

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICO

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS
DE LA INTERFAZ CrP/ALP(001)

POR

LIC. EDGAR DANIEL SÁNCHEZ OVALLE

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA ADQUISICIÓN DEL TÍTULO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

DICIEMBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICO

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS
DE LA INTERFAZ CrP/ALP(001)

POR

LIC. EDGAR DANIEL SÁNCHEZ OVALLE

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA ADQUISICIÓN DEL TÍTULO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

DICIEMBRE 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICO
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis titulada Estudio de las propiedades electrónicas de la interfaz CrP/AlP(001) , realizada por el alumno Edgar Daniel Sánchez Ovalle, con número de matrícula 1741919, sea aceptada para su defensa como opción al grado de, Maestría en Ingeniería Física Industrial

Comité de Tesis

Dr. Edgar Martínez Guerra
Presidente/Director

Dr. Rodrigo Ponce Pérez
Secretario/Codirector

Dr. Pedro Francisco Santiago
Vocal

Aprobada por

Dr. Alvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, diciembre 2022

A mis padres, Martín y Juany.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	XII
Resumen	XIII
Abreviaturas	XIV
1. Introducción	1
1.0.1. Antecedentes	4
1.0.2. Fosfuro de Aluminio (AlP)	5
1.0.3. Fosfuro de Cromo (CrP)	7
1.0.4. Semi-metales	8
1.1. Justificación del problema	8
1.2. Hipótesis	10
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo general	10
1.3.2. Objetivos específicos	10

2. Marco Teórico	11
2.1. La ecuación de Schrödinger	11
2.2. El problema de muchos cuerpos	12
2.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	13
2.4. Principio de Exclusión de Pauli	15
2.5. Principio Variacional	16
2.6. Teoría del Funcional de la Densidad (TFD)	18
2.7. Densidad electrónica	20
2.8. Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.9. Ciclo autoconsistente	23
2.10. Correlación e intercambio	23
2.11. Aproximación de Gradiente Generalizado (AGG)	26
2.12. Corrección de Hubbard	27
2.13. Teoría del Funcional de la Densidad del Espín Local (TFDEL)	28
2.14. Ondas Planas	29
2.15. Pseudopotenciales	31
2.16. Pseudopotenciales ultrasuaves	32
3. Metodología	34
3.1. Viena Ab Initio Simulation Package	34
3.2. Método de la supercelda	35

3.3. Formalismo de energías de formación superficial (EFS)	35
3.4. Detalles computacionales	38
4. Resultados y discusión	39
4.1. Optimización estructural	39
4.2. Entalpías de formación	44
4.3. Reconstrucciones superficiales de la superficie AlP (0 0 1)	46
4.3.1. Propiedades electrónicas	52
4.4. Interfase CrP/AlP(0 0 1)	53
4.4.1. Estados iniciales	53
4.4.2. Interfaz con crecimiento NaCl	57
4.4.3. Interfaz con crecimiento zinc blenda	61
4.4.4. Interfaz CrP/AlP (001) y reconstrucciones del AlP	65
5. Conclusiones	68
Apéndice I: Trabajos enviados	77

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Evolución del poder de cómputo con el paso de los años[1].	2
1.2. Áreas de estudio de materiales espintrónicos[2]	2
1.3. Esquema transistor de espín, los electrones pueden pasar a través del detector si su espín gira para ser paralelo a la dirección de polarización, y no pueden pasar si su espín es antiparalelo[3]	3
1.4. Estructura zinc blenda del AlP, figura hecha en VESTA	6
1.5. Estructura zinc blenda del CrP, figura hecha en VESTA	7
2.1. Ciclo de autoconsistencia.	24
2.2. Pseudopotencial y pseudofunciones de onda comparados con la función de onda y potencial real. Imagen tomada de Xinguo Ren	32
2.3. Comparación de las funciones de onda producidas por pseudopotenciales que con- servan la norma y ultra suaves. Imagen tomada de Xinguo Ren, Lecture on First- principles Computations	33
3.1. Logo de VASP	34
3.2. Diagrama para cálculo de las EFS.	37

4.1. Gráfica de la optimización de la energía de corte del fosfuro de aluminio en volumen.	40
4.2. Gráfica de optimización de puntos k, a) AlP en volumen y b) CrP en volumen.	40
4.3. Gráfica de optimización de parámetro de red para el AlP y CrP en volumen.	41
4.4. Optimización del parámetro de red para el CrP en bulto con distintos valores de U para la corrección de Hubbard.	42
4.5. Densidad de estados total para a) AlP en bulto y b) CrP con $U=0.48$	43
4.6. a) Optimización Energía vs Volumen para las estructuras NaCl y zinc blenda del CrP y b) Densidad de estados para la estructura NaCl del CrP.	44
4.7. a) Estructura zinc blenda del AlP, b) Estructura de dimensión (2×2) en rojo se muestra la selección para la superficie y c) Superficie (1×1) del AlP con hidrógenos en la base.	46
4.8. Optimización a) puntos k, b) parámetro de red superficie AlP.	47
4.9. Reconstrucciones superficiales para la superficie de AlP.	48
4.10. Gráfica de energías de formación superficial de las reconstrucciones del AlP.	49
4.11. Reconstrucciones con mayor estabilidad del AlP.	50
4.12. Densidades de estados de las reconstrucciones más estables.	53
4.13. Sitios de alta simetría para la estructura ideal (2×2) del AlP.	54
4.14. Adsorción 1ML de Cr para la superficie de AlP (2×2) terminada en Al, a) TOP, b) FCC, c) HCP, d) HCP 1.	56

4.15. Adsorción 1 <i>ML</i> de Cr para la superficie de AlP (2×2) terminada en P, a) TOP, b) FCC, c) HCP, d) HCP 1.	56
4.16. Crecimiento NaCl del CrP sobre AlP, a) crecimiento sobre la terminación en Al, b) crecimiento sobre la terminación en P y c) vista superior.	58
4.17. Densidad de estados para el crecimiento NaCl del CrP, a) muestra la terminación en Al y b) muestra la terminación en P.	58
4.18. Sustitución por átomos de Cr en la estructura terminada en Al.	59
4.19. Gráfica de EFS de la sustitución de Cr en la interfase con estructura NaCl.	60
4.20. a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.	60
4.21. Estructura con crecimiento zinc blenda, a) muestra la vista lateral y b) muestra la vista superior.	62
4.22. Sustituciones de Cr en la estructura con crecimiento zinc blenda.	62
4.23. Gráfica de EFS de la sustitución de Cr en la interfaz con estructura zinc blenda.	64
4.24. a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.	64
4.25. a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.	65
4.26. Gráfica de EFS de las interfases CrP/AlP y reconstrucciones AlP.	66

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Cálculo de potenciales químicos y entalpías de formación para el AlP y CrP.	45
4.2. Energías relativas de la adsorción de Cr en la superficie (2×2) del AlP.	55
4.3. Magnetización de los átomos de Cr en los estados iniciales.	57

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a mis padres por creer en mi y apoyarme incondicionalmente sin ellos no habría llegado hasta donde estoy y simplemente les debo todo.

A mi director de tesis Dr. Edgar Martínez Guerra por convertirse en mi mentor durante todo el transcurso de la maestría y brindarme su apoyo, tiempo y conocimientos que enriquecieron profundamente mi entendimiento sobre el trabajo.

A mi codirector de tesis Dr. Rodrigo Ponce Pérez por ser pieza fundamental ya que sin su guía y conocimientos además de su tiempo y atención no hubiera sido posible el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Pedro Francisco Santiago por su valiosa retroalimentación y ayuda en la escritura de este trabajo y al Dr. Noboru Takeuchi por aceptarme en su grupo de trabajo además de sus valiosas retroalimentaciones a lo largo del proyecto que sin duda enriquecieron el mismo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por brindarme las instalaciones y los recursos computacionales necesarios. También agradecemos al apoyo de proyectos DGAPA-UNAM IN110820, IN101523, IN105722, IA100822, IG200320 y al proyecto conacyt CONACyT A1-S-9070. Al centro de supercómputo DGCTIC-UNAM por los recursos otorgados a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-150, LANCAD-UNAM-DGTIC-051, LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LANCAD-UNAM-DGTIC-422 y al CONACYT por su apoyo económico a través de la beca.

RESUMEN

Lic. Edgar Daniel Sánchez Ovalle.

Candidato a obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Físico-Matemático.

Titulo: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA INTERFAZ CrP/AlP(001).

Numero de paginas: 75.

En el presente trabajo se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) para determinar la estabilidad termodinámica de las diferentes reconstrucciones superficiales de la superficie (001) del fosfuro de aluminio (AlP) y de la interfaz de fosfuro de cromo (CrP)/fosfuro de aluminio (AlP). Mediante cálculos de primeros principios y el formalismo de energías de formación se logró determinar las reconstrucciones más estables en un rango de condiciones ricas en Al a condiciones ricas en P, se probaron en total 18 reconstrucciones reportadas en compuestos de la misma familia para evaluar la coexistencia de fases. También se realizó un análisis electrónico para estas reconstrucciones y se demostró que conservan el carácter semiconductor. Para la interfaz se modelaron dos posibles fases de crecimiento a las cuales se les realizaron cálculos de densidad de estados y estructura de bandas y se demostró que presentan el carácter semi-metal.

Firma Director: _____
Dr. Edgar Martínez Guerra

ABREVIATURAS

TDF	Teoría del Funcional de la Densidad
SM	Semimetálico
ZB	Zinc Blenda
EFS	Energía de Formación Superficial
DE	Densidad de Estados
CrP	Fosfuro de Cromo
AlP	Fosfuro de Aluminio
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package
KS	Kohn-Sham
ADL	Aproximación de la Densidad Local
AGG	Aproximación de Gradiente Generalizado
TFDEL	Teoría del Funcional de la Densidad del Espín Local
PBE	Funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Desde la creación del transistor, la tecnología ha avanzado a pasos agigantados dando así lugar al desarrollo de dispositivos cada vez más complejos como los circuitos integrados, hasta hoy en día con los componentes de hardware más avanzados, procesadores de última generación y los dispositivos de almacenamiento. Todos estos dispositivos están basados en el funcionamiento de millones de transistores, sin embargo, a diferencia del transistor original los que conforman estos dispositivos son infinitamente más pequeños, según la ley de Moore los transistores dentro de un microprocesador se duplican aproximadamente cada 2 años [1], esto se traduce en un aumento en el poder de cómputo (Figura 1.1), con esto en mente podemos inferir que llegará un punto en el que los semiconductores utilizados actualmente dejaran de funcionar ya que con la disminución de tamaño serán necesarias otro tipo de técnicas para la creación de transistores dentro de un microprocesador[4]. Para hacer frente a esta problemática se han hecho grandes avances en la espintrónica, la principal diferencia de esta tecnología con la electrónica tradicional es que además del estado de carga, aprovecha el espín de los electrones como un nuevo grado de libertad resultando en dispositivos más rápidos y eficaces en la transferencia de datos.

Los dispositivos espintrónicos son aparatos que aprovechan la polarización del espín de los electrones además de su estado de carga[5], esto hace que sean capaces de realizar una transferencia y lectura de datos mucho más eficaz en comparación

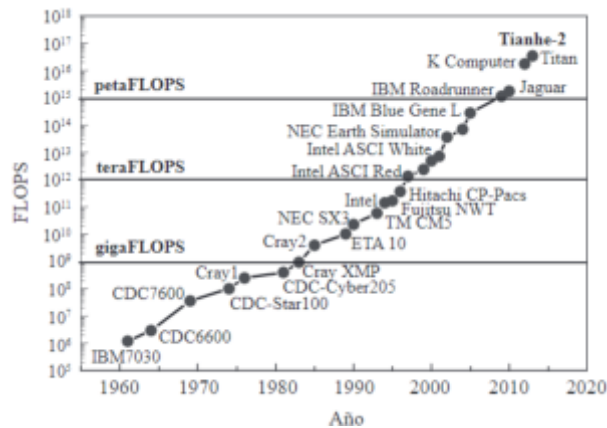


Figura 1.1: Evolución del poder de cómputo con el paso de los años[1].

con los dispositivos electrónicos basados únicamente en el estado de carga, esto los hace muy prometedores en el área de la computación cuántica en donde se requieren grandes velocidades de lectura y escritura (Figura 1.2), sin embargo, la espíntrónica se enfrenta a grandes retos como lo son sus materiales de construcción en los cuales debe existir la tan deseada polarización de espín[6], para cubrir esta necesidad se ha propuesto el uso de materiales semimetálicos en los cuales existe una polarización de espín del 100 % alrededor del nivel de Fermi lo que resulta muy atractivo para su uso en espíntrónica[7].

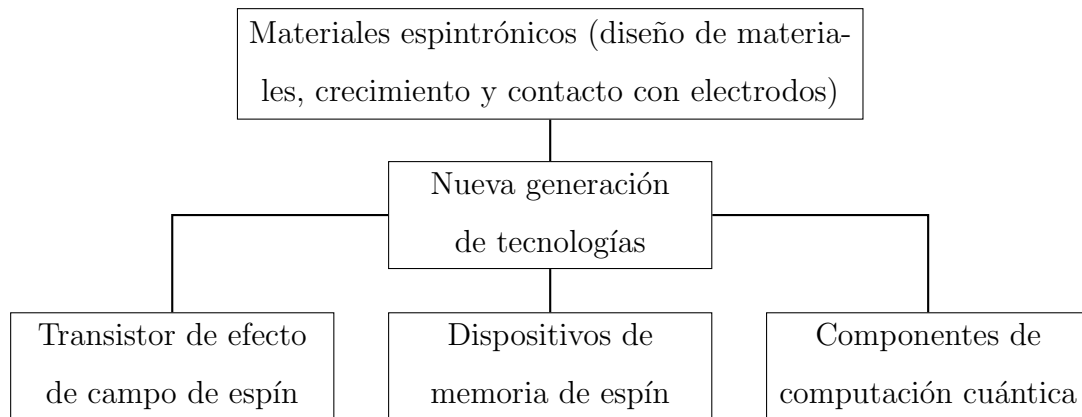


Figura 1.2: Áreas de estudio de materiales espíntrónicos[2]

El transistor de espín surge como resultado de la capacidad de los electrones de exhibir de forma natural uno de los dos (y sólo dos) estados de espín: los conocidos

como 'spin up' y 'spin down'. Así, los transistores de espín funcionan con el espín de los electrones como un sistema cuántico de dos estados. Los transistores de espín operan con electrones a un nivel más fundamental; es esencialmente la aplicación de electrones colocados en estados particulares de espín para almacenar información[3].

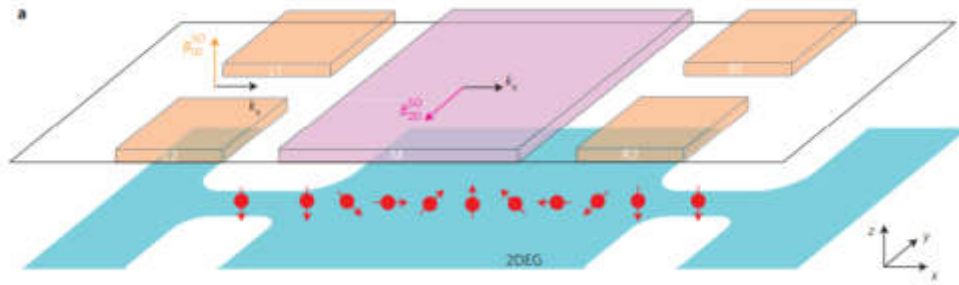


Figura 1.3: Esquema transistor de espín, los electrones pueden pasar a través del detector si su espín gira para ser paralelo a la dirección de polarización, y no pueden pasar si su espín es antiparalelo[3]

El carácter semimetálico se puede producir al unir un material de tipo magnético con un semiconductor, la interfaz entre estos dos materiales tendrá el efecto de espín polarizado característico, además de sus otras características como lo son la nula magnetización macroscópica y larga magnetorresistencia. Otra forma de lograr este efecto fue descrita por Pask et al., en donde el efecto de la tensión producida al unir un semiconductor y un material magnético da como resultado una polarización completa del espín en su interfaz[8].

En este proyecto se hará el análisis de la interfaz conformada por fosfuro de cromo (CrP) crecido sobre la superficie de fosfuro de aluminio (AlP), se eligieron estos dos elementos ya que investigaciones previas sugieren que el AlP induce una tensión del 5 % sobre el material magnético[8]. Por lo tanto, al crecer el CrP sobre el AlP se produce la tensión necesaria para producir el carácter semimetálico.

1.0.1 ANTECEDENTES

Cuando nos referimos a simulaciones computacionales inmediatamente se suele pensar en los típicos programas computacionales, ya sea videojuegos, programas de diseño o cualquier otro de uso popular, aunque estos son los usos más reconocidos de simulaciones, también existen determinadas herramientas computacionales que nos permiten simular el comportamiento de estructuras del mundo real, desde colisiones o dinámica de grandes galaxias hasta escalas totalmente opuestas como el nanomundo.

En los últimos años el estudio de materiales a escala nanométrica ha tenido gran auge dado que las propiedades de un material no están únicamente determinadas por sus componentes, estas también se ven afectadas en función de sus dimensiones y estructura. A escala nanométrica, la energía de superficie empieza a tomar relevancia en la caracterización de un material ya que propiedades cuánticas comienzan a tomar protagonismo a diferencia de su análisis a escala macroscópica.

El uso de herramientas computacionales tiene un rol importante en el diseño de materiales, y su caracterización, la predicción del comportamiento de estos a diferentes condiciones y la factibilidad de que este material sea posible de obtener. Además, en las últimas décadas se ha tenido un gran crecimiento en los recursos computacionales, así como la versatilidad de los algoritmos presentes en la ciencia de los materiales, lo cual nos asegura un mayor uso de estas herramientas[1].

Una de los métodos más empleados en los cálculos cuánticos para la simulación de materiales es la teoría del funcional de densidad (TFD). En la TFD, se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham las cuales son ecuaciones de tipo Schrödinger que tienen como variable básica la densidad electrónica en lugar de la función de onda[9].

La TFD es muy usada para evaluar los mecanismos de reacción en las superficies de materiales, detalles de la estructura electrónica en materiales, las superficies de materiales y defectos puntuales. Esta teoría nos permite encontrar la energía del estado fundamental para una estructura generada por las condiciones que nosotros

brindemos, así como realizar una optimización geométrica mediante la relajación de la longitud de los enlaces y las posiciones atómicas de acuerdo con las interacciones de la mecánica cuántica entre los átomos y sus electrones.

Una de las áreas con mayor crecimiento en la nanotecnología es la relacionada a los materiales inteligentes, en los cuales se aprovechan sus propiedades cuánticas a escala nano además de sus propiedades superficiales. Esta área del estudio de materiales ha generado grandes aplicaciones en diversos campos como la biotecnología, biomateriales, generación de energías limpias, descontaminación de agua, etc.

En el estudio de las superficies surgen nuevas preguntas sobre su estructura, estabilidad, reconstrucciones, coexistencia de fases y qué tipo de defectos como las vacancias, huecos, deformaciones, torceduras, entre otras más[10]. Tomando como ejemplo el carbono, este elemento tiene múltiples configuraciones cada una de ellas con propiedades muy diferentes.

1.0.2 FOSFURO DE ALUMINIO (ALP)

El fosfuro de aluminio (AlP) es un compuesto semiconductor de la familia III-V. Los compuestos que pertenecen a esta familia son ampliamente conocidos por sus aplicaciones en una serie de nuevas tecnologías, como dispositivos electrónicos y optoelectrónicos[11] además de haber sido usado en la generación de dispositivos electrónicos, entre estos dispositivos se encuentran los transistores bipolares de heteroestructura, los láseres de diodo, los fotodetectores, los moduladores electroópticos, etc.[12]. Además de estas aplicaciones, los semiconductores de la familia III-V son candidatos prometedores para el desdoblamiento solar del agua, ya que ofrecen notables tasas de conversión de energía en fotones mucho más altas que las de los sistemas tradicionales basados en el silicio[13].

La superficie de fosfuro de aluminio ha sido sintetizada experimentalmente[14], lograron crecer epitaxialmente AlP sobre GaP, para su uso como reflector de bragg

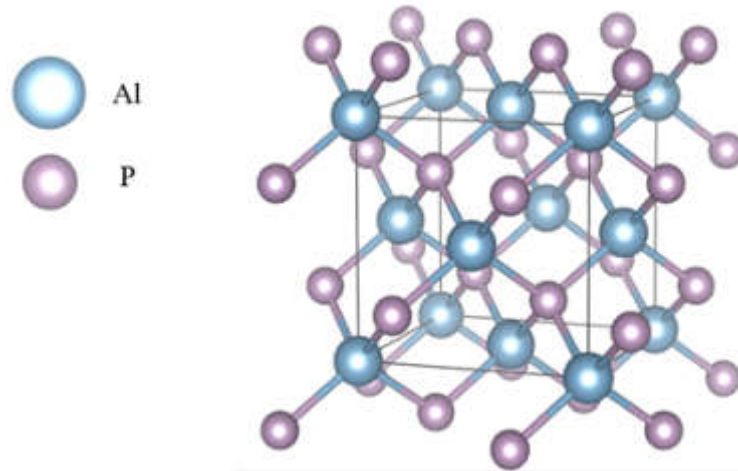


Figura 1.4: Estructura zinc blenda del AlP, figura hecha en VESTA

distribuido. De igual manera mediante crecimiento de película delgada Ishii et al. lograron sintetizar AlP/GaP[15]. Por otro lado, Houzay et al., crecieron aluminio en condiciones de ultra alto vacío sobre la superficie de InP creando así la interfase AlP/InP[16]. A pesar de que la superficie de AlP ha sido previamente estudiada no se conocen sus reconstrucciones superficiales, en compuestos de la misma familia III-V de semiconductores se han encontrado distintas reconstrucciones por ello para poder conocer a detalle el comportamiento del AlP es importante conocer sus posibles reconstrucciones superficiales. En este trabajo se investigarán las reconstrucciones tomando como base las encontradas previamente en compuestos de la misma familia.

