



Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Facultad de Ciencias



# Influencia en las propiedades electrónicas de la reconstrucción superficial ( $2 \times 4$ ) de GaAs (001)

Trabajo de Tesis como parte de los requisitos para  
obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

**Isaac Azahel Ruiz Alvarado**

Asesores:

Dr. Alfonso Lastras Martínez  
Dr. Milton de Jesús Muñoz Navia

San Luis Potosí, S.L.P. México  
Septiembre de 2019



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias

La presente tesis, titulada: **Influencia en las propiedades electrónicas de la reconstrucción superficial ( $2 \times 4$ ) de GaAs (001)**, realizada por el alumno **Isaac Azahel Ruiz Alvarado**, bajo la dirección del comité de tesis indicado, ha sido aprobada y aceptada por el mismo como requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**

Dr. Alfonso Lastras Martínez      (Asesor)      \_\_\_\_\_

Dr. Milton de Jesús Muñoz Navia      (Co-Asesor)      \_\_\_\_\_

Dr. Raul E. Balderas Navarro      (Sinodal)      \_\_\_\_\_

Dr. Edgar Cerda Méndez      (Sinodal)      \_\_\_\_\_

Dr. Ricardo Caro García      (Sinodal)      \_\_\_\_\_



# Influencia en las propiedades electrónicas de la reconstrucción superficial ( $2 \times 4$ ) de GaAs (001)

Isaac Azahel Ruiz Alvarado

## Resumen

En el presente trabajo estudiamos la propiedades electrónicas de superficies de GaAs (001) con diferentes reconstrucciones. Entre las reconstrucciones estudiadas se encuentran las superficies  $2 \times 4$   $\alpha$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta$ ,  $\beta 2$  y  $\beta 3$ . Trabajamos en el marco de la teoría funcional de la densidad utilizando el método de potenciales PAW (por sus siglas en inglés Projected Augmented Waves) y con una aproximación para nuestro potencial de intercambio y correlación de gradiente general (GGA, por sus siglas en inglés). Relajamos los átomos de sus posiciones del bulto de GaAs para obtener las diferentes reconstrucciones y la formación de los dímeros característicos (As-As y Ga-Ga) de las superficies. Con estas estructuras relajadas obtuvimos la energía de formación para encontrar cuáles de ellas tienen mínima energía en un ambiente rico en As, sugerido por experimentos de crecimiento de GaAs bajo presión de As. Para estudiar las propiedades electrónicas, obtuvimos la densidad de estados y la estructura de bandas de las superficies y las comparamos con el bulto.

Para estudiar los efectos de anti-sitios de  $As_{Ga}$ , sugeridos por crecimientos a bajas temperaturas, reemplazamos átomos de Ga por As en las estructuras consideradas. Para estas nuevas estructuras relajamos los átomos y calculamos la energía de formación. Con las superficies de mínima energía proseguimos a estudiar los efectos que los anti-sitios provocan en la distribución de carga y la densidad de estados.

Realizamos un estudio de los dipolos superficiales de las estructuras y comparamos ambas situaciones para encontrar los efectos producidos por los anti-sitios. Incluimos la superficie con reconstrucción  $c(4 \times 4)$  y comparando con las superficies ( $2 \times 4$ ) pudimos dar una interpretación del origen físico del espectro producido por reflectancia diferencial (RD) en función de los dipolos superficiales. Nuestros resultados muestran que el panorama energético de las reconstrucciones superficiales del sistema GaAs pueden discutirse en términos de la influencia de la movilidad capa por capa, la proclividad de la dimerización de As (afectada por la orientación relativa del dímero con respecto al plano vecino) y la dependencia en la concentración (estructura rica en As o Ga).



*Para mi mamá Rosa y mi papá Víctor  
para mis hermanos Yael y Esmeralda*





# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi papá Víctor Manuel y mi mamá Rosa María, quienes me han brindado su apoyo y amor incondicional. Siempre han procurado que yo de lo mejor de mí y me han inculcado lograr cada meta que me proponga. Sin ellos no podría estar aquí.

A mis hermanos que le han brindado a mi vida una gran alegría.

Al Dr. Alfonso Lastras Martínez, por proponer este tema de tesis y guiarme hasta su terminación. Agradezco su apoyo y conocimientos brindados.

Al Dr. Milton Muñoz Navia, por la orientación, conocimientos y amistad brindados durante la elaboración de este trabajo de tesis. Agradezco todas las habilidades y experiencias compartidas.

Al Dr. Raúl Balderas, que considero un gran amigo, quien me ha apoyado en este trabajo con sus conocimientos y consejos.

Al M.C. José Guadalupe Santiago García, por su ayuda en la parte experimental, sus conocimientos y consejos brindados. Agradezco los espectros RD prestados para este trabajo.

A todos mis profesores que me impartieron clases, por sus conocimientos, orientación y contribución en mi formación académica y profesional.

A todos mis amigos que han sido una gran parte de mi vida, gracias por su amistad y el tiempo compartido. En particular a mi amigo Diego por todas las aventuras que hemos vivido juntos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante mi Maestría.

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México por todos los recursos computacionales facilitados para realizar los cálculos en este trabajo.

Finalmente reconozco al Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (II-CO) y al Instituto de Física por todas las facilidades e instalaciones prestadas.



# Contenido

<b>Lista de figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de cuadros</b>	<b>XV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Teoría funcional de la densidad</b>	<b>7</b>
2.1. El problema de muchos cuerpos . . . . .	7
2.2. Teorema de Hohenberg-Khon . . . . .	8
2.3. Formulación de búsqueda restringida de Levy . . . . .	9
2.4. Método Kohn-Sham . . . . .	10
2.5. Fuerza en moléculas . . . . .	12
<b>3. Vienna Ab-initio Simulation Package</b>	<b>15</b>
3.1. Pseudopotenciales . . . . .	17
<b>4. Modelos teóricos para el análisis de los resultados</b>	<b>19</b>
4.1. Energía de formación . . . . .	19
4.2. Dipolos superficiales . . . . .	20
<b>5. Detalles computacionales</b>	<b>23</b>
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
6.1. Parámetro de red . . . . .	25
6.2. Reconstrucción de las superficies . . . . .	26
6.3. Comparación de energía . . . . .	35
6.4. Densidad de estados y estructura de bandas . . . . .	36
6.5. Distribución de carga . . . . .	39
6.6. Superficie $c(4 \times 4)$ . . . . .	42
6.7. Anti-sitios de $As_{Ga}$ . . . . .	43
6.7.1. Análisis de carga . . . . .	45
6.7.2. Densidad de estados . . . . .	46
6.8. Dipolos superficiales . . . . .	47

---

<b>7. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>51</b>
<b>A. Parámetro de red para los bultos de As y Ga</b>	<b>53</b>
<b>B. Espectroscopia por reflectancia diferencial</b>	<b>57</b>
B.1. Descomposición en valores singulares . . . . .	57
<b>Bibliografía</b>	<b>61</b>

