 L (L=Langmuir), de esta manera obtenemos una superficie pasivada H/SiC(100)- 3×1 [Yeom00]. Para mayor exposición pasamos a una reconstrucción 1×1 . Si la hidrogenación de la superficie la hacemos a una temperatura de 300°C se observa la metalización de la superficie a una exposición de ~ 20 L. Esta sorprendente metalización ha sido muy estudiada [Dery03, Sill04, D'an07, JRoy06, Deak09, FAMY03, Peng05, Feli94, HaoC05, Mota05, Rura08, Peng07, Krüg07], sin embargo el cambio en la periodicidad de la estructura es desconocida.

En este capítulo analizaremos la hidrogenación de la superficie SiC(100)- 3×2 con FIREBALL y CASTEP. Primero saturamos los enlaces colgantes del semiconductor, es decir ( \Rightarrow ). Después remplazaremos los enlaces Si-Si de las dos primeras capas por enlaces Si-H, de tal manera que la superficie puede absorber hasta ocho hidrógenos por celda unidad (3×2). Finalmente, hemos reemplazado los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la segunda capa y los átomos de silicio de la tercera capa. En este proceso hemos encontrado en la superficie la formación de grupos SiH_3 () , situación que es energéticamente más favorable para la absorción de seis o más átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 .

Veremos que las reconstrucciones H/SiC(100)- 3×1 y H/SiC(100)- 1×1 son el resultado del desorden que se ha creado por las rupturas de los enlaces Si-Si. Esto es debido a la absorción de átomos de hidrógeno a lo largo de las direcciones $\times 2$ y $\times 3$. Así mismo hemos encontrado que las estructuras más estables en función del potencial químico son aislantes, estos resultados sugieren que la metalización está asociada con el equilibrio entre la absorción y la abstracción de hidrógenos.

Finalmente analizaremos la desorción de moléculas de SiH_4 en las superficies hidrogenadas β -SiC(100)-3x2. Hemos encontrado que no son energéticamente favorables hasta alcanzar valores del potencial químico del hidrógeno mayores que la mitad de la energía de la molécula de H_2 .

3.2. Métodos teóricos y computacionales

Hemos aprovechado la velocidad de FIREBALL para explorar más de 430 estructuras, después hemos seleccionado las 110 mejores estructuras que hemos refinado posteriormente con CASTEP.

En FIREBALL hemos utilizado la aproximación McWEDA 2.2.5 con la siguiente base:

- Para el átomo de carbono hemos utilizado una base sp^3 con $r_c=4.5$ (u.a), $q_s=1 e^-$, $q_p=1.25 e^-$, de lo que obtenemos un parámetro de red (diamante) de 3.57 \AA y un bulk modulus de 538 GPa con una energía por átomo de -153.3 eV
- Para el átomo de silicio hemos utilizado una base sp^3 con $r_c=6.0$ (u.a), $q_s=1 e^-$, $q_p=1.50 e^-$, de lo que obtenemos un parámetro de red para el silicio de 5.48 \AA , y un bulk modulus de 95 GPa con una energía por átomo de -106.3 eV .
- Para el carburo de silicio obtenemos un parámetro de red de 4.45 \AA y un bulk modulus de 224 GPa con una energía por átomo de -129.5 eV
- Para el átomo de hidrógeno hemos utilizado una base ss^* con $r_c=4.50$ (u.a), $q_s=1 e^-$, $q_{s^*}=0 e^-$. Obtenemos una energía para la molécula H_2 de -30.01 eV y -166.7 eV para la molécula SiH_4 .

En CASTEP hemos utilizando un cut-off de 280 eV para calcular todas las superficies. Tenemos que la energía por átomo para el diamante es de -155.5 eV , para el silicio una energía de -108.2 eV y para el carburo de silicio -132.2 eV . Para la molécula de hidrógeno H_2 tendríamos una energía de -30.88 eV y para la molécula SiH_4 de -170 eV

En ambos casos hemos utilizado la aproximación (LDA) para el canje y la correlación (ver sección 1.23). Para algunas estructuras clave hemos calculado la energía utilizando el funcional (GGA).

Hemos saturado la última capa de carbonos con hidrógenos y las últimas dos capas (C-Si) las hemos dejado fijas en las posiciones ideales de volumen (ver Figura 3.1).

Todos los cálculos están hechos con una celda unidad de 3×2 y hemos utilizado 8 puntos-K especiales.

Para analizar la relativa estabilidad de las diferentes superficies con diferente número de hidrógenos utilizaremos el potencial gran-canónico y calcularemos la energía de absorción E_a como una función del potencial químico del hidrógeno μ_H [Deak09, Peng05, Nort91]

$$(3.1) \quad E_a(\mu_H) = E[H/SiC(100)] - E_{SURF} - N_H\mu_H$$

donde N_H es el número de átomos de hidrógeno, $E[H/SiC(100)]$ es la energía total para la superficie hidrogenada considerada y E_{SURF} es la energía correspondiente a la superficie limpia β -SiC(100)- 3×2 o β -SiC(100)- 4×2 . Dada la pequeña masa de los átomos de hidrógeno tendremos que incluir la energía del punto cero asociada a las vibraciones Si-H, para ello añadimos 0.21 eV por átomo de hidrógeno [Nort91] en $E[H/SiC(100)]$.

Definimos la energía de absorción E_a^0 , tomando como referencia la energía de la molécula de H_2 .

$$(3.2) \quad E_a^0 = E[H/SiC(100)] - E_{SURF} - \frac{N_H}{2}E[H_2]$$

Tenemos que tener en cuenta la energía del punto cero. En los cálculos hechos con CASTEP hemos utilizado que:

$$E_{LDA}[H_2] = -30,88 + 0,27 = -30,61 \text{ eV}$$

$$E_{GGA}[H_2] = -31,74 + 0,27 = -31,47 \text{ eV}$$

donde 0.27 (eV) es punto cero de la molécula de H_2 [Nort91]. El valor negativo para E_a^0 indica que la absorción de H es más favorable que estar en fase con el gas de H_2 . La ecuación 3.2 es un caso particular de la ecuación 3.1, que correspondería a tomar como referencia el valor de $\mu_H^0 = \frac{1}{2}E[H_2]$ para el potencial químico del hidrógeno. Tener en cuenta que μ_H^0 correspondería al límite superior del potencial químico para la superficie con una atmósfera de moléculas H_2 .

3.3. Resultados y discusión

La superficie SiC(100)- 3×2 termina en tres capas de silicios que estarían encima de la última capa de carbonos, con un recubrimiento de dos monocapas (ML), ver Figura 3.1 (a). La primera capa está formada por un dímero asimétrico de Si ($1/3$ ML), la segunda capa está formada por dímeros con un recubrimiento de ($2/3$ ML), la tercera tiene un recubrimiento de (1 ML) [Teje04, krüg06].

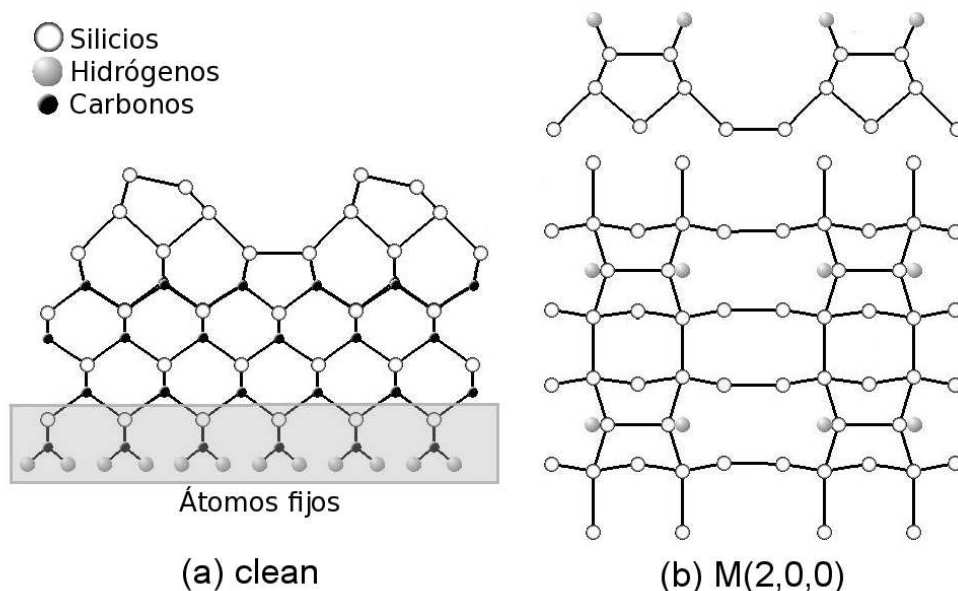


Figura 3.1: Modelo atómico para (a) superficie limpia β -SiC(100)- 3×2 , vista lateral ; (b) estructura monohidrogenada M(2,0,0) con dos átomos de hidrógeno saturando los enlaces colgantes de silicio.

Hemos nombrado las diferentes superficies H/SiC(100)- 3×2 como **X(l,m,n)** donde l,m,n es el número de átomos de hidrógenos enlazados a silicios en la primera, segunda y tercera capa, respectivamente.

Utilizamos X=M,D,T o B para discriminar entre similares superficies, **T** indica que la estructura presenta uno o más átomos de silicio enlazados a tres átomos de hidrógeno (es decir tenemos uno o más grupos SiH_3 o un átomo de silicio trihidrogenado); **D** se usa para las estructuras con uno o más grupos de SiH_2 (un átomo de Si enlazado a dos átomos de hidrógeno o un átomo de silicio dihidrogenado); **M** se usa para las estructuras con un solo átomo de silicio monohidrogenado (SiH); finalmente, **B** se usa para indicar que hay átomos de hidrógeno en una posición puente entre dos silicios.

En la superficie SiC(100) 3×2 hay dos enlaces colgantes por celda unidad 3×2 en la última capa. En la superficie limpia los dímeros son asimétricos, lo que hace que la superficie sea semiconductor. El enlace colgante del átomo que está en la posición más elevada, está ocupado, mientras que el otro enlace colgante del dímero se quedaría vacío.

Lo primero que hacen los átomos de hidrógeno cuando se depositan en la superficie es formar enlaces fuertes con los enlaces colgantes, $\text{Si}^{\bullet} \Rightarrow \text{Si}-\text{H}$. Cuando todos los enlaces colgantes están saturados, obtenemos la estructura M(2,0,0), ver Figuras 3.1 (b) y 3.1 (c). Utilizando la ecuación 3.2 obtenemos $E_a^0 = -1,97$ (eV) para la estructura M(2,0,0), lo que nos muestra la fuerte tendencia de los hidrógenos a saturar los enlaces colgantes del semiconductor.

Como mostramos en la Figura 3.1 (b), los dímeros de silicio se hacen simétricos tras la exposición a los átomos de hidrógeno. Encontramos consenso para las posiciones de los dos primeros hidrógenos enlazados a los átomos de silicio de la primera capa que están formando el dímero (es decir, monohidrogenada), la pregunta sería dónde se colocarían los siguientes hidrógenos. En este momento los hidrógenos tienen dos posibilidades, romper un enlace Si-Si, o ponerse en posiciones puente sin romper el enlace Si-Si, (para este trabajo no hemos considerado la ruptura de los enlaces Si-C). Como podemos ver en la Tabla 3.1 y la Figuras 3.2, 3.3, 3.5, es más favorable romper primero el enlace de la primera capa y/o los enlaces Si-Si entre los átomos de la segunda y primera capa.

La ruptura de los enlaces Si-Si con la tercera capa de átomos de silicio no resultan estructuras estables hasta un recubrimiento de 10 átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 Figura 3.6.

Como podemos observar en la Tabla 3.1 las estructuras con un número par de átomos de hidrógeno, son claramente mejores energéticamente que las estructuras con un número impar de hidrógenos. La gran mayoría de las estructuras estables con un número par de hidrógenos son aislantes: la saturación de los enlaces colgantes por hidrógenos más la sustitución de los enlaces de Si-Si por enlaces Si-H nos lleva a estructuras aislantes.

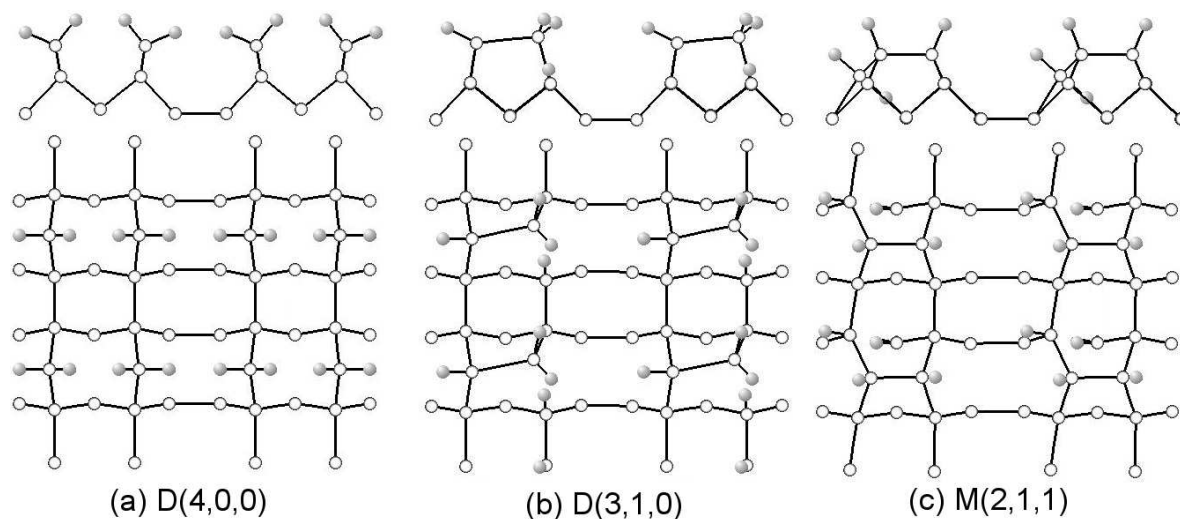


Figura 3.2: Estructuras más estables para la absorción 4 átomos de hidrógeno en una superficie $\beta\text{-SiC}(100)\text{-}3 \times 2$, ver la Tabla 3.1

Las Figuras 3.2 (a-c) nos muestran las estructuras más estables que hemos obtenido para la absorción de cuatro átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 . Estas estructuras estarían de acuerdo con los cálculos anteriores [Deak09, Peng05]. La estructura más estable es la estructura D(4,0,0) Figura 3.2 (a). La estructura D(4,0,0) es el resultado de la ruptura de los dímeros de la primera capa con la formación de dos unidades SiH_2 en la primera capa de átomos de silicio. La estructura D(3,1,0) es la más cercana en energía (~ 0.1 eV), resulta de la ruptura de un enlace entre la primera y la segunda capa de átomos de silicio, ver Figura 3.2 (b). En esta estructura el dímero Si-Si de la primera capa se conserva, y una unidad de SiH_2 se forma en la primera capa. La Figura 3.2 (c) nos enseña la mejor estructura con solo átomos de silicio monohidrogenados M(2,1,1).

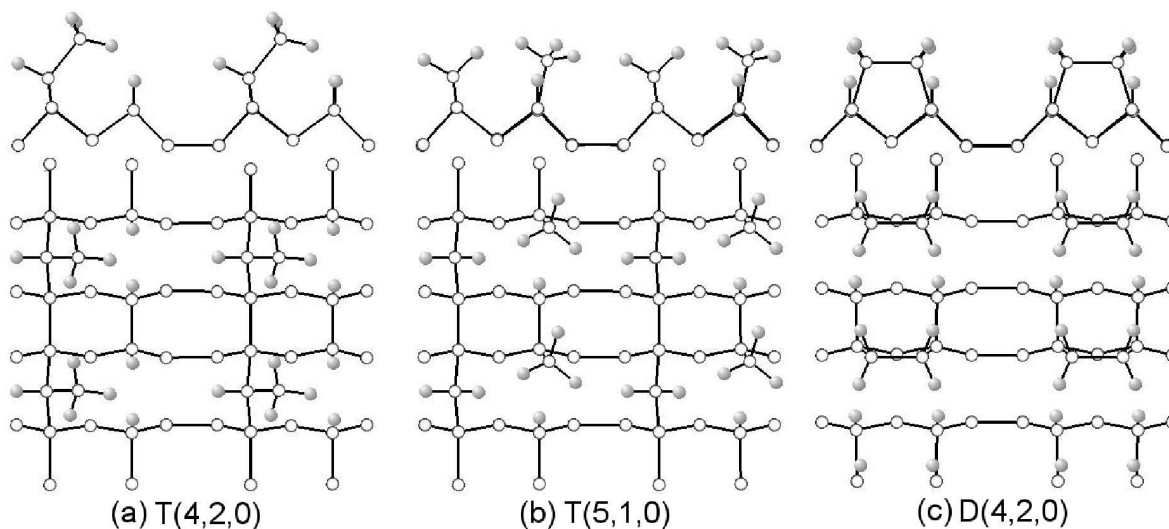


Figura 3.3: Estructuras más estables para la absorción 6 átomos de hidrógeno en una superficie β -SiC(100)- 3×2 , ver la Tabla 3.1

Las Figuras 3.3 (a-c) nos muestran las estructuras más estables que tenemos para una absorción de seis hidrógenos por celda unidad 3×2 . En el caso de las estructuras T(4,2,0) Figura 3.3 (a), y D(4,2,0) Figura 3.3 (c) se han roto dos enlaces diferentes entre la primera y la segunda capa de átomos de silicio. En el caso de la estructura T(5,1,0) Figura 3.3 (b) se ha roto el dímero de la primera capa más el enlace que hay entre la primera y la segunda capa de átomos de silicio. Estas tres estructuras presentan una energía total muy similar (ver Tabla 3.1), la más estable es T(4,2,0), tener en cuenta que las estructuras T(4,2,0) y T(5,1,0) también contienen grupos SiH_3 .

Estas estructuras, así como las estructuras más estables que hemos encontrado con mayor recubrimiento de hidrógeno, $N_H > 6$ (ver Tabla 3.1 y Figuras 3.3, 3.5, 3.6) no habían sido consideradas hasta este momento en ningún cálculo (DFT) [Deak09, Peng05, Krüg07]. Por ejemplo, nuestras estructuras más estables para $N_H=6$, 8, 10 (T(4,2,0), T(6,2,0) y T(4,5,1)) tienen 0.44, 0.69 y 1.95 eV, respectivamente, menor energía que las estructuras más estables encontradas anteriormente con el mismo recubrimiento de átomos de hidrógeno M(2,2,2), D(4,2,2) y D(2,4,4), (ver Tabla 3.1).

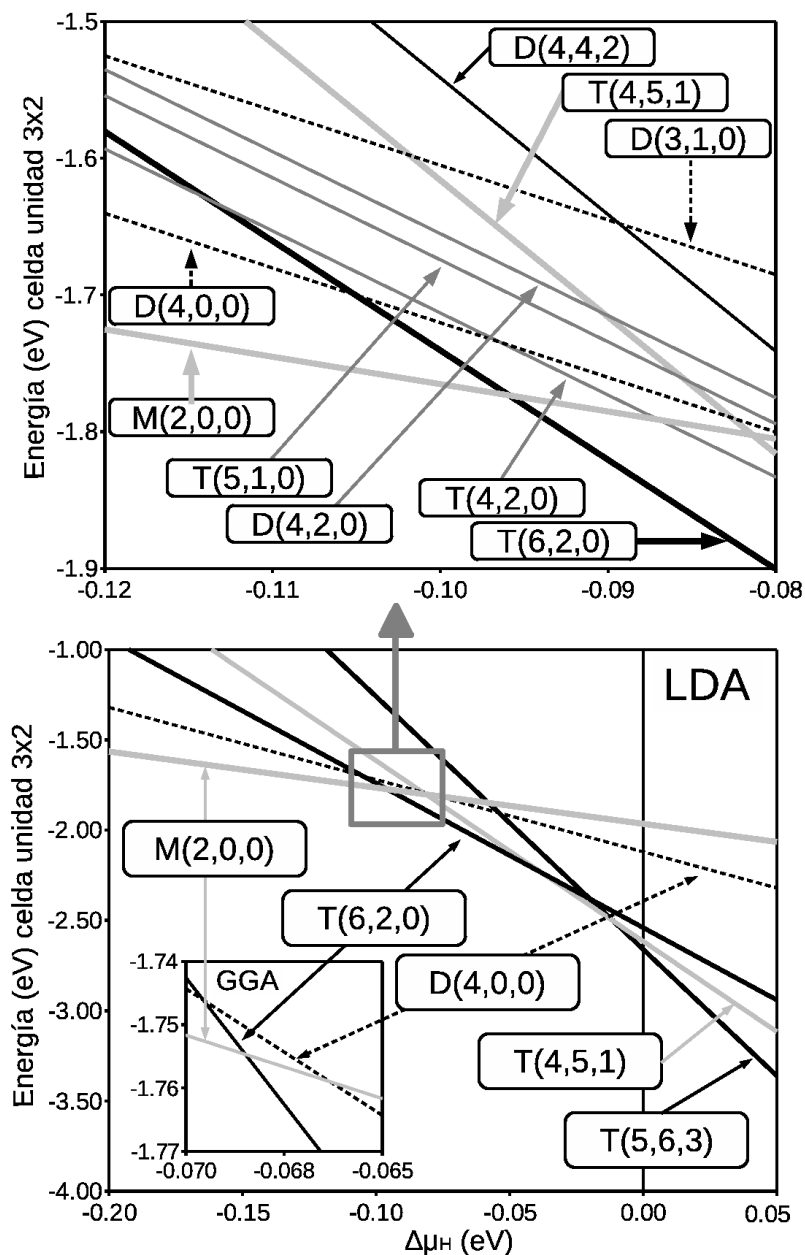


Figura 3.4: En la parte de abajo vemos la energía de absorción E_a , ecuación 3.1, en función del potencial químico del hidrógeno μ_H , para las estructuras más estables de la superficie hidrogenada H/SiC(100)-3x2. Hemos tomado el origen del potencial químico para el hidrógeno en $\mu_0 = \frac{1}{2}E[H_2]$, es decir representamos $E_a(\Delta\mu_H)$ donde $\Delta\mu_H = \mu_H - \mu_H^0$. Mostramos también una pequeña gráfica con los resultados cercanos al punto de cruce entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0) para la aproximación GGA. En la parte de arriba vemos la energía de absorción E_a cercano la transición entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0). Incluimos también otras estructuras de la tabla 3.1 que no reflejamos en la gráfica de la izquierda por claridad.

Según sea el valor del potencial químico encontramos que:

- Para $\Delta\mu_H < -0,99$ la superficie limpia es la más estable.
- Para $-0,99 \text{ eV} < \Delta\mu_H < -0,095 \text{ eV}$ la estructura M(2,0,0) es la más estable. De acuerdo con lo encontrado previamente [Deak09, Peng05].
- Para $-0,095 \text{ eV} < \Delta\mu_H < -0,04 \text{ eV}$ la estructura T(6,2,0) es la más estable. En [Deak09, Peng05] no han encontrado esta estructura, en su caso la siguiente estructura mas estable sería la D(4,0,0).
- Para $-0,04 \text{ eV} < \Delta\mu_H < -0,01 \text{ eV}$ la estructura T(4,5,1) es la más estable, tiene diez átomos de hidrógeno en una celda unidad 3×2 . Para llegar a esta estructura necesitaríamos romper y reenlazar los enlaces de Si-Si.
- Para $\Delta\mu_H > -0,01 \text{ eV}$ la estructura T(5,6,3) es la más estable, tiene catorce átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 .

Es interesante ver que todas estas transiciones ocurren en un rango de potencial químico de $\sim 0.1 \text{ eV}$, por debajo de $\mu_H^0 = \frac{1}{2}E[H_2]$. Como mencionamos anteriormente, μ_H^0 corresponde al límite superior del potencial químico del hidrógeno para la interacción entre la superficie y la atmósfera de moléculas H_2 .

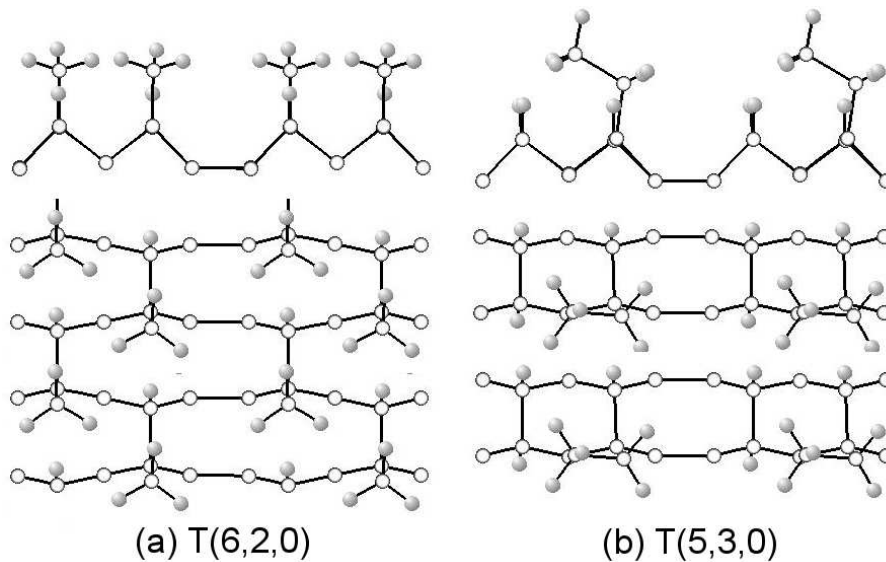


Figura 3.5: Estructuras más estables para la absorción de ocho átomos de hidrógeno en la superficie β -SiC(100)- 3×2

En la estructura T(6,2,0) Figura 3.5 (a) todos los átomos de silicio de la primera capa están enlazados a tres átomos de hidrógeno, formando dos grupos de SiH_3 por cada celda unidad 3×2 . Cada uno de estos grupos está unido a un átomo de silicio de la

segunda capa, y los otros dos átomos de silicio de la segunda capa están saturados por un átomo de hidrógeno. Los átomos de silicio de la segunda capa tienen dos enlaces con los átomos de silicio de la tercera capa y forman un dímero con los otros dos átomos de silicio de la segunda capa.

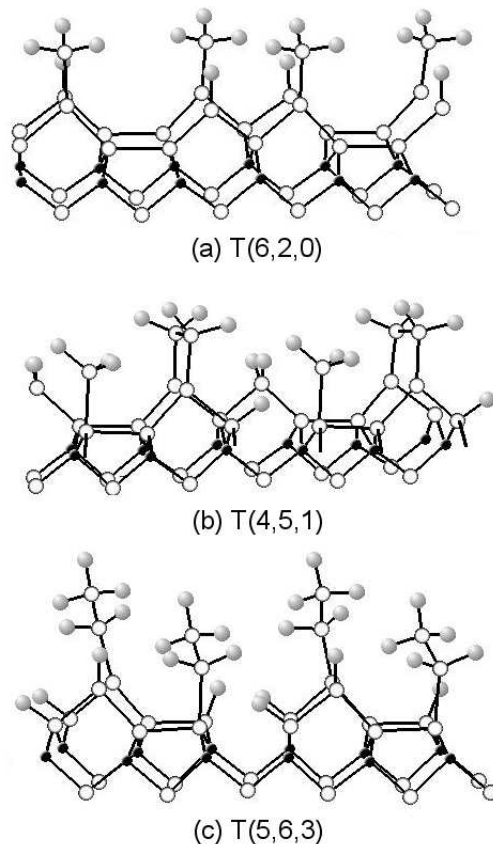


Figura 3.6: Estructuras más estables para la absorción de ocho, diez y catorce átomos de hidrógeno en las superficie SiC(100)- 3×2 . Éstas son las estructuras más estables cuando el potencial químico crece, después de la superficie monohidrogenada M(2,0,0) Figura 3.1 (b)

Como podemos ver en la Figura 3.5 (b) la siguiente estructura más estable con ocho hidrógenos es T(5,3,0). En esta estructura un grupo Si_2H_5 está enlazado a un átomo de silicio de la segunda capa, hay que tener en cuenta que esta estructura presenta ocho diferentes estructuras degeneradas. Hay cuatro posibles sitios de absorción del grupo Si_2H_5 en la celda unidad 3×2 y dos formas diferentes de formar el dímero con los átomos de silicio de la segunda capa.

De forma similar, la estructura T(6,2,0) también presenta varias estructuras degeneradas asociadas con las diferentes posiciones de los dos grupos SiH_3 , los dos grupos SiH , y los dímeros que forman los átomos de silicio en la segunda capa.

Hay un segundo tipo de estructuras quasi-degeneradas T(6,2,0) a solo 0.01 eV de diferencia. En estas estructuras los grupos SiH_3 están en la misma fila a lo largo de la

dirección $\times 3$, hay que tener en cuenta que esta degeneración puede fácilmente inducir un desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 2$. Este desorden, está relacionado con la ruptura de los enlaces Si-Si de los átomos de silicio de la segunda y tercera capa.

La Figura 3.6 (a) es la T(6,2,0), que también mostramos en la Figura 3.5 (a). La Figura 3.6 (b) nos muestra la estructura T(4,5,1), que en nuestros cálculos es la estructura más estable para el rango $-0.04 \text{ eV} < \Delta\mu_H < 0.01 \text{ eV}$. En esta estructura uno de los átomos de silicio de la primera capa ha roto sus enlaces con los átomos de silicio de la segunda capa. Los átomos de hidrógenos han empezado a romper los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la tercera con la segunda capa.