El fosfuro de aluminio se puede encontrar en la naturaleza en diferentes configuraciones llamadas alótropos del aluminio los cuales difieren sus propiedades y clasificación dependiendo su estructura, pero en este trabajo solo se prestará atención a su forma de cristal en estructura zinc blenda, en la cual los átomos de aluminio toman las posiciones propias de la estructura FCC mientras que los átomos de fósforo se sitúan en posiciones tetrahedrales dentro de la estructura. El AlP en su estructura zinc blenda (ver Figura 1.4) tiene un parámetro de red reportado de aproximadamente 5.48 Å[8, 17, 18]. También se ha reportado ampliamente las propiedades semiconductoras de esta estructura la cual presenta una brecha prohibida

en el nivel de Fermi característico de un material semiconductor[19].

1.0.3 FOSFURO DE CROMO (CrP)

El fosfuro de cromo (CrP) es un compuesto que al igual que el AlP se presenta en diferentes formas las cuales difieren en propiedades y clasificación[20], hay alótropos del CrP que presentan un marcado comportamiento de semiconductor y otros con un carácter metálico, esto ha ocasionado que sea un material utilizado en gran variedad de aplicaciones, desde dispositivos electrónicos, optoelectrónicos hasta en fotocatalisis para reacciones de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés)[21, 22].

En esta investigación se estudiará únicamente la estructura zinc blenda del CrP, la cual se ha reportado ampliamente con un carácter metálico muy marcado[23, 8]. Al igual que en AlP la estructura de CrP está formada de la misma manera únicamente se intercambian los átomos de aluminio por los del cromo (ver Figura 1.5).

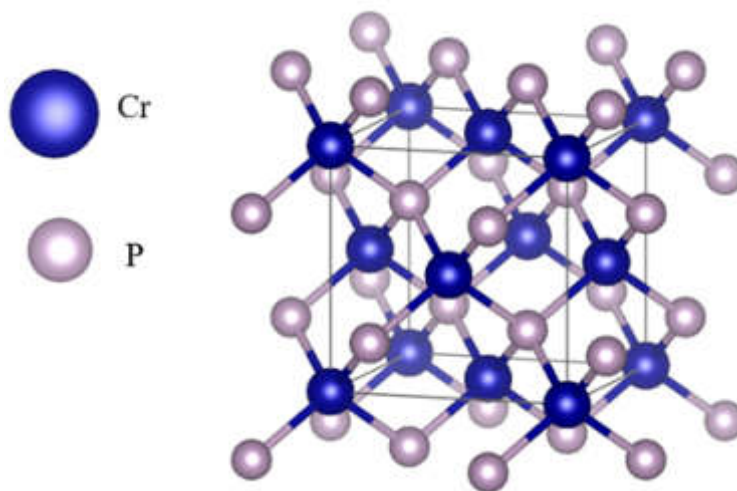


Figura 1.5: Estructura zinc blenda del CrP, figura hecha en VESTA

1.0.4 SEMI-METALES

Desde la primera predicción teórica de un material semimetálico (SM), esto es, uno en el que los electrones del espín mayoritario participan en la conducción y los del otro no. Se ha hecho un gran esfuerzo por entender, predecir y cultivar nuevos materiales con comportamiento semimetálico (SM). Uno de los principales impulsos de este esfuerzo ha sido el gran potencial de los SM en la espíntrónica, una nueva generación de la electrónica en la que se utiliza el espín del electrón y su carga, esto se aprovecha para lograr reducciones sustanciales de tamaño y/o mejoras en el rendimiento[24, 25]. En un SM, la estructura de bandas de un canal de espín (canal mayoritario) presenta estados disponibles sobre el nivel de Fermi (como en los metales) mientras que el otro canal de espín (canal minoritario) presenta un carácter semiconductor, por lo que la polarización del espín en el nivel de Fermi es completa (100 %) y el momento magnético es un número entero[26]. Los materiales espintrónicos parcialmente polarizados, como las estructuras estratificadas de Co/Fe ya han dado lugar a avances en las tecnologías de almacenamiento y procesamiento de la información, como las cabezas de lectura basadas en la magnetorresistencia (MR, por sus siglas en inglés), la memoria magnética de acceso aleatorio (MRAM, por sus siglas en inglés) y la tecnología de la información y los interruptores de corriente de espín[5, 27, 28]. Dado que los SM presentan magnetorresistencias muy grandes (idealmente, infinitas), no es de extrañar que el diseño y la realización de dispositivos SM sean uno de los temas más estudiados de la materia condensada.

1.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

El tema de este proyecto nace motivado por la problemática que se prevé ocurra debido a la creciente necesidad de nuevos dispositivos de almacenamiento. Ante la llegada de nuevas tecnologías surge la necesidad de reemplazar los materiales tradicionales como el silicio para su uso en dispositivos electrónicos por nuevos materiales

con mejores propiedades. Uno de estos materiales son los llamados semimetálicos los cuales son muy prometedores para ser utilizados en nuevos dispositivos de vanguardia en el área de la espíntronica los cuales aprovechan la polarización de espín como un nuevo grado de libertad lo que ocasiona que se desarrollen dispositivos más eficientes y poderosos que los tradicionales.

Motivado por esta problemática se estudiará la interfaz entre dos materiales, los cuales son el fosfuro de aluminio y el fosfuro de cromo, dichos materiales presentan una gran compatibilidad y propiedades necesarias (como su comportamiento semiconductor y metálico respectivamente), para que en su interfaz ocurra la polarización del espín otorgándole así el comportamiento SM como lo predice Pask et al.[8], una vez demostrado esto se espera poder caracterizar completamente la interfaz y así poder proponer sus posibles aplicaciones dentro del campo de la espíntronica.

1.2 HIPÓTESIS

Al crecer CrP sobre la superficie (001) de AlP se observará en la interfaz un marcado comportamiento semimetálico a consecuencia de la diferencia en el parámetro de red.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Mediante cálculos de primeros principios y el formalismo de energía de formación se investigará la estabilidad termodinámica de las interfaces CrP/AlP (001), así como sus propiedades electrónicas.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las reconstrucciones más estables para la superficie (001) de AlP mediante el formalismo de energías de formación.
2. Encontrar la estructura más estable para la interfase CrP/AlP haciendo uso del formalismo de energías de formación para interfaces.
3. Caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de la interfaz.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La ecuación de Schrödinger fue formulada en 1926 por Erwin Schrödinger, esta ecuación nos permite conocer el estado de un sistema, a través, de la función de onda. La versión independiente del tiempo de esta ecuación está dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r)}{\partial r^2} + V(r) \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.1)$$

Donde “ $\hbar$ ” corresponde a la constante de Planck, “ m ” es la masa, “ $\Psi(r)$ ” corresponde a la llamada función de onda que describe la naturaleza del sistema, “ $V(r)$ ” es el potencial al que esta sujeto el sistema y “ E ” es la energía del sistema. Esta ecuación también podemos escribirla con operadores, obteniendo así una forma más compacta.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{siendo} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \quad (2.2)$$

Donde $\hat{H}$ corresponde al operador de Hamilton también conocido como hamiltoniano. Si bien la función nos otorga información acerca del comportamiento del sistema, esta no tiene una interpretación física aceptada, sin embargo, podemos tra-

tar su módulo cuadrado $|\Psi|^2$ el cual nos hablará de una probabilidad de encontrar al sistema en determinado estado.

Como ya se mencionó, esta ecuación nos permite describir sistemas cuánticos, por ejemplo, para resolver el sistema de un átomo de hidrógeno el cual consta de un electrón y un núcleo, tomando esta ecuación y resolviéndola para una partícula con masa $m = m_e$ (donde m_e es la masa del electrón) sujeta a un potencial central, consecuencia de su atracción al núcleo. La solución de este problema es ampliamente conocida, y es la cual nos conduce directamente a la obtención de los llamados números cuánticos los cuales describen la forma en la que los electrones interactúan con el núcleo atómico.

2.2 EL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS

Cuando se habla de simulaciones de sistemas cuánticos, ya sean moléculas, solidos, líquidos, nanoestructuras, etc., esto siempre recae en el hecho de dar solución a una ecuación de tipo Schrodinger, con un número mucho mayor de partículas interactuando entre sí. Retomando el sistema de dos partículas (átomo de hidrógeno), en ese sistema se conoce una solución exacta ya que consta únicamente de un núcleo y un electrón, es decir, un problema de dos cuerpos, para intentar resolver los otros átomos de la tabla periódica necesitamos hacer ciertas aproximaciones de manera que no será posible obtener una solución exacta para sistemas con un número mayor a dos cuerpos.

Para hacer frente a este problema se define un operador hamiltoniano en donde las posiciones de los núcleos y los electrones se indican con los vectores R_A y r_i , respectivamente, de esta forma decimos que la distancia entre el i-ésimo y el j-ésimo electrón está dada por la relación: $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$, de manera análoga la distancia entre el A-ésimo y el B-ésimo núcleo es: $R_{AB} = |R_{AB}| = |R_A - R_B|$ y para el caso de la distancia entre el i-ésimo electrón y el A-ésimo núcleo: $r_{iA} = |r_{iA}| =$

$|r_i - R_A|$. Haciendo uso de estas relaciones de distancia podemos escribir el operador de la siguiente manera:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.3)$$

En donde Z_A y M_A son el número atómico y la relación entre masas del A -ésimo núcleo y el electrón. Observando el operador nos damos cuenta de que el primer elemento corresponde a la contribución cinética de los electrones, seguido de este primer termino aparece la parte correspondiente a la energía cinética de los núcleos, el tercer y cuarto elemento corresponde a la interacción coulombiana entre núcleos y electrones, y por último el termino restante corresponde a la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos.

2.3 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

De acuerdo con lo visto en la construcción del hamiltoniano de muchos cuerpos, no es posible dar con una solución analítica exacta por lo que era necesario hacer uso de ciertas aproximaciones. Una primera aproximación es desacoplar la interacción que ocurre entre los electrones y núcleos mediante lo que se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer. Como sabemos, los núcleos son cuatro órdenes de magnitud más masivos que los electrones, específicamente si tomamos como ejemplo el núcleo del hidrógeno que contiene un solo protón, vemos que el núcleo es 1836 veces más masivo que el electrón. Tomando lo anterior en cuenta para nuestro problema de múltiples cuerpos podemos decir que los electrones experimentan a los núcleos como estáticos y los núcleos experimentan a los electrones como una nube de carga, dicho esto se puede asumir que los electrones se adaptan instantáneamente a los cambios en la posición de los núcleos. De esta forma al tratar las consideraciones anteriores podemos desacoplar los electrones de los núcleos ya que la función de

onda electrónica sólo depende de la posición de los núcleos y no de su momento los que nos lleva a considerar que los electrones se mueven en un campo de núcleos en posiciones fijas, entonces la función de onda quedaría de la siguiente manera.

$$\Psi(R, r) = \psi_{nucleos}(R)\psi_e(r, R) \quad (2.4)$$

La energía total para el sistema de núcleos fijos debe incluir la contribución de los electrones y la repulsión entre núcleos, de esta forma la energía total del sistema es:

$$E_{tot} = E_e + E_{nucleos} \quad (2.5)$$

Donde E_e es la contribución debida a los electrones y depende paramétricamente de las posiciones de los núcleos y $E_{nucleos}$ es la energía debida a las repulsiones electrostáticas entre los núcleos ya que comparten la carga positiva.

$$E_{nucleos} = \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

Entonces si reescribimos el hamiltoniano para múltiples cuerpos, separando el hamiltoniano electrónico, donde únicamente se toman en cuenta la contribución cinética, coulombica entre electrones además de considerar la atracción entre núcleos y electrones.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.8)$$

Con esto quedaría resuelto el problema electrónico, ahora para tratar el movimiento de los núcleos, es posible estudiar el movimiento nuclear dentro de un campo

promedio de los electrones, o, dicho de otra manera, reemplazaremos las coordenadas electrónicas por valores esperados.

$$H_{nucleos} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(R) \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_{nucleos} \psi_{nucleos}(R) = E \psi_{nucleos}(r) \quad (2.10)$$

Donde la energía $E_{tot}(R)$ es la debida a los electrones, es decir, la superficie de energía potencial.

2.4 PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

El potencial atractivo ejercido sobre los electrones también se suele denominar potencial externo, V_{ext} , aunque el este potencial no se limita necesariamente al provocado por los núcleos, sino que puede incluir otro tipo de interacción debida a magnetismo, campos eléctricos externos, etc. De aquí en adelante sólo se tomará en cuenta el problema puramente electrónico de las ecuaciones 2.5 y 2.7.

La función de onda por si sola no es un observable, su interpretación viene cuando calculamos su modulo:

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.11)$$

Esta expresión representa la probabilidad de que los electrones $1, 2, \dots, N$ se encuentren simultáneamente en el volumen elementos $dx_1 dx_2 \dots dx_N$. Como los electrones son indistinguibles, esta probabilidad no debe cambiar si las coordenadas de dos electrones cualesquiera (aquí i y j) se intercambian, es decir:

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots; x_i, x_j, \dots x_N)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots; x_j, x_i, \dots x_N)|^2 \quad (2.12)$$

Para que esta igualdad sea valida las únicas posibilidades deben ser que o bien las funciones de onda sean iguales, o que el cambio de coordenadas dé lugar a una inversión del signo. Los electrones al ser partículas de tipo fermiones, estos poseen un espín semi-entero, es decir, $s = \frac{1}{2}$ y Ψ debe ser, por lo tanto, se debe dar el segundo caso antes mencionado, para que se cumpla la ecuación la función de onda de ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de coordenadas de espín de dos electrones cualesquiera:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots; x_i, x_j, \dots x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots; x_j, x_i, \dots x_N) \quad (2.13)$$

El efecto inmediato de este principio de antisimetría, que representa la generalización cuántica-mecánica del principio de exclusión de Pauli ("no hay dos fermiones que puedan ocupar el mismo estado"). Otro efecto lógico de la interpretación probabilística de la función de onda es que al integrar la ecuación 2.11 sobre todo el espacio esta será igual a uno. En otras palabras, el valor esperado de la posición de N electrones en cualquier lugar del espacio debe ser exactamente uno.

De manera mas formal podemos decir que los fermiones deben tener funciones de onda antisimétricas. Este principio no se aplica a bosones, cualquier cantidad de partículas con espín entero pueden compartir el mismo estado cuántico.

2.5 PRINCIPIO VARIACIONAL

Para resolver la ecuación de Schrödinger (ec 2.8) para una sistema arbitrario es establecer primero el operador de Hamilton específico del sistema objetivo. Para ello necesitamos describir completamente los elementos que conforman el hamiltoniano $\hat{H}$ que son particulares del sistema que estemos estudiando. Analizando la

(2.7) podemos observar que los únicos datos que dependen del sistema es el número de partículas, es decir, los electrones, N , y el potencial externo V_{ext} . Este último está completamente determinado dadas las posiciones y cargas de los núcleos. Todos los elementos restantes, en los que interviene la energía cinética o la interacción electrón-electrón, son invariantes del sistema particular que estemos estudiando. Un segundo paso es encontrar las eigenfunciones Ψ_i y los correspondientes eigenvalores E_i de $\hat{H}$. Una vez determinados los Ψ_i , todas las propiedades de interés pueden obtenerse aplicando los operadores adecuados a la función de onda. Desgraciadamente, este programa de aspecto sencillo e inocuo apenas tiene relevancia práctica, ya que, salvo algunas excepciones triviales, no se conoce ninguna estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger de forma exacta para sistemas atómicos y moleculares.

Sin embargo, existe una receta para acercarse sistemáticamente a la función de onda del estado base Ψ_0 , es decir, al estado que proporciona la menor energía E_0 . Se trata del principio variacional. En mecánica cuántica el valor esperado de un observable particular es representado por el operador:

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi_{Prueba} | \hat{O} | \Psi_{Prueba} \rangle \quad (2.14)$$

El principio variacional establece ahora que la energía calculada mediante la ecuación 2.14 como el valor esperado del hamiltoniano de cualquier función de onda de prueba Ψ_{Prueba} será un límite superior a la verdadera energía del estado base, es decir:

$$\langle \Psi_{Prueba} | \hat{H} | \Psi_{Prueba} \rangle = E_{prueba} \leq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.15)$$

La estrategia para encontrar la energía del estado base consiste en minimizar la función $E[\Psi]$ buscando entre todas las funciones de onda de N electrones que cumplan la condición de ser continua en todas partes e ser integrable cuadráticamente. Si estas condiciones no se cumplen, la normalización de la ecuación 2.11 sería imposible. La

función que otorga la energía más baja será Ψ_0 y la energía será la verdadera energía del estado base E_0 :

$$E_0 = \frac{\delta[E_0]}{\delta\Psi} = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\delta\Psi} \quad (2.16)$$

2.6 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (TFD)

Tomado como referencia las formulaciones encontradas anteriormente, exploraremos la técnica usada en este proyecto para resolver un sistema de muchos cuerpos. La teoría del funcional de la densidad (TFD) es uno de los métodos más utilizados para el estudio de materiales a diferentes niveles, desde átomos y moléculas hasta estructuras más complejas como superficies y nanoestructuras. El término funcional se define como una función cuyo argumento es en sí mismo una función, este se suele representar como $F[f]$ y se lee como “un funcional de la función f ” [29], al igual que en la sección anterior en donde la energía del estado base era funcional de la función de onda del estado base $E_0[\Psi_0]$.

En este método la variable básica es la densidad electrónica y no la función de onda lo que resulta en un método más eficiente desde un punto de vista computacional. Esta teoría se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn propuestos en 1964 [30]. El primer teorema conocido como “teorema de la existencia y unicidad” dice lo siguiente:

“El potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica. Por lo tanto, el Hamiltoniano y todas las propiedades del estado base están determinadas por la densidad electrónica.”

De este teorema podemos extraer que todas las propiedades de un sistema están completamente determinadas conociendo tan solo la densidad de carga $\rho(r)$

del estado base, dicho de otra forma, el valor esperado de cualquier magnitud observable es un funcional único de la densidad exacta del estado base, retomando el hamiltoniano obtenido para los electrones (ec. 2.7) redefiniermos sus componentes en función de esta nueva variable básica.

$$E[\rho_0(r)] = T[\rho_0] + T_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad (2.17)$$

Tomando este teorema definimos el funcional de la energía, donde el primer término se define como la interacción cinética de los electrones, el segundo termino corresponde a la interacción electrón-electrón y el ultimo termino se debe a la interacción núcleo-electrón. De este funcional de la energía los primeros dos términos se conocen como funcional universal ya que su forma es independiente de N , R_A y Z_A .

$$F = T[\rho_0] + T_{ee}[\rho_0] \quad (2.18)$$

Para este funcional universal, el primer término que corresponde a la energía cinética de los electrones se desconoce su forma exacta ya que la interacción entre electrones impide medir de manera exacta la energía cinética de cada electrón, por otro lado, el segundo termino contiene información de la interacción coulombica de los electrones además de un término no clásico conocido como intercambio.

El segundo teorema dice que: “Se puede definir un funcional universal para la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(r)$, valido para cualquier potencial externo $V_{ext}(r)$. Para un $V_{ext}(r)$ particular, la energía exacta del estado base del sistema es el valor del mínimo global de este funcional y la densidad $\rho(r)$ que minimiza el funcional es la densidad exacta $\rho_0(r)$ del estado base.”

De esta manera la teoría del funcional de la densidad reduce un problema de N cuerpos a la determinación de una función en tres dimensiones $\rho(r)$, la cual minimiza la densidad $E[\rho(r)]$.

2.7 DENSIDAD ELECTRÓNICA

Como se mencionó en la sección anterior, los teoremas de Hohenberg y Kohn nos permiten trabajar con la densidad electrónica $\rho(r)$ como la variable básica en lugar de trabajar con la función de onda. Esta se define como la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen mientras que los otros $N-1$ electrones tienen posiciones arbitrarias, dado que los electrones al ser partículas indistinguibles la probabilidad de encontrar cualquier electrón en cierta posición dentro de $d\vec{r}_i$.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.19)$$

Este cambio tiene varias ventajas respecto al uso de la función de onda, la primera de estas ventajas es que la densidad electrónica es un observable que se puede medir mediante técnicas experimentales. Otra de las ventajas se relaciona con los grados de libertad ya que la densidad electrónica depende solo de tres coordenadas espaciales y no de $3N$ coordenadas como la función de onda por lo que las ecuaciones se simplifican mucho. Por último, la densidad electrónica nos otorga información de los núcleos, al medirla se observarán cúspides en las zonas donde se encuentren los núcleos lo que nos da información sobre estos [29], al integrarla únicamente obtendremos el número total de electrones ($\int \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} = N$) además de que en el infinito la densidad electrónica tiende a cero, por lo tanto, decimos que es finita $\rho(r \Rightarrow \infty) = 0$.

