



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA

TITULACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Modelo DFT de la interacción de monocapas metálicas en semiconductores:
Ag/Ge (111) y Pb/Si (111)**

TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

AUTOR: Cuesta Vega, Jessica Otilia

DIRECTOR: González Pérez, Silvia Ph. D.

LOJA – ECUADOR

2013

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

González Pérez Silvia Ph. D.

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de fin de titulación: “Modelo DFT de la interacción de monocapas metálicas en semiconductores: Ag/Ge (111) y Pb/Si (111)” realizado por Jessica Otilia Cuesta Vega; ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, noviembre de 2013

f) _____

González Pérez Silvia Ph. D.

CI:

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Cuesta Vega Jessica Otilia, declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: “Modelo DFT de la interacción de monocapas metálicas en semiconductores: Ag/Ge (111) y Pb/Si (111)”, de la titulación de Ingeniería Química, siendo la Ph. D. Silvia González Pérez directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.

f) _____

Autor: Jessica Cuesta Vega

Cédula: 1104855315

DEDICATORIA

*A mis padres con mucho amor y cariño,
quienes siempre han estado junto a mí; y
a mi familia, les dedico mi esfuerzo y la
realización de esta tesis.*

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta etapa de la vida es el comienzo de otra, ya que en esta vida el desarrollo del ser es el principio esencial de la evolución; y gracias al desarrollo de la mente se logra concebir nuevas ideas con el fin de solucionar problemáticas, en este caso de carácter científico. Es así que con el aporte emocional e intelectual de las personas que me rodean he logrado finalizar esta tesis, y desde el fondo de mi ser les presento mis debidos agradecimientos.

Agradezco a Dios primeramente por darme la vida y colmarme de salud, llenarme de bendiciones e iluminarme en el transcurso de mi carrera estudiantil y con su intervención lograr el éxito en ésta, hasta llegar a la culminación de este trabajo de fin de titulación.

A mis padres quienes siempre han sido parte fundamental en mi educación, me inculcaron valores, cariño, respeto y aprecio a los demás, con su apoyo me brindaron los recursos necesarios para desarrollarme como profesional e impulsarme hacia un porvenir mejor. Siempre pendientes y alentándome en el desarrollo de esta investigación. A mis hermanos con quienes he compartido momentos importantes, entre alegrías y tristezas ellos son parte de este logro, se los agradezco mucho.

A la Universidad Técnica Particular de Loja, institución en la cual desempeñé mi papel como estudiante, la cual aprobó mi tema de investigación.

A la Ph. D. Silvia González, mi tutora, quien fue la guía en la senda del conocimiento y me dio las pautas esenciales para el desarrollo de esta tesis, su actitud paciente y comprensiva fue un pilar fundamental para motivarme con esta investigación.

Al Ph. D. Arvids Stashans por unirnos durante las exposiciones y así mantenernos al día de nuestras investigaciones. Al Ing. Richard Rivera, por su ayuda incondicional al presentármeme más de una interrogante y siempre presto a brindar sus sugerencias.

Al grupo de Físicoquímica del Departamento de Química, en el cual formamos fuertes lazos de amistad entre los miembros que lo conformamos, principalmente a mis amigos Joana, Vanessa y John con quienes conviví toda esta aventura que fue el transcurso de estudiar Ingeniería Química.

Al resto de mis amigos que han sido parte de mi vida estudiantil, les agradezco infinitamente por el apoyo brindado.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA	i
APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
PRESENTACIÓN	10
INTRODUCCIÓN	11
ANTECEDENTES	13
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
1.1. Química cuántica	16
1.1.1. Ecuación de Schrödinger.	16
1.1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).	17
1.1.2.1. <i>Aproximación local de la densidad (LDA).</i>	17
1.1.2.2. <i>Aproximación del gradiente generalizado (GGA).</i>	18
1.1.2.3. <i>Funcionales híbridos.</i>	19
1.1.2.4. <i>Pseudopotenciales y método PAW.</i>	19
1.1.3. Modelo periódico.	20
1.1.3.1. <i>Índices de Miller.</i>	20
1.1.3.2. <i>Espacio recíproco.</i>	21
1.1.4. Programas computacionales.	21
1.1.4.1. <i>VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).</i>	21
1.1.4.2. <i>Parámetros computacionales.</i>	22
1.1.4.3. <i>Modelo de slab.</i>	22
2. METODOLOGÍA	23
2.1. Celda unitaria	24
2.2. Constante de red	24
2.3. Modelos de superficies	25
2.4. Propiedades electrónicas	28
2.4.1. Función trabajo.	29
2.4.2. Función de Localización Electrónica.	29

2.5. Optimización de parámetros	29
2.5.1. La constante de red.	30
2.5.1.1. <i>Constante de red para germanio.</i>	30
2.5.2. Módulo de <i>bulk</i> .	31
2.5.2.1. <i>Módulo de bulk para germanio.</i>	31
3. RESULTADOS	33
3.1. Energía superficial	34
3.2. Función de localización electrónica	36
3.3. Función trabajo	39
CONCLUSIONES	41
RECOMENDACIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43

RESUMEN

La energía superficial de los diferentes sistemas; semiconductores (Ge y Si), metales (Ag y Pb), y las sobrecapas metálicas en los semiconductores (Ag/Ge y Pb/Si), ha sido calculada usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar el efecto del metal en las propiedades del semiconductor. Las adcapas de Pb (111) y Ag (111) en las superficies de Si (111) y Ge (111) fueron modeladas usando la aproximación de supercelda periódica. Los cálculos periódicos de la energía para el *bulk* y las superficies de Ge, Si, Pb y Ag, con 12, 11, 10, 9, 8, 7 y 6 capas y $SC_{12-n}M_n$ (donde SC es Ge o Si; M es Ag y Pb, respectivamente, y n es el número de capas), los modelos de *slab* del sistema de adcapas metálicas en semiconductores fueron calculados usando el funcional Perdew Wang (PW91) dentro el método proyector de ondas aumentadas (PAW) dentro de la aproximación GGA. Conforme a los resultados obtenidos, las adcapas metálicas en los semiconductores modifican la energía superficial de los semiconductores y viceversa. Los valores para el sistema $SC_{12-n}M_n$ presentan una tendencia similar a las capas metálicas. Los valores de la energía superficial son intermedios entre el semiconductor correspondiente y el metal. Estos resultados indican que si el número de capas metálicas en los semiconductores puede ser controlado, entonces la energía superficial puede ser dirigida.

PALABRAS CLAVE: monocapas metálicas, DFT, Ag/Ge, Pb/Si.

ABSTRACT

The surface energy of different systems: semiconductors (Ge and Si), metals (Ag and Pb) and metallic overlayers on semiconductors (Ag/Ge and Pb/Si) have been calculated using the density functional theory (DFT) to study the effect of the metal in the properties of the semiconductor. The Pb(111) and Ag(111) adlayers on Si and Ge(111) surfaces had been modeled using the periodic supercell approach. Energy periodic calculations for bulk and surfaces of Ge, Si, Pb and Ag, with 12, 11, 10, 9, 8, 7 and 6 layers and $SC_{12-n}M_n$ (where SC is Ge or Si; M is Ag and Pb, respectively and n is the number of layers), metallic adlayers on semiconductor system slab models were calculated using the Perdew Wang (PW91) functional within the Projector Augmented Wave method (PAW) within the GGA approximation. According to the obtained results, the metallic adlayers on semiconductors modify the surface energy of the semiconductors and *vice versa*. The values for the $SC_{12-n}M_n$ systems present a similar trend of metallic layers. The surface energy values are intermediates between the corresponding values of semiconductor and metal. These results indicate that if the number of metallic overlayers on a semiconductor can be controlled then the surface energy can be addressed.

KEYWORDS: metallic monolayers, DFT, Ag/Ge, Pb/Si.

PRESENTACIÓN

Fin del trabajo de investigación:

Aportar teóricamente a la descripción del crecimiento de monocapas metálicas en semiconductores: como Ag en Ge y Pb en Si, para un mejor entendimiento del fenómeno interfacial producido por el contacto de estos materiales.

Propósito del trabajo de investigación:

Encontrar una descripción teórica aceptable del comportamiento de los sistemas empleados estudiados, para comparar los resultados con datos experimentales.

Componentes del trabajo de Investigación:

Comprensión de los cambios en las energías superficiales calculadas en los sistemas formados por monocapas de Ag en Ge y de Pb en Si.

Obtención de las propiedades electrónicas de estos sistemas para proponer posibles aplicaciones.

INTRODUCCIÓN

La necesidad del hombre por obtener nuevos materiales que presenten distintas propiedades a las de los ya existentes es permanente. La nanociencia y la nanotecnología son disciplinas que ayudan a alcanzar este fin. Por otra parte el progreso en la manipulación de la materia y la comprensión de su comportamiento a nivel atómico son utilizados para generar nuevos materiales. Mediante diferentes técnicas utilizadas para producir fibras, películas, recubrimientos, adhesivos y sustancias con propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas especiales se ha logrado fabricar “nuevos materiales” [1]. El recubrimiento de una superficie mediante la deposición de películas delgadas metálicas es una de las formas de modificar las propiedades de la misma, pudiendo ser esta de metal, un semiconductor u óxido [2].