En la Figura 3.6 (c) mostramos la estructura con un recubrimiento de catorce átomos de hidrógeno T(5,6,3) (más estable para $\Delta\mu_H > -0.01 \text{ eV}$), ésta estructura presenta dos grupos Si_2H_5 por celda unidad 3×2 , y también presenta desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 2$ debido a la existencia de varias estructuras degeneradas. Esto es parecido a lo que vimos en el caso de la T(6,2,0) (de forma similar podemos encontrar un desorden estructural en la estructura T(4,5,1), Figura 3.6 (b)). Además, la ruptura de los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la segunda y tercera capa (Figura 3.6 (b) y 3.6 (c)) facilitaría la aparición de desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 3$; por ejemplo, en la Figura 3.6 (c) los dímeros de silicio en la tercera capa pueden aparecer a los dos lados de los grupos Si_2H_5 , los cuales corresponderían a la reorganización de los enlaces Si-H en la tercera capa.

La hidrogenación de la superficie β -SiC(100) 3×2 ha sido analizada experimentalmente por la exposición de la superficie limpia 3×2 a una atmósfera de moléculas de H_2 . Esta atmósfera contiene un $\sim 5\%$ de hidrógeno atómico disociado por un filamento de tungsteno a alta temperatura [FAmy03]. Bajo una exposición del orden de 400-500 L (L=Langmuir) observamos un patrón 3×1 con el LEED [Yeom00]. Esta exposición se hace a la temperatura del laboratorio. Los experimentos de fotoemisión para la superficie hidrogenada H/SiC(100) 3×1 muestran que el hidrógeno tiene una resonancia superficial a $\sim 4.6 - 4.9 \text{ eV}$ por debajo de la máximo de la banda de valencia (VBM) [Yeom00], para mayor exposición de hidrógeno la simetría 3×1 pasa a una 1×1 .

Por otro lado, si la exposición de hidrógenos es llevada a cabo a una temperatura de 300°C [Dery03, D'an07, FAmy03], se observa la metalización de la superficie para un recubrimiento $\sim 20 \text{ L}$ [Dery03]. Basándonos en nuestros cálculos, la aparición de la simetría 3×1 puede ser explicada por la formación de la superficie T(6,2,0) Figura 4 (a). Ésta es la primera estructura estable que aparece después de haber saturado los átomos de silicio que forman el dímero de la primera capa Figura 3.4; como mencionamos anteriormente, las diferentes estructuras degeneradas y las quasi-degeneradas para la superficie T(6,2,0) fácilmente inducen un desorden en la dirección $\times 2$, que nos llevarían a observar el patrón 3×1 con el LEED. Las densidades de estados (DOS) calculadas para esta superficie también estarían de acuerdo con esta interpretación.

Como podemos ver en la Figura 3.7, las DOS para esta superficie presentan una fuerte resonancia inducida por los átomos de hidrógeno $\sim 5 \text{ eV}$ debajo del VBM, de acuerdo con el experimento [Yeom00]. Para mayor exposición de hidrógenos, nuestros resultados sugieren que esta resonancia puede aparecer también en las estructuras como

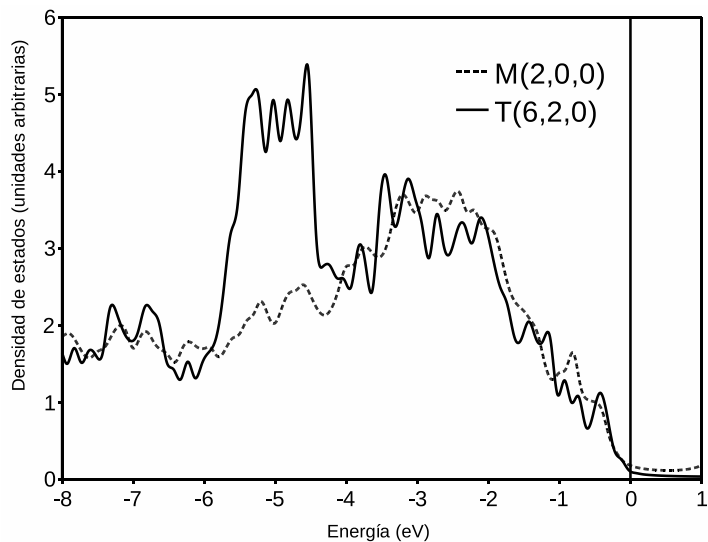


Figura 3.7: Densidades de estados para los átomos de hidrógeno y las tres últimas capas de átomos de silicio para las estructura M(2,0,0) y T(6,2,0). Hemos obtenido las densidades de estados con FIREBALL

las T(4,5,1) y la T(5,6,3). En este tipo de estructuras la ruptura de los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la segunda capa y la tercera capa inducen un desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 3$, dando el patrón 1×1 observado con el LEED. De esta manera, encontramos que el desorden a lo largo de la dirección $\times 2$ es debido a la ruptura de los enlaces Si-Si entre los átomos de silicios de la primera y segunda capa, mientras que el desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 3$ es debido a la ruptura de los enlaces Si-Si de los átomos de silicio entre la tercera y segunda capa.

N_H	estructura	CASTEP	FIREBALL
		E_a^0 (eV) (3×2)	E_a^0 (eV) (3×2)
0	clean	0.00	0.00
2	M(2,0,0)	-1.97	-2.81
3	B(2,0,1)	-1.50	-1.02
	B(2,1,0)	-1.28	-1.68
	M(2,1,0)	-1.26	-1.75
	D(3,0,0)	-0.89	-1.81
4	D(4,0,0)	-2.12	-3.39
	D(3,1,0)	-2.01	-2.87
	M(2,1,1)	-1.77	-2.13
	B(2,0,2)	-0.71	-0.60
5	D(4,1,0)	-1.34	-2.13
	D(2,1,2)	-1.30	-0.49
6	T(4,2,0)	-2.31	-3.65
	T(5,1,0)	-2.27	-3.60
	D(4,2,0)	-2.26	-3.48
	M(2,2,2)	-1.87	-2.53
7	D(4,3,0)	-1.70	-2.30
	D(3,2,2)	-0.74	0.89
8	T(6,2,0)	-2.54	-3.83
	T(5,3,0)	-2.30	-3.81
	T(4,2,2)	-1.85	-2.25
9	T(5,4,0)	1.82	-2.65
	D(3,4,2)	-0.04	0.55
10	T(4,5,1)	-2.62	-3.41
	D(4,4,2)	-2.54	-3.49
	D(2,4,4)	-0.67	-0.63
12	T(6,4,2)	-2.50	-3.16
	T(5,5,2)	-2.39	-3.22
14	T(5,6,3)	-2.66	-3.45

Tabla 3.1: Mostramos la energía de absorción E_a^0 , ecuación 3.2, para las estructuras que hemos encontrado más estables desde la absorción de 2 a 14 átomos de hidrógeno en la superficie β -SiC(100)- 3×2 . Utilizamos una celda unidad 3×2 para la segunda y tercera columna de la E_a^0 . Además mostramos la energía de absorción para otras estructuras como D(3,0,0), B(2,1,2), M(2,2,2), D(3,2,2), D(4,2,2), D(3,4,2) y D(2,4,4), que son las estructuras previamente obtenidas como las estructuras de mínima energía [Deak09, Peng05]. N_H es el número de átomos de hidrógeno. En el caso de CASTEP hemos utilizado una energía del $H_2 = -30.88$ eV y del $SiH_4 = -169.98$. En el caso de (FIREBALL) hemos utilizado una energía del $H_2 = 30.01$ eV y del $SiH_4 = -166.70$ eV.

3.4. Metalización inducida por la absorción de hidrógeno en la superficie SiC(100) 3×2

Inicialmente, la metalización de la superficie SiC(100) 3×2 fue explicada con el modelo de cuatro átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 . Este modelo tenía dos átomos de hidrógeno saturando los enlaces colgantes de la primera capa y otros dos átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de silicio de la tercera capa, rompiendo los dímeros Si-Si de la tercera capa y dejando dos enlaces colgantes en la tercera capa [Dery03] (es decir el modelo M(2,0,2) en nuestra notación).

Este modelo se basó en la interpretación de los experimentos con IRAS (Infrared Absorption Spectroscopy), en el que podemos ver dos bandas 2118 cm^{-1} y 2140 cm^{-1} (estas bandas solo se observan en los experimentos p-polarizado, como correspondería a la superficie metálica). La primera fue asignada a los enlaces Si-H de la primera capa, mientras que la segunda fue asignada a los enlaces Si-H para los átomos de silicio que estaban directamente enlazados a los átomos de carbono (es decir la tercera capa de átomos de silicio). Esta hipótesis fue estudiada por varios cálculos DFT [FAmy03, Peng05, Feli94, HaoC05, Mota05], mostrándonos que esta estructura no es estable. Este modelo se hace estable cuando los átomos de hidrógeno de la tercera capa se encuentran en una posición puente entre los dímeros de silicio [Peng05, Feli94, HaoC05, Mota05, Rura08] (es decir el modelo B(2,0,0) en nuestra notación). Como podemos ver para este recubrimiento el modelo D(4,0,0) es claramente más estable que el modelo B(2,0,2) [Peng05, Feli94] (ver Tabla 3.1).

Recientemente, se han propuesto una explicación alternativa basada en ~ 50 superficies calculadas con DFT con recubrimiento 2-14 átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 [Deak09]. Para estos cálculos, la estructura D(4,0,0) es la más estable para el rango de potencial químico entre la M(2,0,0) y el potencial químico en el que la superficie se satura de hidrógenos. El comportamiento metálico de la superficie se explica como efecto de “*band bending*” antes y después de la hidrogenación debido a los enlaces colgantes y a la espontánea polarización del SiC, respectivamente [Deak09].

En nuestros cálculos encontramos que las estructuras más estables en función del potencial químico del hidrógeno (M(2,0,0), T(6,2,0), T(4,5,1) y T(5,6,3)) son aislantes, de tal forma que la metalización observada no puede ser explicada en función de estas estructuras a $T=0\text{ K}$. Este resultado sugiere que la metalización inducida por los hidrógenos está relacionada con efectos dinámicos; en particular, cuando la superficie SiC(100)- 3×2 interacciona con una atmósfera de hidrógeno atómico a temperatura $T=300^\circ\text{C}$. A esta temperatura hay una probabilidad muy alta de que un átomo de hidrógeno reaccione con otro átomo de hidrógeno que ya había sido absorbido por la superficie, formando la molécula H_2 [Dabr09]. De esta forma un átomo de hidrógeno es desorbido de la superficie dejando un átomo de silicio con un enlace colgante. Otro ejemplo lo podemos ver en el Si(100) [Dabr09], esta abstracción de átomos de hidrógeno es la razón de que no todos los enlaces colgantes de los átomos de silicio sean saturados en la superficie Si(100)- 2×1 a $T=400^\circ\text{C}$.

La evidencia experimental nos sugiere que la metalización observada estaría entre la

transición de la estructura M(2,0,0) a la estructura T(6,2,0). El espectro de la superficie metálica observado en el IRAS [Dery03] nos muestra un pico asociado a los átomos de hidrógeno en los dímeros de arriba y otro pico a 2140 cm^{-1} . La Figura 3.4 (derecha) muestra la región expandida al rededor de la transición entre la estructura M(2,0,0) y la T(6,2,0), en esta Figura hemos incluido también otras estructuras de la tabla 3.1 no mostradas en la Figura 3.4 (izquierda) por claridad. Si queremos ir desde la estructura M(2,0,0) a la estructura T(6,2,0), necesitamos que seis átomos de hidrógeno sean absorbidos por la superficie en una celda unidad 3×2 .

Los hidrógenos que entran tienen que empezar a romper los enlaces Si-Si, para ello necesitamos dos átomos de hidrógeno para saturar los dos enlaces colgantes que resultan de la ruptura de un enlace Si-Si. Los hidrógenos pueden también reaccionar con otros átomos de hidrógeno que ya habían sido absorbidos por la superficie formando moléculas de H_2 dejando un enlace colgante.

Como mostramos en la Figura 3.4 (derecha), cerca del punto de transición entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0) hay 4 estructuras con una energía de absorción E_a solamente $\sim 0.05 \text{ eV}$ de diferencia en una celda unidad 3×2 , el número de átomos de hidrógeno oscila entre dos y ocho por celda unida 3×2 . Una posible explicación para la metalización observada a 300°C en presencia de una atmósfera de hidrógeno atómico, estaría en las fluctuaciones locales entre la absorción/abstracción dinámica de hidrógenos y ruptura/formación de enlaces Si-Si. En este proceso también habría una formación dinámica de enlaces colgantes de silicio, que explicarían la metalización observada. Cuantos más átomos de hidrógeno son absorbidos por la superficie y se va completando el transito hacia la estructura T(6,2,0) la superficie se ira haciendo aislante, de acuerdo con los experimentos [SoukPr].

En este escenario, el pico observado en IRAS a 2140 cm^{-1} [Dery03] se explicaría como resultado de los enlaces Si-H presentes en los grupos de SiH_3 , por ejemplo, en la superficie Si(100), los picos observados en el IRAS en el rango $2130 \text{ cm}^{-1} - 2150 \text{ cm}^{-1}$ están asociados con las unidades de trihidrogenos SiH_3 [Niwa00, Tsuk01]. El efecto isotópico observado en la metalización inducida por el deuterio en el SiC(100) $3 \times$ [JRoy06], puede ser explicado como resultado de la baja movilidad de los átomos de deuterio en comparación con los átomos de hidrógeno, las moléculas de D_2 se abstraerían más lentamente que las moléculas de H_2 a la misma temperatura.

3.5. Desorción de moléculas SiH_4

Vamos a examinar brevemente la desorción de moléculas SiH_4 y Si_2H_6 de la superficie hidrogenada β -SiC(100)- 3×2 . Podemos observar en las Figuras 3.5 y 3.6 los grupos SiH_3 y Si_2H_5 que hay enlazadas a la superficie por un enlace Si-Si, esto sugeriría que un par de átomos de hidrógeno podrían remplazar estos enlaces Si-Si por enlaces Si-H, y producirse la desorción de las moléculas SiH_4 y Si_2H_6 de la superficie.

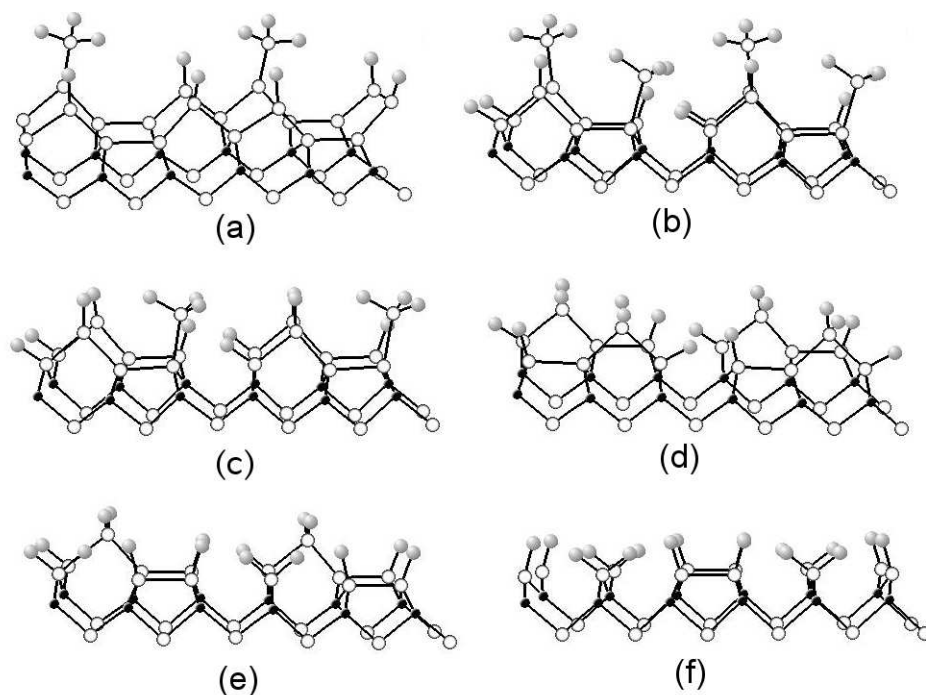


Figura 3.8: (a-f) Las superficies β -SiC(100)- 3×2 hidrogenadas más estables para la desorción de uno a seis moléculas de SiH_4 ; (a) una molécula de SiH_4 ; (b) dos moléculas de SiH_4 ; (c) tres moléculas de SiH_4 ; (d) cuatro moléculas de SiH_4 ; (e) cinco moléculas de SiH_4 ; (f) seis moléculas de SiH_4 ; todas están en una celda unidad 3×2

En las Figuras 3.8 (a-f) mostramos los casos con mejor energía encontrados para la desorción de una a seis moléculas SiH_4 . Las estructuras 3.8 (a-c) presentan grupos SiH_3 y SiH . Las estructuras 3.8 (d-f) contienen grupos SiH_2 y SiH . En el caso de la estructura 3.8 (f) las dos primeras capas que estaban formadas por átomos de silicio han sido totalmente desorbidas. Este caso correspondería al recubrimiento $\theta=1$, en el que los átomos de silicio monohidrogenados y dihidrogenados forman la reconstrucción 3×2 similar a la superficie SiC(100)- 3×2 [Nort91].

Para entender mejor este proceso vamos a examinar las energías de absorción en función del potencial químico del hidrógeno. Para ello hemos calculado la energía E_D para las mejores superficies SiC(100) 3×2 con moléculas SiH_4 desorbidas.

$$(3.3) \quad E_D = E[H/SiC] + N_D E[SiH_4] - E_{SURF}[3 \times 2] - N_H \mu_H$$

donde N_D es el número de moléculas SiH_4 desorbidas de la superficie, $E[H/SiC]$ es la energía de la superficie hidrogenada, $E[SiH_4]$ es la energía de la molécula de SiH_4 (incluimos la energía del punto cero para los enlaces Si-H [Nort91]), $E_{SURF}[3 \times 2]$ es la energía de la superficie limpia SiC(100) 3×2 y N_H es el número de átomos de hidrógeno en la superficie más el número de átomos de hidrógeno en las moléculas de SiH_4 desorbidas.

Estructura	N_H	CASTEP E_D^0 (eV) (3x2)
Figura 3.8(a) (-Si)	10	-2.21
Figura 3.8(b) (-2Si)	18	-2.13
Figura 3.8(c) (-3Si)	20	-1.84
Figura 3.8(d) (-4Si)	24	-1.92
Figura 3.8(e) (-5Si)	28	-1.63
Figura 3.8(f) (-6Si)	32	-1.47

Tabla 3.2: Casos más estables para la desorción de una a seis moléculas de SiH_4 . La energía E_D^0 un caso particular en la ecuación 3.3, donde hemos tomamos el potencial químico del hidrógeno $\mu_H = \mu_H^0 = \frac{1}{2}E[H_2]$.

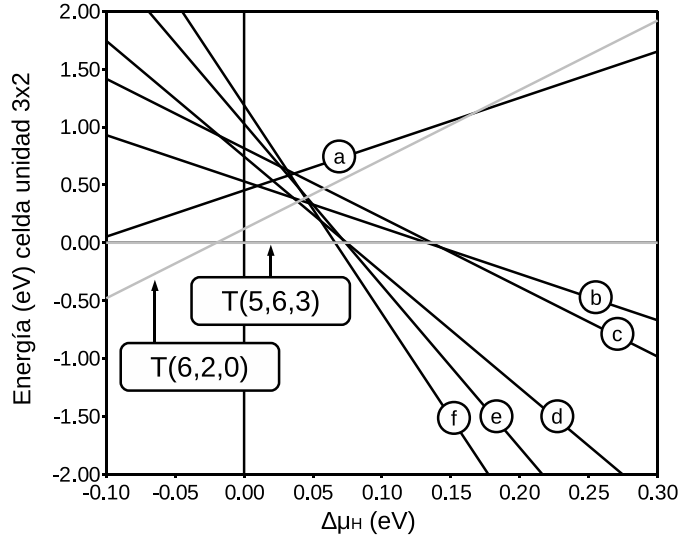


Figura 3.9: La energía E_D , ecuación 3.3, como función de potencial químico del hidrógeno para las superficies hidrogenadas SiC(100) mostradas en la Figura 3.8. Hemos tomado como origen la estructura T(5,6,3) con un recubrimiento de catorce hidrógenos, es decir la estructura T(5,6,3) que sería la más estable en la Figura 3.4 para $\Delta\mu_H > -0.01$ eV.

Como podemos ver la desorción de moléculas SiH_4 no es energéticamente favorable hasta valores positivos de $\Delta\mu_H$, es decir $\mu_H > \mu_H^0$. Este resultado estaría de acuerdo con la observación experimental en la que recuperamos la superficie β -SiC(100) 3×2 limpia desde las dos superficies hidrogenadas con simetría 3×1 y 1×1 después de desorber los átomos de hidrógeno a una temperatura de 900-1000°C [Yeom00].

3.6. Conclusiones

Hemos analizado la hidrogenación de la superficie β -SiC(100)- 3×2 utilizando una combinación de herramientas DFT. Obteniendo que los átomos de hidrógeno atacan inicialmente a los enlaces colgantes de la primera capa, después rompen los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la primera y la segunda capa, reemplazándolos por enlaces Si-H, hasta que absorben ocho átomos de hidrógeno por celda unidad 3×2 , ésta resulta ser una estructura estable T(6,2,0) Figuras 3.5 (a) y 3.6 (a). En esta estructura los átomos de silicio de la primera capa están enlazados a tres átomos de hidrógeno formando grupos SiH_3 . También tenemos el desorden estructural a lo largo de la dirección $\times 2$, el cual está asociado a la ruptura de los enlaces Si-Si entre los átomos de silicio de la primera y segunda capa, esto explicaría la fase 3×1 [Yeom00].

Para estructuras con alta absorción de hidrógenos, tenemos estructuras del tipo T(4,5,1) y T(5,6,3). Figura 3.6 (b y c). En estas estructuras la ruptura de los enlaces Si-Si entre los átomos de la segunda y tercera capa provocan un desorden estructural en la dirección $\times 3$, dando la fase observada 1×1 [Yeom00].

El análisis de la energía de absorción en función del potencial químico de hidrógeno, (ecuación 3.1) nos muestra que las estructuras más estables aparecen en el siguiente orden: superficie limpia $3\times 2 \rightarrow M(2,0,0) \rightarrow T(6,2,0) \rightarrow T(4,5,1) \rightarrow T(5,6,3)$ (ver las Figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6) todas estas estructuras son semiconductoras/aislantes.

Para valores del potencial químico donde la transición entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0) tienen lugar, es decir cuando los átomos de hidrógeno empiezan remplazar los enlaces Si-Si por enlaces Si-H, encontramos que las cuatro estructuras más bajas de energía presentan energías de absorción (E_a) que solo son ~ 0.05 eV mayores por celda unidad 3×2 . A una temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$ se puede esperar que la superficie este localmente fluctuando entre estas estructuras. Estas fluctuaciones tendrían en cuenta la formación dinámica de enlaces colgantes de silicio, lo que explicaría la metalización inducida por la hidrogenación de esta superficie [Dery03]. En nuestros cálculos encontramos también que la desorción de moléculas SiH_4 de la superficie no es energéticamente favorable hasta valores del potencial químico $\mu_H > \frac{1}{2}E[H_2]$.

Podemos concluir que la metalización inducida por los átomos de hidrógeno se puede explicar como un equilibrio dinámico entre la absorción y la abstracción de átomos de hidrógeno en la transición que hay entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0). Esto ocurriría cuando se expone la superficie a una atmósfera de hidrógeno atómico a una temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$.

Capítulo 4

Transición de fase en la superficie β -SiC(100)-*c*(4 × 2)

4.1. Introducción

Las transiciones de fase reversibles en superficies semiconductoras (tanto superficies limpias como superficies con adátomos) son temas muy interesantes e investigados con técnicas experimentales y por diversas aproximaciones teóricas [Carp96, Carp97, Yeom99, JAhn03, Keva84, Taba09, YKim05, Masc02, Brih05]. En este trabajo hemos estudiado la transición de fase reversible en la superficie β -SiC(100) $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$ a una temperatura de 400 °C. En esta transición además del cambio estructural, podemos observar un cambio en las propiedades electrónicas de la superficie, pasando de tener una superficie aislante a una superficie metálica.



Antes de entrar en los detalles de la transición β -SiC(100) $c(4 \times 2) \leftrightarrow (2 \times 1)$, veremos unos ejemplos muy interesantes sobre transiciones de fase reversibles provocadas por la temperatura en otras superficies semiconductoras. Esta introducción nos dará una idea mas amplia de como son estas transiciones de fase y posteriormente podremos compararlas con el caso que nosotros hemos analizado.

4.1.1. Transición de fase reversible en la superficie

Si(100)- $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$

Esta es una de las transiciones de fase reversible mas estudiadas y un ejemplo donde los cambios estructurales en la superficie están acompañados por importantes efectos electrónicos, tales como la metalización de la superficie, rehibridación y la ruptura de dímeros.

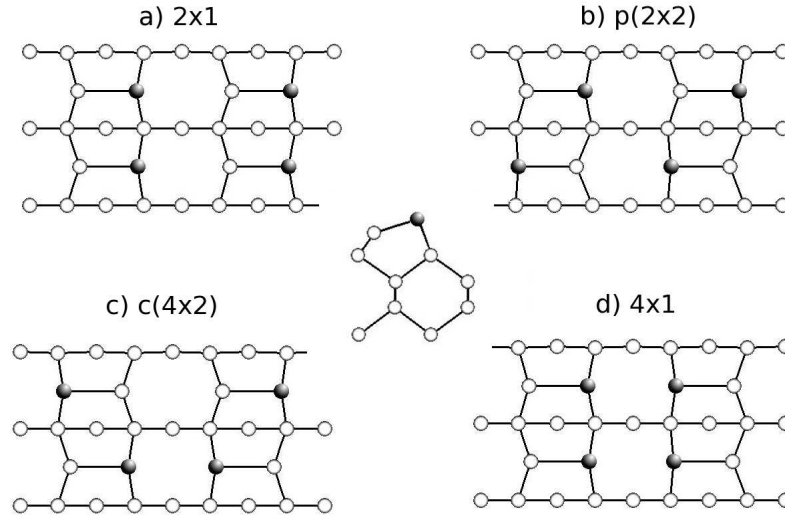
Esta transición se parece mucho a la que hemos estudiado nosotros. En nuestro caso también tenemos la dirección 100, con una reconstrucción $c(4 \times 2)$ semiconductor a baja temperatura y 2×1 conductora a alta temperatura. La principal diferencia es que en nuestro caso (SiC) tenemos capas de átomos de carbono y de silicios ordenadas de la forma : Si-C-Si-C-Si-C. El parámetro de red en el SiC es un 20 % menor que en el Si, esto hace que los átomos de silicio de la ultima capa estén mas juntos, provocando como veremos una dimerización diferente para la superficie de SiC(100).

En un principio había dos modelos diferentes para explicar la reconstrucción 2×1 encontrada a temperatura del laboratorio. Uno estaba formado por dímeros simétricos () y el otro por dímeros asimétricos (). Más tarde cálculos teóricos enseñaron que la diferencia de energía entre los dímeros simétricos y los dímeros asimétricos era muy pequeña, siendo estos últimos un poco mas estables [Robe90].

La transición de fase $(2 \times 1) \leftrightarrow c(4 \times 2)$ en la superficie Si(100) fue observada por primera vez en las imágenes LEED [Taba09]. La existencia de esta transición confirmó que la reconstrucción de la superficie estaba formada por dímeros asimétricos, ya que los dímeros simétricos no podrían explicar la simetría $c(4 \times 2)$ vista a baja temperatura.





A partir de este modelo con dímeros asimétricos, Ihm et al [IhmJ72] hicieron cálculos de espacio-posición y grupos-renormalización, para obtener predicciones de la transición de fase de la superficie Si(100) como función de la temperatura. Propusieron que la reconstrucción 2×1 , Figura 4.1, (a) no era la estructura de mínima energía para el siste-

ma, y deberían aparecer estructuras para bajas energías con reconstrucciones $c(4 \times 2)$ o $p(2 \times 2)$, Figuras 4.1 (b) y (c). También analizaron la reconstrucción 4×1 , de la que obtuvieron que tenía peor energía que las otras tres estructuras analizadas. Este resultado teórico fue confirmado por las imágenes STM, en las cuales no se observaba ninguna región 4×1 [Hame86]. Predijeron así mismo, que la transición de fase se originaba como el desorden producido por el cambio en la inclinación de los dímeros asimétricos entre dos posibles posiciones.



Los círculos ● representan los átomos de silicio que están en la posición más alta en el dímoro que se forma en la última capa de la superficie Si(100), el resto de átomos de silicio esta representado por los círculos ○.

Figura 4.1: Modelo de dímeros asimétricos, mostramos las diferentes reconstrucciones estudiadas en [IhmJ72].

A baja temperatura tenemos dominios con las reconstrucciones 2×1 , $c(4 \times 2)$ o $p(2 \times 2)$ con dímeros asimétricos () [Hame86]. Cuando subimos la temperatura ~ 350 K aparece un desorden, desaparecen los dominios y esto nos lleva a la reconstrucción 2×1 , siendo ésta todavía aislante y con dímeros asimétricos. Finalmente a una temperatura de unos 600-900 K observamos una reconstrucción 2×1 conductora [Hwan01], en la que ahora los dímeros están fluctuando sin llegar a romperse, dando en promedio dímeros simétricos. ( \iff ) \Rightarrow . Aquí podemos ver una metalización inducida por el incremento de la temperatura, sin ningún cambio en la simetría de la superficie.

En la literatura podemos encontrar simulaciones dinámicas [BCPa08]. Estas simulaciones nos muestran que a una temperatura de ~ 800 K encontramos fluctuaciones de los dímeros, lo que hace que en promedio tengamos dímeros simétricos; También podemos encontrar varios estudios de fonones en la superficie Si(100)-(2×1), [Shig06] [Sriv99].