2.8 ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Anteriormente se detallaron los teoremas que sustentan el TFD los cuales nos permiten trabajar con la densidad electrónica en lugar de la función de onda, también en base a estos se propone la existencia de un funcional universal pero como se men-

ciónó no se conoce su forma exacta los que no sigue impidiendo dar alguna aplicación práctica. Como una manera de atacar este problema se hace uso del formalismo propuesto por Kohn-Sham. En esta propuesta el sistema de electrones interactuantes original descrito en todas las secciones anteriores se mapea a un sistema auxiliar de electrones que no interactúan entre ellos bajo la influencia de un potencial efectivo y que además tiene la misma densidad del estado base $\rho_0(r)$ el cual en principio es exactamente igual al sistema original de electrones interactuantes. Para este sistema la densidad de carga en su estado fundamental se puede expresar como una suma sobre los orbitales.

$$\rho_0(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.20)$$

Donde s denota el sistema de electrones no interactuantes y las funciones de onda son las N soluciones de más baja energía de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Para este nuevo sistema de electrones no interactuantes se propone cambiar los términos del potencial universal, para el caso de la energía cinética de los electrones se tomaría la energía cinética de electrones no interactuantes el cual es un término conocido y para la interacción electrón-electrón se usa la propuesta de Hartree-Fock que describe las fuerzas de interacción puramente coulombicas.

Entonces retomando el potencial universal, se agregarían los términos descritos anteriormente para el caso de electrones no interactuantes, pero para no afectar la ecuación también se agregaría un término negativo para cada uno.

$$F = T[\rho] + T_s[\rho] - T_s[\rho] + T_{ee}[\rho] + V_H[\rho] - V_H[\rho] \quad (2.21)$$

Donde T_s corresponde a la energía cinética de los electrones no interactuantes y V_H corresponde al potencial de Hartree-Fock. Reordenando los términos del potencial universal nos quedaría la siguiente expresión:

$$F = T_s [\rho] + (T [\rho] - T_s [\rho]) + V_H [\rho] + (T_{ee} [\rho] - V_H [\rho]) \quad (2.22)$$

Agrupando las diferencias obtendríamos:

$$F = T_s [\rho] + V_H [\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (2.23)$$

Donde V_{XC} es conocido como el potencial de intercambio y correlación ya que contiene toda la información debida a las interacciones no conocidas del potencial universal.

Volviendo al funcional de la energía, pero ahora tomando los cambios hechos en el potencial universal.

$$E [\rho] = T_s [\rho] + V_H [\rho] + V_{XC}[\rho] + \int \rho(r)V_{eff}(r)dr \quad (2.24)$$

De este formalismo, es posible describir las ecuaciones de Kohn-Sham y su hamiltoniano, aplicando el método variacional y resolviendo las ecuaciones de Euler-Lagrange encontramos las ecuaciones que minimizan el sistema (estado base):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{XC} + V_{ext} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.25)$$

Donde el hamiltoniano de Kohn-Sham es:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.26)$$

Este método al igual que las aproximaciones anteriores simplifican el problema de N cuerpos, para un problema de N electrones que no interactúan y que se encuentran bajo la influencia de un potencial efectivo también llamado potencial de Kohn-Sham de la forma:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \quad (2.27)$$

Donde

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} = V_{KS} \quad (2.28)$$

2.9 CICLO AUTOCONSISTENTE

De todo lo anterior notamos que se forman un grupo de ecuaciones no lineales acopladas que pueden ser resueltas por medio de un ciclo de autoconsistencia (Figura 2.1).

El ciclo consiste de lo siguiente, en el inicio se genera una densidad inicial, esta puede ser cualquiera pero se suele tomar la densidad electrónica de las especies aisladas, en base a esta densidad se construye el potencial efectivo o también llamado potencial de Khon-Sham, con este potencial construido se sigue al siguiente paso el cual consiste en resolver las ecuaciones acopladas de Khon-Sham, una vez resueltas se procede a determinar la densidad electrónica del estado base, seguido de esto se compara en base a un criterio de convergencia esta nueva densidad con la densidad propuesta al inicio, si esta cumple con el criterio se procede a determinar los observables de interés, de lo contrario se genera una nueva densidad electrónica que pasara por el mismo ciclo así hasta cumplir con el criterio de convergencia.

2.10 CORRELACIÓN E INTERCAMBIO

La energía de correlación no suele ser sencilla de ejemplificar, pero se puede asociar a la misma naturaleza repulsiva entre los electrones, al estar todos en una cierta región del espacio no se pueden mover independientemente sin tener efectos

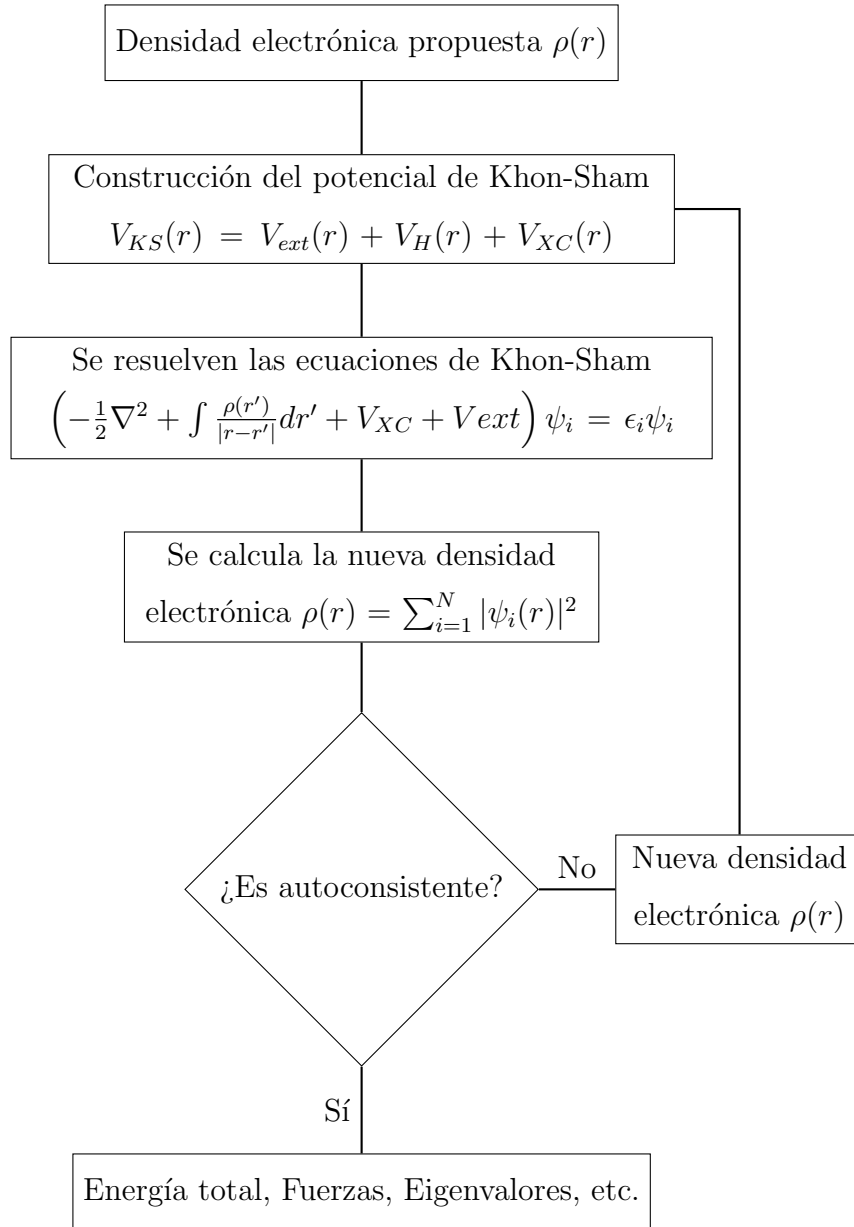


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistencia.

en los demás, de esto podemos decir que están correlacionados. Para el caso de la energía de intercambio se liga al principio de exclusión de Pauli, el cual dice que los electrones con el mismo estado deben tener una separación espacial entre sí para impedir que estos se encuentren en el mismo estado cuántico.

La manera más sencilla del término de intercambio y correlación es la aproximación de la densidad local (ADL), en esta aproximación, el funcional depende

únicamente de la densidad en la coordenada en donde se evalúa el funcional. Se basa en el modelo de gas uniforme de Thomas-Fermi, en el cual la densidad electrónica no varía en todo el espacio. El funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ se obtiene al integrar la densidad sobre todo el espacio:

$$E_{xc}^{ADL}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (2.29)$$

Donde $\epsilon_{XC}(\rho(r))$ es la energía de correlación e intercambio por partícula en un gas de electrones uniforme. Esta aproximación se implementará bien cuando la densidad electrónica sea parecida a la de un gas uniforme de electrones. De lo anterior se puede obtener el potencial de correlación e intercambio.

$$V_{XC} = \rho(r) \frac{d\epsilon_{XC}(\rho(r))}{d\rho(r)} + \epsilon_{XC}(\rho(r)) \quad (2.30)$$

En la ADL se asume que, para cada vector de posición r de la densidad de electrónica inhomogénea del sistema de interés, la densidad y el potencial de correlación e intercambio tienen los mismos valores de un sistema de gas de electrones homogéneo .

La densidad de correlación e intercambio para el caso del gas de electrones es desconocida, a excepción del nivel de Hartree-Fock, pero se han encontrado aproximaciones estocásticas muy precisas[31]:

Esta teoría aproximación tiene pocas aplicaciones prácticas ya que como se mencionó, es necesario contar con una densidad electrónica muy parecida a la de un gas uniforme de electrones lo que limita mucho sus usos, sin embargo, existen alternativas mucho más exactas para aproximar el funcional de correlación e intercambio basadas en la ADL.

2.11 APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO (AGG)

La precisión que ofrece la aproximación de la densidad local es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones. Por lo tanto, durante los primeros años en los que la ADL era la única aproximación disponible para la correlación e intercambio, la teoría del funcional de la densidad empleada en la física del estado sólido apenas y tuvo impacto en la química computacional. La situación cambió significativamente a principios de los años ochenta, cuando se desarrollaron las primeras extensiones exitosas de la aproximación de la densidad local.

La aproximación de gradiente generalizado (AGG) además de considerar la información de la densidad en un punto como la ADL, sino que ahora se complementa esta densidad con información del gradiente de la densidad de carga $\nabla\rho(\vec{r})$ esto para tomar en cuenta la no homogeneidad de la densidad de electrónica verdadera.

El funcional de correlación e intercambio se expresa como una función, tanto de la densidad local como del gradiente local de la densidad, por lo general como un “factor de mejora” (el cual depende de la densidad local y del gradiente), multiplicando los resultados de electrones homogéneos:

$$E_{xc}^{AGG}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) F_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (2.31)$$

Donde F_{xc} es el factor de mejora, este se escribe como función de r_s y de un gradiente de densidad reducida adimensional $s(r)$:

$$F_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) \Rightarrow F_{xc}(r_s, s(r)), \quad s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F\rho(r)} \quad (2.32)$$

Este tipo de funcionales suelen tener fallas y éxitos sistemáticos, por lo que su confiabilidad general se puede predecir. Algunas de las formas de funcionales del

tipo AGG más usados son: Perdew-Wang 92[32], Perdew, Burke y Ernzerhof 96[33] siendo estos los utilizados en el software en donde se realizarán los cálculos de esta investigación, RPBE o PBE revisado[34].

2.12 CORRECCIÓN DE HUBBARD

Cuando trabajamos con TFD es necesario determinar el tipo de aproximación para el funcional de intercambio y correlación, esto se repasó en secciones anteriores donde se definió la ADL y una mejora a esta llamada AGG, sin embargo existen elementos en donde estas aproximaciones serán muy poco exactas, dentro de estos esta el cromo, en el cual no solamente juegan un papel los electrones exteriores de los orbitales s y p, si no que también contribuyen al potencial los electrones interiores de los orbitales d y f, si no se toman en cuenta estas interacciones se presentaran fallos al determinar ciertas características como la energía del estado base, densidad de estados, estructura de bandas, etc. Para este tipo de especies surgió en los años 80's un método desarrollado por Anisimov et al.[35] que añade un factor de mejora llamado corrección de Hubbard, este método surgió a partir del modelo de impureza de Anderson[36] con la finalidad de refinar el potencial ADL de ahí su también nombre aproximación de la densidad local más un término adicional U (ADL+U). Tomando como referencia el método de impureza de Anderson[36], los electrones que conforman un átomo se dividen en dos subespacios:

1. Los electrones que interactúan en los orbitales s y p, estos de les da el nombre de delocalizados, los cuales se describen de buena manera por un potencial de tipo ADL ó AGG ($V_{XC}(\rho)$), usando pseudofuncionales de intercambio y correlación como los PBE[33].
2. Los electrones que interactúan en los orbitales d y f, llamados localizados, en los que se toma en cuenta la interacción coulombica y la degeneración del orbital.

Este refinamiento comienza por incluir un potencial que depende de la ocupación de los orbitales esto con el motivo de tomar en cuenta la interacción de repulsión entre los electrones de los orbitales d ó f . La mejora de este método también es necesaria para añadir contribuciones de campo medio dadas por interacciones de sitio $d \longleftrightarrow d$ (o $f \longleftrightarrow f$) como una corrección intra-atómica. Para añadir esta extensión de la ADL es necesario agregar una variable extra llamada matriz de ocupación para los orbitales $\hat{n}^\sigma$.

$$E^{ADL+U}[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E^{ADL} + E^U - E^{dc} \quad (2.33)$$

Donde E^U corresponde a la repulsión de Coulomb dada por interacciones de campo medio (es decir, la polarización del orbital en el modelo de la corrección de Hubbard) y E^{dc} subsana el conteo doble de auto-interacción y cuya forma de funcional de intercambio y correlación esta dada por:

$$E_x[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E_{XC}^{ADL}[\rho^\sigma] + \Delta E[\hat{n}^\sigma] \quad (2.34)$$

De esta manera la aproximación corrige la separación entre sub-bandas ocupadas y vacías que se indica por el parámetro de interacción de Coulomb con U [37].

2.13 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEL ESPÍN LOCAL (TFDEL)

La teoría del funcional de la densidad del espín local (TFDEL) es una extensión de la TFD para su aplicación en sistemas con un número impar de electrones, considerando el espín del electrón. En TFDEL, tanto la densidad electrónica como la densidad del espín, son cantidades fundamentales. La densidad del espín se define como la diferencia entre la densidad con espín hacia arriba $\rho \uparrow(r)$ y la del espín

hacia abajo $\rho \downarrow (r)$:

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.35)$$

Y la densidad electrónica total es la suma de las dos densidades:

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.36)$$

En TDFEL se tiene la ecuación de Kohn-Sham para cada espín:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} + V_{ext} \right) \psi_i^{\sigma} = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma} \quad (2.37)$$

2.14 ONDAS PLANAS

Ahora es necesario seleccionar una base en particular donde expandir los orbitales de Kohn-Sham que nos permita resolver las ecuaciones . Las ondas planas son el camino natural para seguir a la hora de expandir estos orbitales ya que al trabajar con sistemas de estado sólido estos suelen estar relacionados con la periodicidad asociada a una red y a los potenciales de interacción.

Dicho lo anterior, es posible expresar la función de onda electrónica de un sistema periódico como una suma de ondas planas. Para establecer esta representación hacemos uso del teorema de Bloch, el cual nos permite representar la función de onda para un sistema periódico de la siguiente forma:

$$\psi_i(r) = e^{ikr} U_i(r) \quad (2.38)$$

La parte exponencial de la ecuación anterior representa la llamada onda plana con vector de onda k y $U_i(r)$ corresponde a una sistema periódico que se itera a lo

largo de todas las celdas unitarias, y tiene la siguiente forma:

$$U_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_{i,G} e^{iGr} \quad (2.39)$$

Donde el volumen de la celada unitaria esta representado por la variable $V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ y $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$ representa los vectores del espacio reciproco, donde a su vez a_i y b_j son los vectores primitivos de la red en el espacio real y reciproco, respectivamente, en los cuales se cumple la siguiente relación: $a_i \cdot b_i = 2\pi \delta_{ij}$.

Utilizando una notación más compacta:

$$f(r) = \sum_G C(G) e^{iG \cdot r} \quad (2.40)$$

Reemplazando r por $r + T$ podemos demostrar que dicha función, tiene la periodicidad de la red cristalina.

$$f(r + T) = \sum_G C(G) e^{iG \cdot (r+T)} = \sum_G C(G) e^{iG \cdot r} e^{iG \cdot T} \quad (2.41)$$

Para un sistema periódico $e^{iG \cdot T} = 1$, ya que $G \cdot T = 2\pi n$ con $n = hn_1 + kn_2 + ln_3$, entonces:

$$\Rightarrow f(r + T) = f(r) \quad (2.42)$$

Donde queda demostrado, que toda expansión (estados de kohn-sham) de este tipo, tiene la periodicidad de la red directa. Así las ondas de Bloch de los electrones son periódicas, porque utilizamos la estructura del sistema para calcularlos.

Retomando la ec. 2.39, Sustituyendo $U_i(r)$ en la función de onda electrónica obtenida mediante el teorema de Bloch, se obtiene la función de Khon-Sham pero con base expandida en ondas planas de la siguiente manera:

$$\psi(r) = \psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i(k+G)r} C_{n,k}(G) \quad (2.43)$$

Donde k es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y n es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham, como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{G'} \left\{ -\frac{1}{2}|k + G|^2 \partial_{G,G'} + V_{eff}(G, G') \right\} C_{n,k}(G') = \epsilon_{n,k} C_{n,k}(G) \quad (2.44)$$

2.15 PSEUDOPOTENCIALES

En secciones anteriores se definió la teoría necesaria para tratar nuestro problema de múltiples cuerpos ahora es necesario hablar de las especies en sí. En la formación de enlaces químicos entre los átomos solamente son de interés los electrones de valencia ya que estos son los únicos que participan en los enlaces y también son los responsables de las propiedades físicas y químicas derivadas de estos enlaces.

Los electrones presentes en capas más internas del átomo, llamados “electrones internos” por su traducción del inglés “core electrons”, no participan en los enlaces y permanecen sin cambios ante un potencial externo debido a que permanecen confinados por la atracción al núcleo, como ya se mencionó los únicos que participan son los electrones de valencia, estos cambian y se adaptan a un nuevo entorno químico. Es por esto por lo que en los cálculos solo se toman en cuenta explícitamente los electrones de valencia y los electrones internos como un solo objeto. Para realizar esta condición lo que se hace es sustituir el fuerte potencial iónico del núcleo y de los electrones internos por un pseudopotencial, o sea, un potencial ficticio, efectivo, más débil, el cual actúa sobre un conjunto de pseudofunciones de onda de los electrones de valencia (ver Figura 2.2).

Al expandir las funciones de onda de los electrones de valencia en ondas planas se tiene el problema consistente en que cerca del núcleo atómico estas funciones

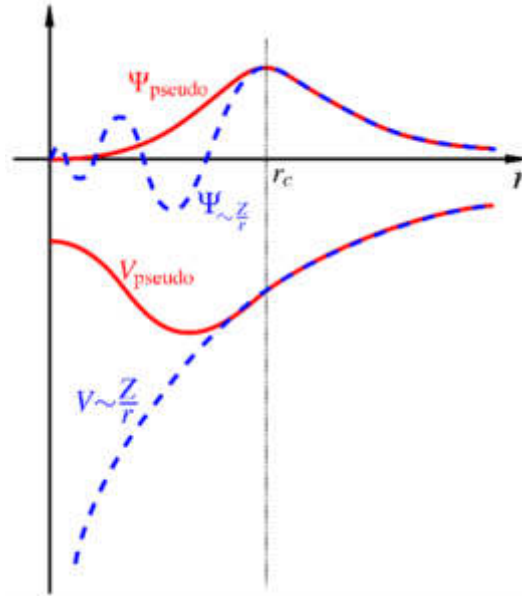


Figura 2.2: Pseudopotencial y pseudofunciones de onda comparados con la función de onda y potencial real. Imagen tomada de Xinguo Ren

de onda tienen que oscilar muy rápidamente, ya que deben ser ortogonales a las funciones de onda de los electrones cerca del núcleo. Estas oscilaciones dan origen a una energía cinética grande, lo que en los cálculos computacionales significa que se requiere un gran número de ondas planas para modelar este comportamiento de forma adecuada, y, como consecuencia, requieren de tiempos de cómputo más largos. Un pseudopotencial es una función de la región del núcleo que produce funciones de onda iguales a funciones de onda verdaderas, pero dentro de la región del núcleo las pseudofunciones no tienen nodos radiales.

2.16 PSEUDOPOTENCIALES ULTRASUAVES

Los Pseudopotenciales ultrasuaves surgen de la necesidad de eliminar las restricciones de conservación de la norma, con lo cual se pueden construir pseudofunciones mucho más suaves, esto se ilustra en la Figura 2.3.