Los recubrimientos tienen una variedad de aplicaciones: mecánicas, químicas, magnéticas y eléctricas como capas conductoras, superconductoras, semiconductoras, aislantes, ferroeléctricas y magnéticas; ópticas, optoelectrónicas entre otras [3]. Varios recubrimientos se han realizado experimentalmente depositando películas delgadas de un metal como Ag, Au, Cu, Pb utilizando como sustrato un semiconductor [4, 5].

Actualmente, gracias al desarrollo de la ciencia de la computación, la química computacional se ha convertido en una valiosa herramienta que apoya a los datos originados en experimentos, para disminuir el número de ensayos y así contribuir al progreso de la química [6]. Desde hace algunos años se han obtenido buenos resultados con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), cuyos estudios teóricos son importantes para inferir datos sobre la estabilidad estructural, la densidad de los estados electrónicos y la reactividad química para distintos sistemas [2]. Se han realizado estudios de este tipo para describir el efecto de monocapas de Ag en Ge y de Pb en Si para determinar sitios de adsorción, predecir su comportamiento químico [7], en este estudio se encontró sitios estables para la adsorción de átomos de Ag en superficies de Ge. En otra investigación se pretendió simular el cambio en la energía superficial y la función trabajo, éste último variando el número de capas o espesor [8], concluyeron que la distancia en la cual decae la densidad electrónica al igual que la energía superficial y la función trabajo, varían en función del espesor de capas y como fue esperado ésta tuvo un impacto en la reactividad química de la superficie.

En el presente proyecto se han construido modelos estructurales para simular teóricamente la adsorción de capas metálicas de Ag y Pb en Ge y Si, respectivamente, mediante la aproximación DFT.

En los capítulos a continuación se presentan los antecedentes de la propuesta de esta investigación, una breve descripción de los fundamentos teóricos de la mecánica cuántica y DFT, seguido de la metodología para la construcción de los modelos y su respectivo estudio.

Entre los resultados obtenidos se logró encontrar que hay una relación entre la energía superficial y el número de monocapas metálicas y bicapas semiconductoras, la función trabajo, y la densidad electrónica de los elementos empleados.

ANTECEDENTES

Hoy en día los sistemas metal-semiconductor son de gran importancia por sus propiedades de superconductividad en la interfaz entre las monocapas metálicas y una superficie semiconductor [9].

Entre las aplicaciones de estos sistemas podemos citar el desarrollo de dispositivos a nanoescala formados con nanocables semiconductores, en los que se emplean metales nobles como Au, Ag y Pt [10]. La plata es conocida como uno de los mejores metales conductores a temperatura ambiente y el germanio que es un sustrato electrónico estándar, no se mezclan ni reaccionan de manera apreciable, y las películas de plata en germanio pueden crecer con un espesor uniforme [11]. El plomo presenta una naturaleza inerte e insolubilidad en sustratos semiconductores como germanio y silicio [9].

Varios estudios experimentales se han realizado empleando como sustrato Ge y Si, en los cuales se ha depositado Pb o Ag. Basile [12] estudió *in situ* mediante difracción de rayos X el crecimiento y morfología de la adsorción de películas de Ag en Ge (111) a baja temperatura, seguido luego de un calentamiento, en el cual se observó que las películas depositadas se ordenaron con un espesor muy estrecho, y las películas de Ag crecían en la dirección (111) para minimizar la energía superficial.

Czoschke [13] estudió la evolución estructural de películas delgadas de plomo depositadas en silicio (111) a 110 K, para posteriormente calentar hasta temperatura ambiente. La morfología fue progresando de un estado metaestable hasta alcanzar un estado de rugosidad en el equilibrio local, manifestando una morfología en la cual se formaban islas con una altura uniforme. Este sistema se estudió mediante difracción de rayos X conjuntamente con un estudio basado en el modelo de un electrón libre de un gas confinado en un pozo cuántico, obteniéndose fuertes variaciones en la estabilidad del tamaño de las islas. Estos resultados fueron consistentes con los cálculos teóricos que mostraron oscilaciones cuasi-bicapa en la energía superficial.

Seino e Ishi [7] realizaron un estudio teórico a baja cobertura de plata en la superficie de germanio (001) mediante DFT, realizando cálculos de energía total, para un rango de uno hasta dos átomos de Ag adsorbidos en la superficie, basándose en islas 2D observadas por STM (Microscopía de efecto túnel) se construyó un modelo de 5 capas de Ge, saturando la última con hidrógeno para simular la estructura de *bulk*. Los cálculos reprodujeron hileras de dímeros de Ge con estructura de zigzag, se encontraron sitios estables en la superficie de

Ge (001) $-(2 \times 1)$, pues éste era un sitio estable para la adsorción de un ad-dímero¹ de Ag, el cual queda posicionado entre las fosas de las hileras de dímeros de Ge y orientado paralelamente a estos dímeros, los dímeros de Ag consistían en las islas 2D observadas experimentalmente.

Miyata [14] investigó mediante ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) y estudios teóricos, el origen de las oscilaciones bicapa observadas en la formación de capas ultradelgadas de Pb (111) en Si (111) con estructura $-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, también calculó la estructura de bandas. Los resultados revelaron que con los datos de la densidad de estados cercana al nivel de Fermi no se puede explicar la oscilación bicapa, por lo tanto es atribuida al tiempo de relajación. Se determinó que durante el crecimiento de películas de bicapas, la rugosidad tiene un papel importante en la oscilación.

Zhu [15] realizó un estudio DFT de plata adsorbida en superficies de Ge (111) 2×1 , para sistemas de 0.5 a 1 monocapas (ML, monolayer) de Ag, para distinguir ambos modelos calculó la energía de adsorción, la función trabajo, la estructura de bandas y la densidad de estados. La superficie pura presentó propiedades que se contrastaron con datos experimentales y teóricos previos, en el caso de 0.5ML el sistema muestra propiedades metálicas y el modelo de 1ML presenta propiedades similares a las de un semiconductor. Las propiedades electrónicas fueron similares en ambos y en el caso de la geometría presentaron leves diferencias. En el momento de añadir más monocapas, las interacciones entre Ag y Ge se tornaron débiles.

¹Ad-dímero.- es una molécula adherida, en este caso a la superficie, formada por la unión entre sí de dos monómeros, es el oligómero más pequeño posible [16].

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo describe brevemente los fundamentos teóricos en los que se basa la presente investigación, es decir los métodos mecano – cuánticos, la Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) y teorías relacionadas.

1.1. Química cuántica

A finales del siglo XIX se creía que la mecánica clásica era suficiente para describir todos los fenómenos físicos, pero se vio insuficiente en el momento de tratar el mundo microscópico, como el comportamiento de partículas pequeñas, el cual se describe mejor con la mecánica cuántica. El uso de esta teoría en el campo de la química se conoce como química cuántica.

1.1.1. Ecuación de Schrödinger.

Una de las formulaciones de la mecánica cuántica es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, usada como base en la mayoría de métodos químicos computacionales. Su forma general:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} es un operador hamiltoniano no relativista que opera sobre la función de onda Ψ , la cual describe matemáticamente el estado de un sistema y E es la energía total del mismo.

Para un sistema normal, el operador Hamiltoniano \hat{H} es la suma de los operadores de las energías cinética y potencial de todas las partículas que lo componen.

Su solución matemática es exacta para sistemas monoeléctricos, pero para llegar a una solución en el caso de sistemas polielectricos se han desarrollado aproximaciones. Una de ellas es la aproximación de Born – Oppenheimer, que toma en cuenta que las masas de los núcleos son más pesadas que las de los electrones, por lo tanto su movimiento es más lento, entonces puede considerarse que el movimiento de los núcleos es nulo con respecto al de los electrones que se desplazan en su campo. Así sólo se tiene que resolver el hamiltoniano electrónico; expresado con la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_{elec} \equiv \hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee}$$

Donde el primer término es la energía cinética del electrón, el segundo pertenece a la interacción núcleo – electrón y el tercero a la interacción electrón – electrón (llamado

problema electrónico), para su solución es necesario el empleo de alguno de los distintos métodos formulados para ello.

Existen varios métodos para el cálculo de propiedades moleculares como los métodos *ab initio*, métodos semiempíricos, **el método del funcional de la densidad** y el método de la mecánica molecular.

1.1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).

Este método intenta obtener la energía de un sistema polielectrónico basándose en la densidad electrónica en lugar de su función de onda. Esta teoría se originó con los teoremas de Hohenberg y Kohn [17]:

- El primer teorema expone que la energía molecular de un estado fundamental no degenerado (una sola función de onda describe este estado), la función de onda y otras propiedades electrónicas pueden establecerse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.
- El segundo teorema indica que la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada de forma exacta.