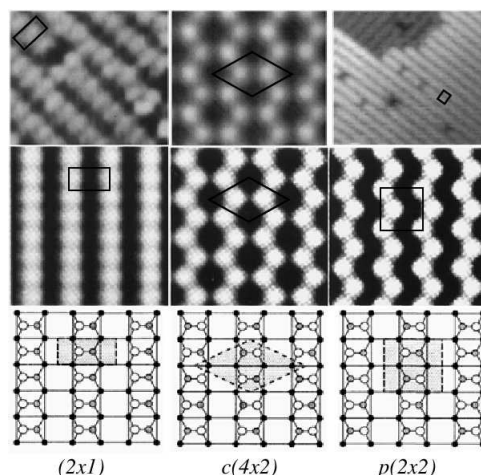


Figura 4.2: arriba : imágenes STM experimentales para la superficie Si(001). A la izquierda tomadas a una temperatura del laboratorio. A la derecha y en el centro tomadas a baja temperatura. Las figuras centrales son las imágenes de la densidad de carga para las tres reconstrucciones. Las imágenes STM de la superficie Si(001) nos muestran regiones con las reconstrucciones 2×1 , $p(2 \times 2)$ $c(4 \times 2)$, pero no 4×1 . Hemos obtenido esta figura de [Masc02]

4.1.2. Sn/Ge(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$

La superficie Sn/Ge(111) tiene una transición de fase reversible $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$ a una temperatura de 200 K [Mele99] [Carp97]. Esta transición es interesante por varios motivos. Al igual que nuestro caso, la dinámica molecular juega un papel decisivo para poder explicar esta transición. Y se ha utilizado la misma metodología para analizar este sistema: en el caso del fonón blando superficial utilizan FIREBALL y CASTEP; en el caso de las dinámicas moleculares utilizan FIREBALL.

Lo más curioso que encontramos en esta transición es la aparente contradicción entre los diferentes experimentos. Para los experimentos de difracción fotoeléctrica, fotoemisión resuelta en ángulos y espectroscopia core-level, se encuentran dos tipos de átomos diferentes a temperatura baja y a temperatura del laboratorio. En el caso de los experimentos realizados con el LEED, STM y difracción superficial de rayos-x, encuentran que los átomos son diferentes a baja temperatura y equivalentes a temperatura del laboratorio. Un ejemplo de estos experimentos los podemos ver en las imágenes de STM para los estados llenos y vacíos tomadas a varias temperaturas, Figura 4.3. También podemos ver un ejemplo en la espectroscopia core-level mostrada en la Figura 4.4. Como decíamos para el caso de las imágenes STM vemos dos reconstrucciones con simetría diferente para el caso de las temperaturas diferentes. Sin embargo vemos que esas dos reconstrucciones diferentes muestran las mismas gráficas cuando hacen espectroscopia core-level. Según la descomposición del espectro, tendríamos dos átomos diferentes de Sn a alta y baja temperatura, como podemos ver en la Figura 4.4.

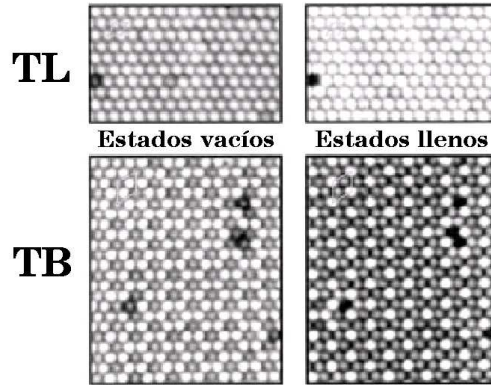


Figura 4.3: Imágenes STM de la superficie α -Sn/Ge(111). En la parte de arriba fueron tomadas a la temperatura del laboratorio (TL). Las imágenes de la parte de abajo fueron a una temperatura 60 K (TB). Han usado ($V_{sample}=+1,0$ V) para las imágenes de los estados ocupados y ($V_{sample}=-1,0$ V) en el caso de las imágenes de los estados vacíos. Estas imágenes han sido tomadas del artículo [Orte02]

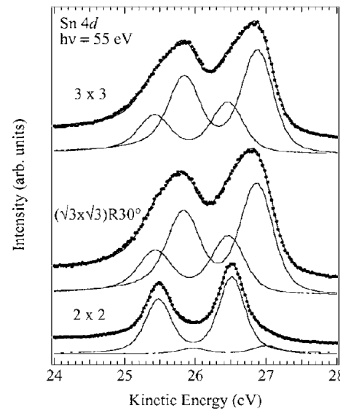


Figura 4.4: Los Sn 4d core-level para diferentes reconstrucciones de la superficie. De abajo hacia arriba, los core-level encontrados para la reconstrucciones $2 \times 2, \alpha - \sqrt{3}$, y 3×3

Para entender esta transición de fase, primero tendremos que entender la reconstrucción 3×3 vista a baja temperatura. Esta reconstrucción, es a la vez el estado de mínima energía y es encontrada por medio de dos métodos, FIREBALL y CASTEP, (Figura 4.3). Como podemos ver en la figura, hay dos tipos de átomos de estaño: El primer tipo Sn_1 que esta representado por los círculos \bullet y un segundo tipo que esta representado por los círculos \circ Sn_2 y Sn_3 . Los círculos \circ representan los átomos de germanio. Como podemos ver en la figura, el primer tipo de átomos de estaño estarían a una altura mayor que el segundo tipo de átomos de estaño, según [Orte02] tendríamos una diferencia de ~ 0.26 Å. También podemos ver que esta diferencia en las alturas de los estaños provoca una distorsión en las primeras cuatro capas de germanio.

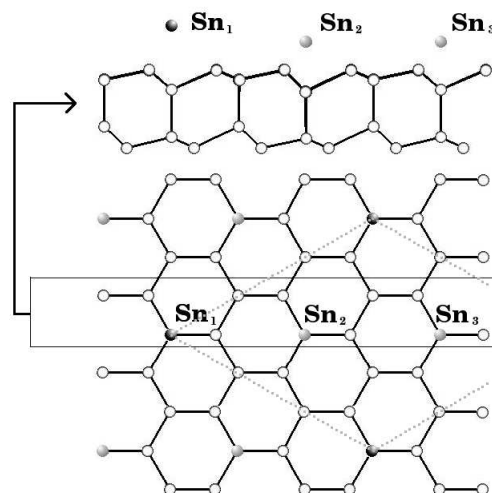


Figura 4.5: Representación esquemática de la reconstrucción 3×3 de la superficie Sn/Ge(111). Los círculos blancos representan los átomos de germanio y los círculos negros y grises los átomos de estaño. Es esta estructura podemos observar como la diferencia de altura entre los átomos de estaño provoca una distorsión en la superficie Ge(111).

En la Figura 4.6 vemos el fonón blando superficial. Empiezan en la reconstrucción 3×3 y mueven un estaño hacia arriba, fijando éste en cada paso y dejando todo lo demás relajarse [Orte02]. Este fonón comunicaría la reconstrucción 3×3 con $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, y como vemos en la Figura 4.6 con una curva de energía muy plana. La reconstrucción 3×3 tendría todos los estaños iguales. Cuando aumentan la altura del estaño Sn_1 0.1 \AA se ve un desplazamiento vertical en estaño Sn_2 de -0.5 \AA y cuando disminuyen la altura del estaño Sn_1 -0.1 \AA se ve un desplazamiento vertical en estaño Sn_2 de 0.5 \AA .

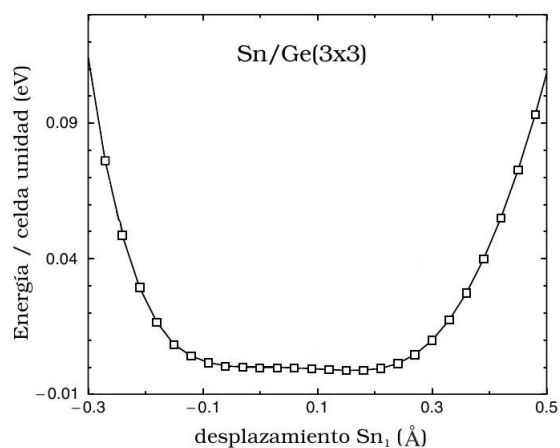


Figura 4.6: Energía total en función del desplazamiento de Sn_1 . Se toma como referencia la energía de la estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Cuando analizan las propiedades electrónicas de este fonón blando, encuentran que esta distorsión está acoplada con un desplazamiento de las bandas al nivel de Fermi. Un análisis mas detallado de la energía nos muestran que esta distorsión tiene $E_{electronica}=-158$ meV, mientras que la energía debida a las deformaciones geométricas es de $E_{elastica}=156$ meV. Es decir, que el verdadero mecanismo responsable de esta transición lo podemos encontrar en la ganancia de la energía electrónica asociada al desplazamiento de las bandas al nivel de Fermi en la reconstrucción inducida 3×3 .

Finalmente podemos entender muy bien esta transición cuando hacemos dinámica molecular [Fari02]. En estas dinámicas moleculares, podemos observar como el sistema tiene una reconstrucción 3×3 a una temperatura de 50 K, mientras que a 170-350 K las oscilaciones de los estaños se hacen mas grandes y es en este momento, cuando los estaños empiezan a intercambiar las alturas. A esta temperatura los átomos fluctúan y en promedio observaríamos una reconstrucción $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Estas fluctuaciones dinámicas explicarían la aparente contradicción que hay entre los diferentes experimentos. En los experimentos de STM los átomos se vuelven equivalentes cuando estamos a la temperatura del laboratorio. Las imágenes STM tienen una resolución temporal de $\sim 10^{-3}$ (s). Para el caso de los experimentos de fotoemisión la resolución es de $\sim 10^{-15}$ (s), es decir, que estaríamos viendo imágenes instantáneas y no un promedio como con el STM, de aquí que no observemos ningún cambio a diferentes temperaturas. Las simulaciones realizadas con FIREBALL nos muestran una escala temporal de las fluctuaciones dinámicas $\sim 10^{-12}$ (s).

4.1.3. *In/Si(111)* $4 \times 1 \leftrightarrow 8 \times 2$

Otro ejemplo interesante lo podemos ver en la transición *In/Si(111)* $4 \times 1 \leftrightarrow 8 \times 2$. Esta superficie presenta una transición de fase reversible inducida por la temperatura. Para altas temperaturas la reconstrucción observada es una 4×1 , mientras que cuando se baja la temperatura (por debajo de 100-130 K) tenemos una estructura superficial 4×2 (o 8×2). Esta transición de fase lleva asociada un paso de metal a semiconductor. La reconstrucción 4×1 es metálica, y la 4×2 (8×2) encontramos un pequeño gap ($\sim 0.16-0.3$ eV) que la hace semiconductora .

La reconstrucción 4×1 Figura 4.7 a), fue propuesta por Bunk y colaboradores [Bunk99], basándose en medidas de difracción de rayos X. Mediante las medidas de ARPES (“angle resolved photoelectron spectroscopy“) [Abuk95] y de fotoemisión inversa [Hill97, Hill99], donde se muestra que la superficie *In/Si(111)*- 4×1 es metálica. Al bajar la temperatura por debajo de 100-300 K se produce la transición de fase. Este efecto ha sido comprobado mediante experimentos de difracción de electrones [Yeom99] e imágenes STM [Yeom99, Mori04, Park04]. También se ha verificado que la superficie a bajas temperaturas es semiconductora. Esto ha sido comprobado mediante experimentos de ARPES [Yeom99, Yeom02, Ahn04], medidas de conductividad superficial [Tani, Uchi] y STS para bajas temperaturas [Park04].

Como podemos ver [GonT00], encuentran una estructura 4×2 mas estable que la 4×1 (80 meV) por celda unidad 4×1 . Mostramos las estructuras más importantes en la Figura 4.7.

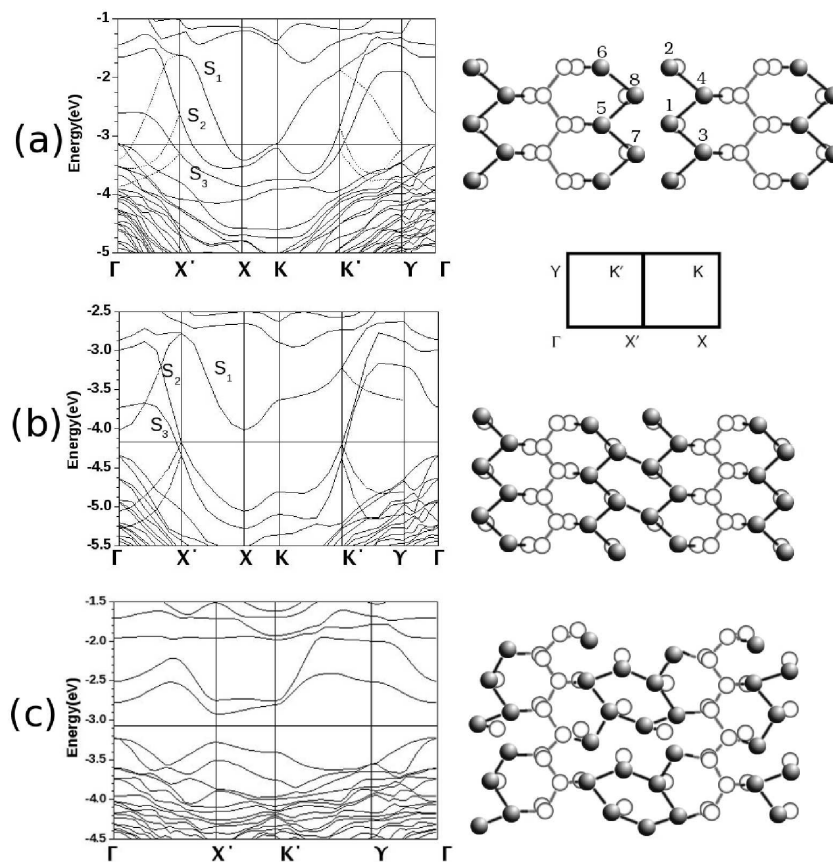


Figura 4.7: En la figura a) a la derecha vemos la reconstrucción 4×1 y a la izquierda vemos sus bandas. En la figura b) a la derecha vemos la reconstrucción 4×1 “shear” y a la izquierda vemos sus bandas. En la figura c) a la derecha vemos la reconstrucción 4×2 “hexagonal” y a la izquierda vemos sus bandas.

Cuando comparan las estructuras con las imágenes de STM, encuentran que estas imágenes se pueden explicar muy bien si unen varias celdas 4×2 rotadas, dando una nueva celda 8×2 . Estas estructuras 8×2 compuestas por celdas 4×2 tienen mejor energía, ~ 22 meV por celda 4×1 . En [Gonz09] podemos ver el mecanismo de la apertura del gap, lo que observamos es una transición Peierls, ésta sería la responsable de tener una estructura 4×2 con 80 meV mejor energía que la estructura 4×1 en una celda unidad 4×1 .

Una vez encontrada las configuraciones atómicas de energía mínima para las reconstrucciones 4×2 y 8×2 , las cuales explicarían la estructura que tenemos a bajas temperaturas, solo nos queda entender porqué a altas temperaturas tenemos una

estructura metálica con periodicidad 4×1 .

El fonón blando encontrado en [Gonz07, Gonz09], sería un pieza importante para entender la estructura 4×1 . Este fonón blando comunicaría la reconstrucción 4×1 Figura 4.7 a) con la reconstrucción 4×1 “shear” Figura 4.7 b). Para obtener la energía del fonón mueven los átomos 4 y 6 (ver Figura 4.7 (a) derecha), los dejan fijos y relajan el resto. Para **alta temperatura**, este fonón sería el responsable de que el sistema pueda saltar fácilmente entre las cuatro diferentes posiciones equivalentes que tiene la estructura 4×2 “hexagonal” Figura 4.8 c). En promedio veríamos una estructura 4×1 , y como podemos observar en la Figura 4.8, el sistema se encontraría en su mayor parte del tiempo en estructuras conductoras. Para **temperaturas intermedias**, estos saltos serían cada menos tiempo, de tal forma que la estructura final sería semiconductor. Finalmente a **baja temperatura** el sistema se encontraría oscilando alrededor de un mínimo con las reconstrucciones 4×2 y 8×2 , sin que se vea ningún salto.

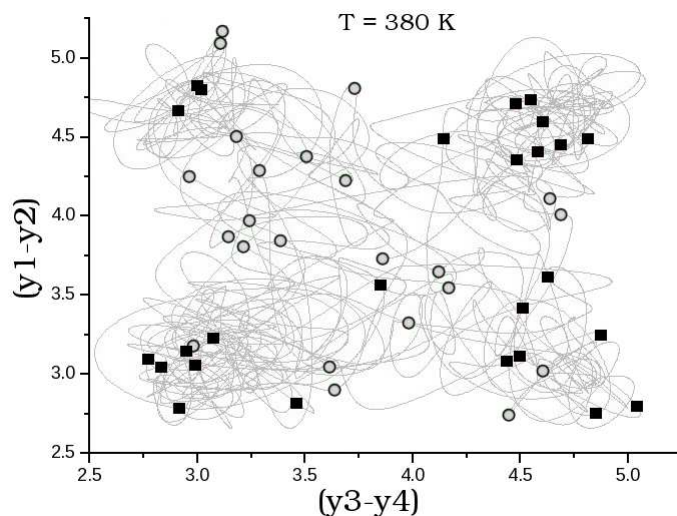


Figura 4.8: Evolución de los enlaces de los átomos exteriores. Los cuadrados negros y los círculos grises son las estructuras semiconductoras y metálicas, respectivamente. La línea gris es la trayectoria. $(y_i - y_j)$ Es la diferencia entre la coordenada y del átomo “i” y la coordenada y del átomo “j”, ver Figura 4.7 a).

4.2. Transición de fase en la superficie β -SiC(100)- $c(4 \times 2)$

La transición reversible de fase entre la superficie semiconductor β -SiC(100) $c(4 \times 2)$ a 25°C y la reconstrucción 2×1 metálica 400°C , ha sido muy estudiada teórica y experimentalmente. Podemos encontrar diversos estudios a temperatura variable con espectroscopia de resolución resuelta en ángulos junto con microscopio de efecto túnel e imágenes LEED [Ari97]. Podemos encontrar así mismo imágenes hechas con el microscopio efecto túnel en modo dual, es decir que toman las imágenes de los estados llenos y vacíos al mismo tiempo [Souk04] [Souk02]. Hay experimentos de fotoemisión utilizando rayos x provenientes del sincrotron [Teje07]. También tenemos cálculos teóricos como por ejemplo [W.Lu98],[Poll04], en el que hace una comparación energética de diferentes modelos con diferentes recubrimientos de átomos de silicio, en [Cate98] encontramos cálculos de la influencia que tiene el estrés y los defectos en la simetría de la superficie β -SiC(100), etc.

Como podemos ver en la Figura 4.9 tomada de [Ari97], hay un cambio inducido por la temperatura en la estructura de la superficie β -SiC(100), cuando estamos a baja temperatura (25°C) observamos imágenes STM con una periodicidad $c(4 \times 2)$ Figura 4.9 (a), esta periodicidad también la podemos observar en las figuras pequeñas del LEED en la esquina derecha de la fotografía STM. Cuando aumentamos la temperatura 400°C observamos imágenes STM con una periodicidad 2×1 Figura 4.9 (b), esta periodicidad también la podemos observar en las figuras pequeñas del LEED en la esquina derecha de la fotografía STM.

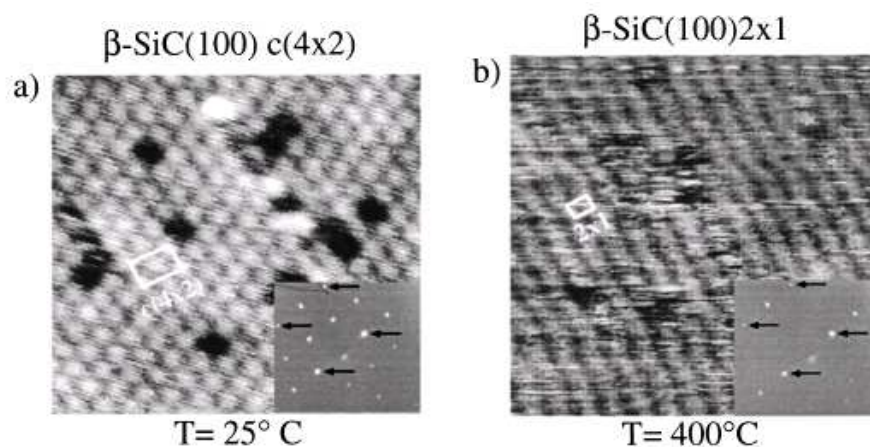


Figura 4.9: Imagen STM de estados llenos $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ (a) β -SiC(100)- $c(4 \times 2)$ a una temperatura de 25°C y (b) β -SiC(100)- (2×1) a una temperatura de 400°C . Fueron tomadas a un voltaje de $+3.2 \text{ eV}$ y una corriente de 0.12 nA . Las correspondientes imágenes para el LEED ($E_p=60 \text{ eV}$) están en la esquina derecha de las fotos (a) y (b) las flechas indican los puntos 1×1 . Imagen de [Ari97]

En la Figura 4.10, podemos ver claramente que a una temperatura de 25 °C tenemos una superficie semiconductor, y a una temperatura de 400°C tenemos una superficie metálica.

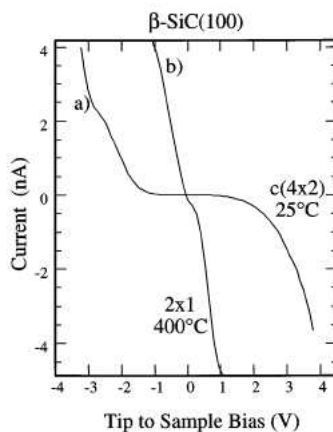


Figura 4.10: Representan la corriente túnel frente al voltaje STS (I-V), para (a) la superficie β -SiC(100)-c(4 \times 2) a un temperatura de 25 °C y (b) β -SiC(100)-(2 \times 1) a una temperatura 400 °C. Cada curva representa la media de 1000 (I-V), todas tomadas con el mismo número de pasos en toda la superficie de 100 Å \times 100 Å. Ambas curvas fueron tomadas utilizando la misma distancia entre la punta y superficie. Imagen de [Ari97]

4.3. Métodos teóricos y computacionales

Hemos calculado la energía de las superficies con recubrimiento $\theta=1$ y $\theta=1.5$, para ello hemos utilizado CASTEP con el mismo cut-off que usamos en el sección 3.2 y en FIREBALL hemos usado la misma base que utilizamos también en la sección 3.2.

Al igual que en la superficie β -SiC(100)-3 \times 2, hemos utilizado la aproximación (LDA) para el canje y la correlación (ver sección 1.23). Del mismo modo, hemos saturado la última capa de carbonos con hidrógenos, y las últimas dos capas (C-Si) las hemos dejado fijas en las posiciones ideales de volumen (ver Figura 3.1). En cada cálculo indicaremos la celda que hemos usado. Para relajar la estructura y buscar mínimos hemos utilizado una celda unidad 1 \times 1 con 128 puntos-K. En el caso de la celda unidad 2 \times 1 hemos utilizado 64 puntos-K, y para la celda unidad 4 \times 2 hemos utilizado 16 puntos-K. En las simulaciones dinámicas hemos utilizado una celda unidad 4 \times 2 con 4 puntos-K. Para comprobar que estos puntos especiales están convergidos, realizamos la siguiente prueba: tomamos la energía de la superficie con 256 puntos como origen, en este caso tendríamos que la energía por celda unidad 4 \times 2 con 64 puntos es de -0.0003, para el caso de tomar 16 puntos tendríamos 0.0002, para el caso de tomar 4 puntos tendríamos -0.0063 y por último, si tomamos sólo 2 puntos especiales tendríamos que la energía es de -0.5682. Como podemos ver, con 4 puntos especiales nuestro sistema estaría bien convergido.

4.4. Modelos propuestos

4.4.1. Modelo AUDD

Para estudiar esta transición primero tendremos que analizar los dos modelos propuestos en la actualidad. El primer modelo AUDD “alternatively up and down dimers” [Souk97, Souk04] tiene un recubrimiento de átomos de silicio de $\theta = 1$. Está basado en la interpretación de las imágenes experimentales tomadas con el modo dual del microscopio de efecto túnel (STM) Figura 4.11 y está apoyado por diferentes trabajos [Souk97, Souk02, Souk04, Dery03, Dery00].

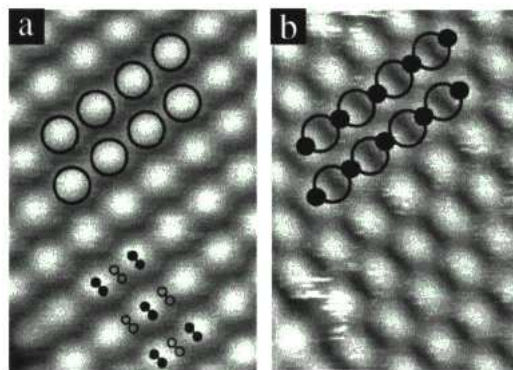


Figura 4.11: Imágenes STM (a) para estados llenos y (b) estados vacíos de la superficie β -SiC(100)-c(4 \times 2), en este caso se ha utilizado “dual scan mode”, es decir se toman las imágenes para estados vacíos y llenos al mismo tiempo, utilizando un voltaje de +3 V y -3 V. Las imágenes de STM han sido tomadas de [Souk02].

En este modelo los átomos de silicio de la última capa están formando filas de dímeros alternativamente colocados arriba y abajo. Los átomos de silicio que forman cada uno de estos dímeros están colocados a la misma altura, de tal manera que el dímero resultante es simétrico. En la superficie nos encontraríamos dos tipos de dímeros diferentes, los dímeros largos ($\overset{\circ}{\text{Si}}-\overset{\circ}{\text{Si}}$) y los dímeros cortos ($\overset{\circ}{\text{Si}}-\overset{\circ}{\text{Si}}$). Como vemos en la Figura 4.12, los dímeros largos tendrían estados llenos y estarían a mayor altura que los dímeros cortos, los cuales tendrían estados vacíos.

Este modelo intenta explicar las imágenes experimentales tomadas con el modo dual del STM Figura 4.11, en la que los máximos de las imágenes STM para los estados llenos Figura 4.11(a) estarían en la misma posición de los mínimos para las imágenes STM de los estados vacíos, que corresponderían con la Figura 4.11 (b). De igual manera podemos ver que los mínimos de las imágenes STM para los estados llenos corresponden a las posiciones de los máximos para las imágenes STM de los estados vacíos.

En este escenario, los estados llenos que vemos en las imágenes STM, podrían ser los enlaces colgantes de los átomos de silicio que forman el dímero largo o el mismo dímero largo. Los estados vacíos podrían ser los enlaces colgantes de los átomos de silicio que forman el dímero de abajo corto o el mismo dímero corto.

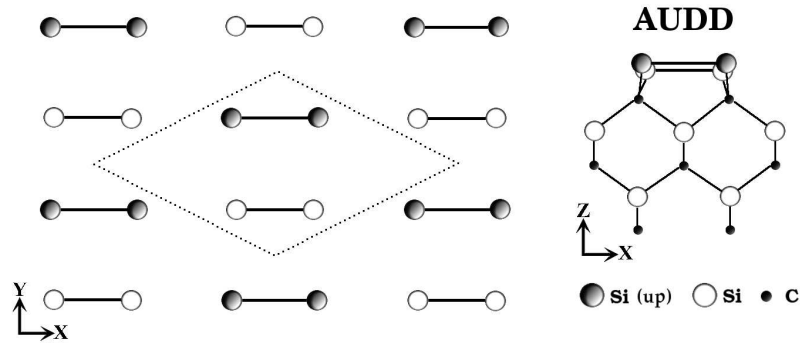


Figura 4.12: AUDD “alternatively up and down dimers”, $\theta = 1$,

Para poder explicar la transición con este modelo, deberíamos observar a alta temperatura una fluctuación de los dímeros. Los dímeros que estaban arriba deberían pasar abajo y los que estaban abajo pasar arriba, con el respectivo cambio en las distancias de enlace entre los átomos de silicio que forman los dímeros, esto daría en promedio una superficie 2×1 . A baja temperatura la estructura AUDD debería ser estable y no permitir estas oscilaciones entre las distancias de los dímeros.

Hay muchos experimentos que favorecen al modelo AUDD, [Souk97, Hara90, Ari97, Enri00, Ari04, Teje07, Bene01], sin embargo los cálculos de primeros principios indican que este modelo no es estable a menos que introduzcan un estrés en la estructura [W.Lu98, Cate98, krüg06].

En nuestros cálculos realizados con FIREBALL y CASTEP no hemos encontrado una estructura estable para describir el modelo AUDD. Para evitar esta inestabilidad, hemos fijado los átomos de silicio formando dímeros simétricos, y como mostraremos mas adelante obtenemos una superficie conductora, aunque exageremos las diferencias de alturas entre estos dímeros. Experimentalmente tenemos un gap a 25 °C de ≈ 1.7 eV [Ari97] (el gap en el volumen β -SiC es de 2.3 eV [Kap195]).

4.4.2. Modelo MRAD

El segundo modelo MRAD “missing row asymmetric dimer” con recubrimiento $\theta=1.5$, está basado en cálculos de la energía de primeros principios [Poll04]. En la última capa tiene dos dímeros asimétricos formados por dos átomos de silicio en una celda unidad 4×2 , colocados formando una estructura con una reconstrucción $c(4 \times 2)$ como indicamos en la Figura 4.13, en total tendría cuatro átomos de silicio en la última capa en una celda unidad 4×2 .

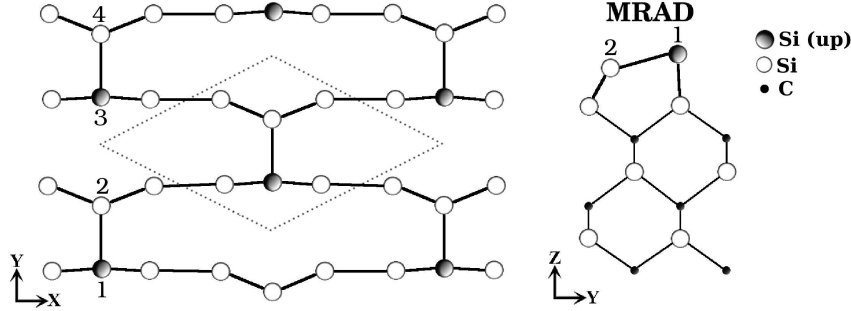


Figura 4.13: Modelo MRAD, (izquierda) vista desde arriba, (derecha) vista lateral. Podemos observar en la última capa un dímerno asimétrico formado por dos átomos de silicio.