Este tipo de pseudos son completamente locales y se desvanecen fuera de los

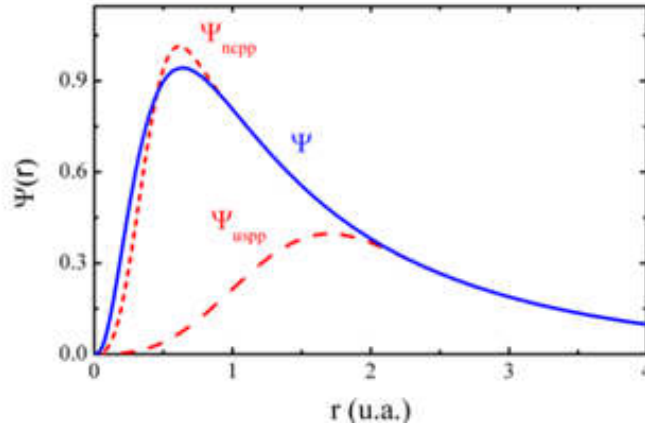


Figura 2.3: Comparación de las funciones de onda producidas por pseudopotenciales que conservan la norma y ultra suaves. Imagen tomada de Xinguo Ren, Lecture on First-principles Computations

electrones internos, no conservan la norma, gracias a esto se obtienen pseudo funciones más suaves. Estos se utilizan en sistemas donde se involucren orbitales localizados d y orbitales p de la primera fila de la tabla periódica. Además, estos pseudopotenciales son de gran relevancia al trabajar con los orbitales 3d, que no poseen estados de core igual a 1, esto hace que sean muy localizados y por lo tanto difíciles de representar en base de ondas planas. Comparando con los conservadores de la norma, estos pseudopotenciales ultra suaves tienen una mayor transferibilidad para sistemas que posean ocupación de los orbitales 3d, esto ha hecho que sean ampliamente usados en los cálculos de TFD y son los que se usan en este trabajo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE

El software computacional Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) es un programa computacional para el modelado de materiales a escala atómica[38, 39](Figura 3.1). Por ejemplo, cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular de mecánica cuántica a partir de primeros principios.



Figura 3.1: Logo de VASP

VASP calcula una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

En VASP, las cantidades centrales, como los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica y el potencial local, se expresan en función de conjuntos básicos de ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando pseudopotenciales que conservan la norma, pseudopotenciales ultrasuaves, o usando el método de proyector de onda aumentada (PAW).

Para determinar el estado base electrónico, VASP hace uso de técnicas eficientes iterativas de diagonalización de matrices, como el método de minimización residual con inversión directa del subespacio iterativo (RMM-DIIS) o algoritmos de Davidson bloqueados. Éstos se acoplan a esquemas muy eficientes de mezclas de densidad como Broyden y Pulay para acelerar el ciclo de autoconsistencia.

3.2 MÉTODO DE LA SUPERCELDA

El modelo de supercelda permite estudiar distintos modelos no periódicos como las superficies, esto empleando un conjunto de base de ondas planas con condiciones de contorno periódicas en tres direcciones. Para simular de manera correcta la superficie a estudiar, se debe dejar un espacio vacío considerable en la súper celda ($15\text{\AA}$). Esto es para evitar las interacciones de la superficie con su repetición en el eje ortogonal a esta, simulando de manera efectiva una superficie expuesta al vacío[40, 7].

3.3 FORMALISMO DE ENERGÍAS DE FORMACIÓN SUPERFICIAL (EFS)

El formalismo de energías de formación superficial (EFS) es de gran utilidad ya que nos otorga una manera de determinar la estabilidad termodinámica de una superficie bajo ciertas condiciones[7, 41]; además, gracias a este formalismo es posible

comparar dos estructuras que poseen un número diferente de especies atómicas que mediante el criterio de mínima energía sería imposible compararlas. El formalismo de energía de formación superficial corresponde al análisis puramente termodinámico de una estructura en el cual se toman dos condiciones como frontera.

Partiendo de la energía libre de Gibbs, sabemos que:

$$G(P, T) = U + PV - TS \quad (3.1)$$

Donde T es la temperatura del sistema, P la presión, S la entropía y U la energía interna, los cálculos DFT se realizan en ausencia de temperatura y en condiciones de vacío ($P \rightarrow 0$), por lo que $G \approx U$, en los cálculos podemos considerar que $U \approx E$, donde E es la energía total del sistema en estudio. Así, para sistemas abiertos la energía libre de Gibbs se escribe como:

$$G(P, T) = E - \sum n_i \mu_i \quad (3.2)$$

Donde n_i es el numero de especies y μ_i es el potencial químico de la i-esima especie. Ahora haciendo el tratamiento para el bulto y la superficie asumimos el equilibrio termal con el fin de aplicar el equilibrio termodinámico, obteniendo así la siguiente expresión:

$$\mu_A^{bulk} + \mu_B^{bulk} - \Delta H_f = \mu_{AB}^{bulk} = \mu_A + \mu_B \quad (3.3)$$

Donde ΔH_f es la entalpia de formación del bulto del compuesto AB, y se cumple que los potenciales químicos de los bultos del elemento A y B son mayores o iguales al potencial químico de los elementos en su forma individual, por lo tanto, tenemos la siguiente condición:

$$\mu_A \leq \mu_A^{bulk}; \mu_B \leq \mu_B^{bulk} \quad (3.4)$$

Entonces para la energía de formación obtenemos la siguiente forma dadas las condiciones anteriores:

$$E_f = \frac{1}{A}[E^{slab} - E^{ref} - \Delta n_A \mu_A - \Delta n_B \mu_B] \quad (3.5)$$

Donde A es el área de la superficie, E^{slab} es la energía de la superficie a analizar, E^{ref} es la energía de una referencia arbitraria y Δn_i es el exceso o déficit de la i-esima especie. De la ecuación anterior para obtener las rectas de estabilidad se tomarán como rango condiciones ricas en A donde $\mu_A = \mu_A^{bulk}$ y $\mu_B = \mu_{AB}^{bulk} - \mu_A^{bulk}$, para el siguiente limite se toman condiciones ricas en B donde $\mu_B = \mu_B^{bulk}$ y $\mu_A = \mu_{AB}^{bulk} - \mu_B^{bulk}$. Este método nos permite a partir de la energía del estado base, obtenida a través del TFD, evaluar la estabilidad termodinámica relativa de un sistema.

El procedimiento para obtener las líneas de EFS, se describen en la Figura 3.2:

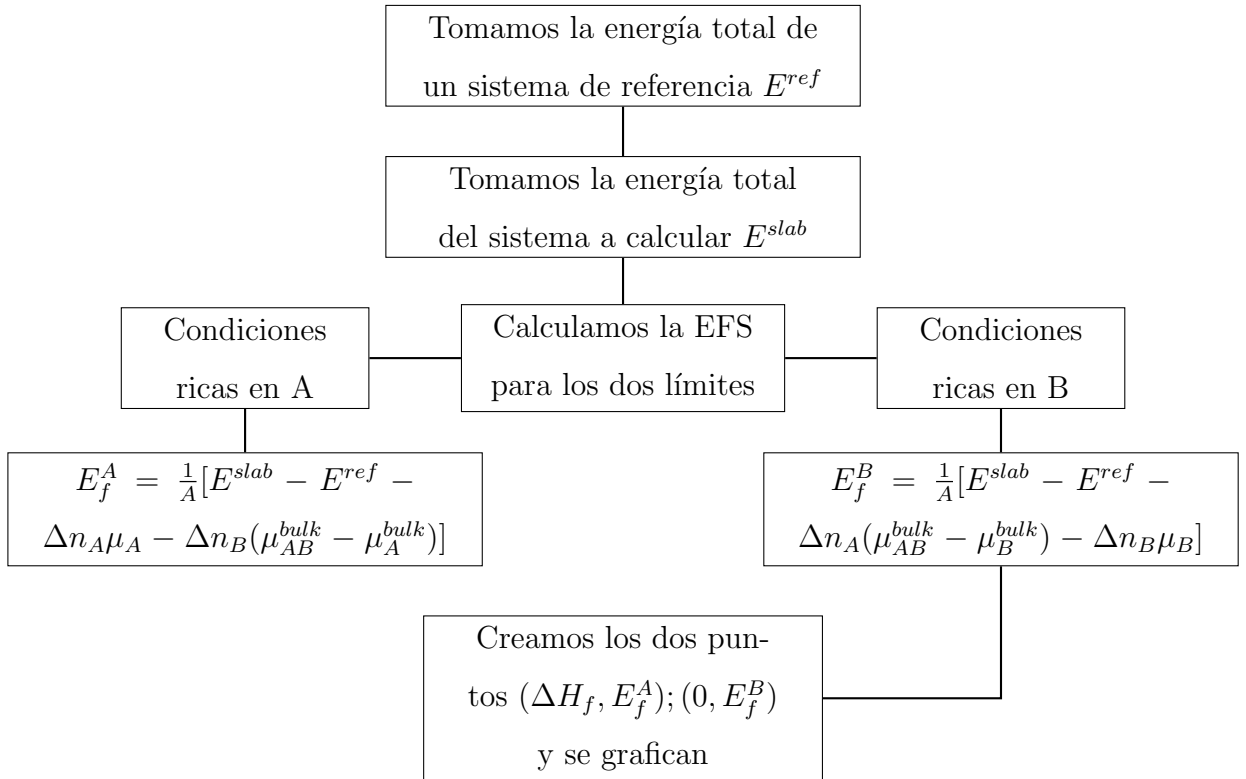


Figura 3.2: Diagrama para cálculo de las EFS.

3.4 DETALLES COMPUTACIONALES

En las simulaciones computacionales del presente trabajo se utilizaron los siguientes parámetros:

- El potencial de intercambio y correlación se modeló con la Aproximación del Gradiente Generalizado (AGG) bajo la parametrización Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE).
- La interacción entre iones y electrones se modeló utilizando pseudopotenciales tipo PAW.
- La energía de corte utilizada para la expansión de la función de onda en ondas planas fue de 450 eV.
- Para la optimización de la energía de corte y puntos k de los volúmenes y de la superficie se realizaron cálculos autoconsistentes SCF.
- Para la optimización del parámetro de red se realizaron cálculos de tipo relax.
- Se modelaron estructuras con periodicidades de dimensiones (1×1) , (2×2) , (2×4) y (2×6) , a todas estas se les generó un vacío de $15\text{\AA}$ en el eje z , con el fin de evitar interacción entre celdas adyacentes.
- Para los cálculos de densidad de estados se realizaron cálculos de tipo relax con coordenadas de estructuras previamente relajadas.
- Se utilizó un mallado de puntos- k para la primera zona de Brillouin igualmente espaciados de $(8 \times 8 \times 8)$ para el bulto, estos valores se redimensionaron en función de la periodicidad de cada estructura.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL

Durante la primera parte del proyecto se realizaron cálculos de optimización en los cristales de fosfuro de aluminio y fosfuro de cromo antes de empezar a trabajar con estructuras más complejas esto para determinar la incertidumbre y coste computacional de los cálculos. Para la optimización estructural de los cristales se siguieron tres pasos.

El primer paso consiste en optimizar la energía de corte, este parámetro nos permite fijar el número de ondas planas y con esto podremos tener una mejor representación del comportamiento de la función de onda. Para optimizar este parámetro únicamente se corre iterativamente un cálculo de autoconsistencia variando únicamente el valor de la energía de corte, de este cálculo obtendremos una energía final la cual graficaremos en función del valor que asignamos a la energía de corte. Para el cristal AlP se tomó como valor optimo 480eV , ya que como se puede observar en la Figura 4.1, a partir de ese valor de energía de corte deja de variar.

Una vez obtenido un valor optimizado para la energía de corte este será el que se usará en todos los cálculos mostrados de aquí en adelante. El segundo paso de la optimización estructural consiste en encontrar un valor óptimo para los puntos

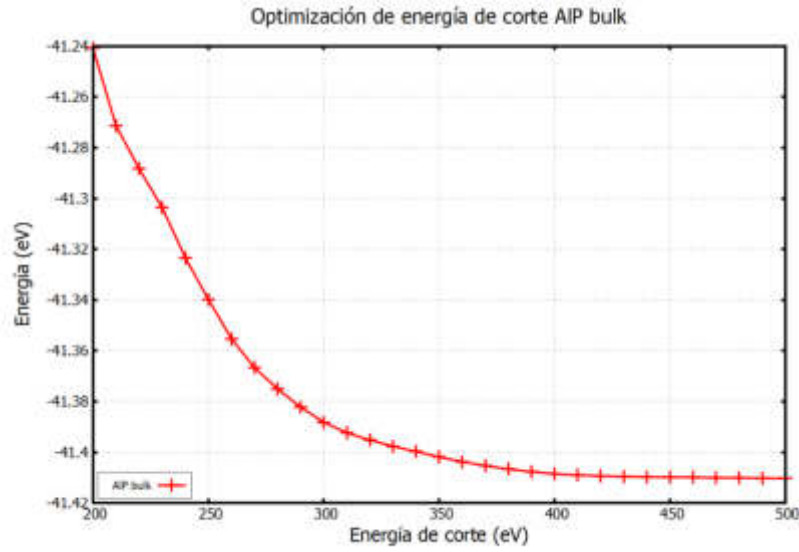


Figura 4.1: Gráfica de la optimización de la energía de corte del fosfuro de aluminio en volumen.

k, estos son los vectores de Bloch que nos permitirán muestrear la primera zona de Brillouin. En los cálculos de volumen del fosfuro de aluminio y fosfuro de cromo al tratarse de estructuras cúbicas los puntos k en las tres dimensiones son iguales, por lo tanto, la variación de estos se realizó variando todos a la vez en un rango de 2 a 15 puntos k, obteniendo las curvas que se muestran en la Figura 4.2.

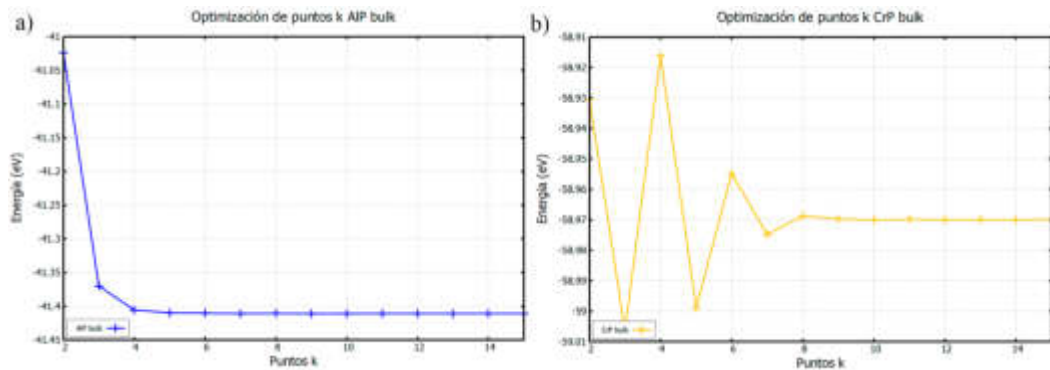


Figura 4.2: Gráfica de optimización de puntos k, a) AIP en volumen y b) CrP en volumen.

Para ambos sistemas se optó por un valor de $8 \times 8 \times 8$ en los puntos k ya que a

partir de ahí se puede observar una estabilidad en el comportamiento de las curvas, estos puntos k se tomarán como la base para los cálculos posteriores y únicamente se redimensionarán dependiendo la estructura con la que se trabaje.

Por último, se optimizará el parámetro de red, en este caso a diferencia de los anteriores se realizará un cálculo de tipo relax en el cual se varían las posiciones atómicas. Para la optimización se varió el valor del parámetro de red desde $4.42\text{\AA}$ hasta $6.42\text{\AA}$, en este caso se toma un criterio de mínima energía para determinar un valor óptimo del parámetro de red. El mínimo de energía para el fosfuro de aluminio se encontró cuando el valor del parámetro de red es de $5.51\text{\AA}$ y para el fosfuro de cromo cuando es de $5.31\text{\AA}$, estos mínimos se pueden observar en las curvas que se muestran en la Figura 4.3.

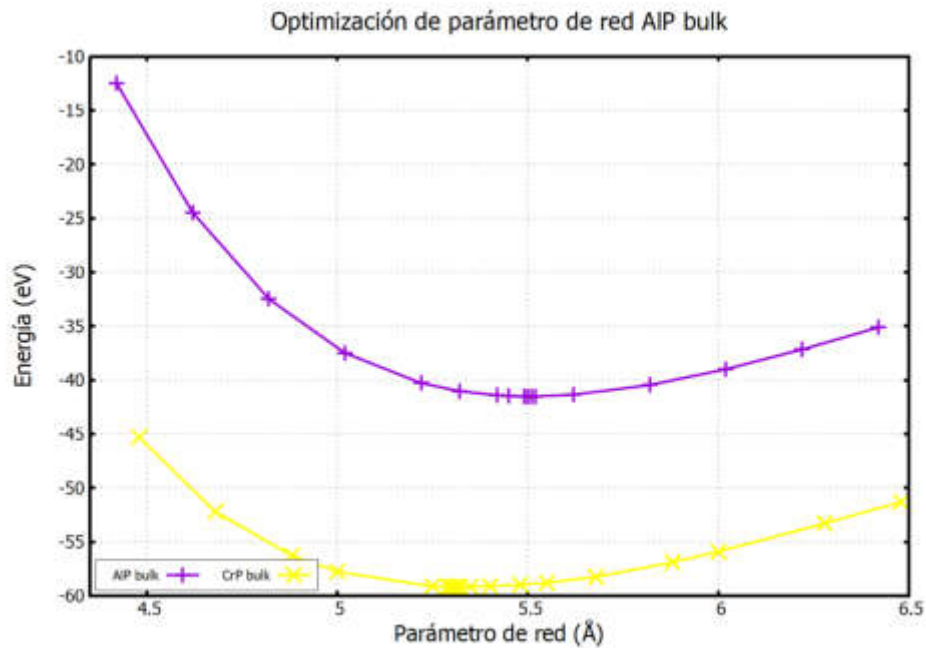


Figura 4.3: Gráfica de optimización de parámetro de red para el AlP y CrP en volumen.

El valor obtenido para el fosfuro de aluminio coincide con lo reportado previamente en la literatura ($5.50\text{\AA}$)[8], sin embargo para el caso del fosfuro de cromo el valor reportado es de $5.42\text{\AA}$, lo que difiere $0.11\text{\AA}$ con nuestros resultados[23, 42, 8] es-

to debido a que el cromo presenta electrones localizados en los orbitales d, los cuales no son bien descritos por la TFD, para solucionar esto, se hizo uso de la corrección de Hubbard, la cual es una corrección intraatómica, donde las interacciones coulombianas entre electrones localizados son moduladas a mano, mediante el parámetro U con el fin de tener una mejor aproximación al potencial real, en este caso también fue necesario optimizar el parámetro de la corrección el cual se realizó de igual manera variando el valor de U y optimizando el parámetro de red para cada uno de estos valores esto se hizo hasta encontrar un valor que se acerque lo máximo posible al valor reportado tanto experimental como teóricamente $5.4\text{\AA}$. Se varió primeramente U desde 1 hasta 5 pero a partir de $U = 1$ el parámetro de red sobrepasó los $5.4\text{\AA}$ por lo que se decidió trabajar con valores entre 0 y 1 llegando así al valor de $U = 0.48$ el cual dio como valor óptimo de parámetro de red $5.41\text{\AA}$. Ver Figura 4.4.

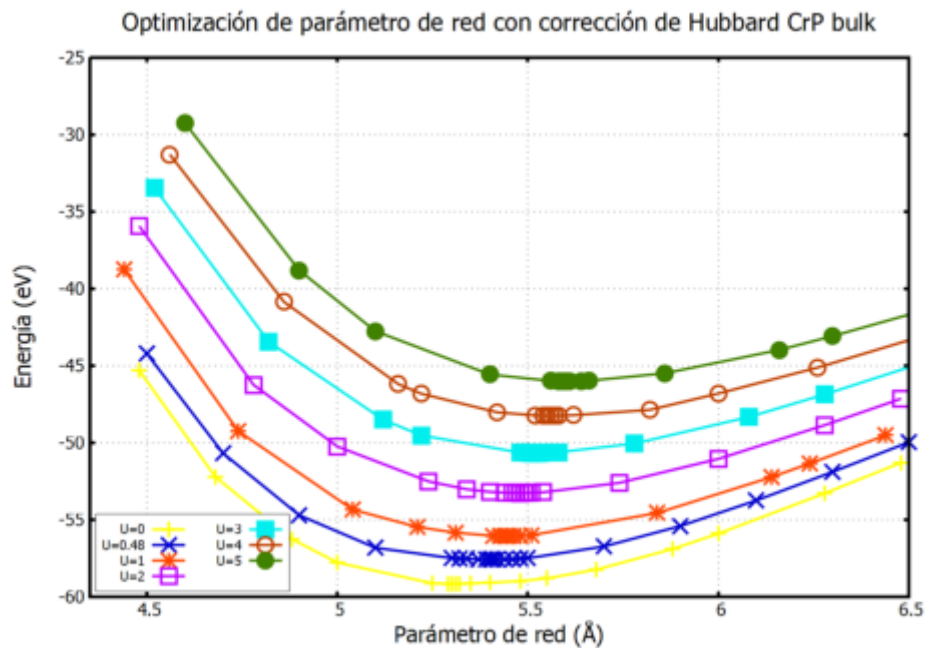


Figura 4.4: Optimización del parámetro de red para el CrP en bulto con distintos valores de U para la corrección de Hubbard.

Con los parámetros optimizados se caracterizó el comportamiento de cada uno de los cristales haciendo un cálculo de densidad de estados. Para el fosforo de alu-

minio se pudo observar un marcado gap en el nivel de Fermi (2.5eV) (ver Figura 4.5) lo que nos indica un comportamiento semiconductor lo cual coincide con lo reportado[43, 44]. En el caso del fosfuro de cromo podemos notar que existen estados en el nivel de Fermi por lo tanto se trataría de un material con comportamiento metálico.