El método DFT se desarrolló ampliamente cuando Kohn y Sham [18] plantearon un método perspicaz para calcular la energía a partir de la densidad electrónica, con la introducción de un conjunto auxiliar de funciones utilizadas para representar la densidad electrónica. Este método incluye un funcional de intercambio y correlación, el cual es desconocido, por lo que se utilizan aproximaciones al mismo.

Existen dos importantes aproximaciones empleadas para construir el funcional de intercambio y correlación empleados en DFT, la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) [19-22].

1.1.2.1. Aproximación local de la densidad (LDA).

Esta aproximación es una de las más sencillas para obtener la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, la cual depende únicamente de la densidad. Si la densidad (ρ) varía

mínimamente con respecto a la posición (r), la derivada de la densidad con respecto a la posición será cercana a cero, por lo tanto la energía de intercambio y correlación es:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

En esta formulación se pueden tratar por separado las contribuciones de correlación E_X e intercambio E_C :

$$E_{XC}^{LDA} = E_X + E_C$$

Para la parte correspondiente al intercambio se toma como modelo el gas de electrones de densidad homogénea y constante; se conoce el funcional de intercambio y correlación [23], y existen valores aproximados para la energía de correlación E_C gracias a cálculos Monte Carlo.

Esta aproximación presenta resultados fiables en sistemas en los que la densidad se conserva aproximadamente constante. Se consiguen buenas geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga. Las distancias de enlace obtenidas pueden ser subestimadas.

1.1.2.2. *Aproximación del gradiente generalizado (GGA).*

A esta aproximación se la considera como semilocal, en ella se introduce la primera derivada de la densidad (ρ) con respecto a la posición (r), es decir toma en cuenta el gradiente de la densidad en el intercambio y la correlación, obteniendo la densidad en cada punto y cómo varía ésta alrededor de cada uno [24, 25].

La energía de intercambio y correlación se formula de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr$$

Se han desarrollado varios funcionales dentro de esta aproximación, para la parte de intercambio, la más utilizada es la de Becke; y para la parte de correlación las más extendidas es la de Perdew y Wang (PW91) y la de Lee, Yang y Parr (LYP). Con estos funcionales se obtienen mejores resultados en la geometría, las frecuencias y las densidades de carga, funciona considerablemente bien para enlaces con puente de hidrógeno pero continúa fallando en la descripción de complejos de Van der Waals [22].

1.1.2.3. Funcionales híbridos.

Existe una extensa variedad de funcionales híbridos que son ampliamente empleados, estos combinan funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con términos que dependen de la densidad con una expresión Hartree – Fock.

Entre ellos el más conocido es el B3LYP (el 3 indica un funcional de 3 parámetros), otros funcionales híbridos son B3PW91 y el B1B96.

Al abordar un estudio se debe emplear el funcional adecuado, dependiendo de las propiedades que se deseen obtener [6,22].

1.1.2.4. Pseudopotenciales y método PAW.

Para estudiar un sistema se deben representar tanto los electrones de valencia como los electrones internos o de *core*², para estos últimos es más complicada su descripción, este problema se soluciona con la introducción de pseudopotenciales o potenciales efectivos de los electrones internos.

Estos pseudopotenciales consisten en reemplazar los electrones de *core* por una carga nuclear efectiva y una función de energía potencial minimizando el número de electrones a representar con funciones base, por lo tanto, el costo computacional. Se consiguen buenos resultados al tratar los electrones de valencia, los más importantes para la reactividad química [6,26].

Existen algunos pseudopotenciales como los conservadores de la norma, los ultrasuaves y el proyector de ondas planas aumentadas (PAW).

El método PAW es utilizado en el presente proyecto, el cual mantiene una descripción completa de los electrones del *core*. Las funciones de onda en las regiones de enlace son más suaves que las que se encuentran cercanas al núcleo, conforme se acercan a éste oscilan rápidamente debido al enorme potencial electrónico nuclear. Esta técnica separa las funciones de onda en dos regiones, una suave para las regiones enlazantes y otra para la región del *core*. [20].

² Electrones del core.- son los electrones más cercanos al núcleo.

1.1.3. Modelo periódico.

Las partículas que conforman un sólido pueden encontrarse en forma de arreglos aleatorios (sólidos amorfos), en orden regular tridimensional (cristales). Ambos presentan rigidez pero sólo los cristales exhiben orden a largo alcance.

Existen dos tipos de modelos:

- Clúster o modelo finito, sólo aprovecha la rigidez del sólido y no su orden a largo alcance, reduce el sólido a un pequeño grupo de átomos que representan la región a estudiar.
- Modelo periódico, el orden a largo alcance implica una simetría traslacional con la que se puede reducir el número de las ecuaciones que definen el problema electrónico [22, 27].

1.1.3.1. Índices de Miller.

Para designar los planos reticulares y las direcciones de un cristal se utilizan los índices de Miller, son tres números sencillos enteros (hkl), determinados a partir de los inversos de las distancias a las que un plano corta los ejes cristalográficos [16]. Estos planos cristalográficos determinan el sentido de crecimiento de algunos cristales o materiales.

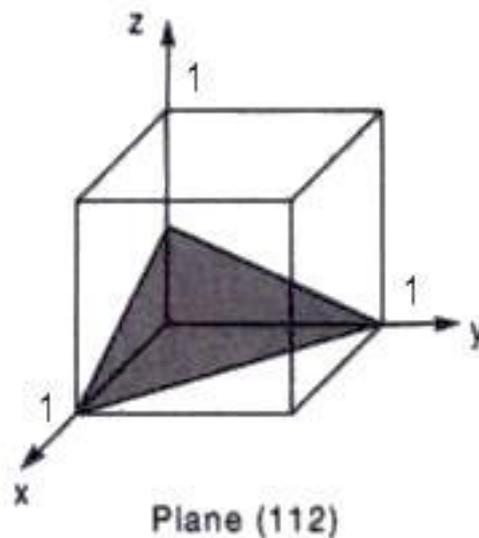


Figura 1. Un plano interseca los ejes x , y y z en 1 , 1 , y $\frac{1}{2}$. El inverso de estos números son 1 , 1 y 2 , entonces los índices del plano vienen a ser $(1,1,2)$ [28].

Fuente: Sedha, R. S.; Khurmi, R. S. *Materials Science*; 5th ed.; S. Chand & Company Ltd: New Delhi, 2010.

1.1.3.2. Espacio recíproco.

La red recíproca es importante para el estudio de sistemas periódicos porque la región de los estados electrónicos es calculada en función del vector de espacio recíproco \mathbf{k} . Es un espacio alternativo a las redes de Bravais (definen las estructuras cristalinas), descrito por los vectores de onda \mathbf{k}^3 , empleado para describir el movimiento de los electrones [29]. Las redes de Bravais describen la periodicidad de un cristal, el ordenamiento de los átomos en la celda unidad, tomando en cuenta los vectores traslacionales a , b y c y los respectivos ángulos α , β y γ , de las posibles combinaciones de estos parámetros existen 14 estructuras cristalinas [22].

La primera zona de Brillouin es el equivalente a la celda unidad primitiva en el espacio recíproco, bajo operaciones de simetría se considera que los valores propios de los vectores de onda \mathbf{k} cercanos en el espacio son equivalentes, por lo tanto sólo es necesario resolver el sistema con un número discreto de vectores de onda \mathbf{k} , también llamados puntos k o *k-points* en inglés [30].

1.1.4. Programas computacionales.

El presente estudio se realizó empleando algunos programas computacionales, entre ellos el código VASP, para modelar las estructuras Materials Studio, y para visualizar los resultados obtenidos los simuladores VMD (Visual Molecular Dynamics) y Vaspview.

1.1.4.1. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

El paquete computacional empleado en este proyecto es VASP y permite realizar simulaciones mecano – cuánticas de materiales a escala atómica, e incluso una relajación atómica.

Este programa calcula las propiedades del sistema con una solución aproximada de la densidad electrónica y está basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), utiliza pseudopotenciales y funcionales de intercambio y correlación para las ecuaciones de Kohn – Sham.

³Vector de ondas \mathbf{k} .- describe un punto en el espacio recíproco.

1.1.4.2. Parámetros computacionales.

El funcional usado es el Perdew Wang (PW91) [31] basado en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para describir los efectos del intercambio y correlación electrónico.

Para las interacciones entre electrones y *core* se escogió el método de proyección de ondas planas aumentadas (PAW) [32], se utilizaron ondas planas para construir la densidad con energía cinética por debajo de los 240 eV. La zona de Brillouin de la celda unidad de la superficie fue descrita usando una malla Monkhorst-Pack de 3x3x1 [33]. En lo referente a la optimización electrónica se utilizó el algoritmo RMM-DIIS [34].