# Lista de figuras

3.1.	Diagrama de flujo del proceso iterativo de VASP. . . . .	15
5.1.	Línea a lo largo del cual se calculó la estructura de bandas para las superficies $(2 \times 4)$ . . . . .	24
6.1.	Celda unitaria de GaAs. . . . .	25
6.2.	Celda primitiva de GaAs. . . . .	26
6.3.	Parámetro de red para una celda unitaria de GaAs. . . . .	26
6.4.	Estructura sin reconstrucción superficial. . . . .	27
6.5.	Vistas superiores para los modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001) $2 \times 4$ . . . . .	28
6.6.	Energía de las superficies $(2 \times 4)$ GaAs(001). . . . .	29
6.7.	Modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001) $2 \times 4$ , relajando iones. . . . .	30
6.8.	Energía de las superficies $(2 \times 4)$ GaAs(001), con aproximación GGA. . . . .	35
6.9.	Energía de formación por unidad de área. . . . .	36
6.10.	Estructura de bandas para la celda unitaria de GaAs. . . . .	37
6.11.	Densidad de estados de las reconstrucciones $\alpha 2$ y $\beta 2$ . . . . .	37
6.12.	Estructura de bandas para las diferentes superficies GaAs(001) $2 \times 4$ contra el bulto (área gris). . . . .	38
6.13.	Análisis de carga para la superficie $\beta 2$ , con el método DDEC6. . . . .	39
6.14.	Análisis de carga de las distintas superficies. . . . .	41
6.15.	Vista superior y lateral del modelo $\beta$ para la reconstrucción $c(4 \times 4)$ . . . . .	42
6.16.	Energía de formación para la superficie $\beta 2$ , con anti-sitios de As. . . . .	43
6.17.	Modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001) $2 \times 4$ , con anti-sitios de $As_{Ga}$ relajando iones. . . . .	44
6.18.	Energía de formación para las superficies $2 \times 4$ , con anti-sitios de $As_{Ga}$ . . . . .	45
6.19.	Análisis de carga para las superficies de mínima energía con anti-sitios de $As_{Ga}$ . . . . .	46
6.20.	Densidad de estados de las reconstrucciones $\alpha 2$ y $\beta 2$ con anti-sitios de $As_{Ga}$ en la segunda capa. . . . .	47
6.21.	Gráficas de a) la densidad electrónica b) el potencial promedio. . . . .	48

6.22. Gráficas del promedio macroscópico a) la densidad electrónica b) el potencial. . . . .	49
A.1. Celda primitiva del bulto de As. . . . .	53
A.2. Parámetro de red para una celda primitiva de As. . . . .	54
A.3. Celda primitiva del bulto de Ga. . . . .	55
A.4. Parámetro de red para una celda primitiva de Ga. . . . .	55
B.1. Espectro de reflectancia diferencial del crecimiento de GaAs(001) bajo diferentes presiones de As. . . . .	58
B.2. Bases del espectro RD obtenidas con la técnica SVD. . . . .	59
B.3. Evolución de los coeficientes de las bases del espectro RD du- rante el crecimiento de GaAs(001). . . . .	59

# Lista de cuadros

6.1.	Número de átomos por capa de las diferentes superficies. . . . .	27
6.2.	Movimientos relativos de los iones, por capas, con sus primeros vecinos de la capa inferior, para las diferentes estructuras. . . . .	31
6.3.	Longitud de los dímeros de las superficies de GaAs(001) en Å. . . . .	34
6.4.	Análisis de carga de las distintas superficies. . . . .	40
6.5.	Análisis de carga de las superficies con anti-sitios de $\text{As}_{\text{Ga}}$ . . . . .	46
6.6.	Función de trabajo para las superficies. . . . .	50





# Capítulo 1

## Introducción

Los materiales semiconductores se utilizan hoy en día, en la mayoría de la tecnología que utilizamos; no tenemos que buscar mucho, basta con mirar hacia nuestros teléfonos inteligentes. Los teléfonos inteligentes contienen circuitos integrados, o bien, microchips que no son más que una gran cantidad de transistores que en conjunto realizan operaciones más complejas. Estos chips son los que les dan vida a nuestros teléfonos. Para poner un poco de perspectiva, el número de transistores construidos desde su invención es alrededor de  $2,9 \times 10^{21}$  en el 2014[1]; si bien este número ha crecido en los últimos años no deja de ser impresionante, este número es mucho más grande que el número de estrellas en nuestra galaxia, que está en el orden de  $10^{11}$ .

Un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica está entre la de un metal y un aislante. Los materiales están compuestos por bandas donde los electrones pueden ocupar estados. Un metal o conductor tiene bandas con estados parcialmente ocupados, por lo que electrones pueden moverse de un estado a otro. En cambio, un aislante tiene pocos estados parcialmente ocupados; para que los electrones ocupen un nuevo estado tienen que pasar una brecha prohibida entre dos bandas. Si la brecha es lo suficientemente pequeña para que a temperatura ambiente los electrones tengan la energía necesaria para cruzar la brecha, se denomina semiconductor.

Los transistores están fabricados a partir de diferentes materiales semiconductores, principalmente silicio, pero materiales del grupo III-V también son utilizados para fabricarlos. Los transistores más sencillos están construidos por la unión de tres semiconductores con diferentes tipos o concentraciones, de impurezas (dopaje).

Pero los semiconductores no solo se limitan a los transistores, los podemos encontrar, por ejemplo, en el dispositivo conocido como diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés). Estos dispositivos se encuentran en todo tipo de pantallas, desde los televisores hasta los teléfonos. Los LEDs están construidos a partir de dos semiconductores en una unión p-n. Un semiconductor se denomina de tipo n cuando el tipo de impureza permite la aparición de electrones libres. El caso contrario ocurre cuando las impurezas causan una falta de electrones (huecos)

en el semiconductor, en este caso denomina de tipo p.

Los semiconductores están basados en diferentes elementos de la tabla periódica, algunos de los más utilizados gracias a sus propiedades electrónicas, son los sistemas binarios. Los sistemas binarios III-V, están formados por elementos de la tabla periódica del grupo III (Al, Ga, In) con los del grupo V (N, P, As, Sb). Estos semiconductores, se diferencian del Si, gracias a su gran movilidad electrónica, sus propiedades optoelectrónicas, brecha de banda directa, solo por nombrar unas pocas propiedades. Algunos ejemplos de dispositivos con estos semiconductores son transistores de alta movilidad electrónica, diodos láser, LEDs, fotodetectores y moduladores electro-ópticos. Debido a que estos materiales se pueden construir por capas con distintos semiconductores en cada una de ellas, las posibilidades de materiales nuevos son interminables.

Entre los materiales binarios III-V, el semiconductor más popular es el arseniuro de galio (GaAs). Este material es un semiconductor de banda directa, formado por partes iguales de galio y arsénico. El GaAs cristaliza en una estructura zincblenda, donde cada átomo de Ga ocupa un sitio en una de las dos sistemas cristalinos cúbicos centrados en las caras (FCC por sus siglas en inglés) y cada átomo de As ocupa su posición en la otra celda. Cada átomo de galio tiene cuatro vecinos más cercanos de arsénico, ordenados en una estructura tetragonal, para arsénico ocurre la misma situación. Es decir, cada uno tiene cuatro vecinos más cercanos de Ga en una estructura tetragonal[2]. Gracias a uniones p-n se ha observado la emisión de luz coherente en el espectro infrarrojo desde 1962, esto se debe a su brecha energética que a temperatura ambiente se encuentra en 1.42-1.43eV[3]. Esto llevó a la investigación y desarrollo de diodos láser basados en heterouniones de (GaAl)As[4]. Hoy en día, estos tipos de diodos basados en GaAs se utilizan en comunicación óptica, para uso comercial, industrial y militar.

Estructuras basadas en GaAs se han utilizado para fabricar celdas solares de alta eficiencia[5]. El GaAs es usado en películas delgadas y celdas multiunión, alcanzando altas eficiencias, pero con costos altos, por lo que se ha limitado a ser utilizados en equipo espacial, como es en satélites artificiales.

Además, GaAs es utilizado para la creación de circuitos integrados monolíticos de operación en frecuencias microondas (mmic por sus siglas en inglés), las ventajas de estos circuitos son bajos costos, tamaños pequeños, bajo peso, flexibilidad de diseño de los circuitos, gran capacidad de manufactura y rendimiento multifuncional en un solo chip. En el corazón de los circuitos mmic se encuentran los transistores MESFET, pero en aplicaciones de alto rendimiento se incluyen HBT y HEMTs. La utilidad de los circuitos mmic se encuentran en mercados militares y comerciales[6].