Para poder comparar los dos modelos hay que tener en cuenta que no tienen el mismo recubrimiento de silicios, es decir $\theta_{MRAD} \neq \theta_{AUDD}$, en estos casos utilizamos el potencial gran canónico Ω que estaría dado por:

$$(4.1) \quad \Omega = E - \mu_C n_C - \mu_{Si} n_{Si}$$

donde μ_{Si} y μ_C son los potenciales químicos para los átomos de silicio y carbono en la fase gaseosa, y n_{Si} , n_C es el número de átomos de silicio y de carbono en la supercelda. Las condiciones de preparación de la superficie determinan los valores actuales para μ_C y para μ_{Si} . En equilibrio termodinámico al substrato de carburo de silicio actúa como un reservorio y puede intercambiar con el gas silicios y carbonos. Como consecuencia, los potenciales químicos cumplen la ley de acción de masas $\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC}^{Bulk}$. Además, los potenciales químicos de los cristales tienen que cumplir $\mu_{Si}^{Bulk} + \mu_C^{Bulk} - \Delta H_{SiC}^f = \mu_{SiC}^{Bulk}$ donde ΔH_{SiC}^f es la entalpía de formulación para el cristal de carburo de silicio. El valor experimental para ΔH_{SiC}^f del volumen cúbico de carburo de silicio es 0.72 eV [Kuba79]. Podemos eliminar de las ecuaciones μ_C o μ_{Si} del potencial gran canónico Ω , el cual es ahora determinado por el potencial químico de los átomos de silicio en estado gaseoso es decir μ_{Si} .

$$(4.2) \quad \mu_{Si}^{Bulk} - \Delta H_{SiC}^f \leq \mu_{Si} \leq \mu_{Si}^{Bulk}$$

Tenemos el límite superior (la superficie rica en silicios) con $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{Bulk}$. El límite inferior (la superficie pobre en silicios) correspondería con el límite inferior con $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{Bulk} - \Delta H_{SiC}^f$.

En la figura 4.14 podemos ver las energías en función del potencial químico. Hemos representado tres estructuras diferentes: MRAD Figura 4.13 con recubrimiento $\theta=1.5$; SiC(1×1) es la superficie β -SiC(100) sin reconstruir; La superficie SiC(2×1) con recubrimiento $\theta=1.0$, esta estructura es la que más se parece al modelo AUDD Figura 4.12. La diferencia es que los dímeros son simétricos e iguales entre si. Como podemos ver en [W.Lu98, Cate98, krüg06] y en nuestros cálculos, energéticamente la estructura AUDD no es estable, los cálculos de principios muestran que esta superficie se encontraría entre la reconstrucción SiC(2×1) y la SiC(1×1).

En la figura 4.14 encontramos que en todo el rango permitido de potencial químico la estructura MRAD sería más estable que los modelos con recubrimiento $\theta=1$.

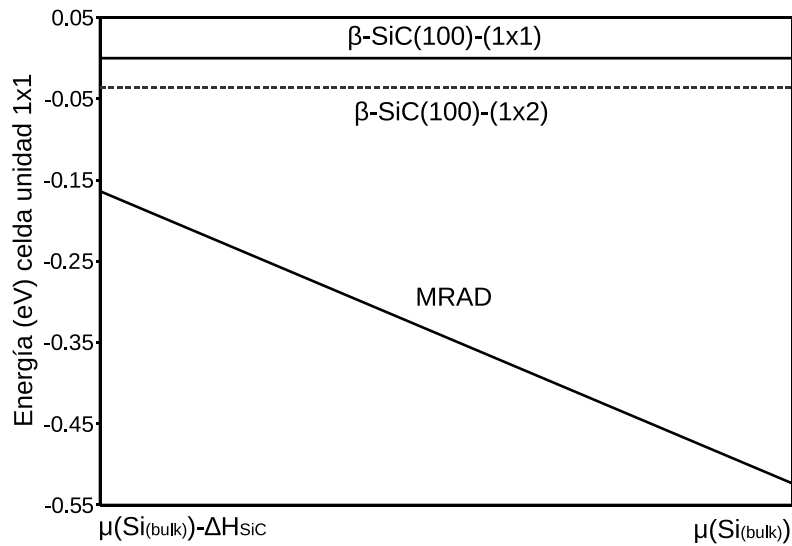


Figura 4.14: Representa las diferentes energías obtenidas con CASTEP para los diferentes modelos en función de μ , donde μ_{Si} es el potencial químico del átomo silicio en fase gaseosa y $\Delta H_{\text{SiC}}^f = -0.72$ eV, es la entalpía de formación o calor de formación del carburo de silicio. Las energías dadas en una celda unidad 1x1

Para poder explicar la transición con este modelo en las dinámicas moleculares deberíamos encontrar a baja temperatura una superficie estable c(4x2) sin fluctuaciones. Cuando aumentamos la temperatura el dímero que esta formado por los átomos de silicio de la última capa debería romperse y verse en promedio una simetría 2×1.

4.5. Recubrimiento $\theta=1.5$

4.5.1. Nuevas estructuras de mínima energía

Mostramos a continuación la mejor estructura encontrada con recubrimiento $\theta = 1.5$, y algunas posibles variaciones.

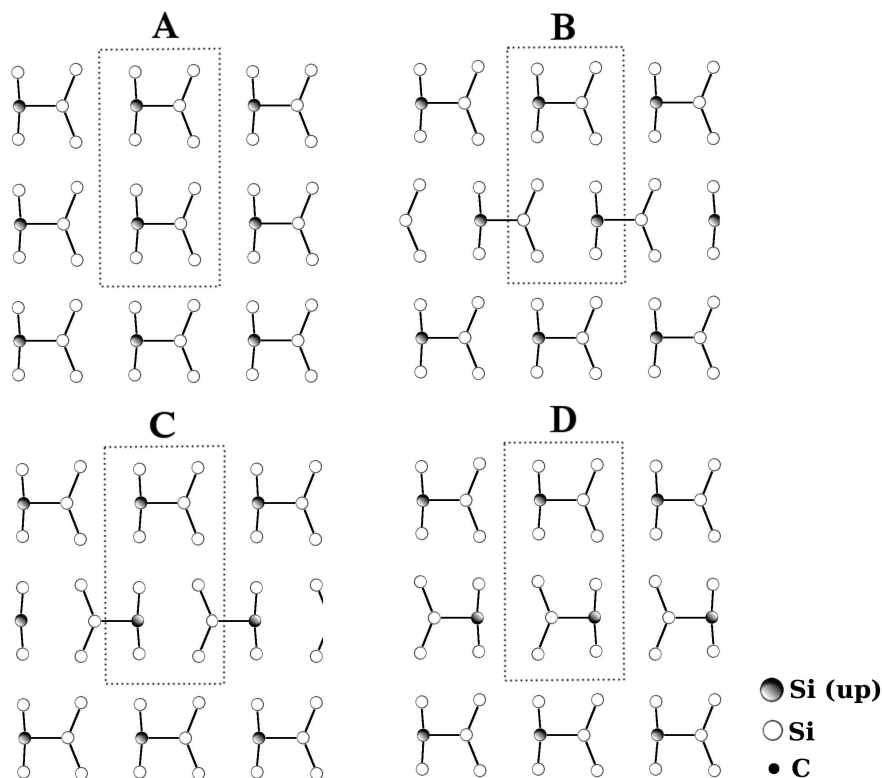


Figura 4.15: Las cuatro mejores estructuras que hemos encontrado con recubrimiento $\theta=1.5$. La estructura A con una reconstrucción 2×2 , B (MRAD) con una reconstrucción $c(4 \times 2)$, C con una reconstrucción 4×2 y D con mejor la energía y una reconstrucción 4×2 .

meV (1×1)	FIREBALL	CASTEP
A	-5.1	-2.2
B	-7.2	-10.5
C	0.0	0.0
D	-9.9	-12.0

Tabla 4.1: Energía para la estructuras de la Figura 4.15. Como podemos ver la estructura de menor energía no correspondería a la B (modelo MRAD [Poll04]), sino a la D. Para todas las estructuras, la distancia del dímero es parecida $d \sim 2.3 \text{ \AA}$. *Todos los cálculos han sido realizados en una celda 4×2 (línea punteada).*

4.5.2. Dinámicas

Partiendo de las estructuras (Figura 4.15 B y D), hemos realizado simulaciones de dinámica molecular con el código FIREBALL a diferentes temperaturas. Lo mas importante de estas dinámicas son los siguientes procesos y a la temperatura que estos son observados:

1. **Fluctuaciones de los dímeros** sin que estos se lleguen a romper. ($\text{Asimétrico} \Rightarrow \text{Simétrico}$). Estas fluctuaciones harían que en promedio tengamos dímeros simétricos (Simétrico). A continuación mostraremos como serían las bandas y las densidades de estados para estos dímeros:

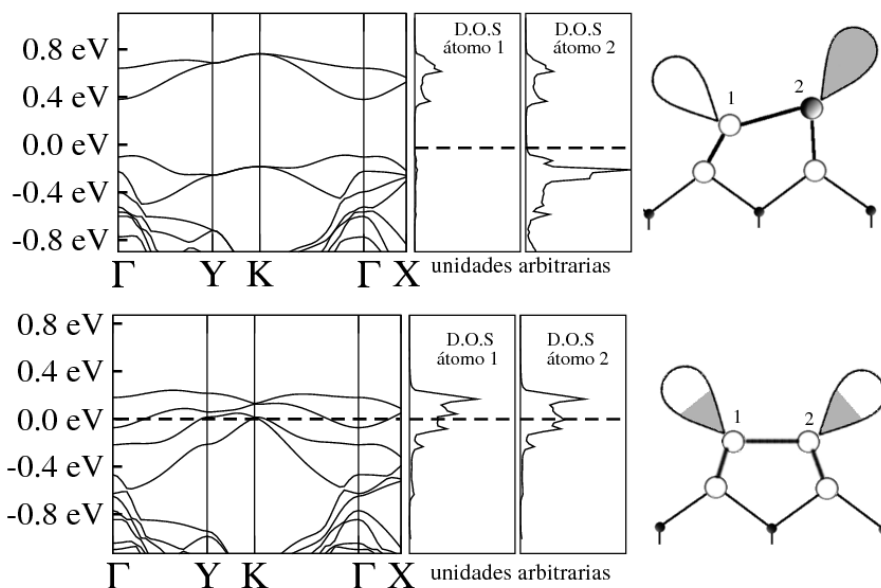


Figura 4.16: A la izquierda vemos las bandas para la estructura 4.15 B con dímeros asimétricos (arriba) y dímeros simétricos (abajo). En el centro vemos las densidades de estados para el átomo 1 y 2. A la derecha vemos una imagen del dímérico asimétrico (arriba) y simétrico (abajo).

2. **Rupturas de los dímeros**, encontramos dos tipos diferentes, el primero son las rupturas sin fluctuaciones, es decir ($\text{Asimétrico} \Rightarrow \text{Separados}$). El segundo tipo serían las rupturas de los dímeros con fluctuaciones, es decir ($\text{Asimétrico} \Rightarrow \text{Simétrico} \Rightarrow \text{Separados}$). Estos dos tipos de ruptura aparecerán como veremos a alta temperatura.

Hemos realizado mas de 50 dinámicas moleculares, de las cuales al menos 20 tienen mas de 50 ps. Esto habría sido imposible si no hubiéramos usado método FIREBALL. Mostramos a continuación como varían las distancias de los dímeros y las fluctuaciones para diferentes temperaturas.

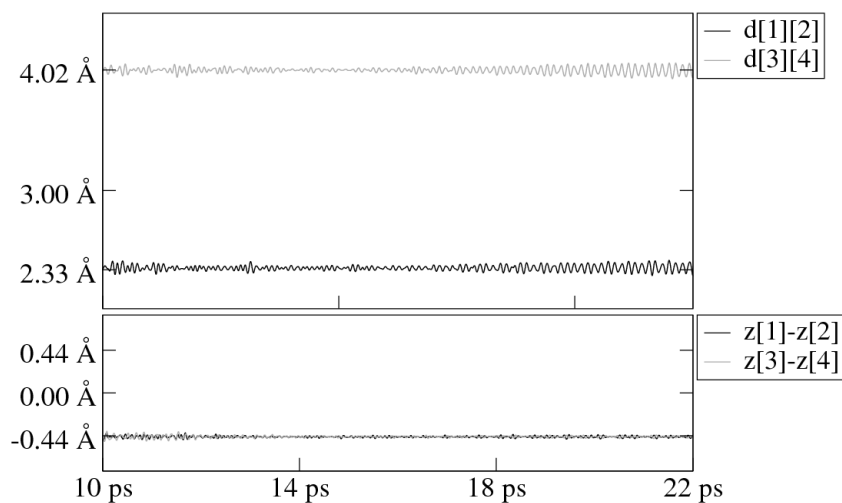


Figura 4.17: Dinámica molecular a una temperatura $T=300$ K. En la figura de arriba observamos la distancia entre los átomos que forman los dos dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13). En la figura de abajo tenemos la diferencia entre las alturas de los átomos que forman los dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13).

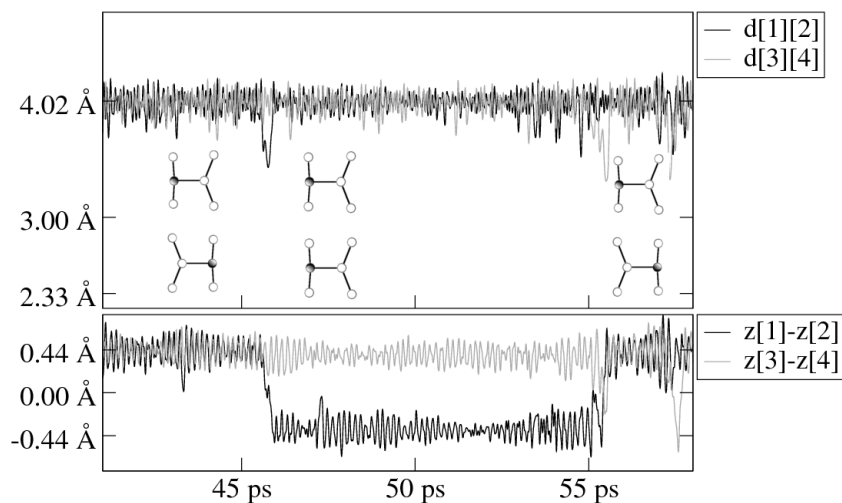


Figura 4.18: Dinámica molecular a una temperatura $T=750$ K. En la figura de arriba tenemos la distancia entre los átomos que forman los dos dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13). En la figura de abajo, la diferencia entre las alturas de los átomos que forman los dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13).

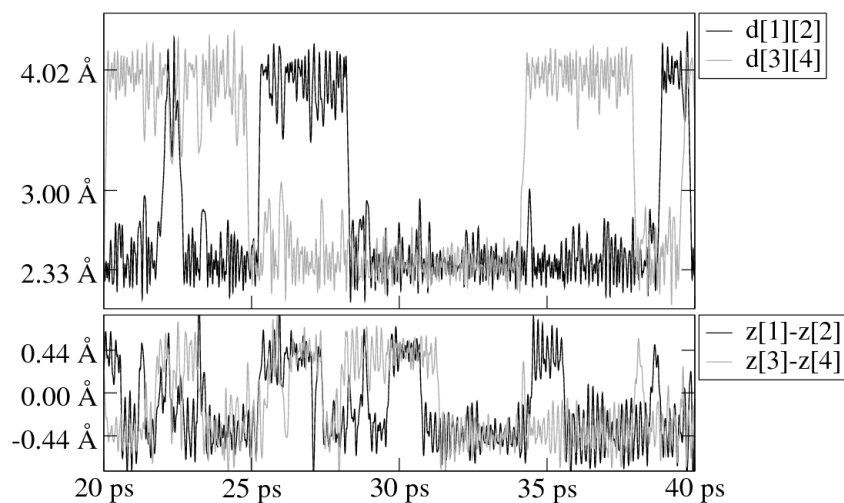


Figura 4.19: Dinámica molecular a una temperatura $T=1000$ K. En la figura de arriba observamos la distancia entre los átomos que forman los dos dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13). En la figura de abajo, la diferencia entre las alturas de los átomos que forman los dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13).

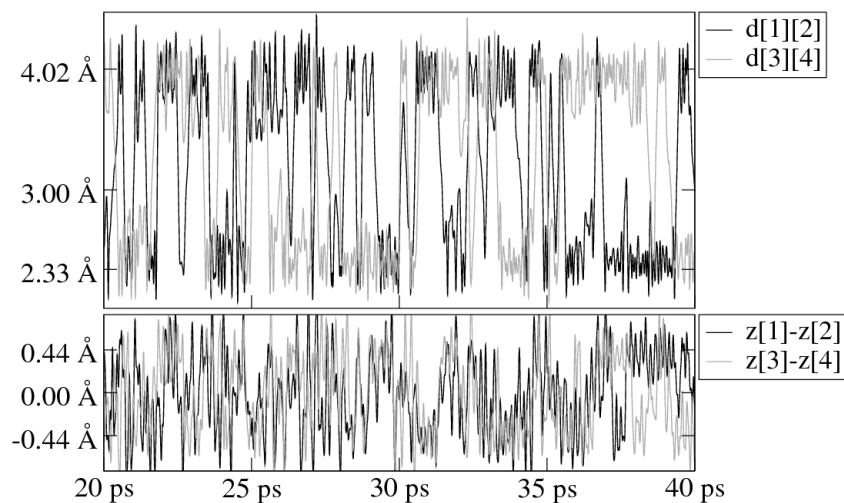


Figura 4.20: Dinámica molecular a una temperatura $T=1500$ K. En la figura de arriba observamos la distancia entre los átomos que forman los dos dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13). En la figura de abajo, la diferencia entre las alturas de los átomos que forman los dímeros 1-2 y 3-4 (Figura 4.13).

En estas simulaciones encontramos diferentes comportamientos según la temperatura a la que nos encontremos:

A temperatura baja y media < 750 K : Observamos una reconstrucción 4×2 para las estructuras que vemos en la Figura 4.15 C y D. Una reconstrucción $c(4 \times 2)$ para la estructura en la Figura 4.15 B. Una reconstrucción 2×2 para la estructura en la Figura 4.15 A.

A temperatura baja no hemos observado ninguno de los mecanismos mencionados anteriormente, es decir los dímeros ni fluctúan ni se rompen, podemos ver un ejemplo de dinámica a un temperatura de 300 K en la Figura 4.17.

Experimentalmente encontraríamos dominios con las simetrías $c(4 \times 2)$ y 4×2 . Estas estructuras estarían caracterizadas por tener dímeros asimétricos (As^{As}). Como pudimos ver en la Figura 4.16, estos dímeros serían los responsables en la formación del gap.

A temperatura intermedia ~ 750 K : Observamos fluctuaciones entre los dímeros sin llegar a romperse. A estas temperaturas tendríamos en promedio dímeros simétricos, ($\text{S}^{\text{S}} \rightleftharpoons \text{S}^{\text{S}} \Rightarrow \text{S}^{\text{S}}$). Como mostramos en la Figura 4.16, estos dímeros harían que el gap se cerrase y obtuviésemos una superficie media conductora. Sin embargo, en nuestras simulaciones podemos observar que la mayor parte del tiempo el sistema tendría dímeros asimétricos, es decir que el sistema sería semiconductor (podemos ver 2 a 3 fluctuaciones cada 10 ps a 750 K, Figura 4.18).

De esta manera observaríamos en promedio la reconstrucción $c(2 \times 2)$ para las estructuras (B y C) y 2×2 para las estructuras (A y D).

A temperatura media-alta ~ 1000 K: Las rupturas y fluctuaciones de los dímeros harían que en promedio tuviésemos una reconstrucción 2×1 , ($\text{As}^{\text{As}} \rightleftharpoons \text{As}^{\text{S}} \Rightarrow \text{As}^{\text{S}}$). Como podemos ver en la Figura 4.19, aunque hay muchas rupturas y fluctuaciones, el sistema seguiría pasando la mayor parte del tiempo en estructuras con dímeros asimétricos, es decir que el sistema seguiría siendo todavía semiconductor.

A temperatura alta ~ 1500 K: En este caso, las rupturas de los dímeros se producen cada muy poco tiempo Figura 4.19, lo que haría que el sistema pasase la mayor parte del tiempo visitando estructuras conductoras, dando en promedio una reconstrucción 2×1 conductora.

4.6. Recubrimiento $\theta=1$

4.6.1. Nuevas estructuras de mínima energía

En la superficie ideal β -SiC(100)-1x1, ($\begin{smallmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{smallmatrix}$), la distancia entre los átomos es 3.1 Å, y cada átomo de silicio en la última capa tiene dos enlaces libres. La reconstrucción 2x1 con dímeros blandos d \sim 2.7 Å es sólo unos pocos meV mejor que la 1x1 [W.Lu98, Cate98]. Gracias a los métodos de relajación y búsqueda de estructuras de FIREBALL, (ver sección 1.10.5) hemos encontrado estructuras con mejor energía que el modelo AUDD y la reconstrucción 2x1.

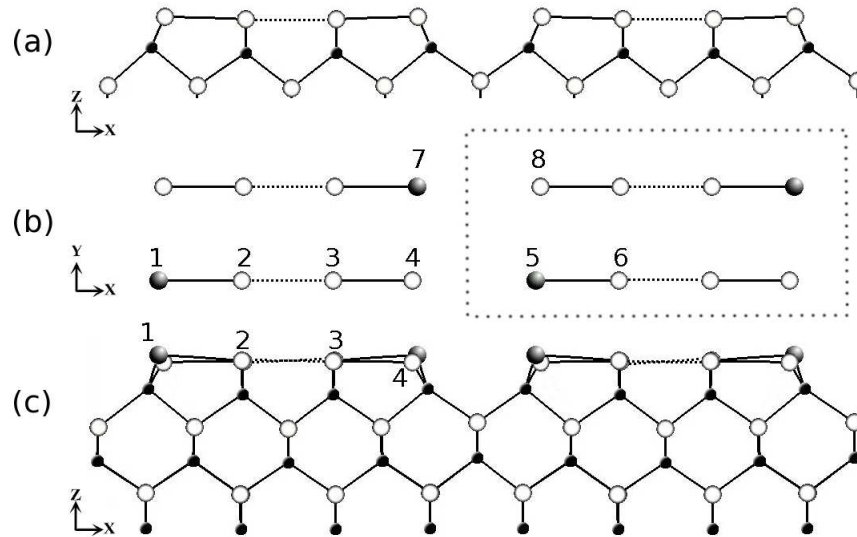


Figura 4.21: Modelos de mínima energía para $\theta=1.0$. (a) Visión lateral de las reconstrucción 4x1. (b) Vista desde arriba de la estructura 4x2. (c) visión lateral de la reconstrucción 4x2

En la Figura 4.21 podemos ver las estructuras de mejor energía para un recubrimiento de $\theta=1$. En el caso CASTEP la reconstrucción 4x1 es la más estable, para esta reconstrucción los átomos de silicio en la última capa se encuentran formando cadenas de 4 átomos a lo largo del eje x, ($\begin{smallmatrix} \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ & \circ \end{smallmatrix}$) (átomos 1-4 en la Figura 4.21). Los átomos 1-2 y 3-4 están formando dímeros débiles ligeramente asimétricos $\Delta z \sim 0.08$ Å. La longitud de estos dímeros débiles es de 2.61 Å calculados con CASTEP (2.71 Å con FIREBALL), mientras que la distancia entre los átomos 2-3 es de 2.9 Å, es decir hay una interacción muy débil entre los dímeros 1-2 y 3-4 (lineas punteadas en 4.21). La estructura 4x1 es 60 meV menor energía que la estructura 1x1 por celda unidad 1x1.

En los cálculos hechos con FIREBALL, la estructura de mínima energía tiene una simetría 4x2 Figura 4.21 (c), en este caso tenemos dos dímeros asimétricos con diferentes alturas y diferentes distancias ($\begin{smallmatrix} \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ & \circ \end{smallmatrix}$), el dímero (down) tiene una distancia de 2.65 Å y el dímero (up) 2.77 Å con una diferencia de alturas medias de $\Delta z = 0.1$ Å.

Es interesante mencionar la distorsión que se produce en la segunda capa. Esta capa está formada por átomos de carbono. En la reconstrucción 4×1 tenemos filas de carbonos en la dirección “y”. Encontramos que la filas de átomos de carbono que están debajo de los átomos de silicio 1 y 4, Figura 4.21, se encontrarían desplazados hacia arriba, mientras que las filas de los átomos de carbono que se están debajo de los átomos de silicio 2 y 3, Figura 4.21, se encontrarían desplazados hacia abajo. En el caso de los cálculos realizados con CASTEP, encontramos que estas filas tienen una diferencia de altura $\Delta z = 0.16 \text{ \AA}$. En el caso de FIREBALL encontramos $\Delta z = 0.18 \text{ \AA}$, donde esta diferencia de alturas sería igual en la reconstrucción 4×2 y 4×1 .

Vemos a continuación las bandas, algunas densidades de estados y un dibujo esquemático de las estructuras mas relevantes con recubrimiento $\theta = 1$:

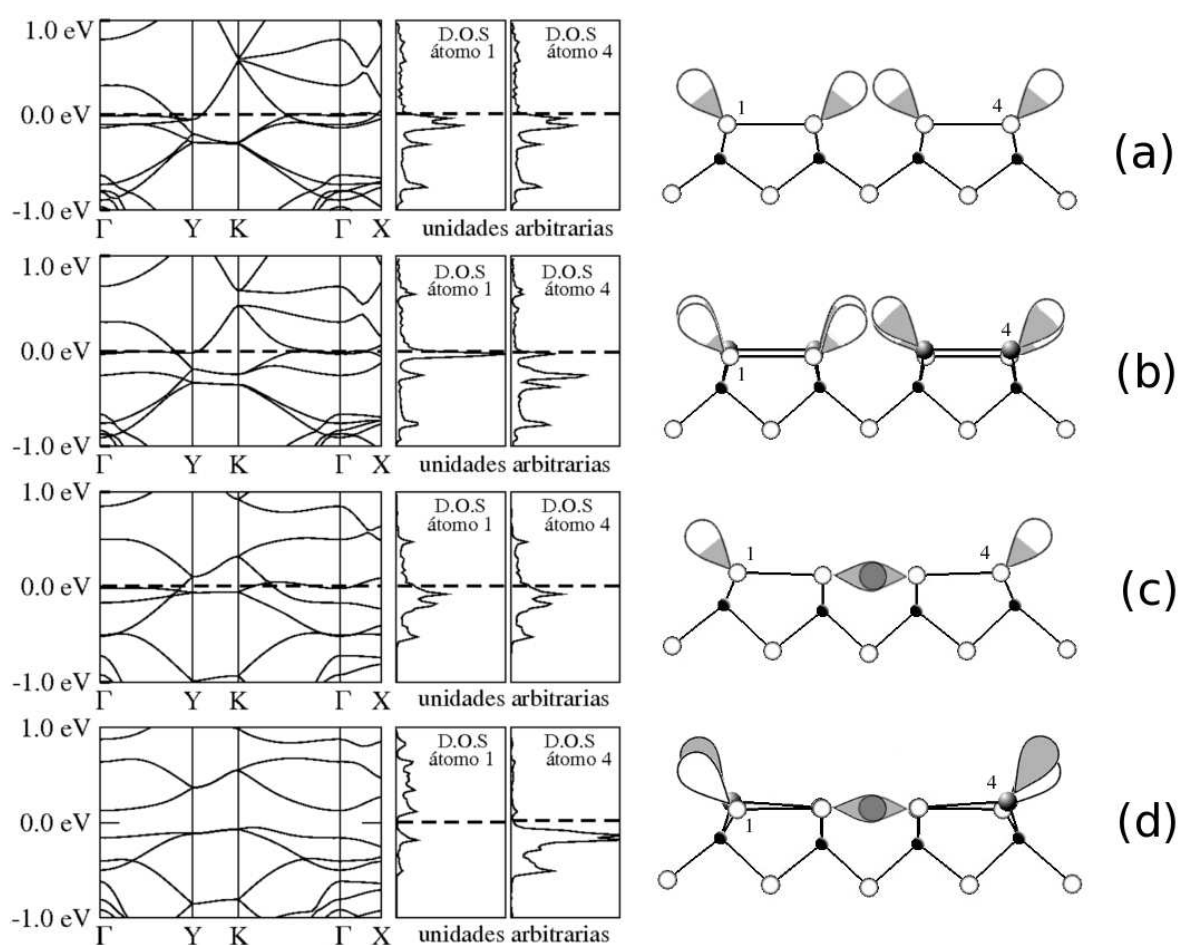


Figura 4.22: La estructura (a) correspondería a una simetría 2×1 , la (b) a una simetría $c(4 \times 2)$ (modelo AUDD), la (c) 4×1 y la (d) 4×2

Como podemos ver en la Figura 4.22, todas las estructuras son conductoras a excepción de la estructura (d). Esto demuestra que la apertura del gap como veremos en el siguiente punto es ligada a la asimetría de los dímeros formados en la última capa.

4.6.2. Fonón blando

Para buscar las estructuras de mínima energía primero utilizamos FIREBALL. Después tomamos las mejores y las relajamos con CASTEP. Como mostramos en el apartado anterior, hemos encontrado dos nuevas reconstrucciones (4×1 y 4×2). Cuando intentamos obtener la energía de la estructura 4×2 con CASTEP, vemos que no es estable, de tal manera que siempre termina relajándose en una 4×1 . Los dímeros se hacen totalmente planos. Gracias a esta pequeña diferencia entre los dos métodos hemos encontrado un fonón blando superficial, que como veremos es el responsable de la dinámica que terminará explicando las simetrías $c(4\times 2)$ y 2×1 encontradas en los experimentos.