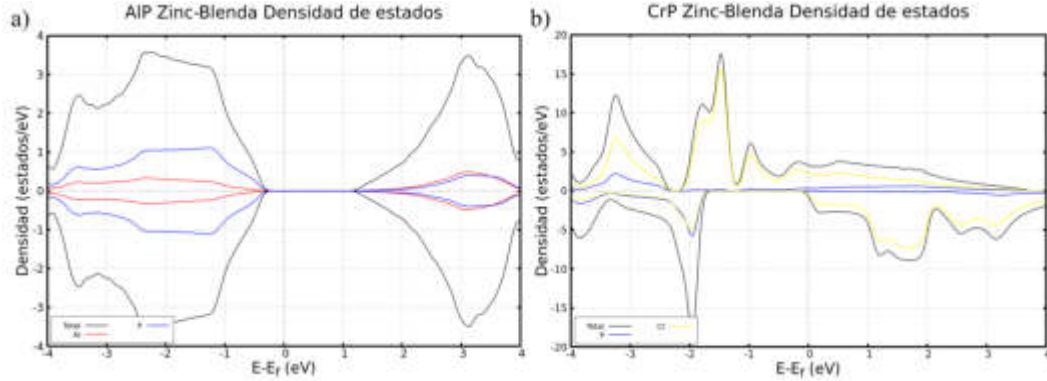


Figura 4.5: Densidad de estados total para a) AlP en bulto y b) CrP con $U=0.48$.

Para el CrP existe la fase metaestable cloruro de sodio (NaCl), esta estructura se tomará en cuenta más adelante por ello también se analizó su energía y se comparó con la energía de la estructura zinc blenda esto para analizar las regiones de volumen donde cada fase tiene mayor relevancia. En la Figura 4.6a se muestra la optimización de los volúmenes para la estructura NaCl y zinc blenda, se observa que la fase NaCl tiene una menor energía en regiones de volumen inferiores, pero pueden coexistir ambas fases debido a que presentan energías cercanas.

Para la fase NaCl, se determinó un parámetro de red óptimo de $4.92\text{\AA}$ y observando su densidad de estados total (ver Figura 4.6b) podemos observar que existen estados en el nivel de Fermi para ambos espines por lo que concluimos que esta fase presenta dos canales de espines.

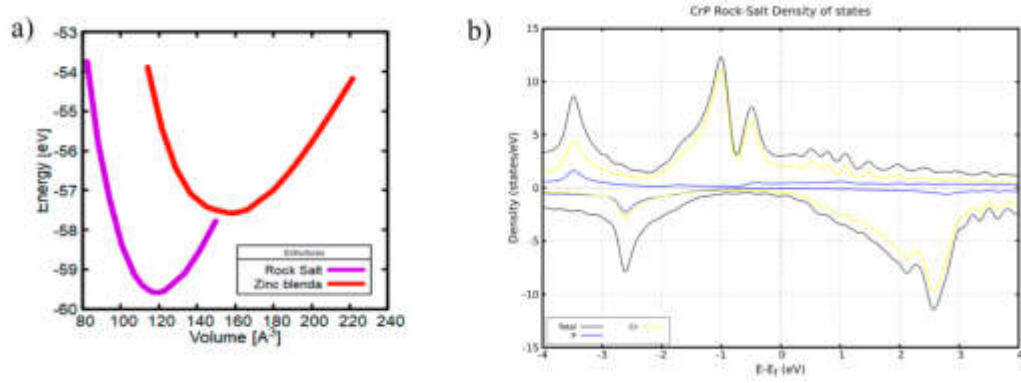


Figura 4.6: a) Optimización Energía vs Volumen para las estructuras NaCl y zinc blenda del CrP y b) Densidad de estados para la estructura NaCl del CrP.

4.2 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

En la sección anterior se presentaron los cálculos necesarios para poder comenzar a trabajar con las estructuras del fosfuro de aluminio y fosfuro de cromo. Lo siguiente que se realizó fue calcular las entalpías de formación de ambos compuestos para esto fue necesario trabajar con los elementos que los conforman por separado para obtener los potenciales químicos tanto de los elementos como de los compuestos.

Para determinar la entalpía de formación se tomará como punto de partida la ecuación 45 vista en la sección anterior y se despejará el termino ΔH_f el cual corresponde precisamente a la entalpía o calor de formación, con esto quedaría la siguiente expresión:

$$\Delta H_f = \mu_A^{bulk} + \mu_B^{bulk} - \mu_{AB}^{bulk} \quad (4.1)$$

Adaptando esta expresión para el fosfuro de aluminio y el fosfuro de cromo tendríamos las siguientes expresiones:

$$\Delta H_f = \mu_{Al}^{bulk} + \mu_P^{bulk} - \mu_{AlP}^{bulk} \quad (4.2)$$

$$\Delta H_f = \mu_{Cr}^{bulk} + \mu_P^{bulk} - \mu_{CrP}^{bulk} \quad (4.3)$$

Una vez obtenidas estas dos ecuaciones únicamente será necesario calcular el potencial químico de cada especie. Para determinar el potencial químico del aluminio se utilizó su forma en estructura FCC, se calculó su energía final y posterior a esto se dividió entre el número de especies que conforman la estructura. Para el fósforo y el cromo se hizo el mismo procedimiento, se utilizaron las estructuras de fósforo blanco y FCC respectivamente. Por último, para los compuestos se trabajó con las estructuras previamente mostradas, es decir, zinc blenda y se dividió entre el número de especies del compuesto. Todo lo anterior se resume en la Tabla 4.1 la cual muestra los resultados obtenidos de potencial químico para cada elemento y compuesto además de la entalpía de formación, siendo $1.36eV$ para el caso del fosforo de aluminio y $0.4eV$ para el fosforo de cromo, estos resultados son convincentes con los reportados previamente tanto experimental como teóricamente[45].

Elemento	Energía [eV]	No. Especies	μ_i [eV]	ΔH_f [eV]
Al	-14.977	4	-3.744	—
Cr	-36.468	4	-9.117	—
P	-126.445	24	-5.269	—
AlP	-41.509	4	-10.376	1.365
CrP	-59.146	4	-14.786	0.400

Tabla 4.1: Calculo de potenciales químicos y entalpías de formación para el AlP y CrP.

4.3 RECONSTRUCCIONES SUPERFICIALES DE LA SUPERFICIE ALP (0 0 1)

Con la estructura óptima obtenida en las secciones anteriores fue posible aplicar el método de la supercelda. Este método consiste en replicar la celda para generar una periodicidad en la simulación de la estructura para obtener un mejor modelo de las propiedades presentes en el sistema además de permitir aplicar el teorema de Bloch a las funciones de onda.

El primer paso para generar la supercelda fue rotar la estructura 45° para facilitar la visualización, a partir de esta vista se puede observar la estructura periódica y de ahí es posible generar la superficie, una vez hecho esto se genera vacío de aproximadamente $15\text{\AA}$ en la parte superior esto con el fin de evitar la interacción entre las monocapas adyacentes además en la base se congelan las posiciones de los átomos y se saturan con pseudoátomos de hidrógeno con carga de 1.25 para evitar la acumulación de carga y simular un apilamiento de capas, todas ellas con la misma estructura de las capas saturadas. En la Figura 4.7 se muestra el procedimiento para pasar del volumen a la superficie (001) – $[1 \times 1]$.

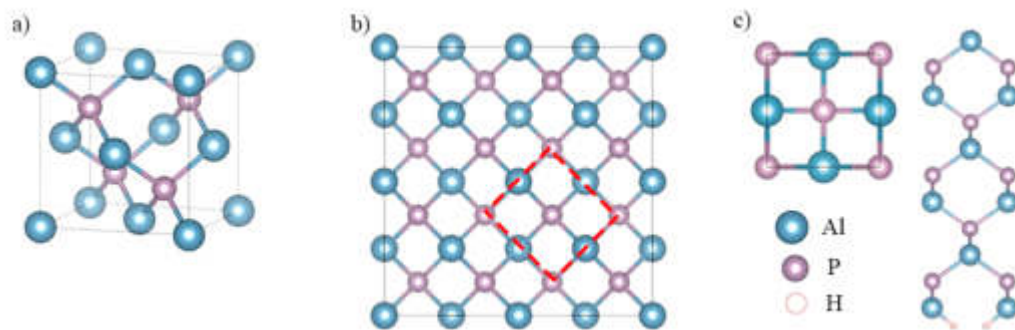


Figura 4.7: a) Estructura zinc blenda del AlP, b) Estructura de dimensión (2×2) en rojo se muestra la selección para la superficie y c) Superficie (1×1) del AlP con hidrógenos en la base.

Para esta nueva estructura se repitieron los cálculos de optimización de puntos

k y parámetro de red esto para corroborar que no se hayan modificado debido a las transformaciones que se aplicaron. Para los puntos k se mantuvieron los valores del bulto (ver Figura 4.8a) y para el parámetro de red se obtuvo un valor estable de 3.92Å (ver Figura 4.8b).

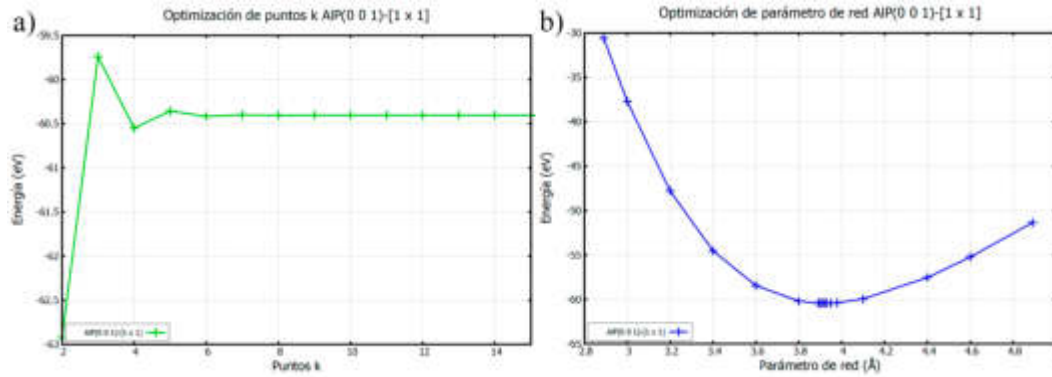


Figura 4.8: Optimización a) puntos k, b) parámetro de red superficie AlP.

La superficie (001) es polar, es decir, los planos paralelos a la superficie están formados únicamente por átomos de P o de Al. Como consecuencia, la estructura de la superficie estable muestra varias reconstrucciones que difieren claramente de las terminaciones ideales, para modelar las posibles superficies se tomaron como referencia las encontradas en los semiconductores de las familias III-V. En nuestros cálculos, hemos considerado todas las configuraciones atómicas que fueron descritas anteriormente por Esser et al.[46] y Froyen Zunger[47].

Para modelar las reconstrucciones superficiales se tomó como referencia la superficie ideal (1 × 1) descrita anteriormente (ver Figura 4.7c) y a partir de esta se modificaron sus dimensiones para crear superficies de dimensiones (2 × 2), (2 × 4) y (2 × 6) para estas se conservaron los parámetros previamente optimizados únicamente se reescalaron los puntos k en función de la dimensión (4 × 4 × 1, 4 × 2 × 1 y 4 × 1 × 1 respectivamente). Con base en estas superficies se modelaron diferentes terminaciones que han sido reportadas previamente en semiconductores de la familia III-V (ver Figura 4.9).

Se calcularon las energías de formación superficial de las reconstrucciones que

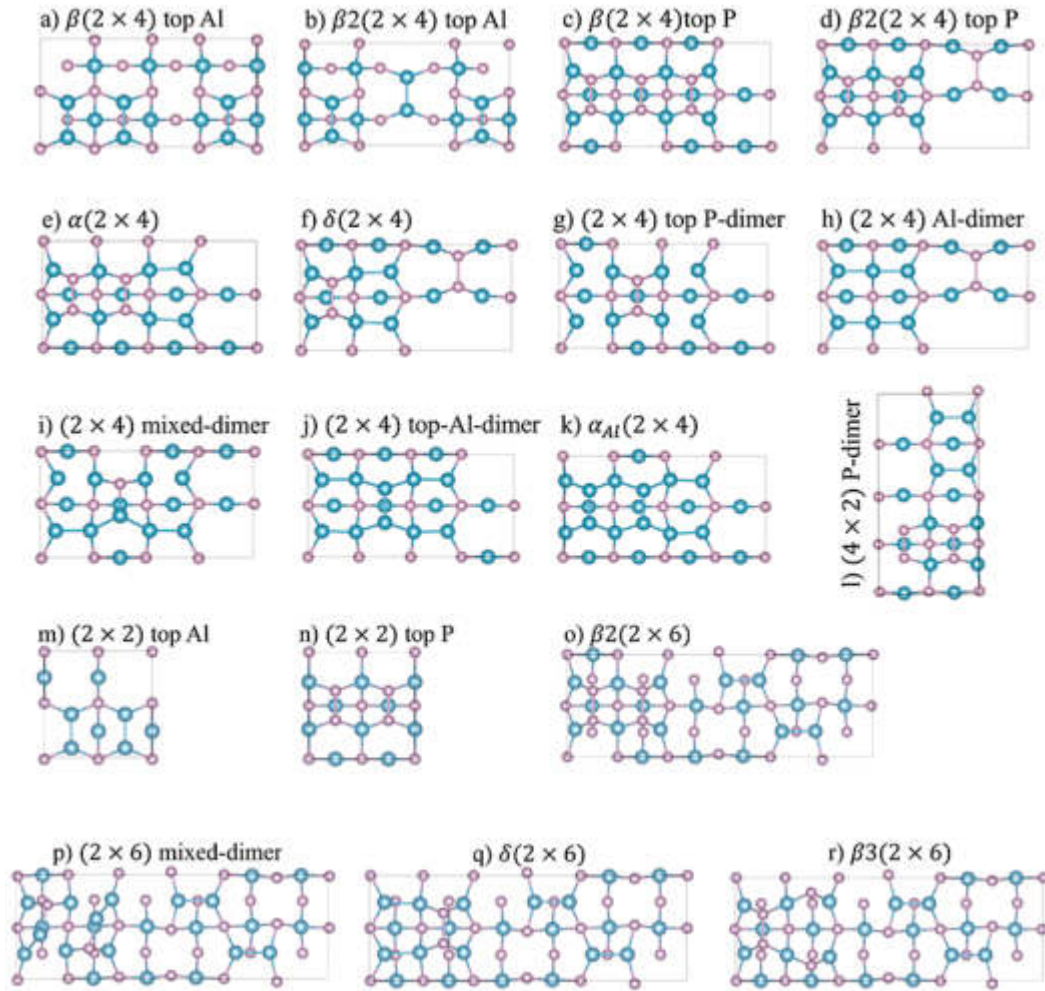


Figura 4.9: Reconstrucciones superficiales para la superficie de AlP.

se muestran en la Figura 4.10, donde se tomó como referencia la energía de la superficie ideal terminada en Al. Se observaron diferentes estructuras con energías más bajas tanto en condiciones ricas en P como en Al. De estas estructuras, destacan la d) $\beta(2 \times 4)$ top P, f) $\delta(2 \times 4)$, i) (2×4) mixed-dimer, n) (2×2) top P y q) $\delta(2 \times 6)$ por tener las energías más bajas, es decir, las más estables termodinámicamente.

Las energías relativas de formación de la superficie se representan en función del calor de formación del AlP (μ_{AlP}) en la Figura 4.10, en esta gráfica al ser energías relativas respecto a una referencia (ideal (1×1) terminada en Al) para determinar la estabilidad se toman las que tengan una menor energía, es decir, las rectas que

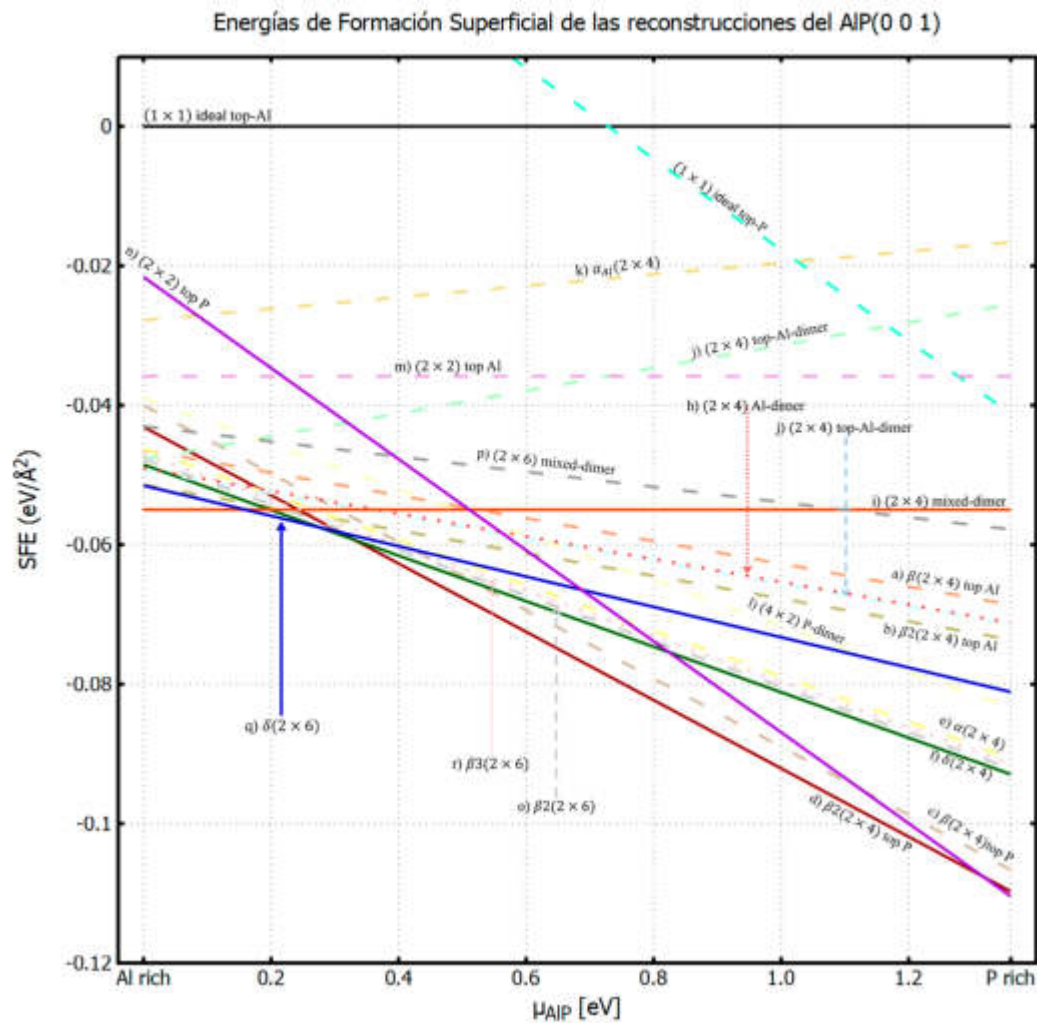


Figura 4.10: Gráfica de energías de formación superficial de las reconstrucciones del AIP.

aparezcan más abajo en la gráfica, en la Figura 4.10 se muestran en color sólido las estructuras que presentaron una energía menor en algún rango del calor de formación. Se encontraron cinco reconstrucciones estables diferentes, la más estable en un mayor rango del calor de formación desde 0.35eV hasta 1.25eV corresponde a la estructura d), también llamada $\beta_2(2 \times 4)$ top P (ver Figura 4.11d), esta estructura presenta una terminación superficial de 2 dímeros de P con una distancia de enlace de $2,26\text{\AA}$, además tiene 2 vacancias de Al en la monocapa inferior y en la bicapa anterior contiene una dimerización de átomos de P. La siguiente estructura presenta estabilidad en condiciones pobres en P, corresponde a la estructura f) $\delta(2 \times 4)$ (ver

Figura 4.11f), esta reconstrucción presenta un dímero de P en su superficie que tiene una distancia de enlace de $2,27\text{\AA}$, en la monocapa inferior formada por átomos de Al, se presentan dos dímeros de Al con una distancia de enlace de $2,63\text{\AA}$. La estructura i)(2×4) mixed-dimer (ver Figura 4.11i) presenta estabilidad en condiciones de ricas en Al, hay un dímero mixto entre P y Al en la superficie de la reconstrucción que tiene una distancia de enlace de $2,37\text{\AA}$, en la monocapa inferior formada por Al, hay dos dímeros de Al con una distancia de enlace de $2,62\text{\AA}$. Por último, la estructura q) $\delta(2 \times 6)$ (ver Figura 4.11q) que muestra estabilidad en condiciones de $\approx 20\%P$.

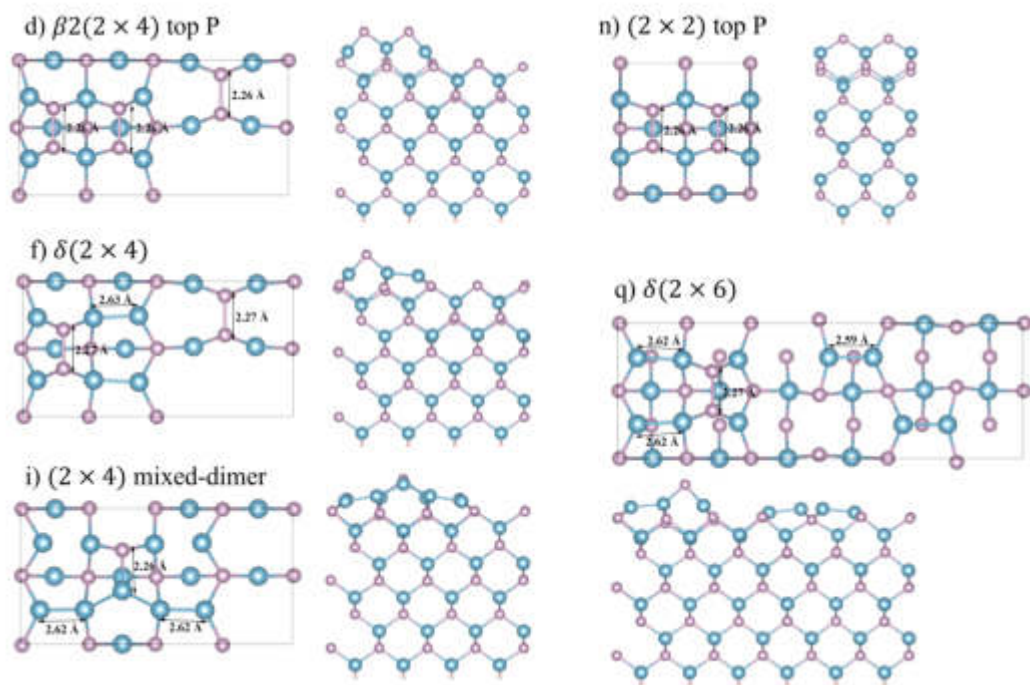


Figura 4.11: Reconstrucciones con mayor estabilidad del AlP.