El crecimiento epitaxial permite la fabricación de materiales por capas, donde cada capa es formada por un semiconductor distinto, permitiendo una gran gama de materiales con distintas propiedades. Debido a la diferencia en los parámetros de red entre dos semiconductores, ocurren defectos en la interfaz entre dos capas en estos materiales. Este no es el caso de GaAs y AlAs, los cuales tienen parámetros de red similares, es posible realizar crecimiento de varias capas con mínimos defectos en las interfaces. Esto convierte a GaAs/AlAs en uno de los materiales

---

más estudiados. Algunas de las aplicaciones exploradas basadas en estos materiales se presentan a continuación:

- ▶ Estudio de las estructuras de pozos cuánticos en interfaces de GaAs/AlAs, utilizando la técnica de reflexión por difracción de electrones de alta energía. Creciendo interfaces verdaderamente lisas de GaAs/AlAs con la técnica MBE, se observa que es posible crecer pozos cuánticos en las interfaces. Las superficies verdaderamente lisas son aquellas que presentan islas monocapa en la interfaz con diámetros mucho mayores a los del diámetro de excitación de Bohr. Para formar las superficies verdaderamente lisas, se realizan interrupciones en el crecimiento de la interfaz[7].
- ▶ La heterounión de GaAs/AlAs se puede usar para fabricar espejos de Bragg, gracias al cambio de índice de refracción entre los dos materiales. Estos espejos están fabricados con la técnica MBE. Se exploró la posibilidad de acoplar los espejos junto con una estructura piramidal para formar microcavidades. Estas nuevas estructuras son candidatas para la fabricación de resonadores 3D, con alto factor Q y volumen de modo pequeño. Los resonadores 3D ofrecen confinamiento de la luz en las tres dimensiones minimizando las pérdidas. Otra utilidad posible de las estructuras es servir como emisor de fotones individuales[8].
- ▶ Una fuente de fotones individuales son los puntos cuánticos de InAs formados en espejos de Bragg. Para incluir los puntos dentro de la cavidad óptica en la capa de GaAs, estos son crecidos por MBE. Con densidades bajas de puntos cuánticos de InAs, se logró formar una fuente de fotones individuales. La densidad de puntos cuánticos está ligada a la temperatura de crecimiento en MBE. Otro efecto relacionado a la temperatura, es el movimiento de la longitud de onda hacia longitudes más cortas, permitiendo la fabricación de emisores con distintas longitudes de ondas. Esto se debe a un tamaño y distribución más uniforme, que ocurre al aumentar la temperatura de crecimiento[9].

Las estructuras AlAs/GaAs e InAs/GaAs, que se han mencionado, se crecen con la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés). Los haces moleculares se generan en celdas de efusión donde se evapora el material a depositar. El crecimiento se realiza en un cámara capaz de alcanzar vacíos mayores a  $10^{-8}$ Pa. Las velocidades de crecimiento de una capa atómica están alrededor de un segundo, lo cual permite un gran control en el crecimiento con precisión de hasta una capa atómica o incluso menos[10]. Una técnica versátil que nos permite monitorear, y por lo tanto controlar, el crecimiento *in situ* por MBE, es la espectroscopía por reflectancia diferencial (RD), también conocida como, espectroscopía por reflectancia anisotrópica (RAS, por sus siglas en inglés). RD es una técnica no destructiva de contraste de polarización óptica. En RD se toma la diferencia entre dos polarizaciones ortogonales de un haz de luz que se hace incidir casi normal sobre la muestra de prueba. Esta técnica toma ventaja de la simetría reducida de la superficie o la región cercana a la superficie del cristal[11].

GaAs(001) es un sustrato utilizado frecuentemente en crecimiento epitaxial, en donde la reconstrucción superficial juega un rol importante. Se ha reportado en la literatura, para la reconstrucción de la superficie, la influencia en el crecimiento epitaxial de parámetros como: la preparación de la superficie, la temperatura y/o el dopaje (si las condiciones son ricas en Ga o As). Desde su primera demostración exitosa[12], se han propuesto distintas reconstrucciones de la superficie GaAs(001), desde las ricas en As  $c(4 \times 4)$ ,  $(2 \times 4)$ ,  $(6 \times 6)$  y  $c(8 \times 2)$ , a las más ricas en Ga  $(4 \times 2)$  y  $(4 \times 6)$ . Para las reconstrucciones  $(2 \times 4)$  Chadi en 1987 reportó modelos con dímeros faltantes en la superficie conocidos como  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\beta 2$ [13] y Schmidt en el 2000 el modelo  $\alpha 2$ [14].

En este proyecto realizamos un estudio computacional, desde un punto de vista cuántico, de las propiedades electrónicas de las reconstrucciones de las superficies de GaAs(001). Tomamos distintos modelos de reconstrucción  $(2 \times 4)$  de las superficies de GaAs (las llamadas  $\alpha$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta$ ,  $\beta 2$  y  $\beta 3$ ). La estructura electrónica, para cada tipo, se obtiene en el marco de la teoría funcional de la densidad con el método PAW (por sus siglas en inglés, projector-augmented-wave). También realizamos un estudio de las superficies ricas en As, las cuales presenta anti-sitios de  $As_{Ga}$ ; es decir, se reemplazan átomos de Ga por As en la estructura durante el crecimiento en MBE. A continuación se muestra un breve contenido de cada capítulo.

En el capítulo 2, discutimos la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), para resolver el problema de muchos cuerpos. El corazón de esta teoría se basa en realizar un mapeo de un problema de  $N$  dimensiones, a un problema en función de la densidad electrónica de 3 dimensiones. Se hace un desarrollo detallado de la DFT, haciendo mención de los teoremas empleados para resolver el problema y se muestran las limitantes que presenta esta teoría.

En el capítulo 3, damos una pequeña introducción al programa Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Mostramos el diagrama de flujo del algoritmo principal del programa. Explicamos la necesidad del programa para utilizar ondas planas para realizar cálculos manera eficiente al igual de como estas ondas se describen en el teorema de Bloch. Explicamos como es que se divide el espacio recíproco. Otro aspecto importante que discutimos del programa VASP es la implementación de pseudopotenciales así como las aproximaciones que se utilizan. En el capítulo 4 abordamos los modelos teóricos que implementamos para realizar el análisis de las propiedades electrónicas de las superficies. Los resultados de la salida de VASP se incorporan en el análisis.

- ▶ La energía de formación nos permite comparar la energía de distintas superficies con diferente composición. Otra gran utilidad es la determinación de la energía de las superficies en entorno rico en As o en Ga. Esto se hace calculando la energía en función del potencial químico de As o Ga.
- ▶ Para hacer un estudio de los dipolos eléctricos que se forman en la superficie utilizamos una teoría implementada para dipolos interfaciales en heteroestructuras. La superficie y el bulto se toman como una heteroestructura y se miden los efectos en la interfaz entre ambos.

---

En el capítulo 5 describimos como se llevó a cabo la implementación del código VASP. Presentamos varios parámetros de entrada necesarios para correr el programa, y su importancia para nuestro sistema de GaAs. Estos parámetros se cambian en algunos casos para obtener mejor resultados, en ciertas situaciones. Es importante mencionar algunas consideraciones que se tomaron para modelar las superficies semi-infinitas, como es pasivar algunos átomos y la inclusión de un vacío.

En el capítulo 6 detallamos los resultados obtenidos y el proceso para obtenerlos. Buscamos las reconstrucciones  $2 \times 4$  de las superficies de GaAs(001). Calculamos las propiedades electrónicas de las superficies: la estructura de bandas, la densidad de estados y la distribución de carga de las distintas superficies. Después nos enfocamos en los efectos producidos al introducir anti-sitios en la superficies sugerido por resultados experimentales. Finalmente comparamos las superficies de mínima energía y obtuvimos los dipolos superficiales. Discutimos como estos se pueden relacionar con el espectro de reflectancia diferencial.

En el capítulo 7 presentamos las conclusiones más relevantes del trabajo y las perspectivas para un trabajo futuro.

En el anexo A presentamos algunos cálculos adicionales que se realizaron para obtener la energía de formación. Mostramos el potencial químico de los bultos de As y Ga. También obtuvimos la longitud de los enlaces atómicos de cada especie, estos nos sirvieron para comparar con la generación de dímeros de As-As y Ga-Ga.

En el anexo B discutimos la espectroscopia de la reflectancia diferencial, que es una técnica empleada para sondear la superficie de GaAs. Mencionamos un desarrollo reciente para explicar el origen físico del espectro. Gracias a estos resultados podemos comparar con nuestros hallazgos dar nuestra interpretación del espectro.