Este fonón blando comunicaría la reconstrucción 4×1 con la reconstrucción 4×2 , como podemos observar en la Figura 4.23. Hemos interpolado los átomos 4,5,7,8 Figura 4.21 entre la estructura 4×1 y la estructura 4×2 . Estos átomos los hemos fijado y el resto de los átomos los hemos dejado relajar. Como en todo nuestro trabajo las dos últimas capas de carburo de silicio están fijas en las posiciones ideales del volumen.

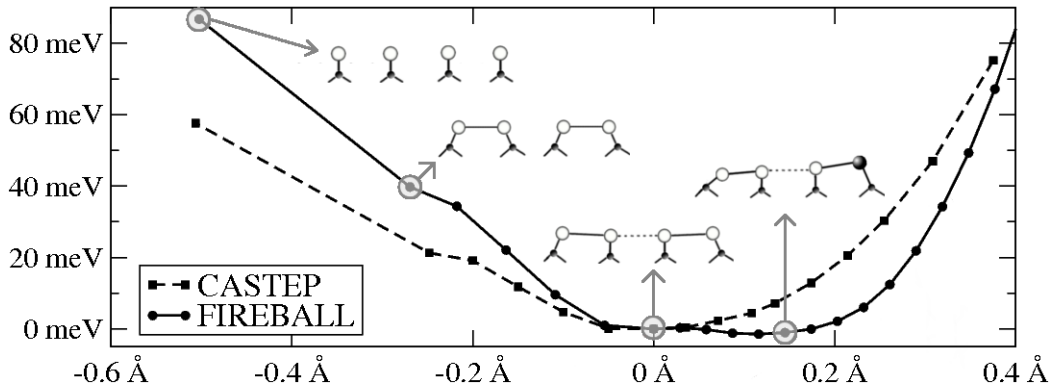


Figura 4.23: Podemos ver la energía (meV/ 1×1) de la reconstrucción 4×1 a la 4×2 , los átomos 4,5,7,8 Figura 4.21 están fijos para las diferentes posiciones en todos los pasos, el resto de los átomos se han relajado, el eje x representa la media del desplazamiento para los átomos 4,5,7,8 tomando como referencia sus antiguas posiciones en la reconstrucción 4×1 . A lo largo del eje de las x podemos ver las diferentes reconstrucciones: en ~ -0.5 Å vemos la reconstrucción 1×1 ; en ~ -0.25 Å encontramos la reconstrucción 2×1 ; en ~ 0.0 Å tenemos la reconstrucción 4×1 ; en ~ 0.205 Å la reconstrucción 4×2

Como podemos ver en la Figura 4.23 la reconstrucción 4×2 y 4×1 están conectadas por medio de un fonón blando, sin que haya prácticamente ninguna barrera. Además de realizar estos cálculos con la base simple habitual, hemos querido mejorar la precisión, y para ello hemos utilizado una base doble FB-d ($ss^*p^3p^3$). Como vemos en la Figura 4.24, esta base doble tiene como mínimo la reconstrucción 4×2 . En la que encontramos dos dímeros cortos a $d=2.63$ Å y dos dímeros largos a $d=2.83$ Å, ordenados con una simetría $c(4\times 2)$.

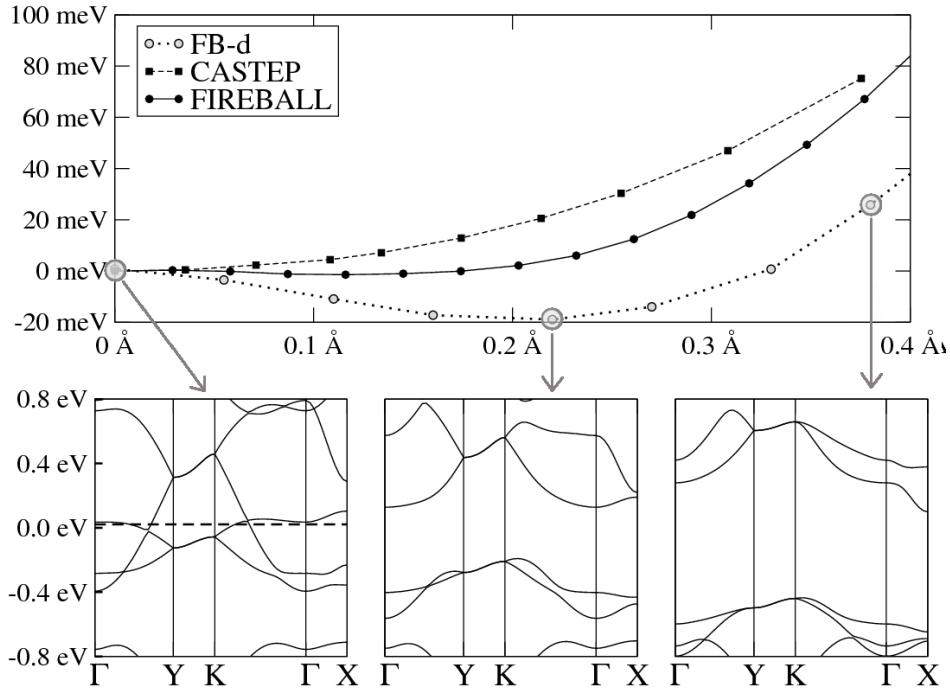


Figura 4.24: En la gráfica de arriba podemos ver la energía (meV/1×1) de la reconstrucción 4×1 a la 4×2, para : CASTEP, FIREBALL, y FB-d. FIREBALL es la base que hemos obtenido en el capítulo 2, y hemos utilizado en todos los cálculos del capítulo . En las tres gráficas de abajo mostramos las bandas en la superficie hechas con FB-d. Podemos ver como se abre el gap al nivel de Fermi (línea discontinua), a lo largo de la distorsión. **FB-d** ($ss^*p^3p^{*3}$), Los parámetros que hemos utilizado para construir esta base ($ss^*p^3p^{*3}$) : $r_c^s(\text{C})=r_c^{s^*}(\text{C})=r_c^p(\text{C})=r_c^{p^*}(\text{C})=5.0$ u.a, sin potencial confinante; $r_c^s(\text{Si})=r_c^{s^*}(\text{Si})=r_c^p(\text{Si})=r_c^{p^*}(\text{Si})=5.2$ u.a, sin un potencial confinante. Obtenemos para el carbono un parámetro de red de 3.53 Å con una energía/átomo=-154.02 eV y un bulk modulus de 490.68 GPa. En el caso del silicio a=5.40 Å con una energía/átomo=-106.51 eV y un bulk modulus de 120.57 GPa. Por ultimo tenemos el SiC con a=4.45 Å, energía/átomo=-130.45 eV y el bulk modulus=205.53 GPa.

Como podemos observar en la figura 4.24, hay un fuerte acoplo entre la distorsión y los electrones de orbitales de los enlaces colgantes. Cuando nos movemos a lo largo de la dirección x en la figura 4.23, la energía del gap E_g se abre al nivel de Fermi. En el mínimo para FIREBALL, que correspondería a la reconstrucción 4×2, es decir en $x=0.22$ Å la energía del gap es $E_g=0.33$ eV. Si nos movemos más a lo largo de la curva haciendo que la distorsión aumente podemos observar un gap de $E_g=0.82$ eV para $x=0.38$ Å

4.6.3. Dinámica

Hemos realizado mas de 100 simulaciones de dinámica molecular, muchas de ellas con mas de 50 ps, para diferentes temperaturas y con diferentes bases. Esto sería imposible si no hubiéramos contado con FIREBALL. Para este sistema hemos visto que el método FIREBALL es muy rápido y suficientemente preciso para describir el comportamiento dinámico. No sólo hemos encontrado bases que son lo suficientemente precisas como para dar comportamientos muy parecidos al que obtenemos con los cálculos de ondas planas, sino que obtenemos nuevos comportamientos que aportan nuevas pistas para entender los experimentos, es decir, como hemos visto, la energía electrónica que ganamos al abrir el gap cuando distorsionamos la superficie 4×1 con el método CASTEP, no compensaría la energía perdida para realizar esta distorsión. Cuando utilizamos la base simple en FIREBALL vemos una curva totalmente plana entre estas dos estructuras y en el caso de utilizar una base doble, hacer esta distorsión hace que obtengamos una estructura mas estable. Por otra parte, hoy en día sería temporalmente imposible hacer una dinámica molecular de (ps) con cualquier programa basado en ondas planas.

Dependiendo de la temperatura en la que hemos realizado estas simulaciones hemos encontrado diferentes comportamientos:

A baja temperatura ~ 100 : Encontramos que no hay ninguna ruptura en los dímeros, ni fluctuaciones en las alturas de los átomos que forman estos dímeros (Figura 4.25).

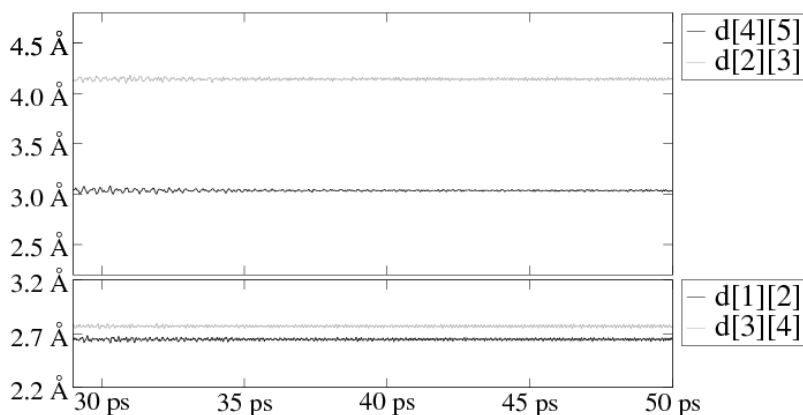





Figura 4.25: Dinámica molecular a una temperatura $T=100$ K. La figura de arriba son las distancias de la trinchera y el enlace débil entre los dímeros. Las figura de abajo son las distancias del dímero corto y el dímero largo.

A baja temperatura tenemos cuatro distancias típicas diferentes:

1. **Longitud de la trinchera**, sería la distancia que hay entre los átomos 4-5 y 7-8 Figura 4.21, a baja temperatura el promedio vale $4.14 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$.
2. **Enlace débil entre los dímeros**, está formado entre los átomos 2-3 Figura 4.21, este enlace se formaría entre el dímero (3-4) y el dímero (1-2), (dímero punteado en figura 4.21) a baja temperatura el promedio vale $3.04 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$.
3. **La longitud del dímero largo** formado por los átomos 3-4 Figura 4.21, a baja temperatura el promedio vale $2.77 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$.
4. **La longitud del dímero corto** formado por los átomos 1-2 y 5-6 Figura 4.21, a baja temperatura el promedio vale $2.65 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$.

A baja temperatura tendríamos una simetría 4×2 , con las distancias de los dímeros ordenadas en una simetría $c(4 \times 2)$, siendo esta estructura semiconductor.

A temperatura media ~ 300 : Vemos una fluctuación constante de los dímeros, dando como promedio una simetría 4×1 conductora (Figura 4.26), es decir : ( \Leftrightarrow ) \Rightarrow . Quedando ahora sólo 3 distancias típicas diferentes. El promedio de la longitud de la trinchera sería de $4.1 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$; la longitud promedio del enlace débil entre los dímeros sería de $3.1 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$; el promedio de la longitud del dímero largo sería igual que el promedio de la longitud del dímero corto, que ahora sería de $2.7 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$.

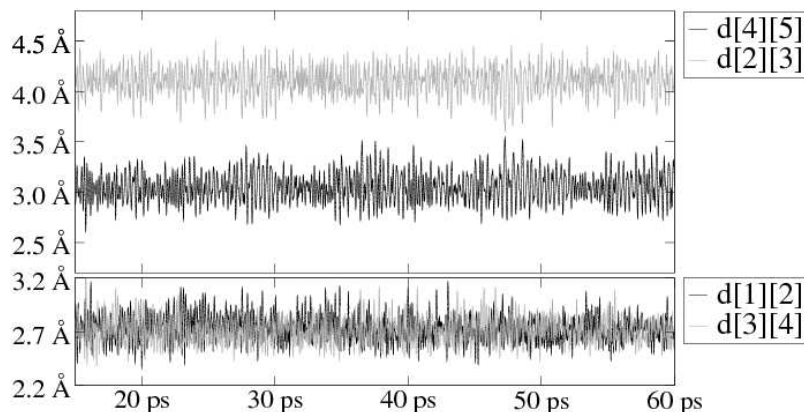


Figura 4.26: Dinámica molecular a una temperatura $T=300$ K. La figura de arriba son las distancias de la trinchera y el enlace débil entre los dímeros. Las figura de abajo son las distancias del dímero corto y el dímero largo.

A temperatura media-alta ~ 500 : Aquí encontramos fluctuaciones entre diferentes posiciones de la misma estructura 4×1 (Figura 4.27 ~ 21 ps). Vemos intercambios entre la trinchera y el enlace débil que hay entre los dímeros, aumentando el número de estos intercambios con la temperatura, quedando en promedio una reconstrucción 2×1 conductora, es decir: $(\text{---}\text{---}\text{---}\text{---}) \rightleftharpoons (\text{---}\text{---}\text{---}\text{---}) \Rightarrow \text{---}\text{---}\text{---}\text{---}$, el enlace débil entre el dímero (3-4) y el dímero (1-2) se rompe (enlace punteado en figura 4.21), y se mueve acercándose al dímero (5-6), de tal manera que la trinchera queda ahora entre los átomos (2-3).

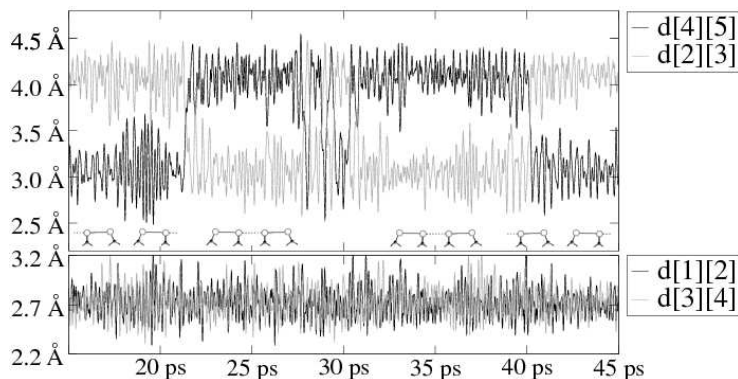


Figura 4.27: Dinámicas molecular a una temperatura $T=500$ K. La figura de arriba son las distancias de la trinchera y el enlace débil entre los dímeros. podemos ver como el enlace débil que ahora esta entre el dímero (5-6) y el dímero (1-2) se rompe y se mueve acercándose al dímero (3-4), de tal manera que la trinchera queda ahora entre los átomos (4-5)

A temperatura alta ~ 1000 : Vemos como se rompen todos los dímeros, quedando en promedio una reconstrucción 1×1 conductora, $(\text{---}\text{---})$.

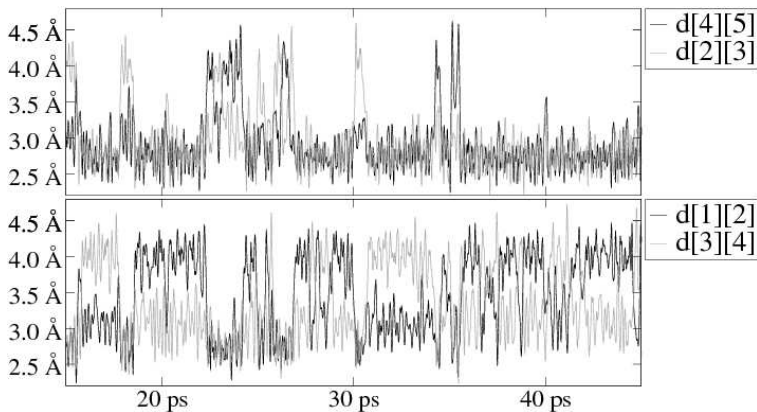




Figura 4.28: Dinámica molecular a una temperatura $T=1000$ K. La figura de arriba son las distancias de la trinchera y el enlace débil entre los dímeros. Vemos como la trinchera a esta temperatura pasa por todas las posiciones posibles.


4.7. Conclusiones

Hemos analizado detenidamente los modelos propuestos para explicar la transición de fase reversible en la superficie β -SiC(100) $c(4 \times 2)$ semiconductor \leftrightarrow metálica 2×1 a una temperatura de 400 °C. Además de las estructuras propuestas en estos modelos hemos encontrado nuevas estructuras con mejor energía. Y realizamos dinámicas con las mejores estructuras para diferentes temperaturas.

En las estructuras con recubrimiento $\theta=1.5$

A temperatura baja <750 K, encontraríamos dominios con las simetrías $c(4 \times 2)$ y 4×2 semiconductoras. Como hemos visto, a baja temperatura estas estructuras estarían caracterizadas por tener dímeros asimétricos .


A una temperatura intermedia ~ 750 K, vemos fluctuaciones entre los dímeros sin llegar a romperse, dando en promedio dímeros simétricos, , encontraríamos de esta forma en promedio las simetrías $c(2 \times 2)$ y 2×2 . Sin embargo la mayor parte del tiempo el sistema se encontraría en estructuras semiconductoras.


A temperatura media-alta ~ 1000 K, Las rupturas y fluctuaciones de los dímeros harían que en promedio tuviésemos una reconstrucción 2×1 , . El sistema seguiría pasando la mayor parte del tiempo en estructuras con dímeros asimétricos, es decir que el sistema seguiría teniendo un carácter semiconductor.


A temperatura alta ~ 1500 K, las rupturas de los dímeros se producen cada muy poco tiempo, lo que haría que el sistema pasase la mayor parte del tiempo visitando estructuras conductoras, dando en promedio una reconstrucción 2×1 conductora.

En las estructuras con recubrimiento $\theta=1.0$

A temperatura baja ~ 100 K, no hay ninguna ruptura en los dímeros, ni fluctuaciones en las alturas de los átomos que forman estos dímeros (Figura 4.25). Es decir, que tendríamos una simetría 4×2 , con las distancias de los dímeros ordenadas en una simetría $c(4 \times 2)$, siendo esta estructura semiconductoras.

A temperatura media ~ 300 K, vemos una fluctuación constante de los dímeros, dando en promedio una reconstrucción 4×1 conductora, .

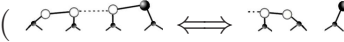
A temperatura media-alta ~ 500 K, encontramos fluctuaciones entre diferentes posiciones de la misma estructura promedio 4×1 dando en promedio una reconstrucción 2×1 conductora .

A temperatura alta ~ 1000 K, vemos como se rompen todos los dímeros, dando en promedio una reconstrucción 1×1 conductora, .

En conclusión, hemos encontrado estructuras con mejor energía para el caso de los dos modelos propuestos (MRAD y AUDD). En ambos casos hemos identificado los procesos dinámicos que nos llevan a entender la reconstrucción 2×1 conductora observada a 770 K. En el caso de las estructuras con recubrimiento $\theta=1.5$, es necesario la ruptura de los dímeros, lo que hace que hayamos encontrado una temperatura de transición muy elevada, $\sim 1000-1500$ K. En las estructuras con recubriendo $\theta=1.0$, no se produce ruptura de los dímeros, y encontraríamos la simetría 2×1 a una temperatura de $\sim 500-600$ K, más acorde con la temperatura observada experimentalmente.

La reconstrucción $c(4 \times 2)$ encontrada a baja temperatura, no se podría explicar con el recubrimiento $\theta=1.5$. Como hemos visto, la estructura con menor energía para este recubrimiento tiene una simetría 4×2 , es decir, a baja temperatura deberíamos observar una reconstrucción 4×2 . Si subimos la temperatura esta reconstrucción tendría fluctuaciones y observaríamos la reconstrucción 2×2 .

En el caso de las estructuras con recubrimiento $\theta=1.0$, no hemos encontrado la reconstrucción $c(4 \times 2)$. Sin embargo hemos encontrado una reconstrucción 4×2 con dímeros asimétricos y ordenados (en distancias y alturas medias) como una $c(4 \times 2)$, es decir, tenemos dos dímeros asimétricos con longitudes distintas ordenados como el modelo AUDD. Hasta este momento no hemos encontrado una dinámica que en promedio nos de el modelo AUDD y a la vez conserve los dímeros asimétricos propios de la 4×2 responsables de la aparición del gap. En esta dinámica deberíamos tener saltos entre el enlace débil que hay entre los dímeros y la trinchera, con una fluctuación asociada, de tal manera que la longitud de los dímeros se conserve, es decir

(). Como hemos comprobado a lo largo de todo este trabajo, este sistema es muy delicado y puede ser difícil ver estas dinámicas.

Como vemos las estructuras con recubrimiento $\theta=1.5$ no pueden explicar la fase a baja temperatura, mientras que en el recubrimiento $\theta=1.0$ encontraríamos una posible explicación dinámica para esta fase. Esto estaría de acuerdo con los experimentos hechos [Hara90] y [Souk99]. Para poder completar esta investigación necesitaríamos mas evidencias experimentales, como por ejemplo la reconstrucción vista a más temperaturas.

Como veremos en el siguiente capítulo, existe una transición de fase entre la superficie limpia $c(4 \times 2)$ y la superficie hidrogenada 2×1 . Compararemos las superficies hidrogenadas con diferentes recubrimientos, y veremos que la simetría 2×1 obtenida con un recubrimiento de átomos de silicio de $\theta_{Si}=1$ es energéticamente más favorable en el rango de potencial químico, en el cual posiblemente se encuentran los experimentos. Este hecho también apoyaría a las superficies con recubrimiento $\theta=1$.

Capítulo 5

Estudio de la transición estructural reversible en la superficie β -SiC(100) $c(4 \times 2) \leftrightarrow 2 \times 1$ debido a la hidrogenación

5.1. Introducción

En este capítulo veremos qué ocurre al hidrogenar la superficie β -SiC(100)-c(4×2). Para ello tendremos en cuenta los modelos propuestos que hay actualmente para explicar la reconstrucción c(4×2), es decir el modelo MRAD y el modelo AUDD. También hidrogenaremos las nuevas estructuras que hemos encontrado a lo largo de esta tesis. Esto nos dará información acerca de cuales son las estructuras energéticamente más favorables para los diferentes valores del potencial químico del hidrógeno.

Cuando exponen la superficie β -SiC(100)-c(4×2) al hidrógeno molecular H_2 , se produce un cambio en la simetría, pasa a tener una reconstrucción 2×1. Después de hacer una desorción térmica de los hidrógenos recuperamos la reconstrucción inicial c(4×2) [Dery01, Wids01]. Es muy parecida a la transición de fase reversible que vimos en el capítulo anterior. La principal diferencia la encontramos en que ahora el cambio de simetría vendría inducido por la absorción de hidrógenos y no por la temperatura. Otra diferencia importante la encontramos en que la simetría 2×1 hidrogenada es semiconductor.

Es interesante resaltar que la superficie limpia β -SiC(100)-3×2 es inerte a la exposición de moléculas de hidrógeno H_2 , mientras que la superficie β -SiC(100)-c(4×2) es muy reactiva, provocando su disociación [Peng07, Dery01]. Esto hará que podamos considerar que el valor máximo del potencial químico de hidrógeno μ_H en una atmósfera de H_2 , sea igual al potencial químico de la molécula de hidrógeno H_2 , es decir, $\mu_H^0 = \frac{1}{2}E(H_2)$.

Normalmente las superficies semiconductoras a la temperatura del laboratorio no reaccionan con la molécula H_2 , esto es debido a que necesitamos mucha energía para disociar la molécula de H_2 (~ 4.5 eV). Un ejemplo lo encontramos en el bajo coeficiente de sticking a una temperatura del laboratorio para la molécula de H_2 sobre una superficie de Si(100) [Bren94, Durr01]. Contrario a este comportamiento general, podemos ver que las moléculas de H_2 son absorbidas por la superficie SiC(100)-c(4×2) a la temperatura del laboratorio [Dery01].

5.2. Hidrogenización para el recubrimiento $\theta=1.0$

Empezaremos hidrogenando la superficie 4×2 con recubrimiento $\theta_{Si}=1$. Esta es la superficie de menor energía encontrada en el capítulo anterior. La compararemos con la superficie 3×1 (Figura (c)) encontrada en la hidrogenación de la superficie β -SiC(100) 3×2 vista en el capítulo 4.24. Las estructuras 2×1 y 3×1 las encontramos también para el caso del Si(100) [Nort91].

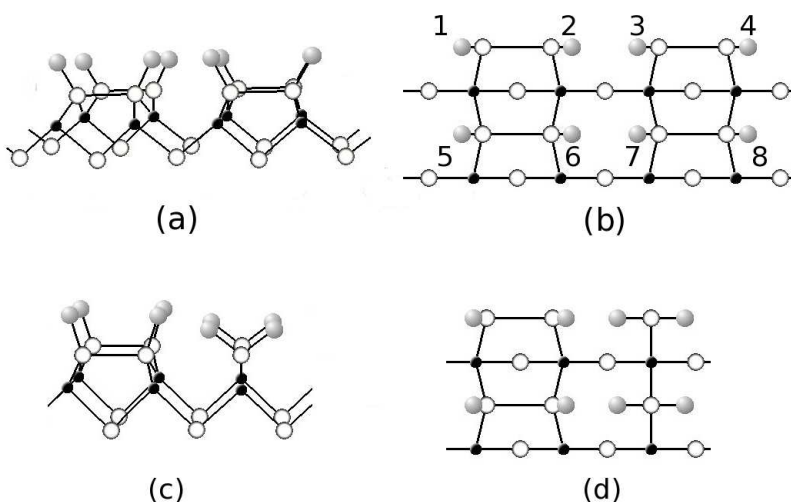


Figura 5.1: (a) y (b) Es la estructura hidrogenada de la superficie H/SiC(100)- 2×1 , (b) es la vista desde arriba. Tiene un recubrimiento de átomos de silicio $\theta_{Si}=1$ y de hidrógenos $\theta_H=1$. (c) y (d) Es la estructura hidrogenada de la superficie H/SiC(100)- 3×1 , (d) es la vista desde arriba. Tiene un recubrimiento de átomos de silicio $\theta_{Si}=1$ y de hidrógenos $\theta_H=4/3$

Para obtener la superficie 4×2 hidrogenada, hemos considerado la absorción de uno a ocho átomos de hidrógeno en una celda unidad 4×2 . El caso de la absorción de ocho átomos de hidrógeno correspondería al caso 2×1 Figura 5.1(a). Para diferenciar las diferentes estructuras las escribimos como la posición en la que se encuentran los átomos de hidrógeno absorbidos, podemos ver estas posiciones en la figura 5.1(b).

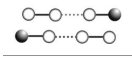

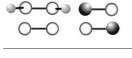


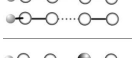

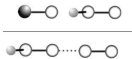
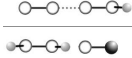
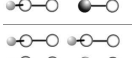


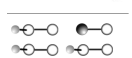
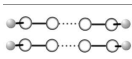

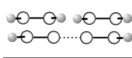
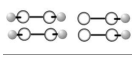
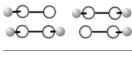
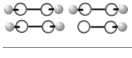
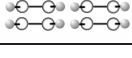
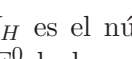
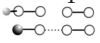

N_H	estructura	CASTEP	FIREBALL	
		E_a^0 (eV) (4×2)	E_a^0 (eV) (4×2)	
0		(0) Figura 4.21 (a)	0.00	0.00
1		(1)	-1.37	-1.48
2		(1,2)	-2.40	-2.62
		(1,3)	-2.47	-2.65
		(1,4)	-2.72	-2.92
		(1,5)	-2.74	-3.12
		(1,6)	-2.49	-2.66
		(1,7)	-2.51	-2.72
		(1,8)	-2.69	-2.89
	3		(1,5,2)	-3.71
		(1,5,3)	-3.77	-4.11
		(1,5,4)	-4.09	-4.50
		(1,5,6)	-3.71	-4.08
		(1,5,7)	-3.77	-4.11
4			(1,4,5,8)	-5.45
5		(1,3,4,5,8)	-6.51	-7.18
6		(1,2,3,4,5,8)	-7.85	-8.80
		(1,2,4,5,6,8)	-7.62	-8.61
		(1,3,4,5,6,8)	-7.58	-8.22
7		(1,2,3,4,5,6,8)	-8.97	-9.99
8		(1,2,3,4,5,6,7,8)	-10.36	-11.77

Tabla 5.1: N_H es el número de átomos de hidrógeno en la celda unidad 4×2 . La energía de absorción E_a^0 la hemos obtenido a partir de la ecuación 3.2, tomado como referencia la estructura Figura 4.21 (a). En los pictogramas, los puntos grises representan los átomos de hidrógeno, los puntos blancos representan los átomos de silicio y los puntos negros representan los átomos de silicio que están mas arriba formando los dímeros asimétricos.

La mejor posición para el primer hidrógeno sería saturando el enlace colgante que tiene el átomo 1, . En el caso del segundo hidrógeno, las mejores posiciones las tenemos en los enlaces colgantes de los átomos que forman la trinchera, es decir, los átomos 4, 5 y 8. Estas posiciones son las que menos perturbarían la estructura inicial, de tal forma que seguiríamos teniendo los enlaces débiles entre los dímeros, y la longitud de los dímeros sería muy parecida a la estructura sin hidrógenos.