1.1.4.3. Modelo de slab.

El modelo de estratos o modelo de *slab* consiste en simular una superficie a partir de una celda unidad con capas de átomos y un espacio vacío, con condiciones periódicas en la frontera, este espacio vacío evita que haya una interacción con la siguiente reproducción periódica. Este modelo es empleado para cálculos de propiedades estructurales de superficies de sólidos.

Una celda unidad es el grupo más pequeño de átomos, el cual al ser repetido tridimensionalmente representa la estructura de un cristal, conservando las propiedades y características del mismo. Mediante las redes de Bravais se describe los arreglos periódicos posibles de los átomos en una celda unidad. En la figura 2 puede apreciarse algunas de las redes de Bravais tridimensionales del sistema cristalino cúbico [22, 35].

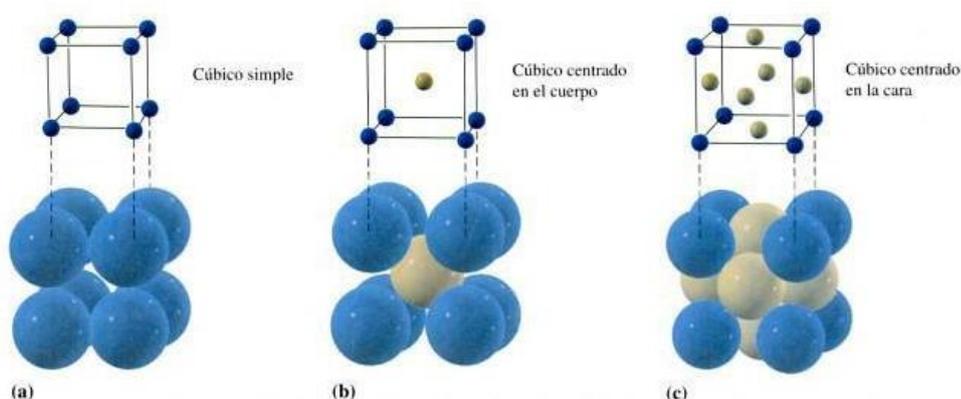


Figura 2. Celdas unitarias de a) sistema cúbico centrado simple (sc – simple cubic), b) cúbico centrado en el cuerpo (bcc – body centered cubic) y c) cúbico centrado en las caras (fcc – face centered cubic), las esferas pertenecen al mismo tipo de átomos, los distintos colores son para diferenciar los átomos que ocupan el centro del cubo para cada caso [35].

Fuente: Davis, R. E.; Whitten, K. W. *Química*; 8th ed.; Cengage Learning Editores, 2008.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología que se aplicó para el estudio de las monocapas metálicas en superficies semiconductoras y algunas de las optimizaciones de los elementos puros empleados.

2.1. Celda unitaria

Los metales y los semiconductores utilizados en este estudio tienen estructuras diferentes, cúbica centrada en las caras (fcc) para los metales de plata y plomo (figura 3), y de diamante para los semiconductores germanio y silicio (Figura 4).

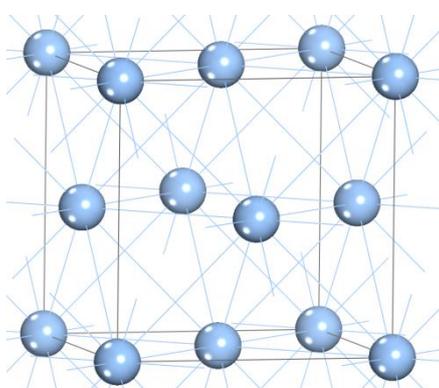


Figura 3. Celda unidad de Ag (fcc)

Fuente: El autor

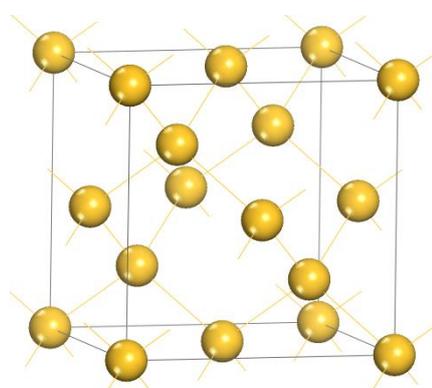


Figura 4. Celda unidad de Si (diamante)

Fuente: El autor

2.2. Constante de red

La constante de red optimizada considerada en esta investigación para los modelos de Ag y Pb fueron 4.16 Å y 5.03 Å, respectivamente. Y para los semiconductores Ge 5.78 Å y Si 5.49 Å, valores muy similares a los experimentales 4.09 Å, 4.95 Å, 5.66 Å y 5.43 Å [36], respectivamente (Tabla 1). En las superficies, las distancias a primeros átomos vecinos son las siguientes: en Ge, 2.50 Å, para Ag, 2.94 Å; para el Si 2.35 Å y para el Pb es 3.55 Å (Tabla 2).

Tabla 1. Parámetros de red empleados para la modelación de superficies

Parámetro de red (Å)				
Elemento	Estructura cristalina	Experimental	Teórico	Diferencia
Ge	Diamante	5.66	5.78	0.12
Ag	fcc	4.09	4.16	0.07
Si	Diamante	5.43	5.49	0.06
Pb	fcc	4.95	5.03	0.08

Fuente: El Autor

2.3. Modelos de superficies

El modelo de Ge contiene 16 átomos por bicapa con estructura 2x4, que se ha encontrado experimentalmente [12]; el modelo de Ag tiene 15 átomos por capa con una estructura 3x5, que es la más similar dimensionalmente a la estructura de Ge. Para Si y Pb se han construido modelos con una estructura de 4x3, teniendo así una similitud dimensional entre ambos, con 24 átomos por bicapa, y 12 átomos por capa, respectivamente. Los enlaces y dimensiones de cada superficie se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de las superficies modeladas para cada elemento

Elemento (x)	Ag	Ge	Pb	Si
Corte	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1
Celda	c -3x5	c -2x4	c -4x3	c -4x3
Nº capas	6	12	6	12
Nº átomos	75	192	72	144
Distancia a 1 ^{ros} vecinos	2.94	2.50	3.55	2.35
Dimensión X (Å)	8.82	8.17	14.22	15.52
Dimensión Y (Å)	14.708	16.34	10.67	11.64

Fuente: El autor

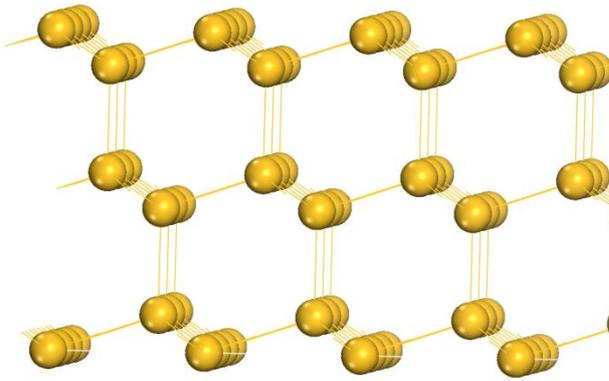


Figura 5. Supercelda Si – 4x3 (3 bicapas) / 36 átomos

Fuente: El autor

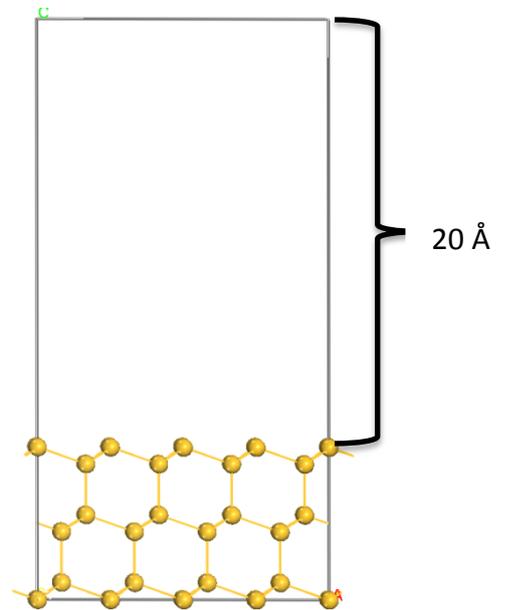


Figura 6. Modelo *slab* Si – 4x3 (3 bicapas) /36 átomos

Fuente: El autor

Los sistemas estudiados fueron modelados con 12 bicapas para semiconductores y 6 capas atómicas para los metales. Para investigar el efecto de diferentes capas metálicas en las propiedades de las superficies semiconductoras, se partió de una supercelda (Figura 5) con 12 bicapas de Ge o Si, y para construir la supercelda metal-semiconductor se sustituyó una bicapa semiconductor por una capa metálica (figura 7): $\text{Si}_{12-n}\text{Pb}_n$ (donde n es el número de capas de metal), así conforme disminuye una bicapa de semiconductor aumenta una capa metálica, hasta llegar a 6 bicapas de Si y 6 capas de Pb (Si_6Pb_6). De la misma manera se trabajó con el sistema Ag/Ge.