## Capítulo 2

# Teoría funcional de la densidad

Para obtener la estructura electrónica relacionada a las superficies que nosotros estamos considerando, debemos resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo cumpliendo las condiciones de frontera impuestas por nuestro sistema y obtener una función de onda. La función de onda contiene toda la información necesaria de nuestro sistema, para calcular su estructura electrónica. Hasta el momento esta ecuación se ha resuelto de manera exacta para el átomo de hidrógeno compuesto por un núcleo y su electrón. Sin embargo, el problema se vuelve demasiado complicado al pasar al siguiente átomo de la tabla periódica, pues el átomo de helio tiene un electrón adicional. Nuestra situación es mucho más complicada, ya que las estructuras a estudiar tienen un número de átomos del orden del número de Avogadro. Para simplificar la situación se divide la superficie en estructuras periódicas donde se tiene la superficie a estudiar ( $2 \times 4$ ) de algunas capas de profundidad, aun así el número de átomo vuelve imposible resolver el problema. Es aquí donde entra la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Con el uso de la teoría DFT se hace un mapeo de un problema de  $N$ -dimensiones, donde  $N$  es el número de electrones, a un problema en función de la densidad electrónica de 3 dimensiones espaciales. A continuación se da una breve introducción a la teoría funcional de la densidad basada en las referencias [15–17].

### 2.1. El problema de muchos cuerpos

En mecánica cuántica toda la posible información de un sistema esta representado en su función de onda  $\Psi$ . La función de onda, de un solo electrón sometida a un potencial  $v(\mathbf{r})$ , es representada por la ecuación de Schrödinger no relativista en coordenadas electrónicas (aproximación Born-Oppenheimer)

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Para el problema de muchos cuerpos, en un sistema de  $N$  electrones, la ecuación de Schrödinger se representa como

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.2)$$

donde  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  representa la interacción electrón-electrón. Para un sistema de Coulomb

$$\hat{U} = \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i,j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.3)$$

La energía cinética del sistema esta representado por el operador

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2. \quad (2.4)$$

El operador de energía potencial para una molécula o un sólido es

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,k} \frac{Q_k q}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.5)$$

donde la suma en  $k$  se extiende sobre todos los núcleos en el sistema, cada uno con carga  $Q_k = Z_k q$  y posición  $\mathbf{R}_k$ .

Al resolver la ecuación de Schrödinger uno puede calcular observables tomando el valor de expectación de los operadores de la función de onda  $\Psi$ , por ejemplo la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.6)$$

## 2.2. Teorema de Hohenberg-Khon

Existen diversas aproximaciones para resolver el problema de muchos cuerpos. DFT ofrece una alternativa donde se reduce de un sistema de  $3N$  coordenadas a uno de 3 coordenadas.

Para un sistema de  $N$  cuerpos, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es el que corrige el hamiltoniano, es decir,  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  son los que determinan todas las propiedades del estado base. Resolviendo la ecuación de Schrödinger se obtiene una función de onda del estado base  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , la cual a su vez podemos utilizar para obtener la densidad del estado base  $n_0(\mathbf{r})$ . Entonces, se obtiene un mapeo del potencial  $v(\mathbf{r})$  a una densidad  $n_0(\mathbf{r})$

$$v(\mathbf{r}) \longrightarrow \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow n_0(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$



En el corazón de DFT esta el teorema de Hohenberg-Khon. En 1964, Hohenberg y Khon demostraron que el mapeo se puede invertir; es decir, a partir de la densidad del estado base se puede obtener un potencial único mas una constante arbitraria,

$$n_0(\mathbf{r}) \longrightarrow v(\mathbf{r}) + \text{const.}, \quad (2.8)$$

entonces se puede determinar la función de onda  $\Psi_0$  como funcional de la densidad  $n_0(\mathbf{r})$ . Si  $\Psi_0$  se obtiene a partir de  $n_0$  y viceversa, entonces  $n_0$  contiene la misma información y por lo tanto podemos describir nuestro sistema a partir de la densidad electrónica.

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[n_0(\mathbf{r})], \quad (2.9)$$

esto es el corazón del teorema. El teorema de Hohenberg y Khon establece que para un valor de expectación del estado base de cualquier observable  $\hat{O}$  es un funcional de la densidad del estado base

$$\langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle = O[n]. \quad (2.10)$$

Hohenberg y Khon definieron la funcional de la densidad universal independiente del potencial, partiendo del hecho de que la función de onda es funcional de la densidad,

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle = T[n] + U[n], \quad (2.11)$$

el cual puede ser utilizado para encontrar el funcional de energía electrónica total

$$E[n] = F[n] + V[n], \quad (2.12)$$

donde la energía potencial, dado de un potencial  $v(\mathbf{r})$ , es el valor de expectación de la ecuación 2.5

$$V[n] = \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

El funcional de densidad  $E[n]$  satisface la propiedad variacional, la energía del estado base del sistema considerado se obtiene minimizando con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$

$$E_0 = \min_n \{F[n] + V[n]\} \quad (2.14)$$

## 2.3. Formulación de búsqueda restringida de Levy

Para obtener  $\Phi_0$  a partir de la densidad del estado base  $n_0$ , Levy, en 1979, propuso utilizar la formulación de búsqueda restringida. Redefinimos el funcional de la densidad universal

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

donde  $\Psi \rightarrow n$  significa una minimización realizada sobre funciones de onda anti-simétricas normalizadas  $\Phi$ , que da una densidad fija  $n$ . La energía total del

estado base se puede obtener con el teorema variacional y la formulación de búsqueda restringida

$$\begin{aligned}
E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} \hat{V} | \Psi \rangle \\
&= \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \right\} \\
&= \min_n \left\{ \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + V[n] \right\} \\
&= \min_n \{ F[n] + V[n] \}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

el mínimo se obtiene cuando se alcanza la densidad del estado base  $n_0(\mathbf{r})$ , correspondiente al potencial  $v(\mathbf{r})$ . En la segunda línea de la ecuación, la minimización interior se realiza sujeto a todas las  $\Psi$  que den  $n(\mathbf{r})$ . La densidad  $n(\mathbf{r})$  es una función de 3 variables, esto es una gran simplificación sobre el problema de muchos cuerpos, sin embargo, la expresión  $F[n]$  no se conoce en términos de la densidad.

## 2.4. Método Kohn-Sham

Un esquema para tratar con el funcional de la energía cinética de la interacción de los electrones  $T[n]$ , es descomponer en una parte que representa la energía cinética de partículas que no interactúan de densidad  $n$  denominada  $T_s[n]$  y el resto en la energía. El funcional de la densidad universal queda

$$F[n] = T_s[n] + E_{Hxc}[n], \tag{2.17}$$

La  $T_s[n]$  no es conocida exactamente como funcional de la densidad, sin embargo, se puede obtener con la formulación de búsqueda restringida.

$$T_s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle \tag{2.18}$$

La energía del estado base se puede reformular en términos de la función  $\Phi$

$$\begin{aligned}
E_0 &= \min_n \{ F[n] + V[n] \} \\
&= \min_n \left\{ \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \right\} + E_{Hxc} + V[n] \\
&= \min_n \min_{\Phi \rightarrow n} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + E_{Hxc}[n_{\Phi}] \right\} \\
&= \min_{\Phi} \left\{ \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + E_{Hxc}[n_{\Phi}] \right\}
\end{aligned} \tag{2.19}$$

donde  $E_{Hxc}[n]$  se puede escribir como la suma

$$E_{Hxc}[n] = E_H + E_{xc} \tag{2.20}$$

donde  $E_H[n]$  es la energía de Hartree de los electrones

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.21)$$

que representa la repulsión clásica electrostática de la auto-interacción de la distribución de carga  $n(\mathbf{r})$ .  $E_{xc}$  es el funcional de intercambio y correlación. Esta energía puede representarse como

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.22)$$

donde  $E_x$  es la energía de intercambio y  $E_c$  la energía de correlación.