Un ejemplo de como se puede perturbar la superficie, lo podemos ver cuando colocamos el segundo hidrógeno en el átomo 2, las siguientes distancias han sido calculadas con CASTEP a partir de la reconstrucción 4×1 :

Tenemos que las distancias entre los átomos que forman la trinchera pasan de 4.06 Å a 3.8 Å y 3.6 Å, el enlace débil pasa de 2.94 Å a 3.6 Å y 3.1 Å, el dímero que está totalmente saturado con hidrógenos entre los átomos (1-2), pasa de 2.61 Å a 2.4 Å, el dímero formado entre los átomos (3-4) pasa a 2.3 Å y se vuelve asimétrico. En la otra fila, el dímero formado por los átomos (5-6) sigue teniendo 2.6 Å y el dímero formado por los átomos (7-8) se alarga hasta 2.8 Å. Es decir, cambia la superficie y a la vez se empeora la energía, esta perturbación es debida a que los enlaces débiles se rompen formando nuevos enlaces colgantes.

En el caso de los tres hidrógenos encontramos el mismo procedimiento, es decir, el sistema prefiere (como es natural), saturar primero los enlaces colgantes de la trinchera antes de empezar a crear nuevos enlaces colgantes rompiendo los enlaces débiles o los dímeros. Siguiendo esta tendencia los cuatro primeros hidrógenos se colocan en la trinchera de la estructura 4×2 , es decir entre los átomos (1,4) y (5,8) ver Figura 5.1, . A partir de aquí podemos empezar a romper los enlaces débiles, creando nuevos enlaces colgantes.

El quinto hidrógeno satura el átomo 3 (sería lo mismo si lo hubiéramos puesto en los átomos 2, 6 o 7). Este hidrógeno rompe el enlace débil que había entre los dímeros (1-2) y (3-4), dejando un enlace colgante en el átomo 2. Como podemos ver en la Tabla 5.1, este será el mejor sitio para absorción del siguiente hidrógeno. En el caso de que hubiéramos colocado el quinto hidrógeno en el átomo 7, entonces el enlace colgante nos hubiera quedado en el átomo 6, quedando este como el mejor sitio para poner el siguiente hidrógeno, es decir que volveríamos a encontrar la tendencia natural del sistema a saturar los enlaces colgantes antes que romper un enlace y generar un nuevo enlace colgante.

Los últimos hidrógenos saturaran los enlaces colgantes que obtenemos de la ruptura del ultimo enlace débil, quedando finalmente la superficie 2×1 hidrogenada con ocho hidrógenos por celda unidad 4×2 .

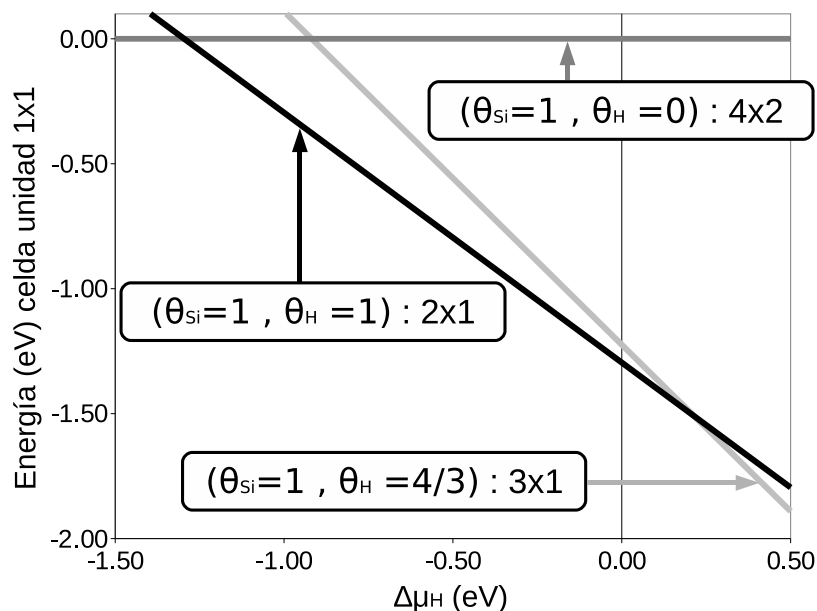


Figura 5.2: Energía de las superficies hidrogenadas con recubrimiento $\theta_{Si}=1$, en función del potencial químico del hidrógeno, todas han sido rescaladas a una celda unidad 1×1 con el origen en la estructura 4×2 . Los recubrimientos de los átomos de silicio, hidrógeno y la energías están tomadas respecto a la celda unidad 1×1 . Al igual que hicimos en el capítulo 4.24, hemos tomado como referencia el cero del potencial químico del hidrógeno en la molécula de hidrógeno, es decir $\mu_H^0 = \frac{1}{2}E[H_2]$, y representamos $E_a(\Delta\mu_H)$ donde $\Delta\mu_H = \mu_H - \mu_H^0$.

Para valores bajos del potencial químico del hidrógeno, $\Delta\mu_H < -1.37$ eV, veríamos la superficie limpia. El rango del potencial químico comprendido entre -1.37 eV $< \Delta\mu_H < -1.23$ eV correspondería a un recubrimiento bajo de hidrógenos, es decir de 1 a 7 hidrógenos por celda unidad 4×2 . El rango -1.23 eV $< \Delta\mu_H < 0.21$ eV tendríamos la estructura monohidrogenada (1,2,3,4,5,6,7,8), es decir, veríamos la reconstrucción 2×1 con un gap de 4.3 eV, este es el rango de potencial químico en el cual posiblemente se encuentren los experimentos. Para valores del potencial químico mayores que 0.21 eV, se observa que la superficie puede ahora absorber 2 hidrógenos más por celda unidad 3×2 , es decir, que a valores muy altos de potencial químico tendríamos la reconstrucción 3×1 dihidrogenada.

5.3. Hidrogenización para el recubrimiento $\theta=1.5$

En el caso de las superficies con recubrimiento $\theta=1.5$, Figura 4.13, primero hemos saturado los enlaces colgantes con hidrógenos, es decir ($\text{Si}^{\text{H}} \Rightarrow \text{Si}^{\text{H}_2}$). Esto nos lleva a dos posibles situaciones:

La primera la encontramos cuando saturamos los enlaces colgantes de las estructuras Figura 4.13 B o C. Para esta situación obtenemos la estructura Figura 5.3 (a), con una simetría $c(2 \times 2)$. Esta reconstrucción tiene un gap de 2 eV.

La segunda la encontramos cuando saturamos los enlaces colgantes de las estructuras Figura 4.13 A o D. Para esta situación obtenemos la a la Figura 5.3 (b), con una simetría 2×2 . Esta reconstrucción tiene un gap de 2 eV

Finalmente, rompemos el dímero y saturamos los dos enlaces colgantes. Al igual que obtienen en el caso del Si(100) en [Nort91], la superficie dihidrogenada con los átomos de hidrógeno en una posición asimetría es mas estable, es decir: $\text{Si}^{\text{H}} \text{Si}^{\text{H}} \Rightarrow \text{Si}^{\text{H}_2} \text{Si}^{\text{H}_2}$, obteniendo así una reconstrucción 2×1 con un gap de 1.9 eV, Figura 5.3 (c).

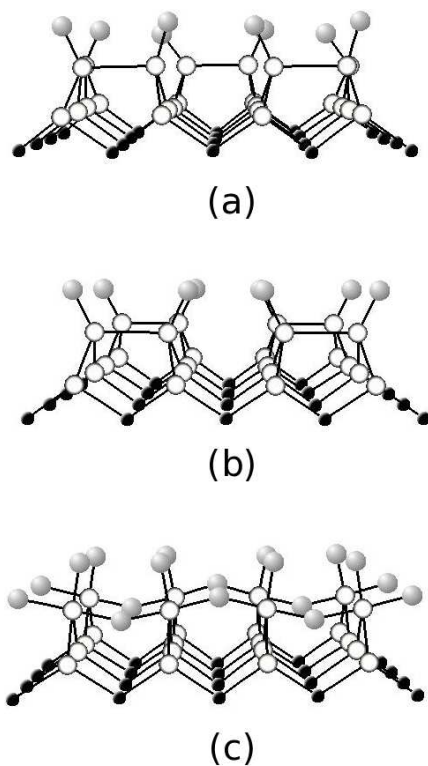


Figura 5.3: (a) Son las estructuras representadas en la Figura 4.13 B o C con un recubrimiento de cuatro átomos de hidrógeno por celda unidad 4×2 ; (b) son las estructuras representadas en la Figura 4.13 A o D con un recubrimiento de cuatro hidrógenos por celda unidad 4×2 ; (c) cualquier estructura representada en las Figura 4.13 con un recubrimiento de ocho hidrógenos en una celda unidad 4×2 .

Como podemos ver necesitamos absorber más de cuatro hidrógenos para poder llegar a la simetría 2×1 . Tras probar varios recubrimientos de hidrógeno, hemos encontrado que la mejor estructura con una simetría 2×1 es la Figura 5.3 (c) con un recubrimiento de ocho hidrógenos por celda unidad 4×2 (= recubrimiento de un hidrógeno por celda unidad 1×1).

N_H	estructura	CASTEP	FIREBALL
		E_a^0 (eV) (4×2)	E_a^0 (eV) (4×2)
0	Figura 4.15 B	0.00	0.00
4	Figura 5.3(a)	-4.89	-5.95
4	Figura 5.3(b)	-4.89	-5.95
8	Figura 5.3(c)	-3.38	-1.79

Tabla 5.2: N_H es el número de átomos de hidrógeno en la celda unidad 4×2 . Hemos calculado la energía de absorción con la ecuación 3.2. Para esta tabla tomamos como referencia la estructura Figura 4.15 B.

A continuación representamos la energía de las superficies hidrogenadas en función del potencial químico del hidrógeno.

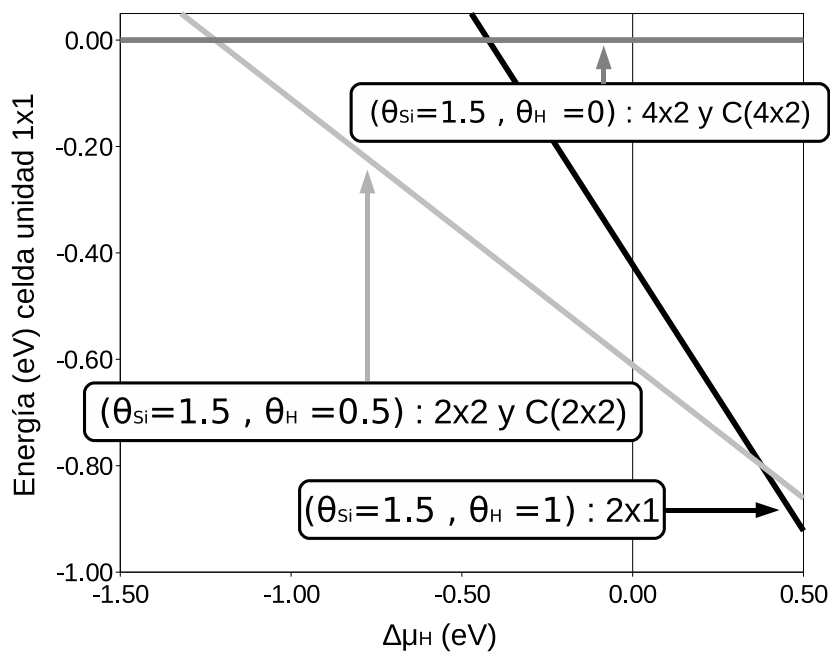


Figura 5.4: Energía de las superficies hidrogenadas con recubrimiento $\theta=1.5$, en función del potencial químico del hidrógeno $\Delta\mu_H = \mu_H - \mu_H^0$. Todas han sido reescaladas a una celda unidad 1×1 con el origen en la estructura Figura 4.15 B. Los recubrimientos de átomos de silicio e hidrógeno están dados respecto a una celda unidad 1×1

Como podemos ver en la Figura 5.4, para valores bajos del potencial químico del hidrógeno, es decir $\Delta\mu_H < -1.22$ eV, tenemos la superficie limpia. El rango del potencial químico comprendido entre -1.22 eV $< \Delta\mu_H < 0.38$ eV tendríamos las estructuras monohidrogenadas Figura 5.3 (a) y (b), es decir, veríamos la reconstrucciones 2×2 y $c(2\times 2)$ con un gap de 2.0 eV. Este es el rango de potencial químico en el cual posiblemente se encuentren los experimentos. Para valores del potencial químico mayores que 0.38 eV, se observa que la superficie puede ahora absorber 4 hidrógenos mas por celda unidad 4×2 , es decir que a valores muy altos de potencial químico tendríamos la reconstrucción 2×1 dihidrogenada.

Como podemos ver, la reconstrucción 2×1 no es energéticamente la mas favorable en el rango de potencial químico en el cual posiblemente se encuentran los experimentos. En la Figura 5.5 apreciamos que, tampoco sería más estable que la superficie hidrogenada 2×1 con recubrimiento de átomos de silicio $\theta_{Si} = 1$ y el mismo recubrimiento de átomos de hidrógeno en todo el rango permitido para el potencial químico del silicio.

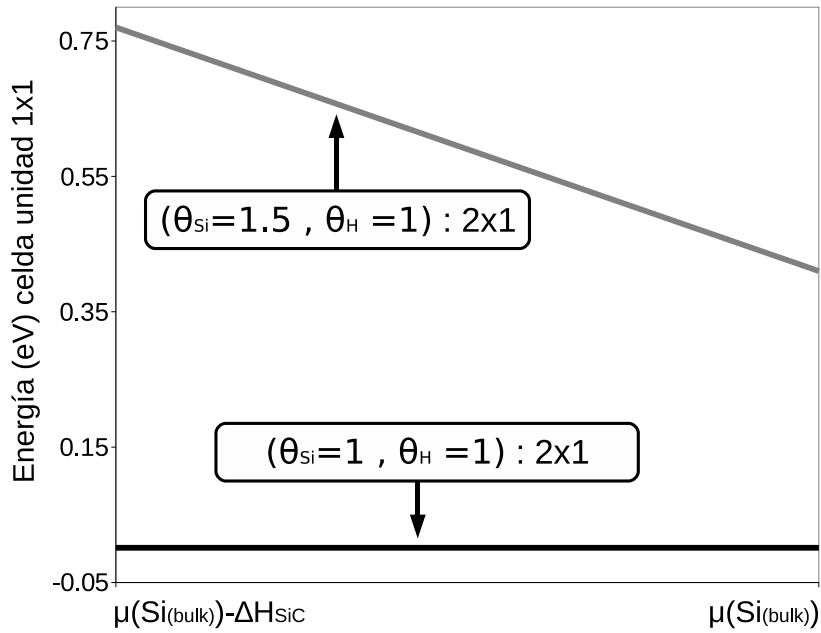


Figura 5.5: Energía de las superficies hidrogenadas con recubrimiento $\theta=1$, en función del potencial químico del silicio, todas han sido reescaladas a una celda unidad 1×1 . Los recubrimientos de átomos de silicio e hidrógeno están tomados en una celda unidad 1×1

5.4. Conclusiones

Para la hidrogenación de la superficie β -SiC(100)-c(4×2) hemos tenido en cuenta dos posibles recubrimientos, $\theta_{Si}=1$ y $\theta_{Si}=1.5$. Experimentalmente, la hidrogenación de esta superficie c(4×2) nos llevaría a una simétrica 2×1 semiconductora [Dery01]. En el caso del recubrimiento $\theta_{Si}=1$, encontramos la superficie H/SiC(100)-2×1 Figura 5.1 (a). En el caso del recubrimiento de átomos de silicio de $\theta_{Si}=1.5$, la superficie H/SiC(100)-2×1 Figura 5.3 (c).

Obtendríamos que el valor máximo que puede alcanzar el potencial químico de hidrógeno μ_H en una atmósfera de H_2 estaría entorno al potencial químico de la molécula de hidrógeno H_2 , es decir $\mu_H^0 = \frac{1}{2}E(H_2)$. Esto hace que en el caso de la superficies con un recubrimiento $\theta_{Si}=1$ tengamos la reconstrucción 2×1 como se ve en los experimentos. Sin embargo, en el caso del recubrimiento $\theta_{Si}=1.5$ a estos valores del potencial químico tendríamos las reconstrucciones 2×2 y c(2×2).

En conclusión, la comparación de nuestros resultados teóricos con la evidencia experimental para la hidrogenación de la superficie β -SiC(100)-c(4×2) indica que la superficie limpia c(4×2) corresponde a un recubrimiento de átomos de silicio de $\theta_{Si}=1$.

Apéndice A

XEO (gestor de proyectos)

A.1. Introducción

Desde el nacimiento de la cuántica ~ 1920 , hasta poder simular los sistemas cuánticos con ordenadores, hemos tenido que esperar más de medio siglo, se podría decir que hasta los años 80 no empezó realmente la popularización de la informática. Desde entonces en menos de 20 años el número de ordenadores, la velocidad y su capacidad aumentaron en más de dos órdenes de magnitud. Por ejemplo, en 1986 encontramos el Intel 80386 conocido por i386, con una velocidad de 16 y 40 MHz, este procesador fue importante por ser el primer procesador de Intel de 32 bits (a partir de entonces todos los procesadores de 32 bit pertenecen a esta familia iA32), 20 años después Intel saca el Pentium 4 a 1.3GHz y en noviembre del 2005 llegaba ya a los 3.80 GHz. Los famosos disquetes de $3\frac{1}{2}$ -pulgadas HD nacieron en 1987 con una capacidad 1.44 MB, diez años después apareció el DVD regrabable con 4.7 GB. A lo largo de esta tesis hemos utilizado procesadores dual core de 64 bit, con 1 MB de cache a 2.2 GHz. Hoy en día podemos ver que los DVD están siendo sustituidos por los discos duros externos y memorias flash. En el mercado podemos encontrar memorias desde 4 GB hasta 2TB. Estamos viendo como la velocidad de los procesadores han dejado de crecer, sin embargo cada vez encontramos más procesadores que comparten el mismo núcleo y con más memoria cache, por ejemplo el Kentsfield, lanzado el 2 de Noviembre de 2006, fue el primer procesador de cuatro núcleos de Intel con un cache de 4 MB L2.

Es decir que la informática a todos los niveles está en continuo cambio. Gracias al aumento en la velocidad y al aumento en el número de ordenadores a los que tenemos acceso, podemos simular muchos sistemas en menos tiempo. El uso de Internet ha sido fundamental. Durante la tesis he tenido acceso a varios clusters, sin una red sólo podría trabajar con los ordenadores que hay en mi despacho. Tampoco podríamos mover y generar todos estos gigas de información si no hubiéramos tenido un aumento en la capacidad de almacenamiento.

Resumiendo, hoy en día tenemos muchos programas con los que podemos realizar cálculos mecano-cuánticos, podemos hacer multitud de simulaciones y además podemos guardar toda esa información. Un ejemplo lo vemos en el trabajo de esta tesis. Hemos simulado más de 400 estructuras con varias bases diferentes, y más de 100 dinámicas moleculares. Hemos utilizando varios programas para hacer todos los cálculos. El problema fundamental que se nos presenta es el análisis y la organización de toda esta información se pueden generar varios gigas a la semana y en pocos años probablemente hablaremos de teras. Como respuesta a este problema, se ha programado un gestor de proyectos, que además de ofrecer al usuario una interfaz intuitiva para modelizar, representar y transformar estructuras atómicas, interpreta y escribe los archivos de entrada en diferentes formatos. Para pasar de un formato a otro utilizamos (xeoBabel) o babel.

A.2. Breve descripción del programa

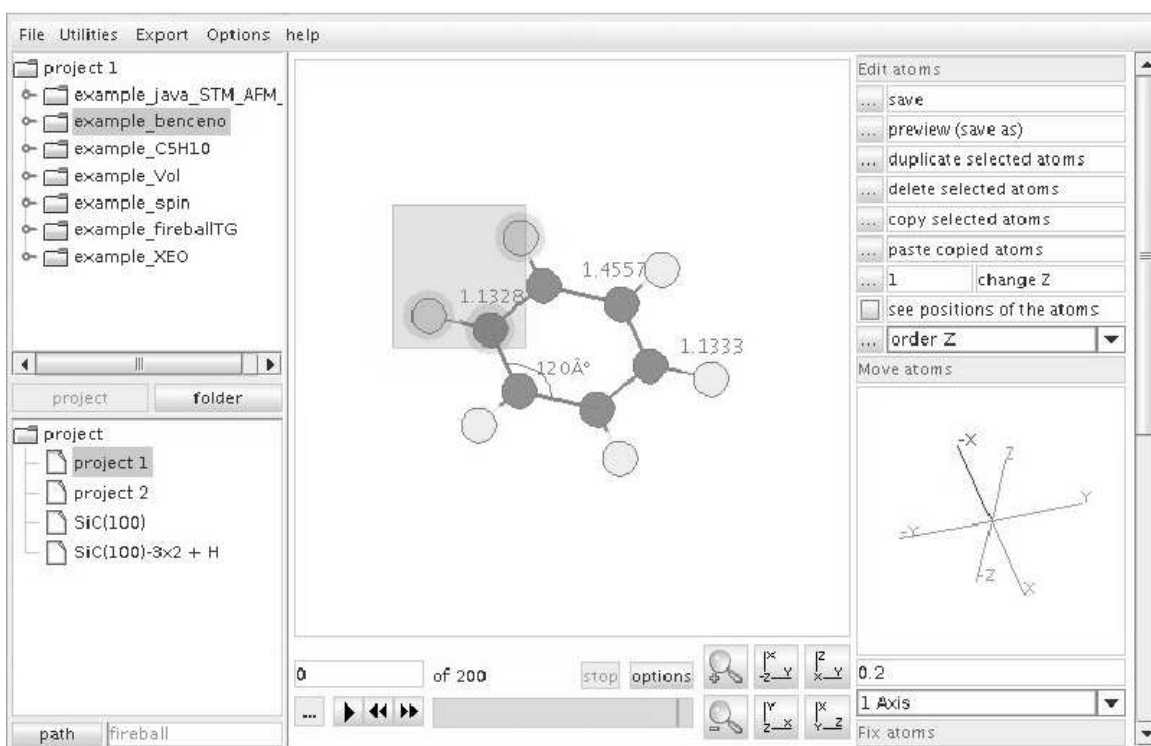
Nombre del programa : xeo

Autor : Daniel González Trabada (dgtrabada@yahoo.com)

Ubicación del programa: <http://sourceforge.net/projects/xeo/>

Licencia : General public licence (GPL)

Número en el registro de la propiedad intelectual: M-004241/2008



Además de administrar proyectos con diferentes formatos, xeo nos ofrece:

- Copiar y pegar los átomos (de un proyecto a otro sin importar el formato).
- Cambiar las coordenadas de los átomos de una forma muy sencilla. Primero lo seleccionamos y después los movemos con la ventana de los ejes que encontramos a la derecha.
- Ordenar los átomos.
- Ver, añadir o quitar los átomos que están fijos. Una vez que marquemos la opción (ver átomos fijos) aparecerán en color negro.
- Girar los átomos y los vectores de red. Podemos girar utilizando direcciones, utilizando las posiciones de los propios átomos o escribiendo directamente las ecuaciones del giro que queramos.

- Repetir la celda unidad teniendo en cuenta los vectores de red.
- Redimensionar y hacer más operaciones con las columnas.
- Cargar una dinámica en formato (*.xyz). Utilizar la cantidad de memoria que queramos. Ver distancias y ángulos durante la dinámica.
- Analizar la dinámica con calculo simbólico.
- Podemos representar las imágenes STM. Este programa de visualización lo podemos encontrar de forma separada en “<http://sourceforge.net/projects/java-stm/>”. También se distribuye bajo licencia (GPL). El número en el registro de la propiedad intelectual es M-004730/2008.
- Obtener los puntos especiales K-points para el volumen o para la superficie. También podemos hacer recorridos especiales para ver las bandas.
- Dada una curva de energía respecto al parámetro de red podemos calcular el bulk modulus ajustándolo a la ecuación de Birch [Birch].
- Podemos también implementar fácilmente herramientas para otros programas. Por ejemplo en el caso de FIREBALL, podemos representar las bandas y las densidades de estados. También hemos preparado una interfaz gráfica para obtener la entrada de begin, con la que podremos representar las funciones de onda, los potenciales y los pseudopotenciales.

Como hemos mencionado en la introducción una parte importante del programa es xeoBabel, esta parte es la responsable de leer y escribir los datos en diferentes formatos. Por ejemplo, si leemos la posición de los átomos en un formato de FIREBALL, xeoBabel se encarga de pasarlo al formato de xeo (ver Figura A.1).

De esta manera, cualquier usuario puede bajarse el código, seguir las instrucciones y hacer un plugging muy fácilmente, solo tendría que hacer un pequeño programa para pasar los archivos en un formato determinado a este formato. Una vez hecho esto podremos escribir, leer y pasar este nuevo formato a todos los que haya en ese momento.

Para utilizar xeoBabel, no sería necesario bajarse todo el programa, esa parte funciona por si sola y está preparada para utilizarse en línea de comandos o incluirse como una librería en cualquier programa que nosotros hagamos. Se distribuye bajo licencia GPL. Al estar escrito en java, no importa ni la arquitectura ni el sistema operativo. También podemos abrir proyectos utilizando Babel, pero al no estar escrito en java no lo hemos podido incluir como una librería, sin embargo en la práctica podemos leer archivos igual que lo haríamos con xeoBabel, simplemente tenemos que marcar la opción cuando los abramos y marcar el tipo de formato. XeoBabel al estar incluido como librería dentro de xeo lo hace automáticamente dependiendo del archivo que abramos.

Simbolo del elemto

número de átomos

posición de los átomos

Si	0.0000	-1.5419	7.9376	0 0 0
C	1.5733	-1.5706	6.8144	0 0 0
Si	1.5733	0.0038	5.6689	0 0 0
C	0.0000	0.0003	4.5251	0 0 0
Si	0.0000	-1.5730	3.3931	0 0 0
C	1.5733	-1.5732	2.2437	0 0 0
Si	1.5733	0.0000	1.1125	1 1 1
C	0.0000	0.0000	0.0000	1 1 1
H	0.0000	-0.8394	-0.6927	1 1 1
H	0.0000	0.8394	-0.6927	1 1 1
3.146 0.000 0.000				
0.000 3.146 0.000				
0.000 0.000 99.000				

átomos fijos

vectores de red

Figura A.1: Ejemplo de archivo con formato de xeo “*.xeo”

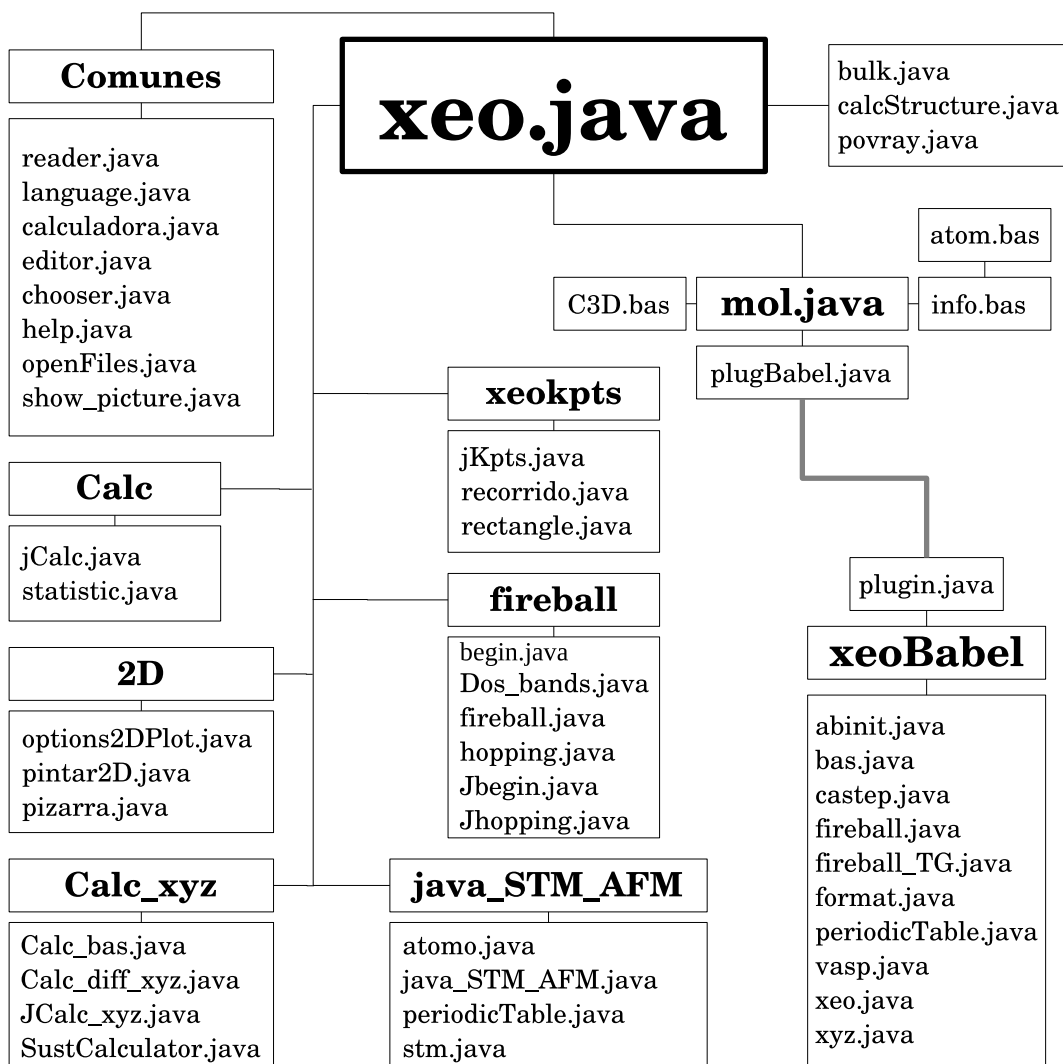
A.3. Lenguaje de programación y dependencias

El programa está escrito en java, lenguaje interpretado y multiplataforma. El código java es compilado en bytecode de java, y compactado en un archivo jar que contiene todo el código del programa. El programa depende únicamente de las librerías estándar de java y utiliza características de la versión 5.0 de Java.