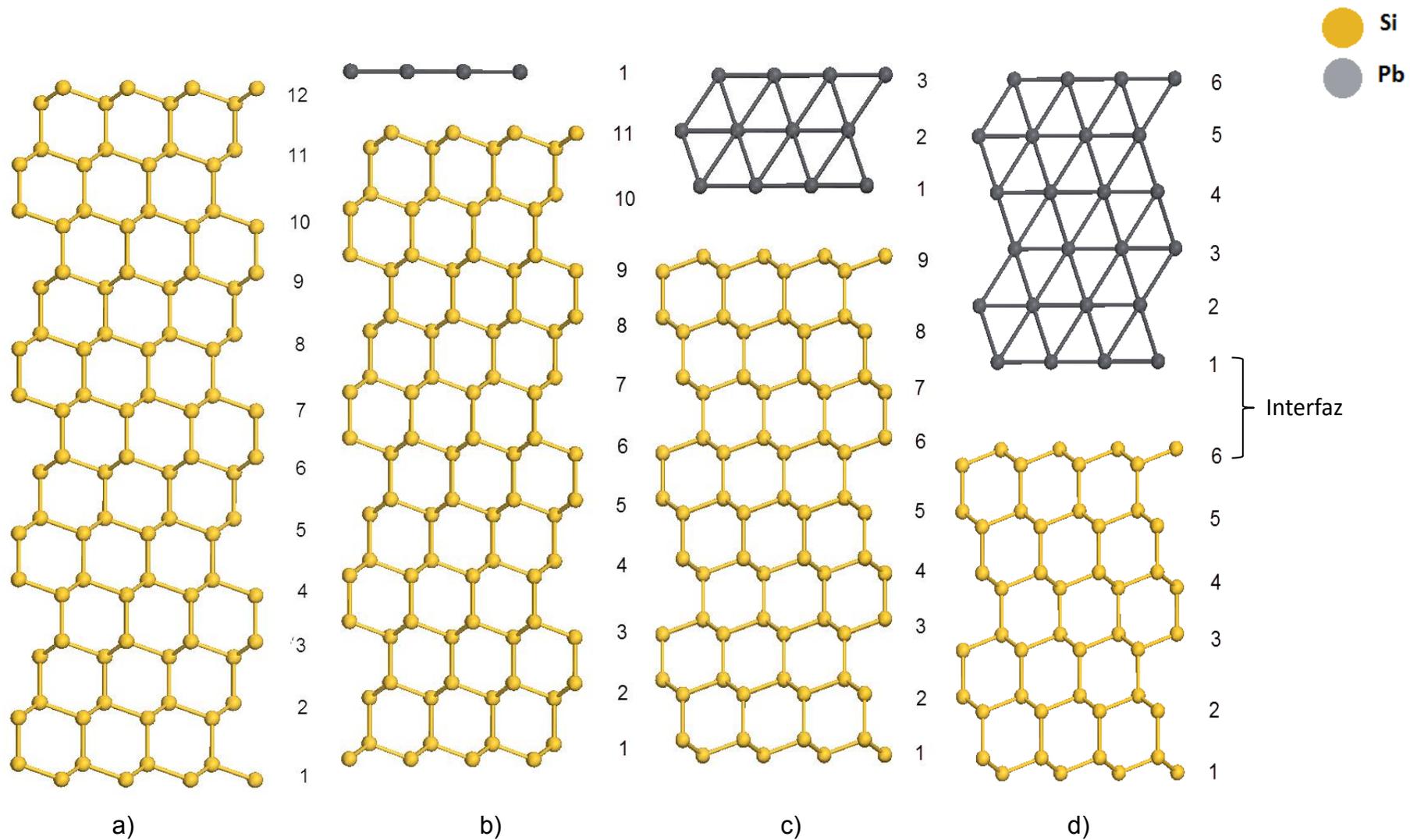


Figura 7. Modelos $\text{Si}_{12-n}\text{Pb}_n$ (donde n es el número de capas de metal), a) Si_{12} , b) $\text{Si}_{11}\text{Pb}_1$, c) Si_9Pb_3 , d) Si_6Pb_6 . La interfaz entre ambos materiales está indicada en la figura 7.d)

Fuente: El autor

En todos los casos, la bicapa superior de los semiconductores y la capa del metal más cercana a los átomos del semiconductor se permitieron relajar completamente durante la optimización de la geometría, los átomos del metal en las capas restantes fueron fijados en la conformación del *bulk*. Los modelos repetidos de *slab* (Figura 6) fueron separados por un espacio vacío de 20 Å para que no interactúen entre sí, debido a las condiciones periódicas del modelo *slab*.

2.3.1. Energía superficial.

Los átomos que se encuentran en la superficie (el lugar donde termina la estructura de un sólido) tienen distintas propiedades en comparación con las que presentan en el bulto o interior del sólido (*bulk*), esto se debe a que dentro del bulto los átomos se encuentran rodeados por otros átomos del mismo material, en cambio en la superficie disminuye la coordinación de sus átomos [27].

La energía superficial (σ) es la energía requerida para romper los enlaces intermoleculares del bulto para dar lugar a una superficie, es la diferencia entre la energía de la superficie (E_{surf}) y la energía del bulto (E_{bulk}). Se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{2}(E_{surf} - N_{atom} \cdot E_{bulk}) [37]$$

Este valor siempre es endotérmico e indica el requerimiento energético para formar la superficie a partir del cristal, por ello entre mayor sea su magnitud significa que el cristal es más estable y la superficie a partir de éste es más difícil de obtener.

2.4. Propiedades electrónicas

Para las propiedades electrónicas se tomaron las geometrías optimizadas de los modelos, tanto de los sistemas combinados como de los elementos puros. Se empleó una malla Monkhorst-Pack de 11x11x1 para obtener resultados más precisos. En el caso de los sistemas combinados de Ge₆Ag₆ y Si₆Pb₆ se utilizó una malla de 5x5x1, para reducir el costo computacional, al igual que en los modelos de Ag₆, Pb₆, Ge₆ y Si₆ y así efectuar una comparación entre el sistema combinado con sus respectivos elementos puros.

2.4.1. Función trabajo.

La función trabajo es la energía mínima requerida para extraer un electrón del interior de un sólido a una posición fuera de éste [16]. Los valores experimentales para los elementos propuestos son: 4.74 eV para Ag, 4.25 eV para Pb, Ge 5.0 eV y Si 4.6 eV [38].

Se puede obtener el valor de la función trabajo de la siguiente manera:

$$\Phi = E^{vac} - \varepsilon_F$$

En cálculos de estructura electrónica la función trabajo de la superficie de un metal se traduce como la diferencia de energía potencial de un electrón en el nivel de vacío (E^{vac})⁴ y el nivel de Fermi (ε_F) [39].

2.4.2. Función de Localización Electrónica.

La función de la localización electrónica (ELF, Electron Localization Function), es una medida de la probabilidad de dónde se puede encontrar un electrón en la vecindad de otro electrón con el mismo spin, por ello se indica que es una medida de la repulsión de Pauli [40].

La función ELF está basada en la densidad de energía cinética de los electrones, desde un punto de vista clásico puede decirse que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los electrones con mayor energía cinética. El valor de la función ELF es un número adimensional entre 0 y 1. Una completa localización electrónica es indicada por 1 y una alta deslocalización por 0 [41].

Esta propiedad fue calculada para medir el efecto del metal en el semiconductor.

2.5. Optimización de parámetros

En el empleo del software VASP para la modelación de sólidos, se deben optimizar los parámetros a usarse, realizando varias iteraciones hasta encontrar un valor óptimo para considerarlos en el resto de la investigación.

⁴ Energía de vacío.- es la energía de un electrón libre que se encuentra lo bastante lejos en el exterior o fuera del material [39].

En este caso los parámetros para plata, plomo, germanio y silicio se comprobaron comparando los resultados teóricos con los datos experimentales para la constante de red y el módulo de *bulk*.

2.5.1. La constante de red.

La estructura cristalina de una celda unitaria primitiva se describe con un parámetro de red: a [27]. Se calculó el valor de este parámetro para cada uno de los elementos empleados. En la figura 8 se muestra un gráfico de la optimización del parámetro de red.