La minimización se realiza sobre funciones de onda normalizados de un solo determinante  $\Phi$  que da una densidad  $n$  fija. La función de onda  $\Phi$  está construida por  $N$  orbitales. Escribiendo la ecuación 2.19, en función de los orbitales  $\phi_i$  obtenemos

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r})(\hat{T} + \hat{V})\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{Hxc}[n] \quad (2.23)$$

y la densidad electrónica en términos de los orbitales

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.24)$$

Utilizando el método de multiplicadores de Lagrange, se define el siguiente funcional

$$\Omega[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] + \sum_i^N \varepsilon_i \left( \int \phi_i^* \phi_i d\mathbf{r} \right), \quad (2.25)$$

donde  $\varepsilon_i$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la minimización de  $\phi_i(\mathbf{r})^2$ . Para que  $E[\{\phi_i\}]$  sea mínimo, es necesario que

$$\delta\Omega[\{\phi_i\}] = 0 \quad (2.26)$$

que lleva las ecuaciones de orbitales de Kohn-Sham (KS) en su forma canónica

$$\hat{h}_{eff}\phi_i = \left[ -\frac{1}{2} + v_{eff} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.27)$$

$$v_{eff} = v(\mathbf{r}) + v_{Hxc} \quad (2.28)$$

donde

$$v_{Hxc} = v_H + v_{xc} \quad (2.29)$$

$$v_H = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.30)$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.31)$$

Hasta el momento se ha resuelto el problema de manera exacta; sin embargo, la energía de correlación e intercambio se desconoce. El potencial de intercambio-correlación  $v_{xc}$  no se puede calcular de manera exacta por lo que este funcional está modelado en un gas de electrones uniforme. Existe una variedad de funcionales disponibles: LDA, GGA, metaGGA, funcionales de van-der-waals, etc. El utilizado en esta ocasión es la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés)[18], donde la densidad real, que es no homogénea, se trata dentro de la aproximación como un gas de electrones homogéneo.

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.32)$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de correlación de un gas de electrones uniforme

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

La aproximación de gradiente general (GGA, por sus siglas en inglés)[19] toma en cuenta el gradiente de la densidad para realizar la aproximación

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d(\mathbf{r}) f(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.34)$$

y el potencial de intercambio correlación

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial (\nabla n(\mathbf{r}))} \quad (2.35)$$

## 2.5. Fuerza en moléculas

Calcular la fuerza interatómica es útil para realizar dinámica molecular. La relajación de los iones se sigue moviendo los iones a lugares donde fuerza es mínima. La fuerza en moléculas usualmente se calculaba por medio de la energía. La energía, a su vez, se calcula para una posición de los núcleos, después se calcula para una nueva posición, de esta manera se puede obtener una gráfica de la energía en función de la posición. Entonces, la fuerza puede ser obtenida de la pendiente de esta gráfica. Este método requiere hacer varias operaciones. Existe un método alternativo propuesto por R. P. Feynman[20], donde solo la configuración inicial es conocida. La fuerza se puede definir como la derivada de la energía respecto a un parámetro de posición  $\lambda$

$$F_{\lambda} = -\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} \quad (2.36)$$

Utilizando el teorema de Hellmann-Feynman que establece

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi | \frac{d\hat{H}}{d\lambda} | \Psi \rangle \quad (2.37)$$

obtenemos una expresión para la fuerza. Para el problema de muchos cuerpos el Hamiltoniano  $\hat{H}$ , es el de la ecuación 2.2 e incluimos la interacción de cada núcleo con los demás  $\hat{V}_{nn}$

$$V_{nn} = \sum_{k,l} v_{kl} \quad (2.38)$$

el hamiltoniano tiene la forma de  $\hat{H} = \hat{U} + \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{nn}$ . Aplicando el teorema de Hellmann-Feynman para un núcleo  $\alpha$  con coordenadas  $R_\alpha = X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$ , en la dirección  $X_\alpha$

$$F_{X_\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial X_\alpha} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\alpha} | \Psi \rangle \quad (2.39)$$

La energía cinética  $\hat{T}$  y el potencial colombiano  $\hat{U}$  no depende de la posición del núcleo, por lo que la derivada de estos términos es 0. También podemos ver que

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\alpha} = \sum_i \frac{\partial v(\mathbf{r}_i)}{\partial X_\alpha} = -\sum_i \frac{\partial v(\mathbf{r}_i)}{\partial x_i},$$

por lo que la expresión de la fuerza queda

$$\begin{aligned} F_\lambda &= \int \int \dots \int \Psi^* \Psi \sum_i \frac{\partial v(\mathbf{r}_i)}{\partial x_i} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &\quad - \sum_k \int \int \dots \int \Psi^* \Psi \frac{\partial v_{k\alpha}}{\partial X_\alpha} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial x} d\mathbf{r} - \sum_k \frac{\partial v_{k\alpha}}{\partial X_\alpha} \end{aligned} \quad (2.40)$$



## Capítulo 3

# Vienna Ab-initio Simulation Package

Para implementar la teoría se utiliza el programa Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[21–24], este es utilizado para modelar y obtener propiedades físicas de materiales a escala atómica utilizando primeros principios. El programa se basa en resolver el problema de muchos cuerpos, dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT), como explicamos en el capítulo 2. El sistema auto-consistente se resuelve de manera iterativa como se muestra en la figura 3.1.

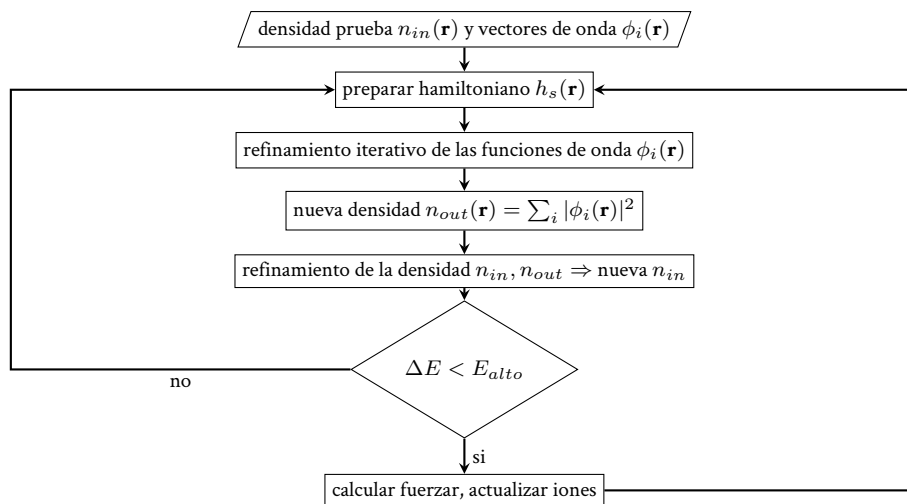


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso iterativo de VASP. Esquema adaptado de [23].

El programa asigna una densidad de prueba y un vector de onda como entrada, estos valores de entrada están predefinidos para la especie de átomos utilizados en los cálculos; después ingresa a un ciclo donde se obtiene la energía, este ciclo se detiene si la diferencia entre dos pasos sucesivos  $\Delta E$  es menor a  $E_{alto}$  definido

por el usuario. Después de detener el ciclo se calculan las fuerzas de los iones, se actualiza la posición de estos y se reinicia el proceso, este último paso es opcional si se desea realizar relajación iónica. El proceso se detiene cuando  $\Delta E$  es menor al de un parámetro de entrada  $E_{diff}$ .

VASP utiliza una base de ondas planas para realizar los cálculos, esto se realiza por tres razones principales:

- . Razón histórica: La teoría de pseudopotenciales fue desarrollada inicialmente para tratar con elementos que exhiben un comportamiento en la estructura de bandas que se puede interpretar en el marco de electrones libres.
- . Razón práctica: En una base de ondas planas, es fácil implementar el hamiltoniano y las expresiones para la energía total.
- . Razón computacional: La acción del hamiltoniano en los orbitales puede ser evaluado eficientemente utilizando las transformadas rápidas de Fourier.