La estructura n)(2×2) top P (ver Figura 4.11n), muestra estabilidad en regiones ricas en fósforo, pero analizando su composición podemos darnos cuenta de que es equivalente a una estructura ideal únicamente se presentan dímeros de fósforo, aunque en esencia se trata de una terminación ideal.

Las superficies pueden ser producidas por una variedad de condiciones experimentales y cinéticas de crecimiento fuera del equilibrio y, por lo tanto, éstas podrían

corresponder a mínimos locales de la energía libre, pero no necesariamente a mínimos globales. Por otra parte, los criterios de estabilidad de las reconstrucciones pueden reducirse a 3 reglas (incluida la relajación 1×1):

1. Minimización de los enlaces libres: los átomos de la superficie se relajan de sus posiciones para reducir la energía libre de la superficie mediante la formación de enlaces libres. Estas superficies minimizan el número de enlaces libres formando nuevos enlaces; los restantes tienden a estar saturados.
2. Compensación de carga: un requisito físico que limita las posibles reconstrucciones es que no se acumule carga en la superficie.
3. Aislante (semiconductor): esta regla es una consecuencia de 1 y 2. Los dímeros inclinados son una prueba de esta regla. Si los dímeros están presentes, las bandas asociadas a los dímeros se solapan en energía para determinados vectores de onda.

Como se mencionó anteriormente las energías de formación de la superficie se representan en función del potencial químico del AlP (μ_{AlP}). De todas estas superficies, las terminadas en P muestran estabilidad. La reconstrucción con 2 dímeros de P ($\beta 2(2 \times 4)$) mostró una energía mayor que la de 3 dímeros de P ($\beta(2 \times 4)$) en un amplio rango de composición; desde concentraciones moderadas de P ($\approx 38\%$) hasta ricas en P (100%). Según nuestros cálculos, sólo $\beta 2(2 \times 4)$ top Al exhibió más estabilidad dentro de la región rica en Al ($82 - 100\%$) y $\delta(2 \times 4)$ ($62 - 82\%$ de Al).

Analizando la estabilidad relativa entre $\beta 2(2 \times 4)$ top P y $\beta(2 \times 4)$ top P, los átomos de P del bulto son de coordinación 4 mientras que los átomos de P de los dímeros son de coordinación 3, comparando $\beta 2(2 \times 4)$ top P y $\beta(2 \times 4)$ top P, identificamos que la eliminación de 2 cationes (Al) de la superficie $\beta(2 \times 4)$ top P genera un número igual de dímeros de aniones (P) en $\beta 2(2 \times 4)$ top P (más estable). En lugar de 3 enlaces libres con un total de 3 electrones, el sistema ganó energía con sólo 2 enlaces libres después de la formación de vacantes de Al. Por lo tanto,

el mecanismo de los dímeros P sería la tendencia dominante dentro de las regiones pobres en Al.

Cuando se comparan $\alpha(2 \times 4)$ y $\delta(2 \times 4)$, las vacancias de Al en las terrazas promueven la formación de dímeros de P en lugar de la superficie. Por otro lado, la regla 2 también se cumple porque la neutralidad electrostática está garantizada. En las regiones ricas en Al (18–38 % P), cuando no hay suficiente P, las reconstrucciones de las vacancias se privilegian como $\delta(2 \times 4)$ en lugar de $\beta 2(2 \times 4)$ top P.

El Al y el P tienen un tamaño diferente, mientras que el Al tiene radios atómicos de $0.14nm$ y el P de $0.19nm$ los dímeros de P-Al ($2.37\text{\AA}$) podrían ajustarse a la del cristal $2.38\text{\AA}$. Así, los dímeros o heterodímeros mixtos de P-Al podrían ajustarse mucho mejor las características del volumen, por lo que un intercambio Al-P podría ser energéticamente favorable. Sin embargo, como se muestra en la Figura 18, la reconstrucción (2×4) mixed-dimer resultó ser menos estable que los sistemas $\beta(2 \times 4)$ top Al y $\beta 2(2 \times 4)$ top Al, sólo se prefiere en el régimen rico en Al (82 – 100 %). Aunque los heterodímeros parecen desempeñar un papel importante para explicar la nucleación y el crecimiento de las superficies III-V.

4.3.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Una vez descritas las reconstrucciones más estables tanto energética como estructuralmente toca conocer las propiedades electrónicas que estas presentan. En la Figura 4.12 se muestran las densidades de estados totales así también como la contribución de cada elemento. Observando estas densidades vemos que para los casos de d) $\beta(2 \times 4)$ top P, f) $\delta(2 \times 4)$, i) (2×4) mixed-dimer, y q) $\delta(2 \times 6)$ existe un gap en el nivel de Fermi por lo que decimos que se conserva el carácter semiconductor del bulto para estas reconstrucciones superficiales, para el caso de n) (2×2) top P vemos que existen estados en el nivel de Fermi, este comportamiento era esperado ya que como se mencionó anteriormente esta reconstrucción no es más que la super-

ficie ideal formando dímeros de fósforo, esto favorece a la obtención de estos estados otorgando así este carácter metálico en el nivel de fermi.

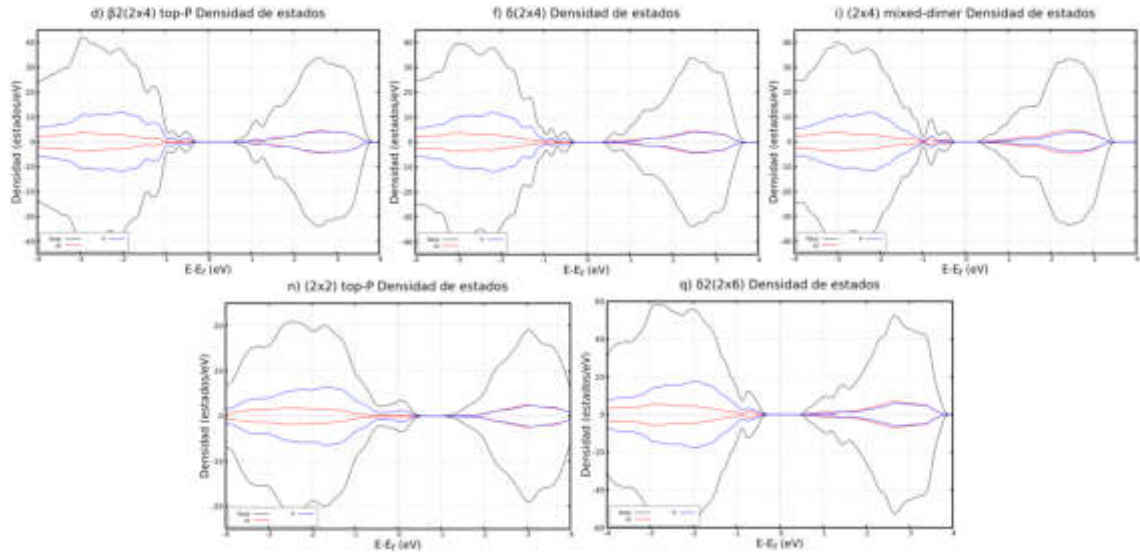


Figura 4.12: Densidades de estados de las reconstrucciones más estables.

4.4 INTERFASE CrP/ALP(0 0 1)

En la sección anterior se logró describir completamente la superficie del ALP, una vez hecho esto estudiamos la interfaz, para este punto el objetivo general fue trabajar el ALP y CrP en conjunto y así poder analizar la interfase entre estos dos compuestos.

4.4.1 ESTADOS INICIALES

Para comenzar a construir la interfaz el primer paso consistió en incorporar átomos de Cr en el modelo de la superficie ideal (2×2) del ALP para sus dos posibles terminaciones (Al y P). Para dicha adsorción, los átomos de Cr se colocaron en los diferentes sitios de alta simetría, y una vez probada la adsorción en estos puntos, se

compararon sus energías con el fin de encontrar la estructura más estable. Para el caso del sistema cúbico de la estructura zinc blenda esta cuenta con 4 sitios de alta simetría los cuales coinciden con las 4 diferentes posiciones de los átomos en dicha estructura (ver Figura 4.13).

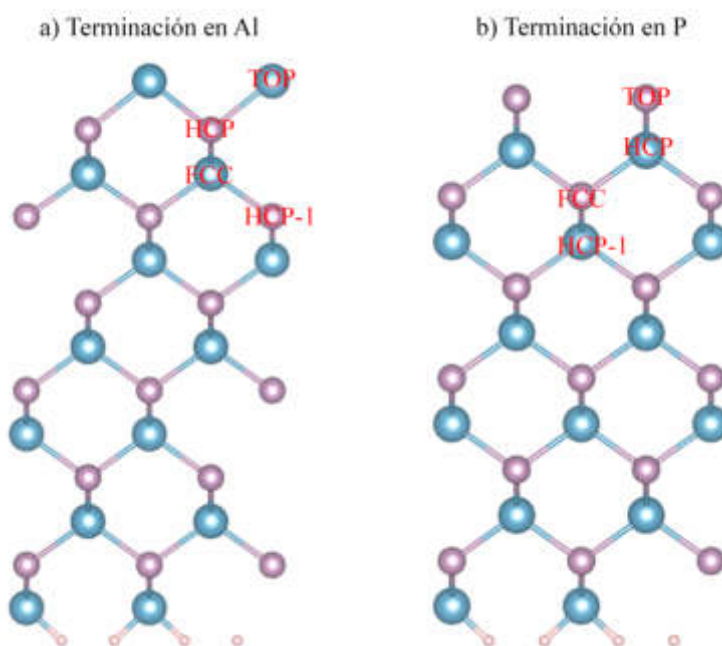


Figura 4.13: Sitios de alta simetría para la estructura ideal (2×2) del AlP.

Para el cálculo de las energías en cada uno de los sitios de alta simetría se tomó como referencia el sitio “TOP”, al tener el mismo número de átomos es posible comparar con los demás sitios de alta simetría y únicamente se consideró el criterio de mínima energía para determinar la estabilidad de cada uno de los sitios. Al ser una estructura de dimensión (2×2) cada sitio de alta simetría tendrá otros 3 equivalentes de modo que la adsorción se realizó agregando 1 solo átomo de Cr a la vez así hasta completar la monocapa completa de Cr, en la Tabla 2, aparecen las energías relativas de cada sitio en las columnas aparecen las leyendas $\frac{1}{4}ML$, $\frac{1}{2}ML$, $\frac{3}{4}ML$ y $1ML$, esto nos indica únicamente el número de átomos de Cr adsorbidos para este caso serían 1,2,3 y 4 átomos de Cr respectivamente.

Como se observa en la Tabla 4.2 de energías relativas, el sitio FCC resultó

Estados iniciales	Sitio	$\frac{1}{4}Ml$	$\frac{1}{2}Ml$	$\frac{3}{4}Ml$	$1Ml$
Terminación en Aluminio	TOP	0	0	0	0
	FCC	-1.713	-2.581	-4.378	-5.361
	HCP	-0.709	-1.332	-1.633	-1.941
	HCP1	-0.803	-1.672	-2.152	-2.799
Terminación en Fósforo	TOP	0	0	0	0
	FCC	-1.819	-5.233	-6.432	-7.111
	HCP	-1.664	-3.567	-5.237	-6.572
	HCP1	-1.308	-2.537	-3.332	-3.675

Tabla 4.2: Energías relativas de la adsorción de Cr en la superficie (2×2) del AIP.

con una energía menor para ambas terminaciones y en todas las coberturas desde 1 átomo de Cr hasta la monocapa completa, siendo la monocapa completa la que presenta un nivel más bajo de energía, estas estructuras con $1ML$ se muestran en la Figura 4.14 para la terminación en Al y en la Figura 4.15 para la terminación en P, se puede observar que la tendencia del sitio FCC parece ser un crecimiento de estructura cloruro de sodio (NaCl), esto concuerda con lo reportado en la literatura ya que el fosfuro de cromo además de la estructura zinc blenda presenta la estructura NaCl como una fase metaestable.

En la Tabla 4.3, se muestran los valores de magnetización para los átomos de Cr, como se observa los átomos incorporados de Cr presentan una magnetización del orden de $4\mu_B$. Para el caso de la terminación en Al, se indujo una magnetización de $-0.042\mu_B$ para los átomos de Al de la última monocapa, mientras que, para la superficie terminada en P, se indujo una magnetización de $-0.069\mu_B$ de la última monocapa.

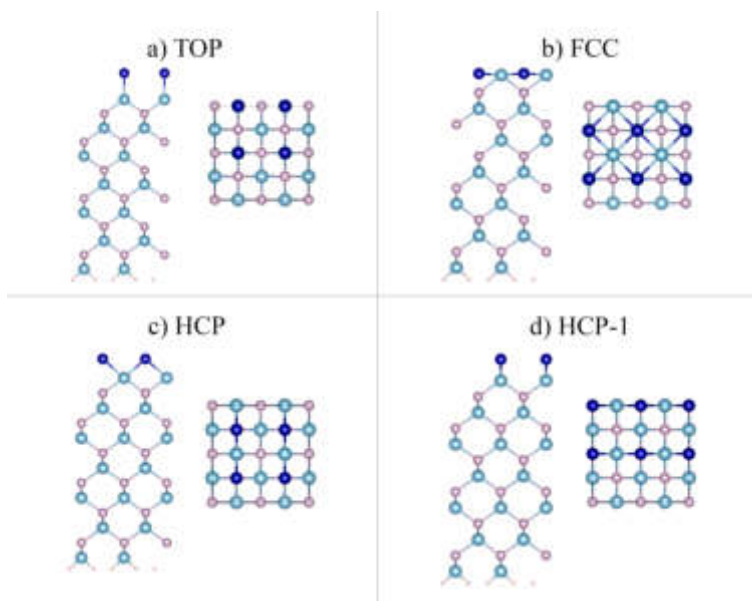


Figura 4.14: Adsorción 1ML de Cr para la superficie de AlP (2×2) terminada en Al, a) TOP, b) FCC, c) HCP, d) HCP 1.

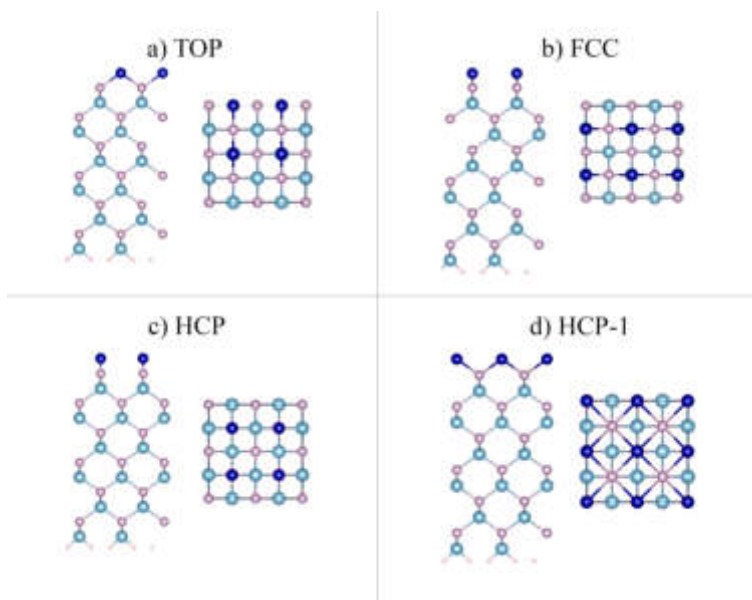


Figura 4.15: Adsorción 1ML de Cr para la superficie de AlP (2×2) terminada en P, a) TOP, b) FCC, c) HCP, d) HCP 1.

Magnetización (μ_B)	Sitio	$\frac{1}{4}Ml$	$\frac{1}{2}Ml$	$\frac{3}{4}Ml$	$1Ml$
Terminación en Aluminio	TOP	4.270	4.269	4.243	4.230
	FCC	3.792	3.800	3.800	3.800
	HCP	4.090	4.090	4.093	4.158
	HCP1	4.098	4.102	4.150	4.153
Terminación en Fósforo	TOP	4.120	4.093	4.072	4.042
	FCC	3.670	3.770	3.921	3.948
	HCP	3.432	3.560	3.786	3.909
	HCP1	3.554	3.670	3.902	3.933

Tabla 4.3: Magnetización de los átomos de Cr en los estados iniciales.

4.4.2 INTERFAZ CON CRECIMIENTO NaCl

En la sección anterior se concluyó que la tendencia del crecimiento era la fase NaCl, siguiendo con este crecimiento hasta completar 6 monocapas esto para igualar las bicapas del AlP, se analizaron ambas terminaciones de la superficie de AlP, estos crecimientos se muestran en la Figura 4.16. Como se observa la diferencia para cada terminación es la interfaz, por un lado, para la terminación en Al, la interfaz será mismamente la monocapa de Al y para la terminación en P la interfase será la monocapa de P.

Para estas dos estructuras se realizó el cálculo de sus densidades de estados para caracterizar su comportamiento, en la Figura 4.17 se muestran las densidades de estados para ambas terminaciones, en los dos casos se nota que el espín hacia abajo existen menos estados a comparación del espín hacia arriba, sin embargo, se puede observar que en las dos densidades existen estados en el nivel de Fermi por lo tanto estas tendrán un comportamiento metálico.

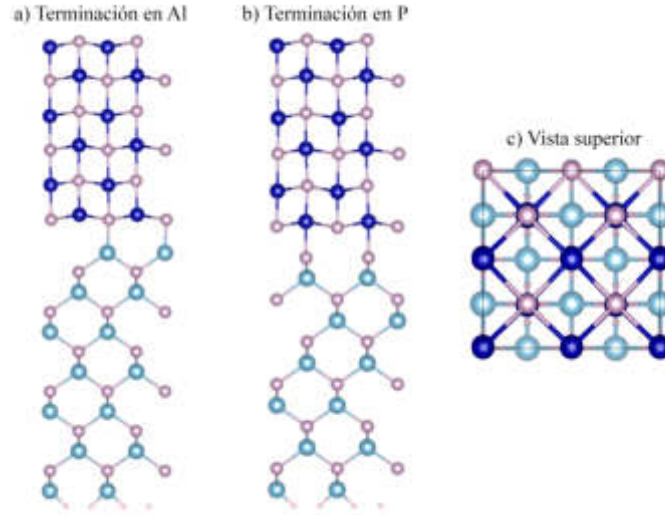


Figura 4.16: Crecimiento NaCl del CrP sobre AlP, a) crecimiento sobre la terminación en Al, b) crecimiento sobre la terminación en P y c) vista superior.

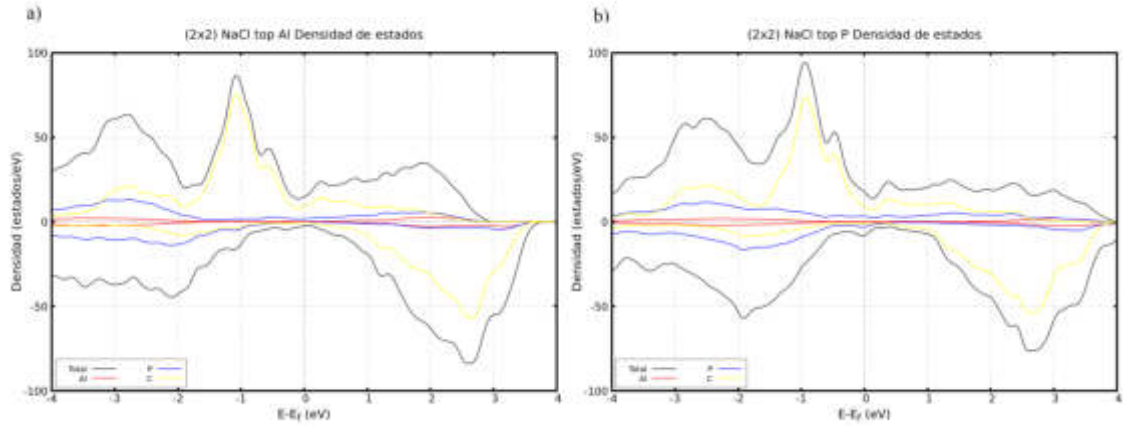


Figura 4.17: Densidad de estados para el crecimiento NaCl del CrP, a) muestra la terminación en Al y b) muestra la terminación en P.

4.4.2.1 SUSTITUCIÓN DE CR EN LA INTERFAZ NaCl

Para tratar de reproducir los estados característicos de los materiales de tipo semimetálico, se tomaron las estructuras descritas en la sección anterior específicamente la terminada en Al y se procedió a sustituir la monocapa de Al situada en la

interfaz por átomos de Cr, esta sustitución se hizo de igual manera que en los estados iniciales, únicamente se reemplazó un solo átomo de Al por Cr para luego ir aumentando hasta completar la sustitución de la monocapa completa. Este procedimiento se muestra en la Figura 4.18.