A.4. Entorno operativo

El programa puede ejecutarse en cualquier sistema que disponga de una máquina virtual de java completa. La lista de plataformas posibles incluye PC's compatibles con un sistema operativo POSIX basado en Linux, BSD, Solaris o Mac OS X, o de la familia Windows, pero también puede eventualmente incluir PDAs y dispositivos de otro tipo. El programa se puede ejecutar escribiendo en línea de comandos “java -jar xeo.jar” de forma general. Para el caso de utilizar GNU-Linux podemos también ejecutar el script “./install” que generará un archivo xeo el cual es ejecutable y podemos introducir en el PATH de nuestro sistema, de tal forma que todos los usuarios tengan el programa instalado. En el caso de utilizar Windows con hacer doble-click en xeo.jar se ejecutará automáticamente.

A.5. Diagrama de clases



Apéndice B

Segunda cuantización

En este apéndice haremos una breve introducción al lenguaje de segunda cuantización y como ejemplo escribiremos el hamiltoniano electrónico (1.20).

Operador de un cuerpo en segunda cuantización:

$$\hat{U} = \sum_{\lambda\mu} \langle \lambda | \hat{U} | \mu \rangle \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu$$

Transformación de estados:

$$|\lambda\rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \lambda \rangle |\alpha\rangle \Rightarrow \text{si es continuo} \Rightarrow \int d\alpha \langle \alpha | \lambda \rangle |\alpha\rangle$$

Transformación de operadores:

$$\hat{C}_\lambda = \sum_{\alpha} \langle \lambda | \alpha \rangle \hat{C}_\alpha$$

Vemos como actúan los operadores de creación y destrucción.

$$\hat{C}_i^+ |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = (1 - n_i) (-1)^{\sum_{\alpha=1}^{i-1} n_\alpha} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle$$

$$\hat{C}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i (-1)^{\sum_{\alpha=1}^{i-1} n_\alpha} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle$$

En el caso de los conmutadores:

$$[\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger]_\gamma = \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta^\dagger - \gamma \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha = \delta_{\alpha\beta}$$

$$[\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta]_\gamma = [\hat{a}_\alpha^\dagger, \hat{a}_\beta^\dagger]_\gamma = 0$$

$$[\hat{a}_\beta^\dagger, \hat{a}_\alpha] = \gamma [\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger]$$

$$[\hat{n}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta} \hat{a}_\beta^\dagger$$

$$[\hat{n}_\alpha, \hat{a}_\beta] = -\delta_{\alpha\beta} \hat{a}_\beta$$

con $n_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha$, $\gamma(\text{bosones}) = +1$ y $\gamma(\text{fermiones}) = -1$

Nota: propiedades de la delta

$$(B.1) \quad \frac{1}{V} \int d^3k e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

$$(B.2) \quad \delta(a(\vec{k}-\vec{k}')) = \frac{1}{a} \delta(\vec{k}-\vec{k}')$$

Vamos ahora a escribir el hamiltoniano electrónico (1.20) en el lenguaje de segunda cuantización. Empezaremos con el término de la energía cinética. Teniendo en cuenta que $\langle \sigma | \sigma' \rangle = \delta_{\sigma\sigma'}$ y $\langle \vec{k} | \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} | \vec{k}' \rangle = \int d^3 r_i \langle \vec{k} | \vec{r}_i \rangle \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \langle \vec{r}_i | \vec{k}' \rangle$ tenemos:

$$\hat{T} = \sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} = \sum_{\vec{k}\sigma, \vec{k}'\sigma'} \langle \vec{k}\sigma | \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} | \vec{k}'\sigma' \rangle \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'} = \sum_{\vec{k}\sigma} \int d^3 r_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} e^{i\vec{k}'\vec{r}_i} \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma}$$

Utilizando las propiedades de la delta (B.1).

$$(B.3) \quad \hat{T} \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}\sigma} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{n}_{\vec{k}\sigma}$$

Vamos ahora con el termino de repulsión electrónica:

$$(B.4) \quad \hat{U} = \sum_{i \neq j} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{\substack{\vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 \\ \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4}} \langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | \hat{V} | \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4 \rangle \hat{C}_{\vec{k}_1\sigma_1}^+ \hat{C}_{\vec{k}_2\sigma_2}^+ \hat{C}_{\vec{k}_4\sigma_4} \hat{C}_{\vec{k}_3\sigma_3}$$

El termino $\hat{C}_{\vec{k}_1\sigma_1}^+ \hat{C}_{\vec{k}_2\sigma_2}^+ \hat{C}_{\vec{k}_4\sigma_4} \hat{C}_{\vec{k}_3\sigma_3}$ destruye dos electrones, uno en el estado $|\vec{k}_4\sigma_4\rangle$ y otro en el estado $|\vec{k}_3\sigma_3\rangle$, y crea otros dos electrones, uno en el estado $|\vec{k}_1\sigma_1\rangle$ y otro en el estado $|\vec{k}_2\sigma_2\rangle$. Escribimos el termino $\langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | \hat{V} | \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4 \rangle$ como:

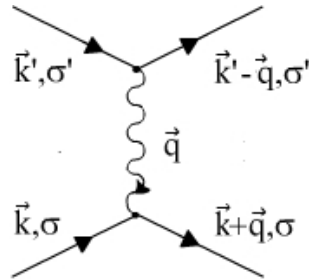
$$\langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | \hat{V} | \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4 \rangle = \int d^3 r \int d^3 r' \langle \vec{k}_1\vec{k}_2 | \vec{r}\vec{r}' \rangle \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \langle \vec{r}\vec{r}' | \vec{k}_3\vec{k}_4 \rangle \langle \sigma_1 | \vec{r} \rangle \langle \sigma_2 | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r} | \sigma_3 \rangle \langle \vec{r}' | \sigma_4 \rangle$$

Reagrupamos los términos de espines $\langle \sigma_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \sigma_3 \rangle = \langle \sigma_1 | \sigma_3 \rangle = \delta_{\sigma_1\sigma_3}$ y cambiamos la notación $\sigma_3 = \sigma_1 = \sigma$. Hacemos lo mismo con $\langle \sigma_2 | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \sigma_4 \rangle = \langle \sigma_2 | \sigma_4 \rangle = \delta_{\sigma_2\sigma_4}$ y también cambiamos la notación $\sigma_4 = \sigma_2 = \sigma'$. Hacemos que $(\vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{r}'; \vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{r}')$ y utilizando las propiedades de la delta (B.1):

$$\langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | \hat{V} | \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4 \rangle = Ze^2 \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_4) \int \frac{d^3 r_2}{|\vec{r}_2|} e^{-i\frac{\vec{r}_2}{2}(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 - \vec{k}_2 + \vec{k}_4)}$$

Podemos ver que hay conservación del momento $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4$ y del spin:

$$\begin{aligned} \vec{k}' &= \vec{k}_4 = \vec{k}_2 + \vec{q} \rightarrow \delta_{\vec{k}', \vec{k}_4} \delta_{\vec{k}' - \vec{q}, \vec{k}_2} \\ \vec{k} &= \vec{k}_3 = \vec{k}_1 - \vec{q} \rightarrow \delta_{\vec{k}, \vec{k}_3} \delta_{\vec{k} + \vec{q}, \vec{k}_1} \\ \sigma_3 &= \sigma_1 = \sigma \rightarrow \delta_{\sigma\sigma_1} \delta_{\sigma\sigma_3} \\ \sigma_4 &= \sigma_2 = \sigma' \rightarrow \delta_{\sigma\sigma_2} \delta_{\sigma\sigma_4} \\ \sum_{\substack{\vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 \\ \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4}} &\rightarrow \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{q} \\ \sigma\sigma'}} \end{aligned}$$



$$\langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | \hat{V} | \vec{k}_3\sigma_3, \vec{k}_4\sigma_4 \rangle = Ze^2 \int d^3 r_2 \frac{e^{-i\vec{r}_2\vec{q}}}{|\vec{r}_2|} = Ze^2 2\pi \int_0^\infty d^3 r_2 r_2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) e^{-ir_2 q \cos(\theta)} = \frac{Ze^2 4\pi}{q^2}$$

De esta forma reescribimos la ecuación (B.4) como:

$$(B.5) \quad \hat{U} = \sum_{i \neq j} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{q} \\ \sigma\sigma'}} \frac{Z4\pi e^2}{q^2} \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'}^- \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^-$$

Finalmente podemos escribir el hamiltoniano electrónico como:

$$(B.6) \quad \hat{H}_{el} = \sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^- + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{q} \\ \sigma\sigma' \\ q \neq 0}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ \hat{C}_{\vec{k}'\sigma'}^- \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^-$$

Hemos utilizado el termino $q=0$, para cancelarlo con el background de carga positiva.

Utilizando las relaciones de anticonmutación podemos escribir el Hamiltoniano como:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k \hat{n}_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{q}, q \neq 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} [\rho_{q\sigma}^+ \rho_{q\sigma} - N]$$

donde hemos definido $\rho_{q\sigma}^+ = \sum_{\vec{k}\sigma} \hat{C}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ \hat{C}_{\vec{k}\sigma}^-$ y se cumple que $\rho_{-q\sigma}^+ = \rho_{q\sigma}$.

Apéndice C

Cambio a base ortogonal

Partimos de las funciones de onda atómicas no ortogonales, es decir:

$$(C.1) \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = S_{ij}$$

Queremos hacer un cambio de base a una base ortogonal:

$$(C.2) \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Tenemos que las ecuaciones para el cambio de base son:

$$(C.3) \quad \begin{bmatrix} |\psi_\alpha\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle X_{j\alpha} \\ \langle\psi_\beta| = \sum_i \langle\phi_i| X_{i\beta}^* \end{bmatrix} \longrightarrow |\Psi\rangle = \tilde{X}^T |\Phi\rangle$$

con $(\tilde{X}^*)^T = \tilde{X}^\dagger$, también queremos que la nueva base sea ortogonal, es decir:

$$(C.4) \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i \sum_j X_{i\beta}^* S_{ij} X_{j\alpha} = \delta_{ij}$$

Reescribimos el resultado en forma de matrices:

$$(C.5) \quad \tilde{X}^\dagger \tilde{S} \tilde{X} = \mathcal{I}$$

A continuación veremos diferentes formas de elegir la matriz de cambio \tilde{X} para obtener una base ortogonal y como ejemplo en algunos casos lo aplicaremos al siguiente sistema formado por 2 orbitales

$$(C.6) \quad |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} = \tilde{X}^T |\Phi\rangle = \tilde{X}^T \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle \\ |\phi_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{11} |\phi_1\rangle + X_{21} |\phi_2\rangle \\ X_{12} |\phi_1\rangle + X_{22} |\phi_2\rangle \end{pmatrix}$$

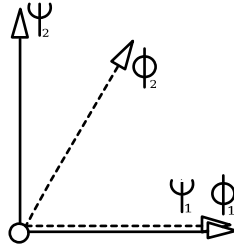
Para mayor claridad nos quedaremos con el caso simple de solapes reales, es decir:

$$(C.7) \quad \tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix}$$

C.0.1. Transformación de Gram-Schmidt

$$(C.8) \quad \begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |\phi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle &= |\phi_2\rangle - \frac{\langle\phi_2|\phi_1\rangle}{\langle\phi_1|\phi_1\rangle}\langle\phi_1\rangle = |\phi_2\rangle - s|\phi_1\rangle \end{aligned}$$

Normalizando los vectores obtenemos la matriz de cambio $\tilde{X} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{-s}{\sqrt{1-s^2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-s^2}} \end{pmatrix}$ y los nuevos orbitales ortogonales $\tilde{X}^\dagger \tilde{S} \tilde{X} = \mathcal{I}$.



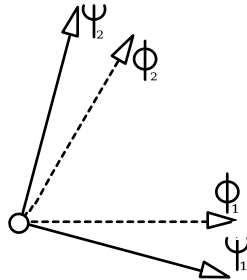
C.0.2. Transformación simétrica $\tilde{X} = \tilde{S}^{-\frac{1}{2}}$

De forma general comprobamos que la nueva base es ortogonal:

$$(C.9) \quad \tilde{X}^\dagger \tilde{S} \tilde{X} = (\tilde{S}^{-\frac{1}{2}})^\dagger \tilde{S} \tilde{S}^{-\frac{1}{2}} = \{\tilde{S} = \tilde{S}^\dagger \rightarrow \tilde{S}^{-\frac{1}{2}} = (\tilde{S}^{-\frac{1}{2}})^\dagger\} = \tilde{S}^{-\frac{1}{2}} \tilde{S}^{\frac{1}{2}} = \mathcal{I}$$

En nuestro ejemplo particular formado por dos orbitales con solapes reales obtenemos:

$$(C.10) \quad \begin{aligned} \tilde{X} = \tilde{S}^{-\frac{1}{2}} &= \tilde{U} \tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}} \tilde{U}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+s & 0 \\ 0 & 1-s \end{pmatrix}^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ \tilde{X} &= \frac{1}{2(1+s)^{\frac{1}{2}}(1-s)^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} (1-s)^{\frac{1}{2}} + (1+s)^{\frac{1}{2}} & (1-s)^{\frac{1}{2}} - (1+s)^{\frac{1}{2}} \\ (1-s)^{\frac{1}{2}} - (1+s)^{\frac{1}{2}} & (1-s)^{\frac{1}{2}} + (1+s)^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$



C.0.3. Transformación asimétrica $\tilde{X} = \tilde{W}(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}}$

Para este caso, tomamos \tilde{W} como una matriz diagonal, con la propiedad:

$$(C.11) \quad (\tilde{G}\tilde{W})^\dagger = \tilde{W}\tilde{G}^\dagger$$

y teniendo en cuenta que \tilde{S} es hermítica, entonces $\tilde{X}^\dagger = (\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}}\tilde{W}$.

$$\tilde{X}^\dagger\tilde{S}\tilde{X} = [\tilde{W}(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}}]^\dagger\tilde{S}[\tilde{W}(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}}] = (\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}}\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W}(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})^{-\frac{1}{2}} = \mathcal{I}$$

Tomamos la matriz $\tilde{W} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix}$ como podemos ver, si $\alpha = 1 \rightarrow \tilde{W} = \mathcal{I}$ recuperamos el cambio simétrico, en el caso de $\alpha \neq 1$.

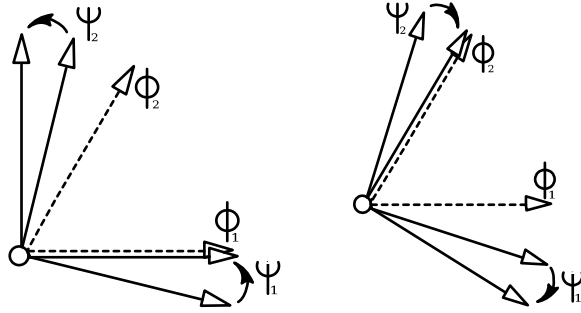


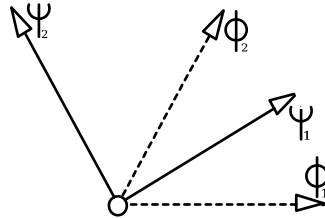
Figura C.1: en ambos casos recuperamos Gram-Schmidt, en la figura de la izquierda tomamos $\alpha \ll 1 \rightarrow |\psi_1\rangle \simeq |\phi_1\rangle$ y en la figura de la derecha tomamos $\alpha \gg 1 \rightarrow |\psi_2\rangle \simeq |\phi_2\rangle$

C.0.4. Transformación canónica $\tilde{X} = \tilde{U}\tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}}$

De forma general comprobamos que la nueva base es ortogonal:

$$(C.12) \quad \tilde{X}^\dagger\tilde{S}\tilde{X} = (\tilde{U}\tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}})^\dagger\tilde{S}\tilde{U}\tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}} = \tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}}\tilde{U}^\dagger\tilde{S}\tilde{U}\tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}} = \tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}}\tilde{S}_D\tilde{S}_D^{-\frac{1}{2}} = \mathcal{I}$$

Gráficamente se puede representar como:



C.0.5. Transformación canónica asimétrica $\tilde{X} = \tilde{W}\tilde{U}_W(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}}$

Tenemos que:

$$(C.13) \quad (\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D = \tilde{U}_W^\dagger(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})\tilde{U}_W$$

De forma general comprobamos que la nueva base es ortogonal, utilizamos la propiedad C.11:

$$(C.14) \quad \begin{aligned} \tilde{X}^\dagger\tilde{S}\tilde{X} &= (\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}}(\tilde{W}\tilde{U}_W)^\dagger\tilde{S}\tilde{W}\tilde{U}_W(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}} = \\ &(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}}\tilde{U}_W^\dagger(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})\tilde{U}_W(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}} = (\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}}(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D(\tilde{W}\tilde{S}\tilde{W})_D^{-\frac{1}{2}} = \mathcal{I} \end{aligned}$$

En este caso como en el anterior, con los diferentes valores de \tilde{W} se produce un giro entre las dos posibles situaciones de la transformación de Gram-Schmidt

Apéndice D

Bases en Fireball

En este apéndice presentaremos algunas de las gráficas que obtuvimos utilizando la nueva metodología presentada en la sección 2.3. Además de la base simple hemos incluido la base doble y en algunos casos una base con polarización. Estas gráficas no las incluimos en la sección 2.3 por claridad. Sin embargo son muy útiles ya que pueden ser usadas como referencia para posteriores trabajos y tomadas como modelos.

Incluimos las siguientes gráficas:

- Figura D.2 gráficas para el Si, con base simple (sp^3), doble ($ss^*p^3p^*3$) y con polarización (sp^3d^5). Hemos utilizado la aproximación de (SN).
- Figura D.3 gráficas para el Si, con base simple (sp^3), doble ($ss^*p^3p^*3$) y con polarización (sp^3d^5). Hemos utilizado la aproximación de (McWEDA)
- Figura D.4 gráficas para el C, con base simple (sp^3) y doble ($ss^*p^3p^*3$). Hemos utilizado la aproximación de (McWEDA)
- La siguiente Figura es la gráfica para el SiC con base simple y doble. Hemos utilizado la aproximación de (McWEDA)

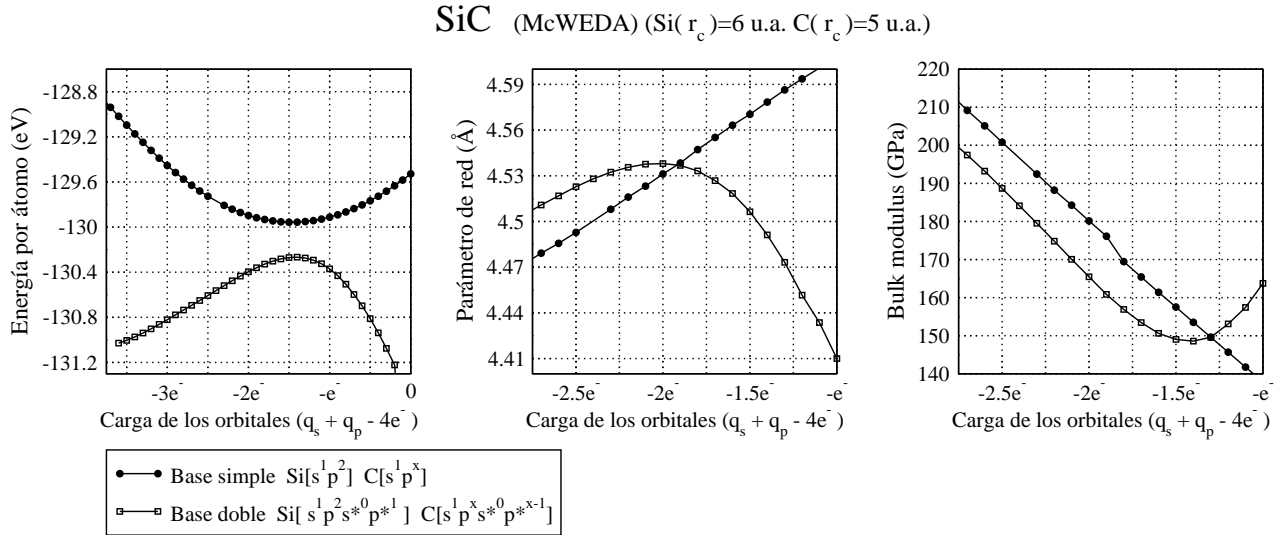


Figura D.1: De izquierda a derecha vemos como varía la energía, el parámetro de red y el bulk modulus. En el eje “X ” representa la suma de carga con la que hemos generado los orbitales s y p del carbono menos $4e^-$. En este caso hemos dejado fijo el silicio con $s(e^-)$, $p(2e^-)$ y hemos variado la carga con la que generamos los orbitales de carbono.

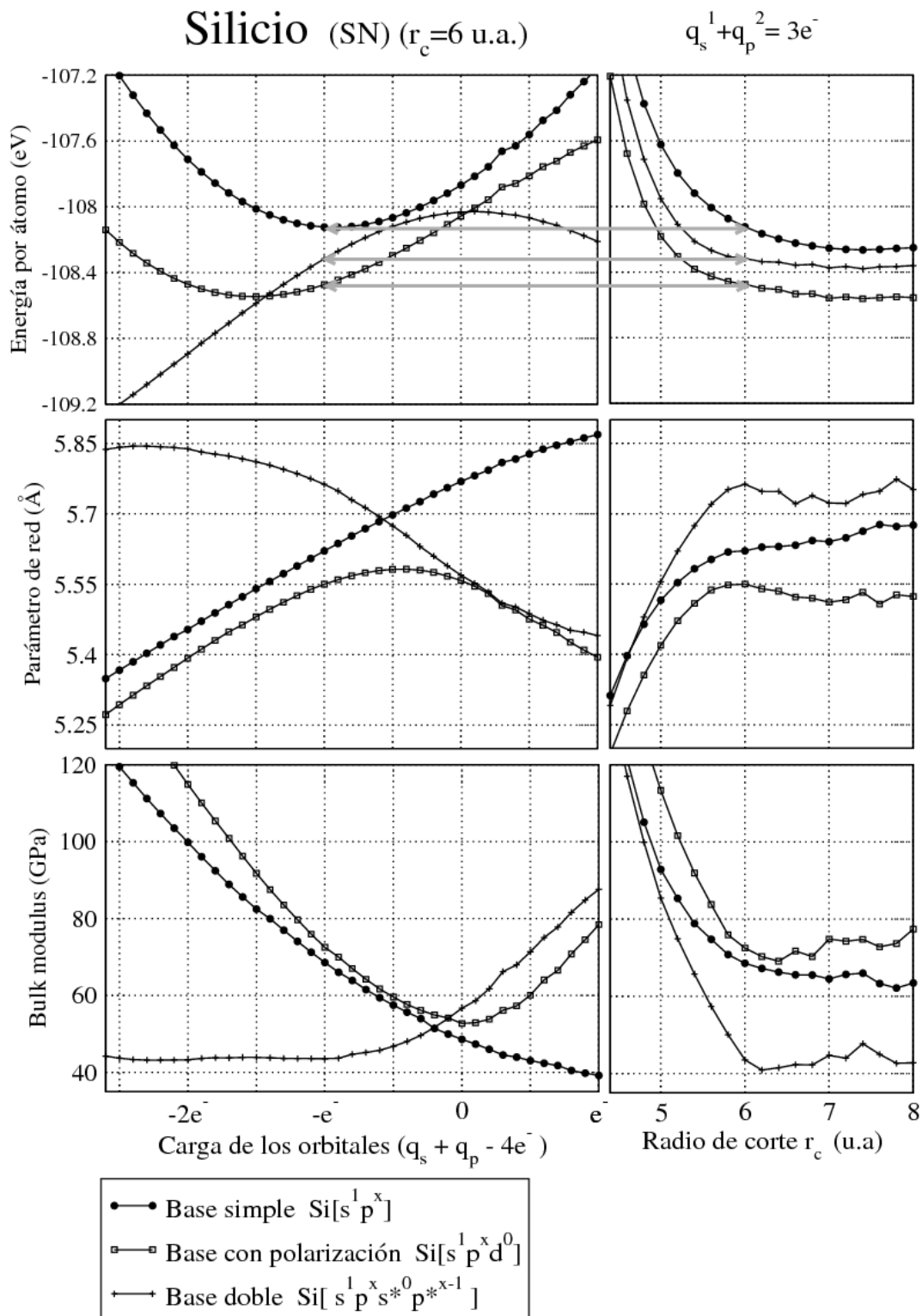


Figura D.2: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus. El eje “X” representa la suma de carga con la que hemos generado los orbitales s y p del silicio menos $4e^-$. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte.

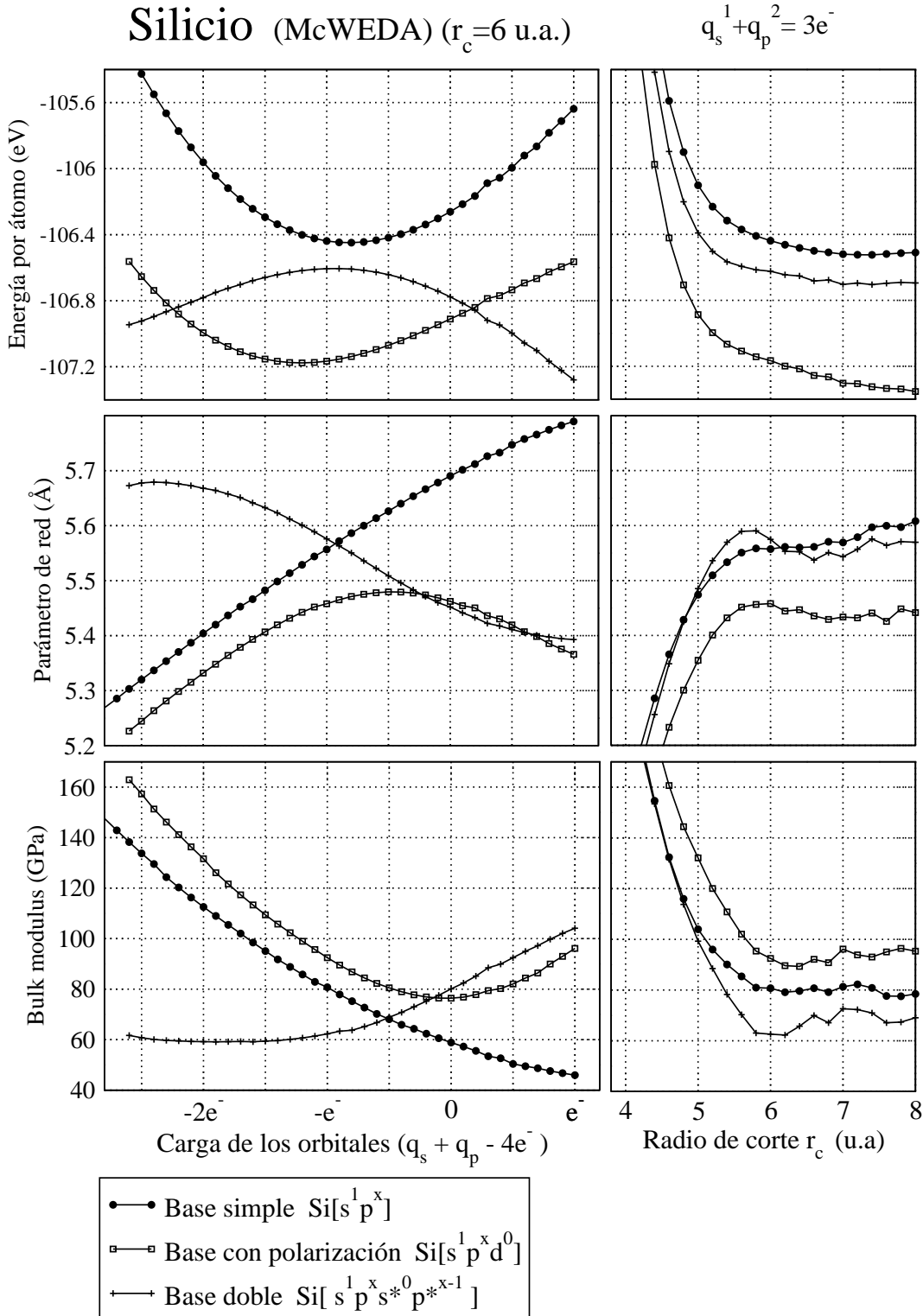


Figura D.3: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus. El eje “X” representa la suma de carga con la que hemos generado los orbitales s y p del silicio menos $4e^-$. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte.