Las ondas planas se describen con el teorema de Bloch sobre la invarianza en la traslación

$$\phi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.1)$$

$$u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{m\mathbf{k}} \quad (3.2)$$

donde  $m$  es el índice de bandas, y es del orden del número de electrones en la celda unitaria. El vector  $\mathbf{k}$  usualmente se restringe a estar dentro de la zona de Brillouin en el espacio recíproco de celda. Estas funciones que son periódicas en la celda se pueden expandir utilizando ondas planas con análisis de Fourier

$$u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{G}} C_{Gm\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.3)$$

$$\phi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{G}} C_{Gm\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (3.4)$$

$$n(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.5)$$

$$V(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.6)$$

todas las ondas planas con energía cinética menor a una energía corte  $E_c$ , son incluidas en el conjunto de bases.

$$\frac{1}{2}|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 < E_c$$

este parámetro esta sugerido para el tipo de átomos con los que se está trabajando. La evaluación de varias de las cantidades involucra realizar una integración en el



espacio recíproco en la primera zona de Brillouin, para esto se divide el espacio recíproco en unidades discretas

$$\vec{k} = \vec{b}_1 \frac{n_1}{N_1} + \vec{b}_2 \frac{n_2}{N_2} + \vec{b}_3 \frac{n_3}{N_3} \quad n_i = 0, 1, 2, \dots, N_{i-1} \quad (3.7)$$

donde  $b_i$ , es el vector recíproco de la celda unitaria. Los valores de  $N_i$ , son dados por el usuario, debido a que se trabaja en el espacio recíproco para un sistema pequeño se necesita valores grandes para  $N_i$ ; caso contrario para un sistema más grande el valor de  $N_i$  puede ser menor.

### 3.1. Pseudopotenciales

El número de ondas planas para describir el problema completo es enorme e imposibilita el cálculo completo. Para reducir el número de ondas planas a calcular, los métodos de VASP son de núcleo congelado, es decir, los electrones del núcleo se pre-calculan en un entorno atómico y se mantienen congelados en el curso de los cálculos restantes. Otra solución es la implementación de pseudopotenciales, en vez de potenciales exactos; Estos pseudopotenciales describen perfectamente al potencial en la zona donde hay interacción fuerte entre electrones, pero no cerca del núcleo donde la interacción es débil.

El método utilizado por VASP es el método PAW (por sus siglas en inglés, project augmented wave)[25]. Cerca del núcleo las funciones de onda oscilan rápidamente, lo que requiere una gran precisión en esta zona; para describirlas adecuadamente, el método PAW transforma estas funciones de onda en ondas más suaves que son más convenientes en un marco computacional. Una transformación lineal  $\mathcal{T}$  transforma la nueva pseudo-función de onda  $\tilde{\Phi}$  a la función de onda  $\Phi$ ,  $|\Phi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Phi}\rangle$ . Se escoge una transformación particular que difiere de la identidad por la suma local de contribuciones  $\hat{\mathcal{T}}_R$  centradas en el átomo tal que

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R \quad (3.8)$$

Cada contribución  $\hat{\mathcal{T}}_R$  actúa solamente en una región  $\Omega_R$  que encierra al átomo, denominada región extendida. Los términos locales  $\hat{\mathcal{T}}_R$  de manera que satisfacen en la región extendida la función  $|\phi_i\rangle$  de la transformación de  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  de manera que  $|\phi_i\rangle = (1 + \hat{\mathcal{T}}_R)|\tilde{\phi}_i\rangle$  dentro de  $\Omega_R$ . La pseudo-ondas parciales  $\tilde{\phi}_i$  deben ser idénticas a las ondas parciales  $\phi_i$  fuera de la región extendida y dentro de la zona deben formar un conjunto completo. Dentro de la región de extendida  $\Omega$  las pseudo-ondas se pueden expandir en ondas parciales

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}\rangle \quad \text{dentro de } \Omega_R \quad (3.9)$$

haciendo uso de  $\mathcal{T}$  se obtiene

$$|\Phi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_i c_i |\phi\rangle \quad \text{dentro de } \Omega_R \quad (3.10)$$

La función de onda  $\Phi$  se puede expresar como

$$|\Phi\rangle = |\tilde{\Phi}\rangle - \sum_i c_i |\tilde{\phi}\rangle + \sum_i c_i |\phi\rangle \quad (3.11)$$

Como se requiere que  $\mathcal{T}$  sea lineal los coeficientes deben ser funcionales lineales de las funciones de pseudo-ondas

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi} \rangle \quad (3.12)$$

aquí  $\tilde{p}_i$  es la llamada función proyectora. Las funciones proyectoras dentro de la región  $\Omega_R$  con la condición  $\sum_i |\tilde{\phi}\rangle \langle \tilde{p}_i|$ . Esto implica que  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ . Las funciones proyectadas están localizadas dentro de la región  $\Omega_R$ .

La transformación lineal queda expresada de la siguiente manera

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \left( |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i| \quad (3.13)$$

y la función de onda expresada en términos de la función de pseudo-onda

$$|\Phi\rangle = |\tilde{\Phi}\rangle + \sum_i \left( |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi} \rangle \quad (3.14)$$

El método PAW se combina con la aproximación de núcleo congelado para reducir los recursos computacionales.

## Capítulo 4

# Modelos teóricos para el análisis de los resultados

A continuación discutimos los modelos teóricos utilizados para el análisis de datos obtenidos a la salida del programa VASP.

### 4.1. Energía de formación

Para poder comparar mediante la energía de estructuras con diferentes estequiometrias y cantidad de átomos conviene hacerlo a través de la energía de formación  $E_f$ , tomando en cuenta los potenciales químicos  $\mu$  de las superficies. Primero consideremos la energía libre del sistema  $E_l$

$$E_l = \frac{1}{A} \left[ G(p, T, N_i) - \sum_i \mu_i N_i \right] \quad (4.1)$$

donde  $A$  es el área de la superficie,  $G(p, T, N_i)$  es la entalpía libre de Gibbs, que depende de la presión  $p$ , la temperatura  $T$  y el número del átomo  $i$ ,  $N_i$ . En nuestro caso para una superficie de GaAs la ecuación (4.1) queda

$$E_l = \frac{1}{A} [G(p, T, N_{Ga}, N_{As}) - \mu_{Ga} N_{Ga} - \mu_{As} N_{As}] \quad (4.2)$$

Los potenciales químicos, en equilibrio termodinámico, no son independientes entre sí; es decir, están ligadas por la condición de equilibrio

$$\mu_{Ga} + \mu_{As} = \mu_{GaAs}(p, T) \quad (4.3)$$

El crecimiento de las superficies por MBE generalmente se realiza en condiciones ricas en As, por lo que podemos definir la ecuación (4.2) en función del potencial químico de As,  $\mu_{As}$

$$E_l = \frac{1}{A} [G(p, T, N_{Ga}, N_{As}) - \mu_{GaAs} N_{Ga} - \mu_{As} (N_{As} - N_{Ga})] \quad (4.4)$$

Los potenciales químicos están restringidos por el límite superior  $\mu_i \leq \mu_i^{\text{bulto}}$ , el límite inferior se puede obtener sumando el calor de la formación para GaAs  $\Delta H_{GaAs}$ ,  $\mu_i + \Delta H_{GaAs}$ , de modo que el potencial químico para As queda restringido de la siguiente manera

$$\mu_{As(\text{bulto})}(p, T) - \Delta H_{GaAs}(p, T) \leq \mu_{As} \leq \mu_{As(\text{bulto})}(p, T) \quad (4.5)$$

La ecuación (4.4) se puede determinar en el estado base  $(p, T) = 0$ . Esto se puede hacer ya que la estabilidad de la reconstrucción de la superficie está dominada por la diferencia de las energías estáticas de las estructuras relajadas. Entonces la energía de formación queda

$$E_F = \frac{1}{A} [E_{tot} - N_{Ga} E_{GaAs(\text{bulto})} - \mu_{As}(N_{As} - N_{Ga})] \quad (4.6)$$

donde  $E_{tot}$  es la energía total de la superficie y  $E_{GaAs(\text{bulto})}$  es la energía del bulto por par Ga-As en el bulto de GaAs. Estas energías pueden ser obtenidas, para nuestro caso, en el formalismo de DFT. El calor  $\Delta H_{GaAs}$ , puede ser determinado por las energías de los bultos en la siguiente expresión

$$-\Delta H_{GaAs} = E_{GaAs(\text{bulto})} - \mu_{Ga(\text{bulto})} - \mu_{As(\text{bulto})} \quad (4.7)$$

Para mas detalles referirse a [26].