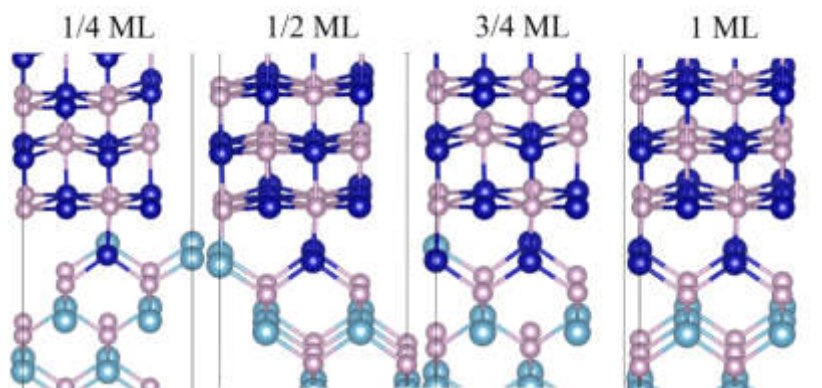


Figura 4.18: Sustitución por átomos de Cr en la estructura terminada en Al.

En la Figura 4.18 se muestran las estructuras relajadas con las sustituciones de Cr, en este caso a diferencia de los estados iniciales no es posible comparar sus energías directamente ya que no tienen el mismo número de átomos de Cr y Al por esto para todos los casos se calcularon sus energías de formación superficial y se comparó con la superficie limpia de AlP terminada en Al de dimensión (1×1) .

En la Figura 4.19 aparecen las líneas de las energías de formación, en el cero se sitúa la referencia antes mencionada, se observó que a partir de concentraciones medias tanto para Al y P las interfaces con las sustituciones presentan estabilidad en comparación a la superficie ideal de AlP, destacando entre todas estas la sustitución de la monocapa completa de Al por Cr, también se puede notar que la estabilidad aumenta en función del número de átomos sustituidos.

Tomando la interfaz con sustitución completa de átomos de Cr se determinó su densidad de estados además de su estructura de bandas (ver Figura 4.20).

Haciendo el análisis de la densidad de estados se puede observar que los estados del espín minoritario en el nivel de Fermi parecen desaparecer a comparación

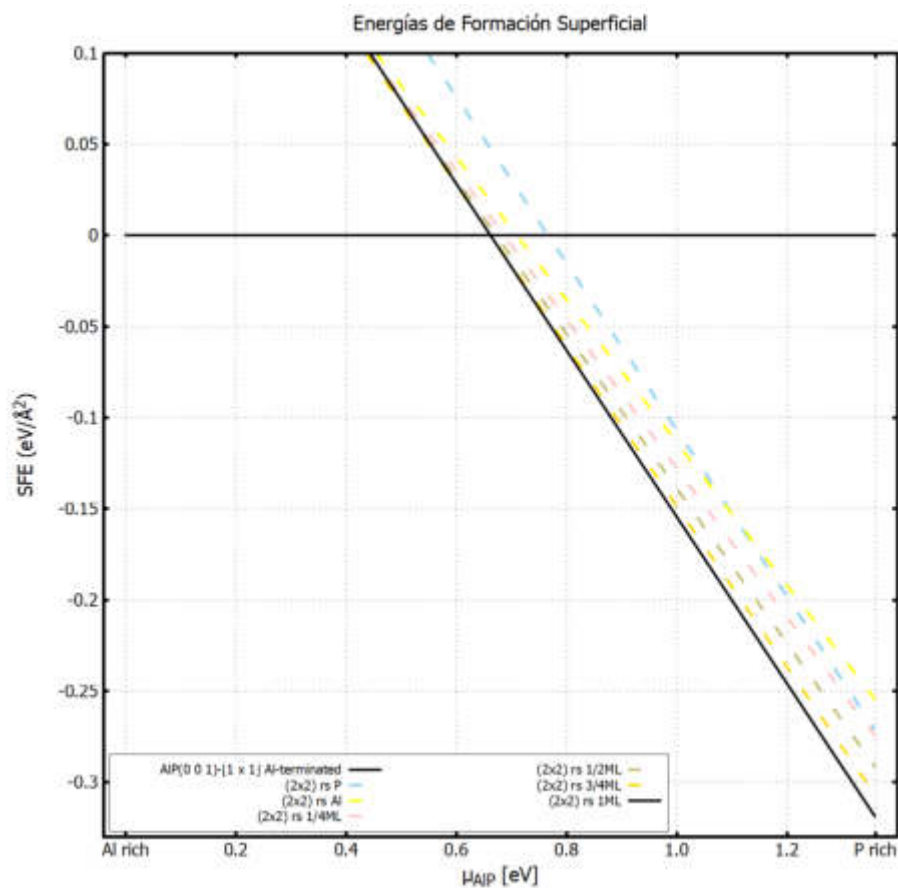


Figura 4.19: Gráfica de EFS de la sustitución de Cr en la interfase con estructura NaCl.

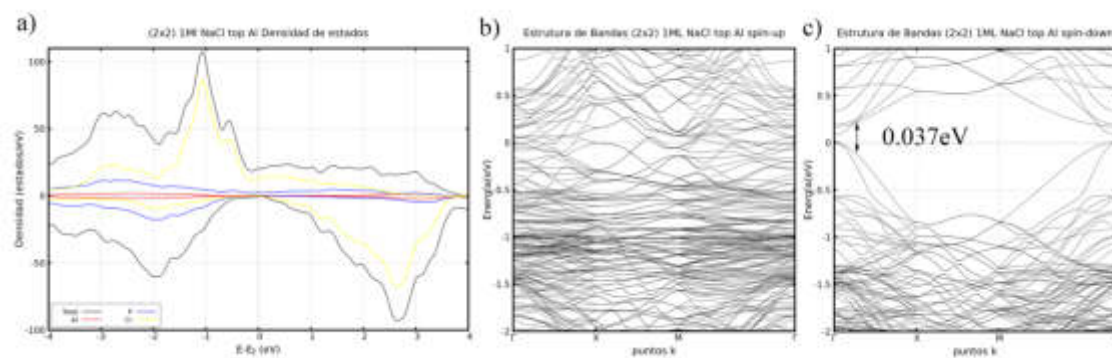


Figura 4.20: a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.

de la estructura sin la sustitución de átomos de Cr, sin embargo, es un poco difícil determinar si estos desaparecen completamente por esto se calculó también la estructura de bandas, se muestran dos gráficas de bandas la primera corresponde al espín mayoritario (espín hacia arriba) y la segunda al espín minoritario (espín hacia abajo). Como se observa en la gráfica del espín mayoritario vemos que aparecen bandas en el nivel de Fermi por otra parte, en el espín minoritario existe un gap de 0.037eV , entonces se pudo inducir el comportamiento característico de los materiales con efecto semimetálico, ya que por un lado vemos un comportamiento metálico en el espín mayoritario y en el espín minoritario vemos un carácter semiconductor al existir un gap en el nivel de Fermi.

4.4.3 INTERFAZ CON CRECIMIENTO ZINC BLENDA

Anteriormente se probaron los estados iniciales de la adsorción de átomos de Cr y se demostró que es favorecido un crecimiento en fase NaCl, sin embargo, la idea original del proyecto era probar con un crecimiento de tipo zinc blenda, por ello en esta sección se probará con ese tipo de crecimiento para posteriormente poder compararlo con la fase NaCl. Para modelar la estructura se crecieron 6 bicapas de CrP en fase zinc blenda sobre el sustrato de AlP con terminación en Al, esto para posteriormente sustituir los átomos de la interfaz. En la Figura 4.21 se muestra la estructura con el crecimiento de CrP en fase zinc blenda.

4.4.3.1 SUSTITUCIÓN DE CR EN LA INTERFAZ ZINC BLENDA

Al igual que con la fase NaCl, en la fase zinc blenda se realizó la sustitución de la monocapa de Al que se sitúa en la unión entre los dos compuestos esto con el fin de analizar su estabilidad y poder determinar el tipo de sustitución más viable en esta fase. En la Figura 4.22 se muestran las estructuras relajadas para cada sustitución, se inició de igual manera sustituyendo únicamente un átomo y sucesivamente

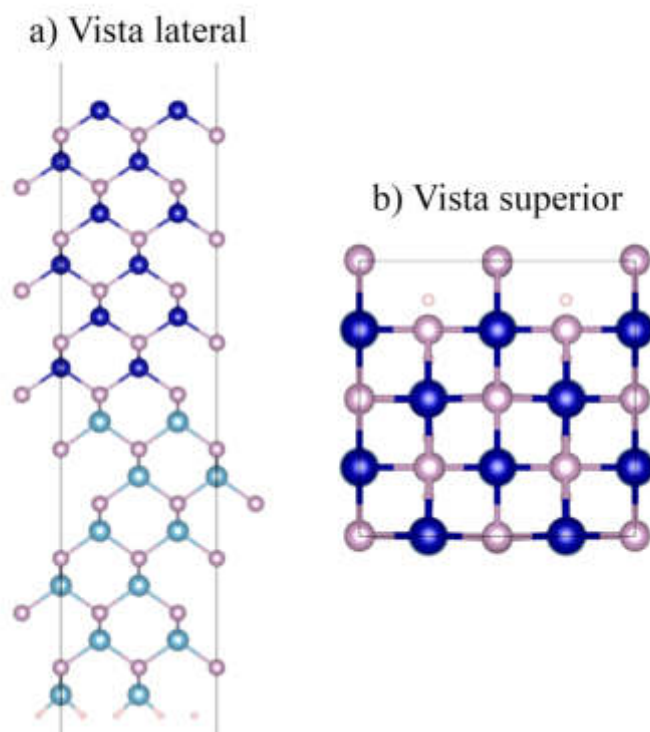


Figura 4.21: Estructura con crecimiento zinc blenda, a) muestra la vista lateral y b) muestra la vista superior.

se fue aumentando el número de átomos sustituidos hasta completar la monocapa completa.

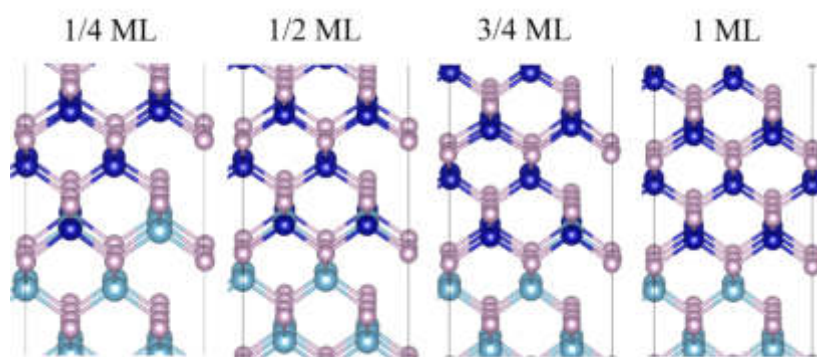


Figura 4.22: Sustituciones de Cr en la estructura con crecimiento zinc blenda.

Para comparar la estabilidad de estas estructuras se calcularon sus energías de

formación comparándolas con una superficie limpia de AlP, en base a los resultados del cálculo de estas energías se determinó que todas las sustituciones presentan estabilidad en regiones superiores a $\approx 65\%$ P, destacando entre todas estas la estructura ideal sin ninguna sustitución (ver Figura 4.21) que presenta estabilidad en regiones intermedias ($\approx 65 - 75\%$ de P), por otro lado, la sustitución completa de la monocapa (1ML), presenta estabilidad en condiciones ricas en P ($\approx 75 - 100\%$), siendo esta la que presenta estabilidad en un mayor rango. En la Figura 4.23 se muestran las líneas mencionadas anteriormente, se observa que al igual que en la fase NaCl la estabilidad se presenta en condiciones intermedias a ricas en P, siendo las regiones ricas en Al las zonas de inestabilidad ya que las líneas aparecen con energías superiores a la referencia de la superficie ideal de AlP. Para estas dos estructuras estables energéticamente se realizaron cálculos de densidad de estados y estructura de bandas, en la Figura 4.24 se muestran las correspondientes a la estructura ideal sin ningún tipo de sustitución y en la Figura 4.25 se muestran las referentes a la sustitución de la monocapa completa.

Para la estructura sin sustituciones se obtuvo en la densidad de estados que hay estados en el nivel de Fermi para el espín mayoritario, por otro lado, para el espín minoritario se observa un marcado gap, sin embargo, parecen haber estados muy cercanos al nivel de Fermi para determinar de mejor manera este gap, en la estructura de bandas se puede notar que efectivamente en el espín minoritario existe un gap de $0.91eV$.

Ahora para la estructura con sustitución completa de la monocapa se observó un comportamiento muy parecido a la que no se le realizaron sustituciones, sin embargo, para este caso el gap en el espín minoritario se volvió más evidente, teniendo ahora un valor de $0.96eV$ como se puede observar en la Figura 4.25, por lo tanto, en ambas estructuras se puede observar los estados característicos de un semimetal.

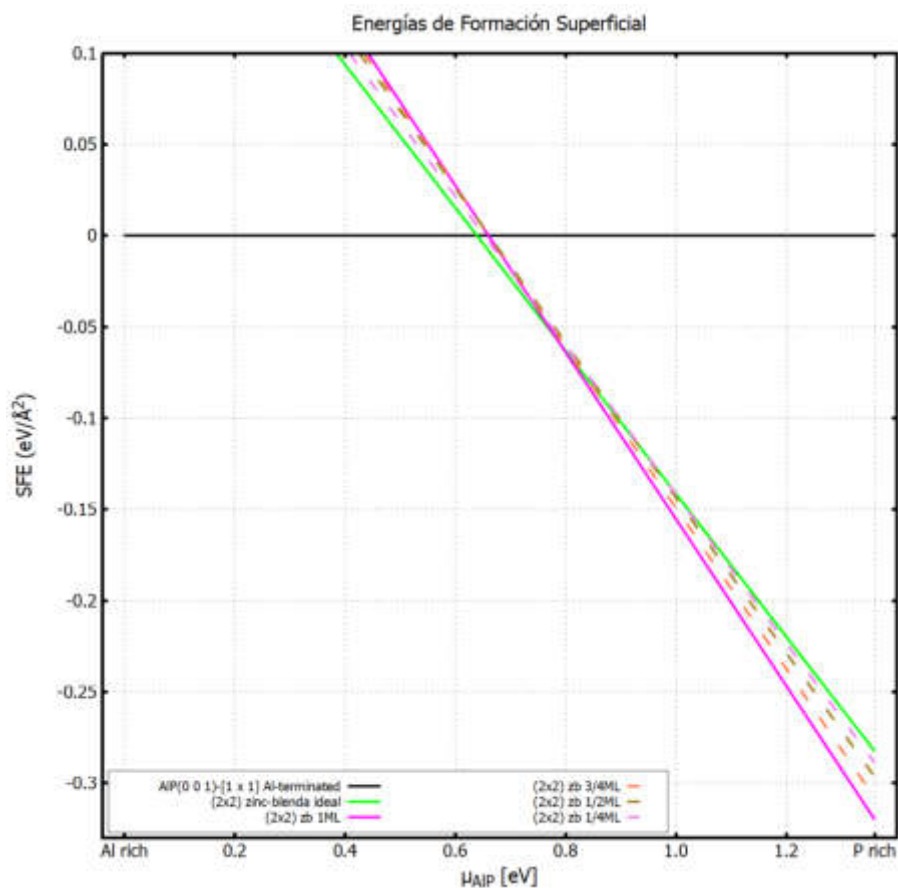


Figura 4.23: Gráfica de EFS de la sustitución de Cr en la interfaz con estructura zinc blenda.

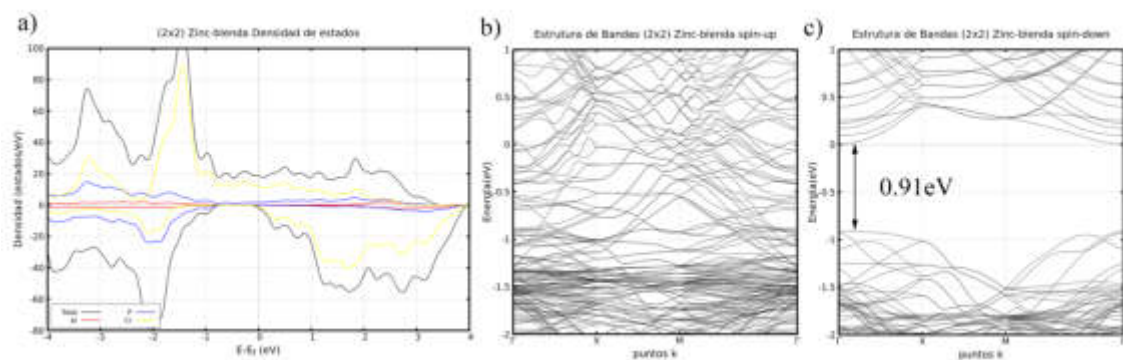


Figura 4.24: a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.

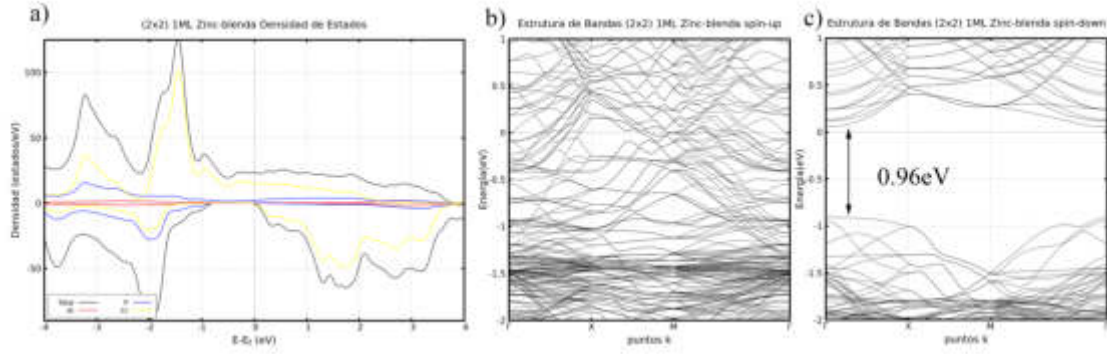


Figura 4.25: a) Densidad de estados, b) estructura de bandas espín up y c) estructura de bandas espín down.

4.4.4 INTERFAZ CrP/ALP (001) Y RECONSTRUCCIONES DEL ALP

Una vez obtenidas las estructuras descritas anteriormente para la interfaz, es momento de compararlas con las reconstrucciones del AlP, esto para poder determinar completamente la estabilidad termodinámica de las interfases. Para esto se tomaron para comparar las 5 reconstrucciones más estables del AlP y las 3 interfaces más estables, para la referencia se tomó la superficie ideal terminada en Al del AlP.

En la Figura 4.26 se muestran las líneas de energía de formación superficial, se obtuvo que para condiciones ricas en Al hasta $\approx 85\%$ de P, las reconstrucciones juegan un papel más importante en la estabilidad y para condiciones ricas en P se favorece el crecimiento de las interfaces, es decir, en un experimento con una atmósfera rica en P será favorable el crecimiento de las interfases tanto para la fase zinc blenda como para la NaCl ya que como se puede observar en la gráfica ambas caen con una energía casi degenerada, por otro lado, si nos encontramos con una atmósfera rica en Al, generar el crecimiento de las interfaces será menos probable ya que se favorecen las reconstrucciones superficiales del AlP por lo tanto la probabilidad de que estas aparezcan será mayor.

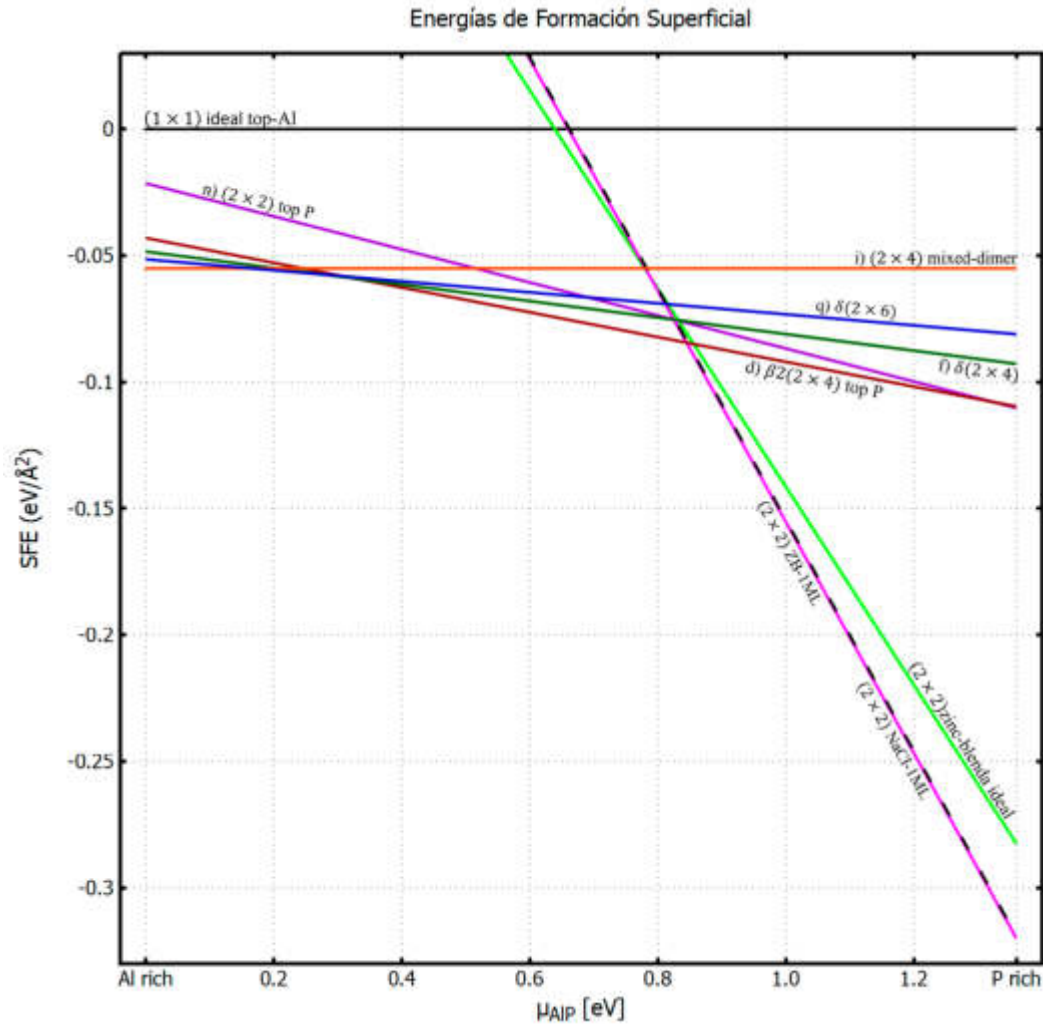


Figura 4.26: Gráfica de EFS de las interfases CrP/AlP y reconstrucciones AlP.