2.5.1.1. Constante de red para germanio.

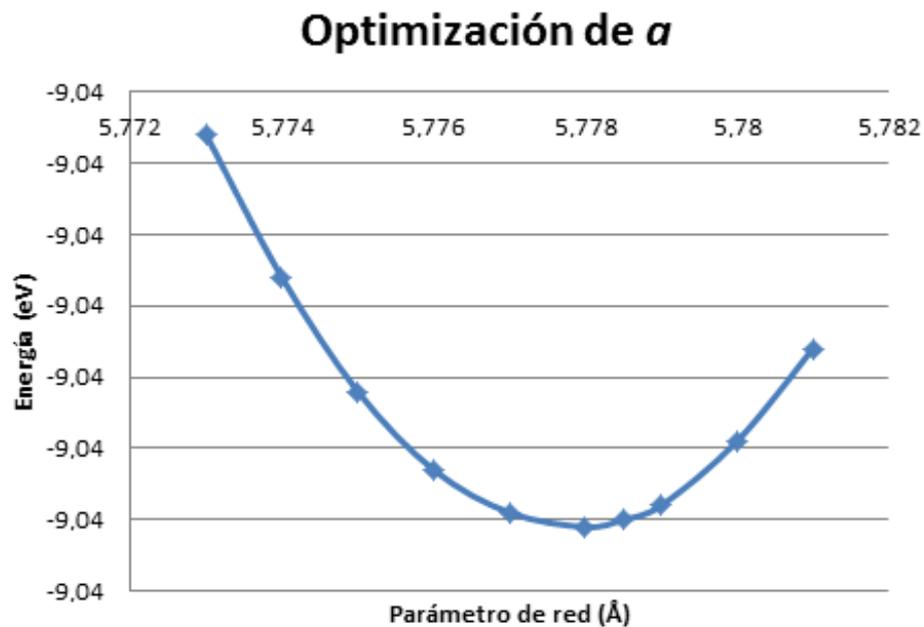


Figura 8. Energía de un átomo de Ge en el *bulk* en función de la constante de red.

Fuente: El autor

El valor obtenido de la constante de red de Ge al mínimo de energía fue de 5.7785 Å. El valor experimental es de 5.6575 Å [36].

2.5.2. Módulo de *bulk*.

Es la presión necesaria para disminuir el volumen de un sólido. Se realiza esta optimización para demostrar que el valor del parámetro de red es correcto [42]. En la figura 9 se muestra un gráfico de la optimización del módulo de *bulk*.

Esta propiedad se lo obtiene teóricamente de la siguiente manera:

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V_{V_0}} = -V_0^2 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2_{V_0}}$$

Donde P es la presión del sistema, V es el volumen de la celda, V_0 es el volumen de la celda en la constante de red optimizada y E es la energía del sistema [43].

2.5.2.1. Módulo de *bulk* para germanio.

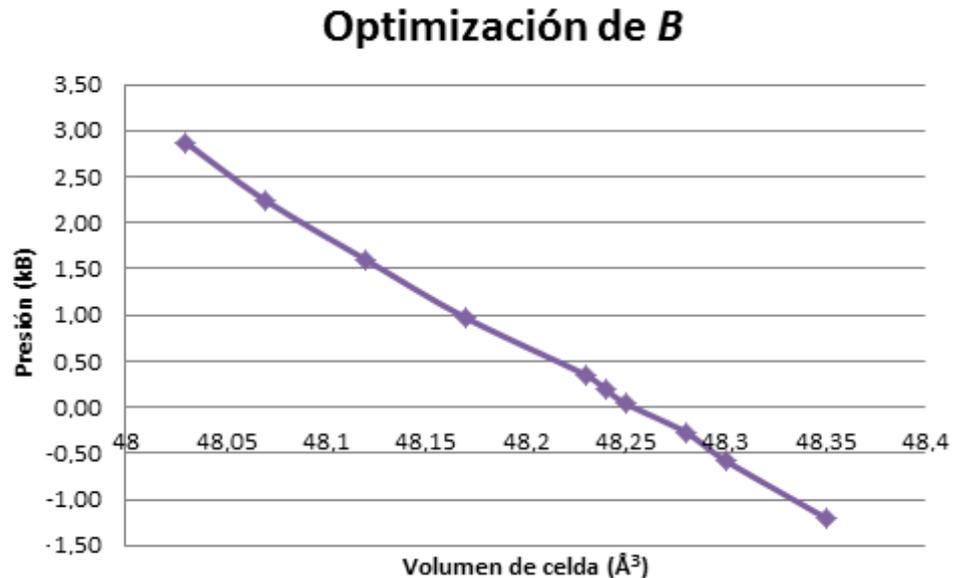


Figura 9. Presión contra Volumen para una celda de Ge

Fuente: El autor

El valor obtenido del módulo de *bulk* para el germanio fue de 59.79 GPa. El valor experimental es de 71.3 GPa [44].

El módulo de *bulk* obtenido para los demás elementos se muestra en la tabla 3, en donde se realiza una comparación con el valor experimental para cada uno.

Tabla 3. Parámetros optimizados para los elementos estudiados (Ag, Pb, Ge y Si)

Elemento	Parámetro de red	Módulo de <i>bulk</i> teórico (GPa)	Módulo de <i>bulk</i> experimental (GPa)
Plata	5.78	87.04	100 [36]
Germanio	4.16	59.79	71.3 [44]
Plomo	5.49	37.14	46 [36]
Silicio	5.03	88.56	100 [36]

Fuente: El autor

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el presente estudio, los cambios en las energías superficiales del sistema puro por la presencia del otro material, la densidad electrónica en cada elemento y los cambios en la distribución electrónica en la interfaz de los sistemas metal – semiconductor. También se muestran los resultados de la función trabajo.

3.1. Energía superficial

La energía superficial y la función trabajo influyen en las deposiciones de metales en sustratos como en el radio de crecimiento, absorción, entre otras características, además son factores importantes al momento de entender el fenómeno interfacial que se produce [45]. La energía superficial obtenida de los elementos puros y de la combinación metal – semiconductor se presenta en las tablas 4 y 5. La tendencia de los semiconductores se puede analizar en bloques de 3 capas, donde se muestra una energía similar y como indican los resultados, cada capa del bloque de 3 tiene una estabilidad diferente.

El valor tan alto indica que la estabilidad de la capa más externa de la bicapa es mayor, pero al ser separada, las otras capas ya no son tan estables e interactúan poco con el resto del sistema, por ello el valor de la energía superficial es menor.

En los sistemas combinados las energías superficiales no varían mucho por el reemplazo de las capas del semiconductor por las capas metálicas, los valores son similares y se asemejan más a los valores de las energías superficiales de las capas metálicas.

Tabla 4. Energía superficial (eV) del sistema Ag/Ge con diferente número de bicapas y de monocapas de Ag auto-ensambladas.

# Bicapas Ge	Energía			# Monocapas Ag
	Ge	Ag/Ge	Ag	
12	6.31			
11	2.73	5.38	5.00	1
10	2.29	4.43	5.34	2
9	6.35	4.80	5.30	3
8	2.80	4.54	5.36	4
7	2.39	4.80	5.38	5
6	6.48	4.47	5.14	6

Fuente: El autor

Tabla 5. Energía superficial de los modelos de Si y Pb con diferente número de capas y de monocapas de Pb autoensambladas en modelos de Si con respecto al número de monocapas de Pb. Las energías están dadas en eV.

# Bicapas Si	Energía			# Monocapas Plomo
	Si	Pb/Si	Pb	
12	13.67			
11	10.52	4.33	2.71	1
10	5.25	4.14	3.50	2
9	13.67	3.27	3.37	3
8	6.53	3.99	3.54	4
7	5.25	4.27	3.53	5
6	13.65	3.59	3.20	6

Fuente: El autor

Mientras tanto, la energía superficial de la plata es similar en los diferentes modelos independientemente del número de capas, teniendo un valor alrededor de 5 eV, y cuando la plata es ensamblada en Ge, los valores prácticamente no varían. Los valores de la energía superficial del sistema Ag/Ge se encuentran cerca de los 5.3 eV (tabla 4).

En el caso del plomo, la energía superficial en los modelos que tienen entre 2 y 6 capas es de alrededor de 3.4 eV (tabla 5). Mientras que, los valores de energía superficial de los sistemas Pb/Si oscilan alrededor de 4 eV, este valor es más cercano al Pb.

Una representación de la interfaz de ambos materiales, donde se muestra la capa metálica ensamblada en el semiconductor puede apreciarse en las figuras 10 y 11.