## 4.2. Dipolos superficiales

El dipolo en una interfaz en una heterounión se puede estudiar con la técnica de “promedios macroscópicos”. Esta técnica se basa en el análisis del promedio macroscópico de la densidad electrónica y el potencial electrostático al atravesar la interfaz de un compuesto a otro de la heterounión[27–29].

Comenzamos obteniendo el promedio en los planos paralelos a la interfaz, tomemos el eje cartesiano  $z$  perpendicular a la interfaz y los planos  $xy$  paralelos a la interfaz, el promedio de la densidad queda

$$\bar{n}(z) = \frac{1}{s} \int_s n(x, y, z) dx dy \quad (4.8)$$

y el promedio del potencial

$$\bar{v}(z) = \frac{1}{s} \int_s v(x, y, z) dx dy \quad (4.9)$$

donde  $s$  representa el área de los planos de la interfaz donde se realiza el promedio. Si la estructura es periódica en la dirección  $z$ , el promedio también lo es. En una heterounión hay un cambio en el promedio del potencial o la densidad al pasar por la interfaz de un semiconductor a otro. El cambio en el promedio es una cantidad macroscópica ya que se puede observar y medir lejos de la interfaz. En

cambio en un nivel microscópico el cambio no es apreciable ya que el promedio es complicado como efecto a la variación periódica a una escala atómica. Nuestro interés radica en el cambio en el promedio macroscópico y no en la variación periódica, para esto filtramos estas variaciones rápidas en el promedio.

La cantidad  $\bar{n}$  y  $\bar{v}$ , son funciones de una dimensión con variaciones periódicas en la dirección perpendicular a la interfaz. Para obtener el promedio macroscópico realizamos el promedio de las funciones a lo largo de una distancia correspondiente a un periodo. El promedio macroscópico para la densidad queda

$$\bar{n}(z) = \frac{1}{l} \int_{z-l/2}^{z+l/2} \bar{n}(z') dz' \quad (4.10)$$

y para el potencial

$$\bar{v}(z) = \frac{1}{l} \int_{z-l/2}^{z+l/2} \bar{v}(z') dz' \quad (4.11)$$

donde  $l$  es la longitud correspondiente a un periodo en la dirección perpendicular a la interfaz. La cantidad  $\bar{n}(z)$  esta relacionada a  $\bar{v}(z)$  por la ecuación de Poisson de una dimensión y la distribución de carga significativa en la interfaz

$$\Delta \bar{V} = \frac{e^2}{\epsilon} \int z[\bar{n}(z) - n_0] dz \quad (4.12)$$

donde  $n_0$  representa la densidad de carga del bulto promedio y  $\bar{n}(z) - n_0$  es la distribución de carga que genera el dipolo macroscópico en la interfaz.

El interés de este análisis radica no en la magnitud del dipolo interfacial, si no en los cambios producidos por efectos al modificar la interfaz. El cambio en el promedio macroscópico entonces puede ser directamente relacionado al cambio en el dipolo interfacial.

Este análisis se puede extender a dipolos superficiales considerando una interfaz entre el bulto y la superficie del material.



## Capítulo 5

# Detalles computacionales

Requerimos construir las superficies  $\alpha$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$ , a partir del cristal de GaAs, cortando en la dirección [001]. Intentamos simular un cristal semi-infinito, en número finito de capas, para nuestro caso escogimos modelar las superficies consistiendo en 7 capas. Escogimos este número ya que en las 3 primeras capas se encuentran la mayor reconstrucción superficial y para incluir estructura del bulto se incluyeron 4 capas adicionales. Para medir mejor los efectos superficiales sobre el bulto y el dipolo eléctrico, incrementamos el número de capas a 20.

Pasivamos los átomos de la capa inferior con pseudo-hidrógeno con carga parcial para imitar enlaces tetragonales del cristal de GaAs. Cuando la última capa termina en átomos de As y utilizamos átomos de pseudo-hidrógeno con carga de 0.75 electrones, y para cuando termina en átomos de Ga utilizamos pseudo-hidrógeno con carga de 1.25 electrones. Las posiciones de los átomos de pseudo-hidrógenos las obtuvimos relajando su posición fijando la posición del resto de los átomos. Calculamos las geometrías atómicas de mínima energía y su estructura electrónica. Para cada reconstrucción ( $2 \times 4$ ) de las superficies de GaAs(001) consideradas se calcularon con el código VASP utilizando dos tipos de potenciales de intercambio y correlación (LDA y GGA).

La información de la geometría de la estructura de prueba se coloca en un archivo. Este archivo incluye el parámetro de red, los vectores de la celda y las coordenadas de los átomos de la estructuras. El parámetro de red a utilizar lo obtuvimos a partir de una minimización de energía de la celda unitaria de GaAs, para esto realizamos un barrido en un rango alrededor del parámetro de red experimental ( $5.65 \text{ \AA}$ ) y se encuentra aquel con mínima energía; o bien, la estructura mas estable, para estos cálculos implementamos un espacio de  $15 \times 15 \times 15$ .

Para el cálculo de superficies  $2 \times 4$  implementamos un espacio de cálculo de  $6 \times 3 \times 1$  puntos para la integración de la zona de Brillouin y para la superficie con reconstrucción c( $4 \times 4$ ) de  $4 \times 4 \times 1$ . El código VASP replica las estructuras en todas las direcciones para obtener la interacción de los átomos en todo el

sistema, para prevenir que se tomen en cuenta interacciones de los átomos de la superficie con aquellos replicados sobre ésta, dejamos un vacío de  $\sim 15\text{\AA}$ , esto se conoce como el enfoque de supercelda.

La energía de corte para el cálculo de ondas planas la colocamos en  $E_c = 250\text{eV}$ , este número es sugerido para el tipo de átomos con los que se está trabajando. Los cálculos auto-consistentes se detuvieron cuando la diferencia de energía  $\Delta E$  es menor a  $10^{-5}\text{eV}$ , es decir,  $E_{diff} = 10^{-5}$ . Para la relajación de los iones de las superficies definimos  $E_{alto} = 10^{-4}$ , el 10% de  $E_{diff}$ . Los iones se relajaron utilizando el algoritmo de gradiente conjugado, esto para obtener la reconstrucción superficial más estable.

En el caso de la densidad de carga y estructura de bandas realizamos un cálculo estacionario, tomando de entrada los datos obtenidos de un cálculo previo auto consistente, aquí aumentamos la energía de corte a  $E_c = 400\text{eV}$  para obtener mejores resultados. Para este análisis, indicamos la línea, en el espacio recíproco, a lo largo del cual se calculó la estructura de bandas. Para la celad unitaria se selecciona la línea  $L - \Gamma - X - U - K - \Gamma$ , y para las superficies  $2 \times 4$  se escoge la línea  $\Gamma - J - K - J' - \Gamma$  como se muestra en la figura 5.1. Para el análisis de carga se utiliza el método de la densidad derivada electrostática y química (DDEC por sus siglas en inglés)[30, 31] y la energía de corte la colocamos en  $E_c = 400\text{eV}$ . Para estudiar el efecto de los anti-sitios requerimos realizar el mismo procedimiento de relajación de iones y análisis de carga, pero en este caso se intercambian los iones de Ga por As en la segunda capa.

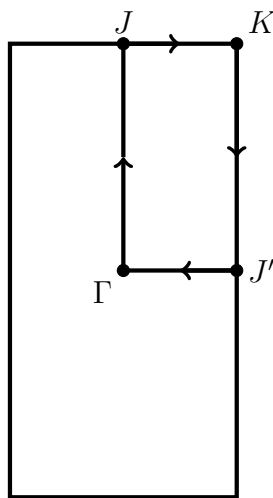


Figura 5.1: Línea a lo largo del cual se calculó la estructura de bandas para las superficies ( $2 \times 4$ ).