La degeneración de las estructuras $ZB - 1ML$ y $NaCl - 1ML$ puede resultar improbable debido a que se trata de fases muy diferentes, se esperaría que esta diferencia se viera reflejada en los valores de energía de formación superficial. Esta coincidencia puede explicarse analizando el número de átomos, en el formalismo de energías de formación superficial al comparar con la misma referencia, el número de especies juega un papel principal, ambas estructuras poseen un número equivalente de especies diferenciándose únicamente por una monocapa de P para el caso de la estructura zinc-blenda. Otro argumento para explicar esta degeneración recae en las curvas de volumen que se analizaron en la sección de optimización (ver Figura 4.6a),

como se puede observar en la gráfica, la fase NaCl posee una energía inferior en comparación con la zinc blenda, extrapolando esta idea a la interfaz podemos ver como esta diferencia se “nivela” debido a que el parámetro de red es más cercano a los regímenes de estabilidad de la estructura zinc blenda ($\approx 5.31\text{\AA}$).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Haciendo uso de cálculos de primeros principios y de estabilidad termodinámica mediante el formalismo de energías de formación superficial se calculó la estabilidad de diferentes modelos para la interfase de CrP/AlP (001), además se determinaron las posibles reconstrucciones superficiales para el AlP (001).

Se modelaron 18 posibles reconstrucciones superficiales para el AlP con distintas periodicidades (2×2), (2×4) y (2×6), se demostró que 5 de estas estructuras presentaban estabilidad para diferentes regiones del potencial químico de AlP, para regímenes pobres en P y ricos en Al, la reconstrucción (2×4) mixed-dimer, $\delta(2 \times 6)$ y $\delta(2 \times 4)$ mostraron las menores energías, por otro lado, para condiciones intermedias y ricas en P, las reconstrucciones que se favorecieron fueron la $\beta 2(2 \times 4)$ top P y (2×2) top P, siendo esta última equivalente a una terminación ideal en Al. Para 4 de las 5 reconstrucciones se encontró en su densidad de estados un gap en el nivel de Fermi por lo que se concluyó que tendrían un carácter semiconductor a excepción de la (2×2) top P mostrando un carácter metálico consecuencia de su equivalencia con la superficie ideal. Para la interfase se encontraron dos posibles fases para el crecimiento del CrP sobre la superficie de AlP, por un lado, la fase NaCl presenta estabilidad cuando en la interfaz se sustituye la monocapa completa de átomos de Al por átomos de Cr ($1ML$) siendo este caso en donde se induce el carácter semimetálico (SM) ya que aparece un gap de $0.037eV$ en el espín minoritario mientras que el

espín mayoritario presenta estados en el nivel de fermi. Por otro lado, la fase zinc blenda presentó estabilidad cuando no se sustituye ningún átomo de su interfase, es decir, el crecimiento ideal y cuando se sustituye la monocapa completa (1ML), para ambos casos se presentaban los estados característicos de los materiales semimetálicos (SM) siendo la única diferencia el gap del espín minoritario $0.91eV$ y $0.96eV$ respectivamente, esto coincide precisamente con la hipótesis planteada ya que se presentó el carácter SM al crecer el CrP sobre la superficie AlP (001). Se determinó que para condiciones de Al rico se favorecen las reconstrucciones superficiales del AlP, mientras que para condiciones ricas en P el crecimiento de las interfases para ambas fases se ve favorecida, tanto para la interfaz con crecimiento zinc blenda como para la NaCl las cuales presentaron energías degeneradas debido a que compartían características como el número de átomos, además de la inestabilidad de la fase NaCl debida al agrandamiento del parámetro de red en la interfaz en comparación con el volumen. En base a los resultados obtenidos podemos decir que en un experimento donde el objetivo sea sintetizar alguna de las interfaces descritas la concentración de P jugará un papel muy importante ya que, en condiciones pobres en P o ricas en Al, se favorecerá la aparición de las reconstrucciones del AlP mientras que en el caso contrario la formación de interfaces se verá favorecida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pamela Rubio-Pereda, Jonathan Guerrero, and Noboru Takeuchi. Computational simulations to study the nanoworld. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 41:30–35, 1 2017.
- [2] C. Y. Fong, J. E. Pask, and L. H. Yang. *Half-metallic Materials and Their Properties*, volume 2. 2013.
- [3] Pojen Chuang, Sheng Chin Ho, L. W. Smith, F. Sfigakis, M. Pepper, Chin Hung Chen, Ju Chun Fan, J. P. Griffiths, I. Farrer, H. E. Beere, G. A.C. Jones, D. A. Ritchie, and Tse Ming Chen. All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 10:35–39, 1 2015.
- [4] John Shalf. The future of computing beyond moore’s law. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378, 3 2020.
- [5] Li Fan, Feng Chen, Chun mei Li, Xun Hou, Xin Zhu, Jiang lei Luo, and Zhi Qian Chen. Promising spintronics: Mn-based heusler alloys mn_3ga , mn_2yga ($\text{y}=\text{v}$, nb , ta), scmnvga . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 3 2020.
- [6] B Dieny, I L Prejbeanu, K Garello, P Gambardella, P Freitas, R Lehnndorff, W Raberg, U Ebels, S O Demokritov, J Akerman, A Deac, P Pirro, C Adelmann, A Anane, A V Chumak, A Hiroata, S Mangin, M Cengiz Onbaşlı, ’ Aquino, G Prenat, G Finocchio, L Lopez Diaz, R Chantrell, O Chubykalo-Fesenko, and

- P Bortolotti. Opportunities and challenges for spintronics in the microelectronic industry, 2020.
- [7] R. Ponce-Pérez, María Teresa Romero de la Cruz, J. Guerrero-Sánchez, Yuliana Elizabeth Ávila Alvarado, D. M. Hoat, María G. Moreno-Armenta, and Gregorio H. Coccoletzi. Half-metal effect on the mnas/inp (0 0 1)-(2 × 4) interface. *Computational Materials Science*, 175, 4 2020.
- [8] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag. Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 67, 6 2003.
- [9] Pragya Verma and Donald G Truhlar. Status and challenges of density functional theory. *Physical Review B*, pages 147–153, 10 2020.
- [10] S. J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sanchez, R. Ponce-Perez, J. Varalda, D. H. Mosca, Morales de la Garza L., and H. Coccoletzi Gregorio. Manganese-germanium nanostructure formation on the gaas(111)-(1×1)a surface: Stability and magnetic properties. *Applied Surface Science*, 491:147–153, 10 2019.
- [11] W. G. Schmidt. Iii-v compound semiconductor (001) surfaces. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 75:89–99, 7 2002.
- [12] Jingzhi Fang, Ziqi Zhou, Mengqi Xiao, Zheng Lou, Zhongming Wei, and Guozhen Shen. Recent advances in low-dimensional semiconductor nanomaterials and their applications in high-performance photodetectors. *InfoMat*, 2:291–317, 3 2020.
- [13] Julie Tournet, Yonghwan Lee, Siva K. Karuturi, Hark H. Tan, and Chennupati Jagadish. Iii-v semiconductor materials for solar hydrogen production: Status and prospects. *ACS Energy Letters*, 5:611–622, 2 2020.
- [14] Valentin Emberger, Fariba Hatami, W. Ted Masselink, and Sven Peters. Alp/gap distributed bragg reflectors. *Applied Physics Letters*, 103, 7 2013.

-
- [15] M Ishii, S Iwai, H Kawata, T Ueki, and Y Aoyagi. Atomic layer epitaxy of alp and its application to x-ray multilayer mirror. *Journal of Crystal Growth*, 180:15–21, 1997.
- [16] F. Houzay, J.M. Moison, and M. Bensoussan. Aluminum growth on (100) indium phosphide. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 3:756, 3 1985.
- [17] Y. Asadi and Z. Nourbakhsh. Study of the linear and nonlinear response properties of the zinc-blende alp, gap and their alxga1-xp ternary alloys using first principle calculations. *Computational Condensed Matter*, 21, 12 2019.
- [18] L. H. Yu, K. L. Yao, and Z. L. Liu. Electronic band structures of filled tetrahedral semiconductor limgp and zinc-blende alp. *Solid State Communications*, 135:124–128, 7 2005.
- [19] S. Daoud. Mechanical behavior of aluminum phosphide under pressure. *Acta Physica Polonica A*, 133:23–27, 1 2018.
- [20] A. Molina-Sánchez, G. Catarina, D. Sangalli, and J. Fernández-Rossier. Magneto-optical response of chromium trihalide monolayers: chemical trends. *Physical Review B*, 12 2019.
- [21] V. N. Jafarova, G. S. Orudzhev, S. S. Huseynova, V. R. Stempitsky, and M. S. Baranova. Magnetic properties of vacancies and doped chromium in a zno crystal. *Semiconductors*, 52:1047–1050, 8 2018.
- [22] Ikram Un Nabi Lone and M. Mohamed Sheik Sirajuddeen. Half metallic ferromagnetism in gallium and zinc doped chromium phosphide: First principles calculations. *Materials Chemistry and Physics*, 203:65–72, 1 2018.
- [23] B Amutha and R Velavan. Half-metallicity in rhodium doped chromium phosphide: An ab-initio study. *International Science and Technology Journal*, 7:111–117, 2018.

-
- [24] Jianhua Ma, Vinay I. Hegde, Kamaram Munira, Yunkun Xie, Sahar Kesavarz, David T. Mildebrath, C. Wolverton, Avik W. Ghosh, and W. H. Butler. Computational investigation of half-heusler compounds for spintronics applications. *Physical Review B*, 10 2016.
- [25] A. Tabatabaeifar, S. Davatolhagh, and M. Moradi. Surface half-metallicity and stability of zinc-blende sodium monoselenide. *Applied Surface Science*, 394:282–287, 2 2017.
- [26] Hai Ming Huang, Zhen Yi Jiang, Yan Ming Lin, B. Bo-Zhou, and Chuan Kun Zhang. Design of half-metal and spin gapless semiconductor for spintronics application via cation substitution in methylammonium lead iodide. *Applied Physics Express*, 10, 12 2017.
- [27] D. M. Hoat, Nguyen Hoang Giang, Mosayeb Naseri, R. Ponce-Pérez, J. F. Rivas-Silva, and Gregorio H. Cocoletzi. Mn_2Co_x ($x = \text{p}$ and as) full-heusler compounds for spintronic applications: Half-metallicity and elastic properties. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 384, 8 2020.
- [28] Bingwen Zhang, Guang Song, Jie Sun, Jiancai Leng, Cheng Zhang, and Jun Wang. Two-dimensional stable mn based half metal and antiferromagnets promising for spintronics. *Nanoscale*, 12:12490–12496, 6 2020.
- [29] D. Marx and J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, volume 1. 2009.
- [30] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:864–871, 1964.
- [31] J P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23:5048–5079, 1981.
- [32] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate simple analytic representation of electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45:13244–13249, 1992.

-
- [33] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- [34] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59:7413–7421, 1999.
- [35] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Physical Review B*, 44:943–954, 1991.
- [36] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124:41–53, 1961.
- [37] E Chigo Anota and J F Rivas-Silva. La aproximación lda+u en la teoría dft. *Revista Mexicana de Física*, 50:88–95, 2004.
- [38] G Kresse and J Furthmüller B '. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6:15–50, 1996.
- [39] G Kresse and J Hafner. Ab. initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47:558–561, 1993.
- [40] Fábio Ferreira, Vladimir V. Enaldiev, Vladimir I. Fal'ko, and Samuel J. Margorrian. Weak ferroelectric charge transfer in layer-asymmetric bilayers of 2d semiconductors. *Scientific Reports*, 11, 12 2021.
- [41] Guo-Xin Qian, Richard M Martin, and D J Chadi. First-principles study of the atomic reconstructions and energies of ga-and as-stabilized gaas(100) surfaces. *Physical Review B*, 38:7649–7663, 1988.
- [42] Junfeng Liu, Xiaoting Yu, Ruifeng Du, Chaoqi Zhang, Ting Zhang, Jordi Llorca, Jordi Arbiol, Ying Wang, Michaela Meyns, and Andreu Cabot. Chromium

- phosphide crp as highly active and stable electrocatalysts for oxygen electroreduction in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 11 2019.
- [43] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Ali H. Reshak, and M. Rabah. Structural and electronic properties of bulk gap and alp and their (gap)_n/(alp)_n superlattices. *Superlattices and Microstructures*, 49:132–143, 2 2011.
- [44] Xuxin Yang, Caixia Mao, Yonghong Hu, Hui Cao, Yuping Zhang, Dong Zhao, Zhiyuan Chen, and Meiqiu Xie. Two-dimensional aluminum phosphide semiconductor with tunable direct band gap for nanoelectric applications. *RSC Advances*, 10:25170–25176, 7 2020.
- [45] H. A. Tahini, A. Chroneos, S. T. Murphy, U. Schwingenschlögl, and R. W. Grimes. Vacancies and defect levels in iii-v semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 114, 8 2013.
- [46] N Esser, W G Schmidt, J Bernholc, A M Frisch,) P Vogt, M Zorn, M Pristovsek, W Richter, F Bechstedt, Th Hannappel, and S Visbeck. Gap(001) and inp(001): Reflectance anisotropy and surface geometry. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 17:1691–1696, 1999.
- [47] Sverre Froyen and Alex Zunger. Surface segregation and ordering in iii-v semiconductor alloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 53:4570–4579, 1996.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Lic. Edgar Daniel Sánchez Ovalle

Candidato a obtener el título de
Maestría en Ingeniería Física Industrial

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico-Matemático

Tesis:

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA INTERFAZ
CrP/ALP(001)

Nació el 30 de mayo de 1999 en el estado de Nuevo León, México.

APÉNDICE I: TRABAJOS ENVIADOS

Estabilidad termodinámica de diferentes reconstrucciones de la superficie (001) de AIP mediante cálculos de primeros principios

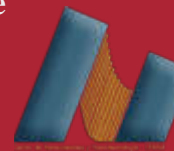


Sánchez-Ovalle, Edgar^{*1}; Martínez-Guerra¹, Edgar; Ponce-Pérez, Rodrigo²

¹ CICFIM Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León

² Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México

*edgar.sanchezov@uanl.edu.mx



INTRODUCCIÓN

El fosfuro de aluminio (AIP) es un semiconductor de la familia III-V. Estos semiconductores se han empleado en la fabricación de transistores bipolares de heteroestructura, diodos láser, fotodetectores, los moduladores electro-ópticos[1].

En este trabajo se modelaron posibles reconstrucciones para la superficie (001) del AIP en su fase zinc blenda, se analizó la estabilidad termodinámica y se caracterizaron sus propiedades electrónicas.

METODOLOGÍA

Se utilizó la teoría DFT mediante el paquete VASP[2] para realizar cálculos de primeros principios y encontrar energías totales. Para los cálculos se tomó un valor de 480 eV como energía de corte, un parámetro de red de 3.92 Å y un mallado de puntos k $8 \times 8 \times 8$ para la superficie $[1 \times 1]$.

Para la creación de las reconstrucciones se tomaron como referencias estructuras reportadas previamente en semiconductores de la familia III-V. El análisis de la estabilidad se hizo utilizando el formalismo de energías de formación superficial teniendo como límites condiciones ricas en aluminio y condiciones ricas en fósforo.

RESULTADOS

Se tomó como referencia una superficie de dimensión $[1 \times 1]$ terminada en Al y a partir de esta se modelaron las diferentes reconstrucciones.

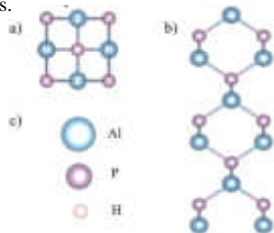


Fig 1.- Superficie (001) del AIP con dimensión 1×1 .

Se analizaron 18 posibles reconstrucciones (Fig 2), de todas estas estructuras se calcularon sus energías de formación superficial y se encontró que 5 de estas presentan estabilidad en diferentes regiones del potencial químico. En la figura 3 se muestra la gráfica y con líneas de color sólido aparecen las estructuras que presentan estabilidad en alguna región.

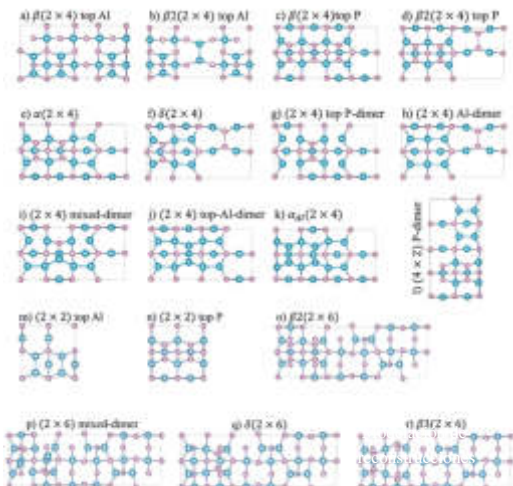


Fig 2.- Reconstrucciones del AIP, estructuras reportadas en diferentes semiconductores de la familia III-V [3].

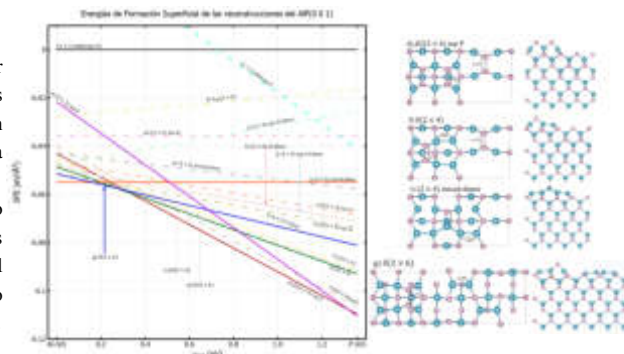


Fig 3.- Energías de formación superficial de las reconstrucciones, en color sólido se muestran las mas estables, d), f), i) y q) muestran las reconstrucciones.

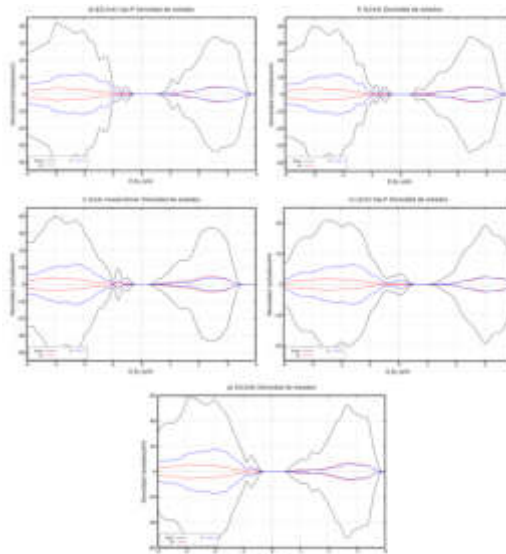


Fig 4.- Densidad de estados de las reconstrucciones más estables d), f), i) y q) presentan un carácter semiconductor y n) presenta un comportamiento metálico.

CONCLUSIONES

- Se encontraron 5 reconstrucciones estables.
- La dimerización de P favorece la estabilidad en la región rica en P.
- 4 reconstrucciones conservan su carácter semiconductor.

REFERENCIAS

- [1] Z. Alex, Physical Review B, 59, 2016
- [2] G. Kresse, Physical Review B, 47, 1996
- [3] G. Schmidt, Applied Physics A, 75, 2006

AGRADECIMIENTOS

We thank DGAPA-UNAM project IN110820 for partial financial support. Calculations were performed in the DGCTICUNAM Supercomputing Center, projects No. LANCAD-UNAM-DGTIC-150



Agradece la participación de:

Edgar Daniel Sánchez Ovalle

Universidad Autónoma de Nuevo León (BECA)

en el:



CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA

ZACATECAS, ZAC. / 2 AL 7 DE OCTUBRE 2022

Ana María Cetto

Dra. Ana María Cetto Kramis
PRESIDENTA