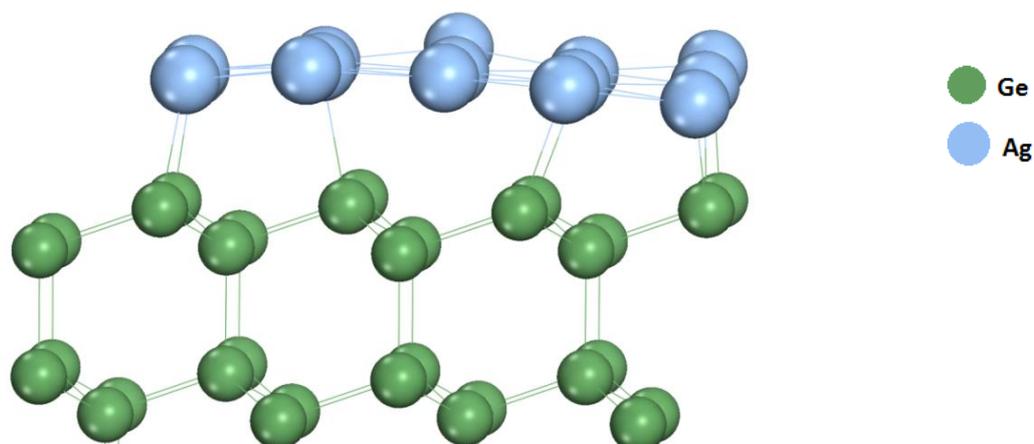


Figura 10. Vista lateral del Sistema Ag/Ge, 1 capa de Ag y 2 bicapas de Ge

Fuente: El autor

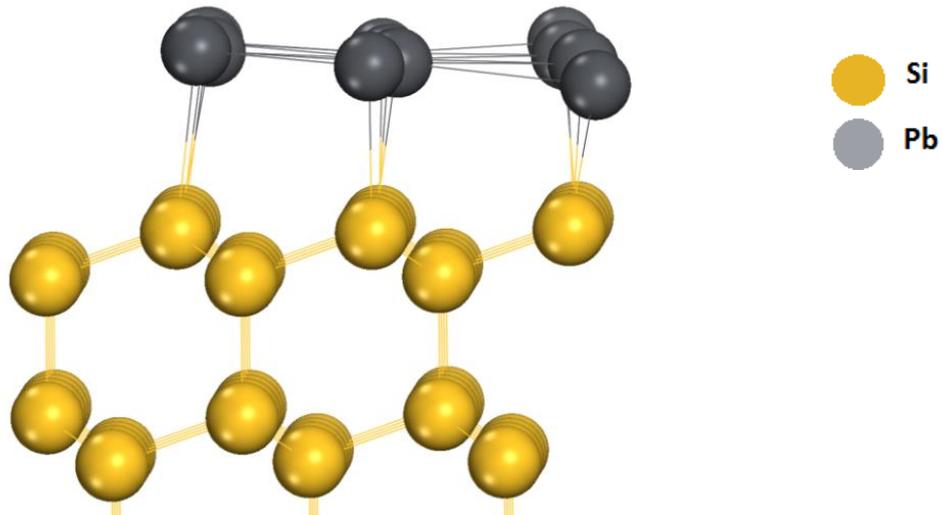


Figura 11. Vista lateral izquierda del Sistema Pb/Si, 1 capa de Pb y 2 bicapas de Si

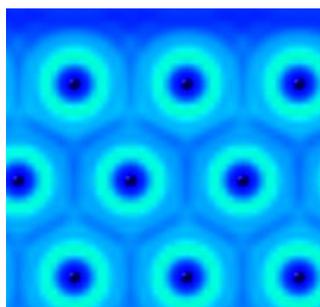
Fuente: El autor

3.2. Función de localización electrónica

La función de la localización electrónica para los sistemas estudiados se muestra en las figuras de la 12 a la 21, donde los valores fluctúan entre 0 (color azul) que indica una deslocalización y 1 (color rojo) una localización electrónica alta.

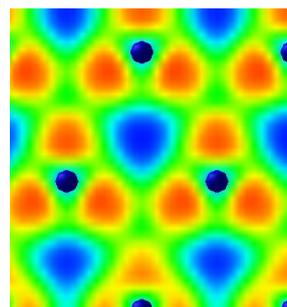
En todos los casos puede notarse la ausencia electrónica en las posiciones nucleares de cada átomo (esferas azules en las figuras de los elementos puros). En el caso de los metales (figura 12 y figura 17) hay una distribución electrónica más uniforme que en el caso de los semiconductores (figura 13 y figura 18), donde si hay mayor presencia electrónica.

Para la interfaz se ha realizado una captura de la densidad electrónica que se encuentra más cercana a los semiconductores (Si y Ge), así de esta manera apreciar el efecto que tiene la presencia de las monocapas metálicas. En el caso de la interfaz del sistema Pb/Si (figura 14) hay menor presencia electrónica que cuando el Si está solo, esto puede ser debido a que ahora los átomos de Pb tiene mayor densidad electrónica a su alrededor (figura 15). De la misma manera puede notarse que en el caso del Si dentro del sistema compuesto Si/Pb (figura 16) es un poco menor la presencia de los electrones.



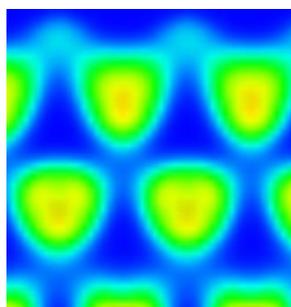
0 1
Figura 12. Función ELF para Pb

Fuente: El autor



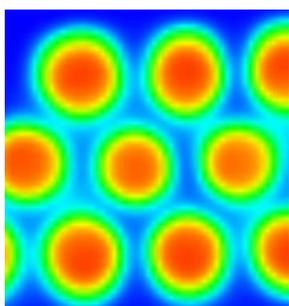
0 1
Figura 13. Función ELF para Si

Fuente: El autor



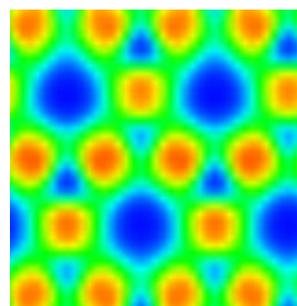
0 1
Figura 14. Función ELF para la interfaz en el sistema Pb/Si

Fuente: El autor



0 1
Figura 15. Función ELF para Pb dentro del Sistema Pb/Si

Fuente: El autor



0 1
Figura 16. Función ELF para Si dentro del Sistema Pb/Si

Fuente: El autor

Para la interfaz del sistema Ag/Ge (figura 19) hay una concentración electrónica que se encuentra cerca de los núcleos atómicos del Ge, esto puede deberse a la presencia de la capa metálica de Ag, la cual ahora presenta casi una presencia electrónica nula (figura 20).

Y para el Ge dentro del sistema compuesto Ag/Ge (figura 21), se ve una presencia electrónica menor alrededor de sus átomos.

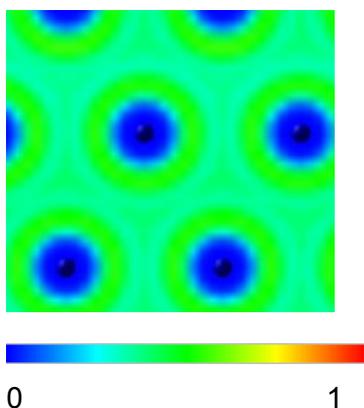


Figura 17. Función ELF para Ag
Fuente: El autor

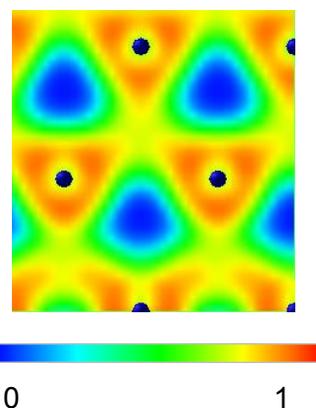


Figura 18. Función ELF para Ge
Fuente: El autor

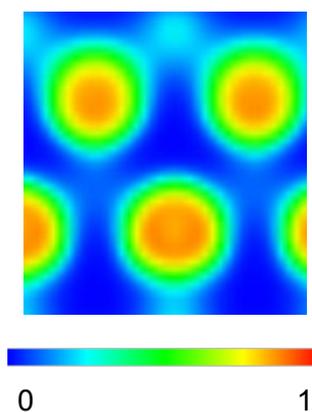


Figura 19. Función ELF para la interfaz en el sistema Ag/Ge
Fuente: El autor

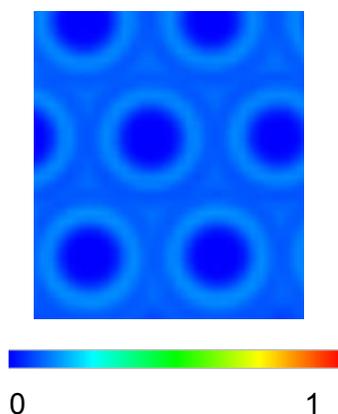


Figura 20. Función ELF para Ag dentro del Sistema Ag/Ge
Fuente: El autor

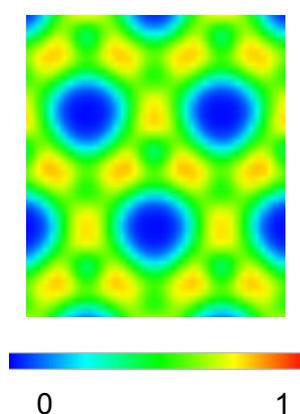


Figura 21. Función ELF para Ge dentro del Sistema Ag/Ge
Fuente: El autor

3.3. Función trabajo

Respecto a la función trabajo (Φ), en cálculos de estructura electrónica se traduce como la diferencia entre la energía potencial en el vacío (E_{vac}) y el nivel de Fermi (ϵ_F) [45]. Para los materiales puros se obtuvo los valores que se muestran en la tabla 6, los valores encontrados son cercanos a los experimentales en el caso de los metales. En el caso del germanio no se encontró una buena descripción con los métodos empleados.