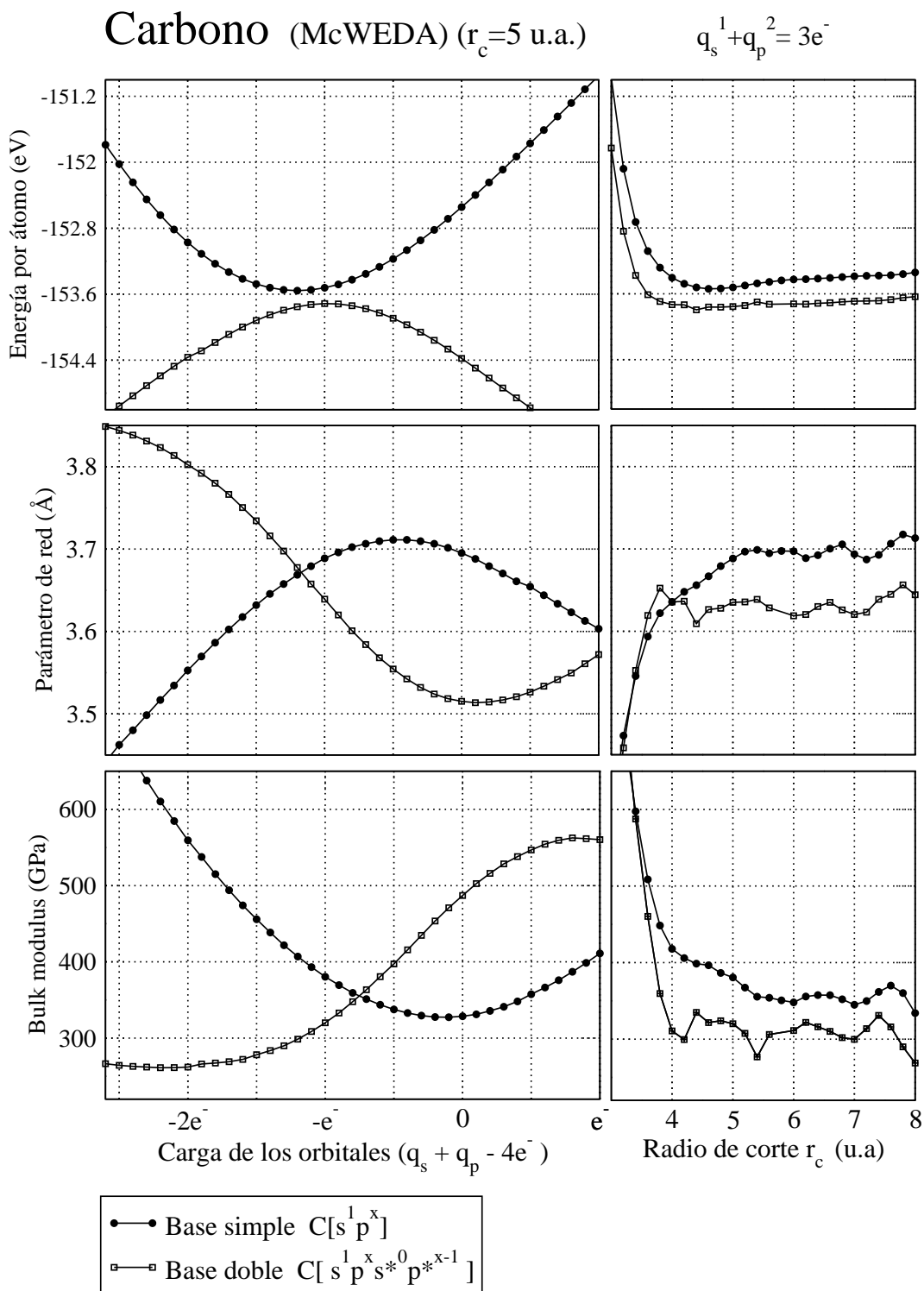


Figura D.4: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus. El eje “X” representa la suma de carga con la que hemos generado los orbitales s y p del carbono menos $4e^-$. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte.

[Cohen]	dureza Mosh	parámetro de red	bulk modulus
C	10	3.56 Å	442 (GPa)
SiC	~9	4.36 Å	211 (GPa)
Si	~7	5.43 Å	98 (GPa)

Tabla D.1: Valores experimentales para el volumen de carbono, silicio y carburo de silicio

D.1. Transformación asimétrica

Para obtener las cargas de los átomos hemos utilizado siempre la transformación Lowdin, como explicamos en el Apéndice C, esta transformación es una transformación simétrica donde la matriz de cambio es el inverso de la raíz cuadrada de los solapes, es decir $\hat{X} = \hat{S}^{-1/2}$, aunque hemos desarrollado toda la tesis con esta transformación, también hemos implementado en el código de FIREBALL una transformación asimétrica, donde ahora utilizaríamos como matriz de cambio $\hat{X} = \hat{W}(\hat{W}\hat{S}\hat{W})^{-1/2}$ (ver Apéndice C).

La transformación asimétrica hace que en la base ortogonal los orbitales correspondientes a los orbitales ocupados se parezcan más a los correspondientes orbitales atómicos FIREBALL (similar a Natural Population Analysis, [Alan84]), usando para ello unos pesos determinados W .

En la practica activamos esta opción cuando tomamos en el código `iquot = 3`. En esta opción los orbitales que tienen carga neutra diferente de cero se les asigna un peso de 10, y los orbitales que tienen carga neutra cero se les asigna un peso de 1.

En la Figura D.5 hemos representado las curvas para el silicio con esta transformación en negro y sin la transformación en gris. Para ello hemos utilizado la base simple (sp^3), doble ($ss^*p^3p^*3$) y con polarización (sp^3d^5) en la aproximación de (McWEDA)

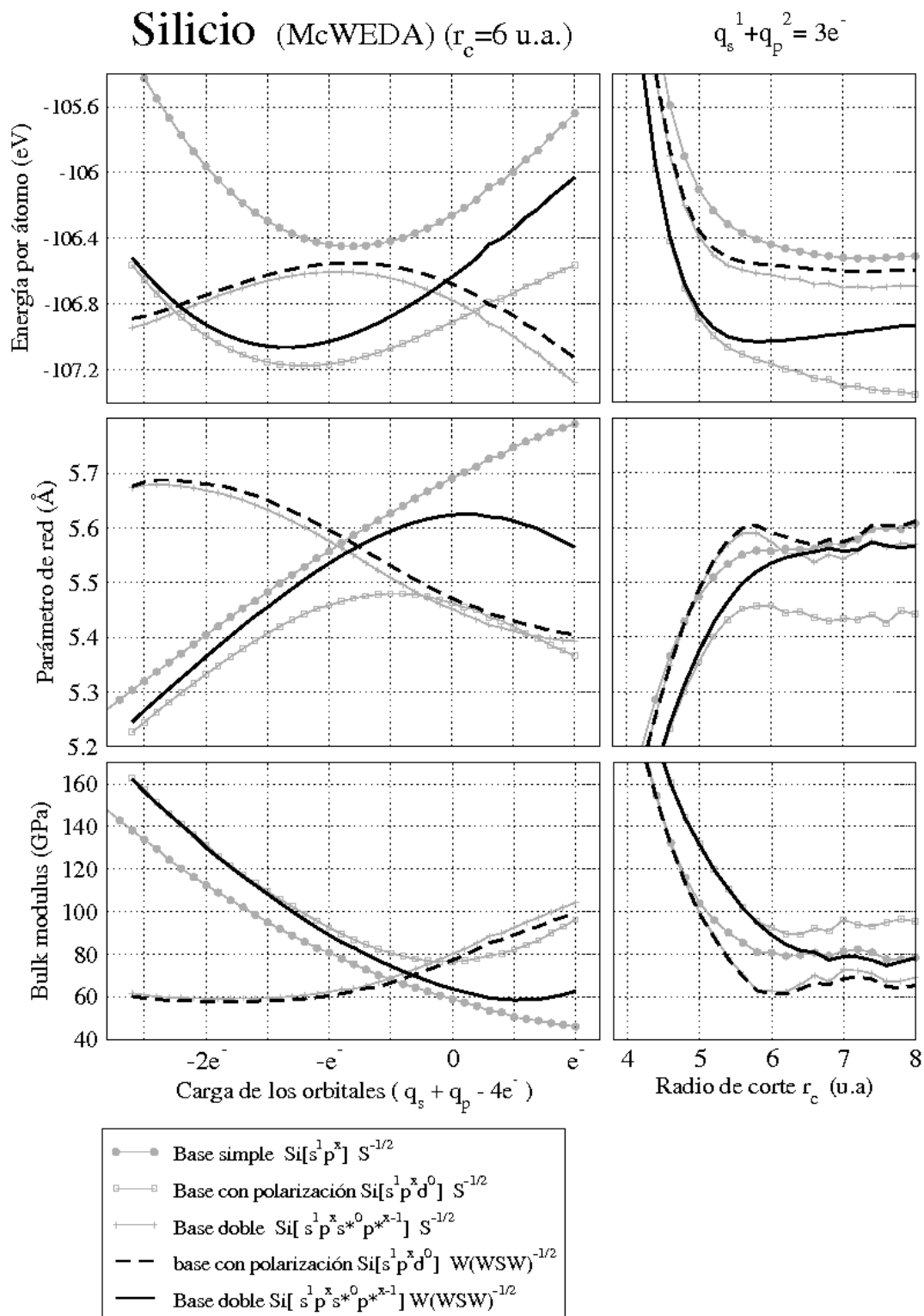


Figura D.5: En las gráficas de la izquierda dejamos el radio de corte constante y variamos la carga en el orbital p, el orbital s siempre tiene la misma carga (e^-), representamos la energía, el parámetro de red y el bulk modulus. El eje “X” representa la suma de carga con la que hemos generado los orbitales s y p del carbono menos $4e^-$. En el caso de las gráficas de la derecha, hemos fijado la carga de los orbitales, s (e^-) p ($2e^-$), y hemos variado el radio de corte.

Apéndice E

Coeficiente de pegado

Como vimos en el capítulo 4.24 la absorción y abstracción de hidrógenos en la transición entre las estructuras M(2,0,0) y T(6,2,0) inducía la metalización en la superficie H/ β -SiC(100)-(3 \times 2). Hemos realizado simulaciones en las que podemos observar como reacciona el hidrógeno atómico H con estas superficies. Mostramos el procedimiento que hemos realizado en diversas superficies con el ejemplo del procedimiento seguido en la superficie M(2,0,0).

Lo primero que hacemos es crear un hidrógeno en una posición aleatoria entre dos alturas, hemos tomado $8 \text{ \AA} < Z_H < 20 \text{ \AA}$. Recordamos que las cuatro últimas capas de la superficie β -SiC(100)-c(3 \times 2) están formadas por:

Primera capa de átomos de silicio con recubrimiento $\theta = 1/3$ a $Z = 11.7 \text{ \AA}$

Segunda capa de átomos de silicio con recubrimiento $\theta = 2/3$ a $Z = 10.3 \text{ \AA}$

Tercera capa de átomos de silicio con recubrimiento $\theta = 1$ a $Z = 8.6 \text{ \AA}$

Cuarta capa de átomos de carbono con recubrimiento $\theta = 1$ a $Z = 7.6 \text{ \AA}$

Una vez que hemos creado este hidrógeno en una posición aleatoria dejamos relajar el sistema. Cuando termina la relajación encontramos tres posibles casos:

1. El átomo de hidrógeno no ha reaccionado.
2. El átomo de hidrógeno ha sido absorbido por la superficie formando un enlace con un átomo de silicio.
3. El átomo de hidrógeno ha formado un enlace con un átomo de hidrógeno de la superficie, formando la molécula H_2 , es decir, un átomo de la superficie ha sido abstraído.

Para este caso en particular tendríamos 178 simulaciones, de las cuales nos hemos quedado sólo con las que tienen energías iniciales menores que 5 eV. El hidrógeno se empieza a desorber a una temperatura de 700°C [Dery01], si tenemos en cuenta que hay ~ 70 átomos nos daría ~ 5 eV la energía máxima que podríamos alcanzar.

Para que este coeficiente fuese más preciso deberíamos tener en cuenta la temperatura a la que nos encontramos, lo que haría que en vez de relajaciones tengamos que hacer dinámicas moleculares, lo que computacionalmente sería mucho más costoso. Con este modelo simple podemos hacernos una idea de como se pueden absorber y abstraer hidrógenos induciendo enlaces colgantes en los átomos de silicio que serían los responsables de la metalicidad.

En la Figura E.1 vemos el porcentaje de casos en los que el átomo de hidrógeno ha sido absorbido y desorbido respecto a la energía ΔE . Donde ΔE es igual a:

$$(E.1) \quad \Delta E = E_{inicial} - E_{SUP} - E_H$$

$E_{inicial}$ es la energía inicial de la superficie con el átomo de hidrógeno creado en una posición aleatoria. E_{SUP} es la energía de la superficie relajada sin el hidrógeno y E_H es la energía del átomo de hidrógeno.

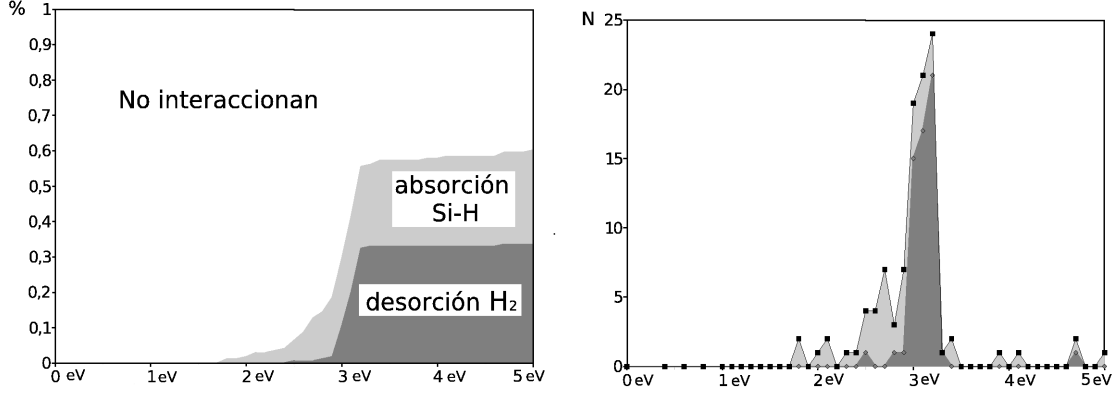


Figura E.1: Vemos los hidrógenos que han sido absorbidos y desorbidos por la superficie M(2,0,0) para un total de 178 relajaciones. En la gráfica de la derecha representamos el porcentaje total de átomos de hidrógeno que han reaccionado en función de ΔE ecuación E.1. Con diferentes tonos tenemos el porcentaje de átomos de hidrógeno que han sido absorbidos y desorbidos por la superficie. En la gráfica de la izquierda representamos el número de casos en función de la energía ΔE , utilizamos un paso de 0.1 eV y usamos los mismos tonos para representar la absorción y la desorción de hidrógeno.

A continuación mostramos una tabla con las superficies que hemos explorado.

estructura	N_H^{SURF}	N_{tot}	n_{inter}	n_{H-H}	n_{Si-H}
clean 3x2	0	49	48 %	0 %	100 %
M(1,0,0)	1	115	60 %	14 %	46 %
M(2,0,0)	2	178	59 %	32 %	27 %
D(4,0,0)	4	166	58 %	30 %	28 %
T(6,2,0)	8	67	58 %	39 %	19 %

Tabla E.1: Sólo contamos los casos que tengan $E_{inicial} < 5$ eV. Tenemos que N_H^{SURF} es el número de átomos de hidrógeno que hay inicialmente en la superficie por celda unidad 3×2 ; N_{tot} es el número de simulaciones realizadas; n_{inter} es el porcentaje de hidrógenos que han interactuado con la superficie; n_{H-H} es el porcentaje de hidrógenos que han sido desorbidos en forma de hidrógeno molecular H_2 . n_{Si-H} es el porcentaje de hidrógenos que han sido absorbidos por la superficie.

Publicaciones relacionadas con esta tesis:

- Daniel G. Trabada, Fernando Flores y José Ortega. “Hydrogenation of semiconductor surfaces: Si-terminated cubic SiC(100) surfaces”. *Phys. Rev. B* **80**, 075307 (2009).
- Daniel G. Trabada y José Ortega. “Weak dimers and soft phonons on the β -SiC(100) surface”. *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 182003 (5pp)

Artículos en preparación:

- Mott transition versus dynamical fluctuations in Si-terminated SiC(111).
B. Haycock, Daniel G. Trabada, J.P. Lewis, J. Ortega
- K adsorption on SiC(100).
B. Haycock, Daniel G. Trabada, J.P. Lewis, J. Ortega
- Dynamical fluctuations, soft phonons and metal/insulator transition in K/Si(111):B.
Daniel G. Trabada, F. Flores, J. Ortega

Bibliografía

- [Abuk95] T. Abukawa et al. Surf. Sci. 325, **33** (1995)
- [Ahn04] J. R. Ahn et al, Phys. rev. Lett **93**, 106401 (2004)
- [Alan84] Alan E. Reed, Robert B. Weinstock, and Frank Weinhold. J. Chem. Phys. **83**(2), (1985)
- [Alex] Alexander A. Demkov, José Ortega, Otto F.Sankey and Matthew P. Grumbach
“Electronic structure approach for complex silicas” Physical Review B **52**, (1995).
- [Ande64] D. G. Anderson, J. Assoc. Comput, Mach. **12**, 547 (1964)
- [Ari04] V. Yu. Aristov *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 245326 (2004).
- [Ari97] V. Yu. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux and P. Soukiassian, Phys. Rev. Lett. **79**, 3700 (1997).
- [Aris01] V. Y. Aristov, Physics Uspekhi **44**(8) 761-783 (2001)
- [Basa07] M.A. Basanta, Y.J. Dappe, P. Jelnek, J. Ortega. Computational Materials Science **39** (2007) 759–766.
- [BCPa08] B. C. Pan and H. Y. He. Phys. Rev. B Vol **77**, 113302 (2008)
- [Bech04] F. Bechstedt and J. Furthmüller, J. Phys.:Condens. Matter 16, S1721 (2004).
- [Bech97] P. Käckell et al., Surf. Sci. **391**, L1183 (1997).
- [Bene01] C. Benesch, H. Merz and H. Zacharias, Surf. Sci **492**, 225 (2001)
- [Birch] Eleni Ziambaras and Elsebeth Schröder, Phys. Rev B. **68**, 064112 (2003)
- [Bola93] J. J. Boland, Adv. Phys. **42**, 129 (1993)
- [Born27] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, **84** (1927) 457.
- [Bren94] Brenig W, Gross A and Russ R 1994 Z. Phys. B **96** 231
- [Brih05] I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez and J.M. Gómez-Rodríguez, Phys. Rev. Lett. **94**, 046101 (2005).

- [Bunk99] O. Bunk et al, Phys. Rev. B **59**, 12228 (1999)
- [Carp96] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer and R. Stumpf, Nature **381**, 398 (1996).
- [Carp97] J. M. Carpinelli, Weitering H H, Bartkowiak M, Stumpf R and Plummer E W 1997 Phys. Rev. Lett. **79** 2859
- [Cate98] A. Catellani *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 12255 (1998).
- [Cepe80] D. M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [Chad73] D. J. Chadi, M. L. Cohen, "Special Points in the Brillouin Zone" Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [Clark] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne Zeitschrift für Kristallographie **220**(5-6) pp.567-570 (2005)
- [Cohen] Marvin L. Cohen Phys. Rev. B **32** N 12, (1985).
- [Dabr09] J. Dabrowski and H. J. Mussig, Silicon Surfaces and the Formation of Interfaces pag. 275.
- [D'an07] M. D'angelo et al. J. Chem. Phys. **127**, 164716 (2007).
- [Deak09] P. Deak, B. Aradi, J. M. Knaup and T. Frauenheim, Phys. Rev. B **79**, 085314 (2009)
- [DerT00] V. Derycke, These de Doctorat (Orsay: Universite de Paris-XI, 2000)
- [Dery00] V. Derycke, P. Fonteneau, and P. Soukiasian, Phys. Rev. Lett. **62**, number 19 (2000);
- [Dery01] V. Derycke, P. Fonteneau, N.P. Pham and P. Soukiasian, Phys. Rev. B **63**, 201305 (2001).
- [Dery03] V. Derycke et al. Nat. Mater. **2**, 253 (2003).
- [Duda00] L. Duda et al., Phys Rev. Lett. **61**, R2460 (2000)
- [Duke96] C. B. Duke, Chem. Rev. **96**, 1237 (1996).
- [Durr01] Dürr M, Raschke M B, Pehlke E and Höfer U 2001 Phys. Rev. Lett. **86** 123
- [Dürr06] M. Dürr and U. Höfer, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006)
- [Enri00] H. Enriquez *et al.*, Appl. Surf. Sci. **162-63**, 559 (2000).
- [Faii03] D. Faiias et al, Phys. Rev. Lett. **91**, 016103 (2003)

- [FAmy03] F. Amy and Y. J. Chabal, J. Chem. Phys. **119**, 6201 (2003)
- [Fari02] D. Farías, W. Kamin ski, J. Lobo, J. Ortega, E. Hulpke, R. Perez, F. Flores, and E. G. Michel
- [Feli94] R. Di Felice, C.M. Bertoni, C.A. Pignedoli and A. Catellani, Phys. Rev. Lett. **94**, 116103
- [fhi98PP] Martin Fuchs, Matthias Scheffter. Computer Physics Communicatios **119** (1999) 67-98
- [Foul89] W. M. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12 520 (1989).
- [Gavi96] L. Gavioli, M. G. Betti, and C. Mariani, Phys. Rev. Lett. **77**, 3869 (1996).
- [Gear71] C. W. Gear, “*Numerical initial value problems in ordinary differential equations*”, Englewood Dliifs, NJ, Prentice-Hall (1971)
- [GonT00] C. González, Tesis (Madrid: Universidad Autonoma de Madrid, 2005)
- [Gonz06] C. González, F. Flores, and J. Ortega, Phys. Rev. Lett. **96**, number 136101 (2006)
- [Gonz07] C. González, F. Flores and J. Ortega, Phys. Rev. Lett. **98**, 026105 (2007); New J. Phys. **7**, 100 (2005).
- [Gonz09] C. González, J.D. Guo, J. Ortega, F. Flores and H.H. Weitering, Phys. Rev. Lett. (2009).
- [Hamm40] D. R. Hamman, “Generalized norm-conserving pseudopotentials”, Physical Review B **40**, N 5
- [Hamm79] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang “Norm-Conserving Pseudopotentials” Physical Review Letters **43**, 1494 (1979).
- [Hame86] R. J. Hammers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth . Phys. Rev. B Vol **34**, N 8 1986
- [HaoC05] Hao Chang et al. Phys. Rev. Lett. **95**, 196803 (2005)
- [Hara90] S. Hara *et al.*, Surf. Sci. Lett. **231**, L196 (1990).
- [Harr85] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [Hill97] I. G. Hill y A. B. Mclean, Phys. Rev B **56**, 15725 (1997)
- [Hill99] I. G. Hill y A. B. Mclean, Phys. Rev B **59**, 9791 (1999)
- [Hohe64] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. rev. B **136** (1654) 864.

- [Hwan01] C. C. Hwang,¹ T.-H. Kang, K. J. Kim, B. Kim, Y. Chung, and C.-Y. Park Phys. Rev. B Vol **64**, 201304(R) 2001
- [IhmJ72] Ihm J, Lee D H, Joannopoulos J D and Xiong J J . Phys. Rev. Lett. **51** 1872
- [JAhn03] J. R. Ahn, H. W. Yeom, H.S. Yoon, I. W. Lyo, Phys. Rev. Lett. **91**, 196403 (2003).
- [Jare00] Jarek Dabrowski, Hans-Joachim Müssig, Silicon surfaces and formation of interfaces: basic science in the industrial world. Publicado por World Scientific, 2000.
- [John88] D. D. Johnson “Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations Phys. Rev. B **38**, N18 808 (1988).
- [JRoy06] J. Roy et al. Appl. Phys. Lett. **89**, 042114 (2006).
- [Junq01] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).
- [Kapl95] R. Kaplan and V. M. Bermudez, in Properties of Silicon Carbide, edited by G. Harris, EMIS Datareview Series (INSPEC, London, 1995), Vol. **13**, p. 101,
- [Keva84] S. D. Kevan and N.G. Stoffel, Phys. Rev. Lett. **53**, 702 (1984).
- [Kohn65] W. Kohn and L. J. Sham Phys. Rev. Vol **140** N 4A, (1965).
- [Kond00] Kondo Y, Amakusa T, Iwatsuki M and Tokumoto H 2000 Surf. Sci. **453** L318
- [krüg06] P. Krüger and J. P. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **73**, 035327 (2006).
- [Krüg07] X. Peng, P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. B **76**, 125303 (2007)
- [Kuba79] Kubaschewski O and Alcock C B 1979 Metallurgical Thermochemistry (Oxford: Pergamon)
- [Kubb96] J. A. Kubby and J. J. Boland, Surf. Sci. Rep. **26**, 63 (1996).
- [LaFe92] J. P. LaFemina, Surf. Sci. Rep. **16**, 133 (1992).
- [Lewis] J. P. Lewis *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 195103 (2001).
- [Luca96] Luca Gavioli, Maria Grazia Betti, and Carlo Mariani. Phys. Rev. Lett. Vol **77** N 18, 3869 (1996)
- [Mart91] N. Troullier and José Luís Martins “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations” ,Phys. Rev. B Volume **43**, Number 3, 1991
- [Masc02] A. Mascaraque and E.G. Michel, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6005 (2002).
- [Mayn06] A. J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, G. Dujardin, Prog. Surf.Sci. **81**, 1 (2006)

- [Mele99] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering, and E. W. Plummer. Phys. Rev. Lett. **83**, N 5 (1999)]
- [Mönc93] W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993).
- [Monk79] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations” ,Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [Mori04] H. Morinawa, I. Matsuda y S. Hasegawa. Phys. Rev. B **70**, 085412 (2004)
- [Mota05] F. B. Mota, V. B. Nascimento and C. M. C. de Castilho, J. Phys.:Condens. Matter **17**, 4739 (2005)
- [Niwa00] M. Niwano, M. Shinohara, Y. Neo, K. Yokoo, Appl. Surf. Sci. **162-63**, 111 (2000)
- [Nort91] J. E. Northrup, Phys. Rev. B **44**, 1419 (1991)
- [Oura99] K. Oura et al. Surf. Sci. Rep. **35**, 1 (1999)
- [Orte02] José Ortega, Rubén Pérez and Fernando Flores. J.Phys.: Condens. Matter **14**, 5979-6004 (2002)
- [Park04] S. J. Park, H. W. Yeom, S. H. Min, D. H. Park y I. W. Lyo, Phys. Rv. Lett. **93**, 106402 (2004)
- [Pavel] Pavel Jelínek, Hao Wang, James P. Lewis, Otto F. Sankey, and José Ortega. Physical Review **71**, 235101 2005.
- [Peng05] X. Peng, P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. B **72**, 245320 (2005)
- [Peng07] X. Peng, P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. B **75**, 073409 (2007)
- [Perd05] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [Perd81] Perdew y A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [Perd96] Jhon P. Perdew, Kieron Burke, Martthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. Vol **77** N 18, (1996).
- [Poll04] Johannes Pollmann and Peter Krüger J.Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S1659-S1703.
- [Rama99] V. Ramachandran and R.M. Feenstra, Phys. Rev. Lett. **82**, 1000 (1999).
- [Robe90] Roberts N and Needs R J 1990 Surf. Sci. **239** 112
- [Rura08] R. Rurali, E. Wachowitz, P. Hyldgaard and P. Ordejon, Phys. Stat. Sol. (RRL) **2**, 218 (2008)

- [Sabi96] M. Sabisch et al., Phys Rev. B **53**, 13121 (1996)
- [Sankey] O. Sankey and D. Nikleswski. "Ab initio multicenter tight binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems.". Physical Review B **40**, 3979 (1989).
- [Sega02] M. D. Segall et al., J. Phys.: Cond. Matt. **14** 2717 (2002).
- [Segall] M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne J. Phys.: Cond. Matt. **14**(11) pp.2717-2743 (2002)
- [Seyl04] T. Seyller, J. Phys.:Condens. Matter **16**, S1755 (2004)
- [Shig06] Shigeki Saito, Talgat M. Inerbaeva, Hiroshi Mizusekia, Nobuaki Igarashia, Ryunosuke Notea and Yoshiyuki Kawazoea, Chemical Physics Letters Vol **443**, 86-90 (2006)
- [Shig97] Shigekawa H, Hata K, Miyake K, Ishida M and Ozawa S 1997. Phys. Rev. B **55** 15 448.
- [Sill04] M. G. Silly et al. Appl. Phys. Lett. **85**, 4893 (2004).
- [Souk02] P. Soukiassian Materials Science and Engineering B **96**, (2002) 115-131
- [Souk04] P. Soukiassian and Hanna B Enriquez., J.Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S1611-S1658
- [Souk97] P. Soukiassian, F. Semond, A. Mayne and G. Dujardin, Phys. Rev. Lett. **79**, 2498 (1997).
- [Souk97] P. Soukiassian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 907 (1997).
- [Souk99] P. Soukiassian, Aristov V Yu, Douillard L, Semond F, Mayne A, Dujardin G, Pizzagalli L, Joachim C, Delley B and Wimmer E 1999 Phys. Rev. Lett. **82** 3721
- [SoukPr] P. Soukiassian, private communication.
- [Sriv99] G. P. Srivastava, Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons. Publicado por World Scientific, 1999
- [Szab89] A. Szabo and N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications. 446 pp. (1989).
- [Taba09] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, Surf. Sci. **179**, L63 (1987). 6 (February 13, 2009)
- [Tani] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa y S. Hasegawa, Phys. Rev.Lett. **93** 0168101 (2004)

- [Teje04] A. Tejeda et al. Phys. Rev. B **70**, 045317 (2004).
- [Teje07] A. Tejeda *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 195315 (2007).
- [Thij89] J. M. Thijssen, "Computational Physics", Cambridge university press, **446** pp. (1989).
- [Trab09] Daniel G. Trabada and J. Ortega, J. Phys.:Condens. Matter **21**, 182003 (2009)
- [Tsuk01] Y. Tsukidate and M. Suemitsu, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 5206 (2001)
- [Uchi] T. Uchihashi y U. Ramsperger, surf. Sci, **532-535**, 685 (203)
- [Wids01] S. M. Widstrand et al. Surf. Sci. **479**, 247 (2001)
- [Winf01] Winfried Mönch. Semiconductor surfaces and interfaces. Publicado por Springer, 2001
- [W.Lu98] W. Lu, P. Krüger and J.P. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **81**, 2292 (1998).
- [Wolk92] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [Yeom00] H. W. Yeom et al. Phys. Rev. B **61**, R2417 (2000)
- [Yeom02] H. W. Yeom et al, Phys. Rev. Lett. B **65**, 241307 (2002)
- [Yeom99] H. W. Yeom et al, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999)
- [YKim05] Y. K. Kim et al., Surf. Sci. **596**, L325 (2005).
- [xeo] Daniel G. Trabada. <http://sourceforge.net/projects/xeo/> (n° M-004241/2008)