Tabla 6. Funciones trabajo calculadas para los elementos puros: Ag y Pb

Elemento	E^{vac} (eV)	ϵ_F (eV)	Φ (eV) teórica	Φ (eV) experimental
Ag	1.34	-3.27	4.62	4.74 [38]
Pb	2.06	-2.66	4.73	4.25 [38]
Ge	16.64	-1.30	17.94	5 [38]
Si	4.81	-0.41	5.21	4.6 [38]

Fuente: El autor

Los valores de la función trabajo, en el caso de los sistemas metal – semiconductor para Ag/Ge y Pb/Si mostrados en las tablas 7 y 8, se mantienen similares a los valores del semiconductor solo. La presencia de las capas metálicas de Ag y Pb al ser ensambladas en Ge y Si, respectivamente, no presentan un efecto considerable en la función trabajo de los semiconductores usados como sustrato.

Tabla 7. Funciones trabajo calculadas para el sistema combinado de Ag/Ge

Sistema:	E^{vac} (eV)	ϵ_F (eV)	Φ (eV)
Ge ₆ Ag ₆	19.08	1.05	18.03
Ge ₆	20.04	2.04	18.00
Ag ₆	6.66	2.02	4.64

Fuente: El autor

Tabla 8. Funciones trabajo calculadas para el sistema combinado de Pb/Si

Sistema:	E^{vac} (eV)	ϵ_F (eV)	Φ (eV)
Si ₆ Pb ₆	7.93	2.88	5.05
Si ₆	9.15	4.15	5.00
Pb ₆	7.37	3.31	4.06

Fuente: El autor

La comparación de la función trabajo es realizada en la capa superficial, es decir para Ag en Ag/Ge y para Pb en Pb/Si, ya que Ag y Pb se encuentran en la capa externa de cada sistema compuesto, (como se muestra en la figura 7.d), en donde el plomo es la capa más externa), esta propiedad se conoce como la energía necesaria para remover un electrón del interior de un sólido.

CONCLUSIONES

En este estudio DFT del efecto de la deposición de monocapas metálicas en semiconductores: Ag/Ge (111) y Pb/Si (111), se ha concluido que:

- La energía superficial en una superficie (111) de una estructura de diamante (Si y Ge) sigue un comportamiento sinusoidal en múltiplos de 3, ya que la estructura está en serie de bicapas, y cada 3 capas, los átomos son más estables.
- La capa metálica adsorbida sobre los semiconductores modifica la energía superficial de los semiconductores y viceversa.
- Los valores de la energía en los sistemas Ag/Ge y Pb/Si son intermedios entre la energía superficial del semiconductor y el metal.
- Estos resultados indican que si el número de adcapas metálicas en un semiconductor es controlado, entonces la energía superficial puede ser controlada. Así pues, si es posible el control de la energía superficial, probablemente otras propiedades pueden ser controladas, este hecho abre algunas posibilidades interesantes para la manufactura de materiales con propiedades especiales, modeladas primero con métodos teóricos y después con esto validar las conclusiones con los procedimientos experimentales.
- La función ELF refleja el efecto del metal en el semiconductor y viceversa en la distribución electrónica de sistemas compuestos.
- El método empleado para calcular propiedades electrónicas es válido para este estudio, en el caso de la plata, el plomo y el silicio, ya que los valores de las funciones trabajo son cercanos a los experimentales. Y en el caso del germanio el método no mostró una buena descripción para esta propiedad.

RECOMENDACIONES

Según los resultados obtenidos en esta investigación se realizan las siguientes recomendaciones:

- Al iniciar una modelación con el código computacional VASP, primeramente debe realizarse las optimizaciones de parámetros necesarios para cada elemento para ser utilizados en los cálculos.
- Es necesario probar con distintos funcionales hasta obtener resultados próximos a los valores experimentales, podrían emplearse los funcionales híbridos para tratar los semiconductores: Ge y Si.
- Utilizando un funcional adecuado para estos materiales realizar cálculos para propiedades electrónicas para los semiconductores y para los sistemas combinados.
- Describir los efectos causados en las propiedades electrónicas en los semiconductores producidos por los metales.
- Obtener gráficas de la densidad de estados que describan correctamente a los elementos empleados en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brown, T. L.; LeMay, H. E. J.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. *Química: La ciencia central*; Trujano, G., Ed.; 9th ed.; Pearson Educación: México, D. F., 2004.
2. Chen, J. G.; Menning, C. A.; Zellner, M. B. *Surface Science Reports* 2008, *63*, 201-254.
3. *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*; Albella José María, Ed.; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 2003.
4. Göthelid, M.; Hammar, M.; Karlsson, U.; Wigren, C.; LeLay, G. *Physical Review B* 1995, *52*, 14104-14110.
5. Zhang, C.; Chen, G.; Wang, K.; Yang, H.; Su, T.; Chan, C.; Loy, M.; Xiao, X. *Physical Review Letters* 2005, *94*, 176104.
6. Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción A la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, D. F., 2003.
7. Seino, K.; Ishii, A. *RIKEN Review* 2000, *29*, 88–90.
8. Li, M.; Jin, H.-B.; Li, J.-M.; Sun, Q.; Jia, Y. *Chinese Physics Letters* 2011, *28*, 047302.
9. Roesler, J. M.; Miller, T.; Chiang, T.-C. *Surface Science* 1996, *348*, 161–167.
10. Chen, W.; Thoreson, M. D.; Ishii, S.; Kildishev, A. V.; Shalaev, V. M. *Optics Express* 2010, *18*, 5124.
11. Liu, Y.; Speer, N.; Tang, S.-J.; Miller, T.; Chiang, T.-C. *Physical Review B* 2008, *78*, 35443.
12. Basile, L.; Hong, H.; Czoschke, P.; Chiang, T.-C. *Applied Physics Letters* 2004, *84*, 4995.
13. Czoschke, P.; Hong, H.; Basile, L.; Chiang, T.-C. *Physical Review B* 2005, *72*, 75402.
14. Miyata, N.; Horikoshi, K.; Hirahara, T.; Hasegawa, S.; Wei, C.; Matsuda, I. *Physical Review B* 2008, *78*, 245405.
15. Zhu, Y.; Zhang, S. H.; Zhang, X. Y.; Zhang, S. L.; Hao, A. M.; Jin, H. Y.; Liu, R. P. *Physica B* 2010, *405*, 4541–4546.
16. Costa, J. M. *Diccionario de química física*; Ediciones Díaz de Santos: Madrid, 2005.
17. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* 1964, *136*, B864–B871.
18. Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* 1965, *140*, A1133–A1138.
19. Levine, I. N. *Química cuántica*; 5th ed.; Pearson Educación: Madrid, 2001.
20. Young, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2001.
21. Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2007

22. *Química Teórica y Computacional*; Andrés, J.; Bertrán, J., Eds.; 4th ed.; Universitat Jaume I: Castellón de la Plana, 2000.
23. Ceperley, D. M. *Physical Review Letters* 1980, *45*, 566–569.
24. Becke, A. D. *Physical Review A* 1988, *38*, 3098–3100.
25. Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* 1988, *88*, 2547.
26. Phillips, J.; Kleinman, L. *Physical Review* 1959, *116*, 287–294.
27. Ball, D. W. *Fisicoquímica*; International Thomson Editores: México, D. F., 2004.
28. Sedha, R. S.; Khurmi, R. S. *Materials Science*; 5th ed.; S. Chand & Company Ltd: New Delhi, 2010
29. Poole, C. P.; Owens, F. J. *Introducción a la Nanotecnología*; Reverté: Barcelona, 2007.
30. Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*; 4th ed.; Springer: London, 2010.
31. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* 1992, *45*, 13244–13249.
32. Kresse, G. *Physical Review B* 1999, *59*, 1758–1775.
33. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B* 1976, *13*, 5188–5192.
34. Pulay, P. *Chemical Physics Letters* 1980, *73*, 393–398.
35. Davis, R. E.; Whitten, K. W. *Química*; 8th ed.; Cengage Learning Editores, 2008.
36. WebElements: the periodic table on the Web. Winter, M. Septiembre 1993. <<http://www.webelements.com/>>.
37. Eichler, A. Hands on Session III <http://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/handsonIII.pdf>.
38. "Electron Work Function of the elements", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
39. Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*; 3rd ed.; Reverté: Barcelona, 1995.
40. Savin, A. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2005, *727*, 127–131.
41. Feixas, F.; Matito, E.; Duran, M.; Solà, M.; Silvi, B. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2010, *6*, 2736–2742.
42. Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
43. Serway, R. A.; Faughn, J. S. *Fundamentos de física, Volume 2*; 6th ed.; Cengage Learning Editores, 2005.
44. *Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices*; Claeys, C.; Simoen, E., Eds.; Elsevier: Oxford, 2011.

45. Hugosson, H. W.; Eriksson, O.; Jansson, U.; Ruban, A. V.; Souvatzis, P.; Abrikosov, I. A. *Surface. Science* 2004, 557, 243–254.