## Capítulo 6

# Resultados y discusión

### 6.1. Parámetro de red

Como primer parte del trabajo, nos propusimos encontrar el parámetro de red de una celda unitaria de GaAs (figura 6.1) calculado con nuestra suposición de parámetros. Esto lo hicimos ya que se utilizó una aproximación, para realizar los cálculos de las superficies dentro de la aproximación es ideal hacerlo con el parámetro de red obtenido con la misma aproximación. El valor de parámetro de red calculado por VASP y el reportado experimentalmente son muy similares. Esto es de esperarse porque nuestras aproximaciones en el cálculo buscan acercarse a la exactitud de la naturaleza. Más aún, con nuestras aproximaciones buscamos describir la física del sistema no así un valor específico.

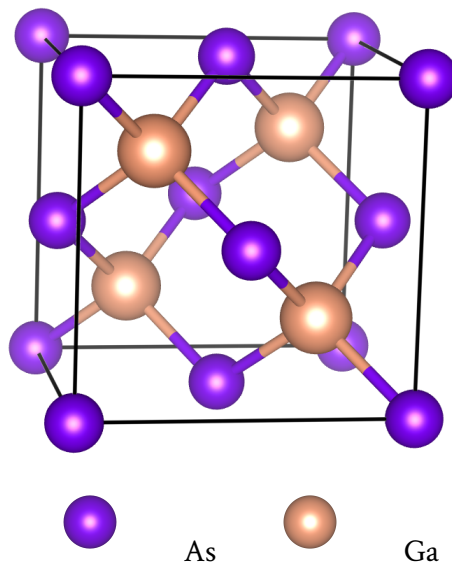


Figura 6.1: Celda unitaria de GaAs.

Para esto se realizan diversos cálculos variando el parámetro de red, se busca aquel resultado con energía mínima. Construimos una celda primitiva (figura

6.2) que consiste de dos átomos, un átomo de As en el origen y uno de Ga desplazado  $1/4$  del parámetro de red en las tres coordenadas cartesianas, los vectores de la celda primitiva son:  $a = (0,5 \ 0,5 \ 0)$ ,  $b = (0,5 \ 0,5 \ 0)$  y  $c = (0,5 \ 0 \ 0,5)$ .

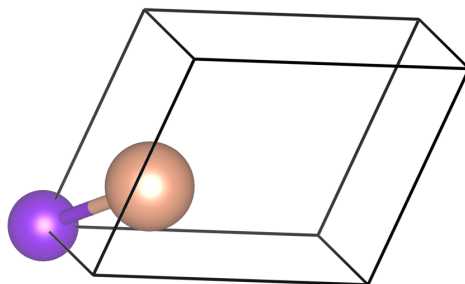


Figura 6.2: Celda primitiva de GaAs.

Realizamos un análisis sistemático respecto al parámetro de red para comparar la energía desde 4.8 hasta 6.4 Å (figura 6.3), con pasos de 0.1 Å. Una vez que encontramos el mínimo de energía se hizo un barrido más fino con pasos de 0.01 Å de 5.56 a 5.70 Å. Obtuvimos un parámetro de red de 5.63 Å con energía mínima, 0.35 % menor al reportado en experimentos.

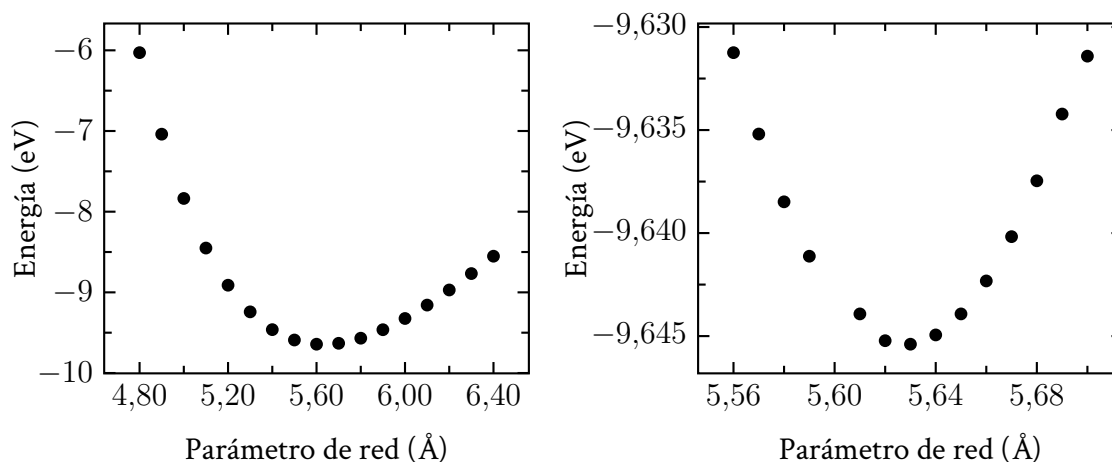


Figura 6.3: Parámetro de red para una celda unitaria de GaAs.

## 6.2. Reconstrucción de las superficies

Construimos las estructuras  $(2 \times 4)$  de GaAs(001) con base al cristal de GaAs (figura 6.1), colocando la superficie paralela al plano (001) del cristal de GaAs, como se muestra en la figura 6.4. Cada estructura  $(2 \times 4)$  consistió en 7 capas

atómicas y un vacío de 15 Å. Los ejes cristalográficos, en base al cristal de GaAs zinc-blenda, se colocan de la siguiente manera:  $a = [110]$ ,  $b = [1\bar{1}0]$ ,  $c = [001]$ .

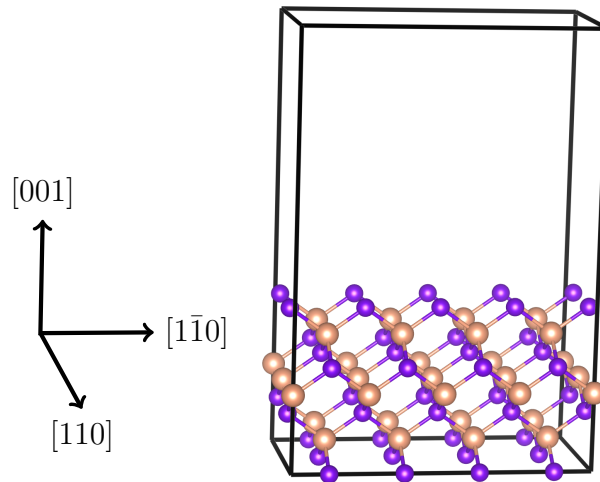


Figura 6.4: Estructura sin reconstrucción superficial.

Para formar las estructuras de las diferentes reconstrucciones se removieron átomos de la superficie, manteniendo la posición del resto de los átomos en su lugar original del cristal. En el cuadro 6.1 se muestra la cantidad de átomos para cada superficie; para las capas inferiores todas las superficies mantienen la cantidad de átomos del cristal de GaAs. Las superficies  $\alpha$  se distinguen por la presencia de 2 dímeros de As-As y 2 de Ga-Ga, mientras las superficies  $\beta$  tienen 3 dímeros de As-As y ninguno de Ga-Ga. En la figura 6.5 se muestran las distintas superficies.

Cuadro 6.1: Número de átomos por capa de las diferentes superficies.

Superficie	Capa 1 (átomos de As)	Capa 2 (átomos de Ga)
$\alpha$	4	8
$\alpha 2$	2	6
$\beta$	6	8
$\beta 2$	4	6
$\beta 3$	2	4

Realizamos un cálculo de energía de éstas estructuras con aproximación de densidad local (LDA). Para observar el efecto de la reconstrucción de las superficies dejamos relajar los iones hasta 7 capas solo en la dirección  $[001]$  utilizando el algoritmo de gradiente conjugado. El procedimiento consistió en relajar cada capa por separado empezando en la superficie y moviéndose al interior de la estructura. Los resultados se muestran en la figura 6.6.

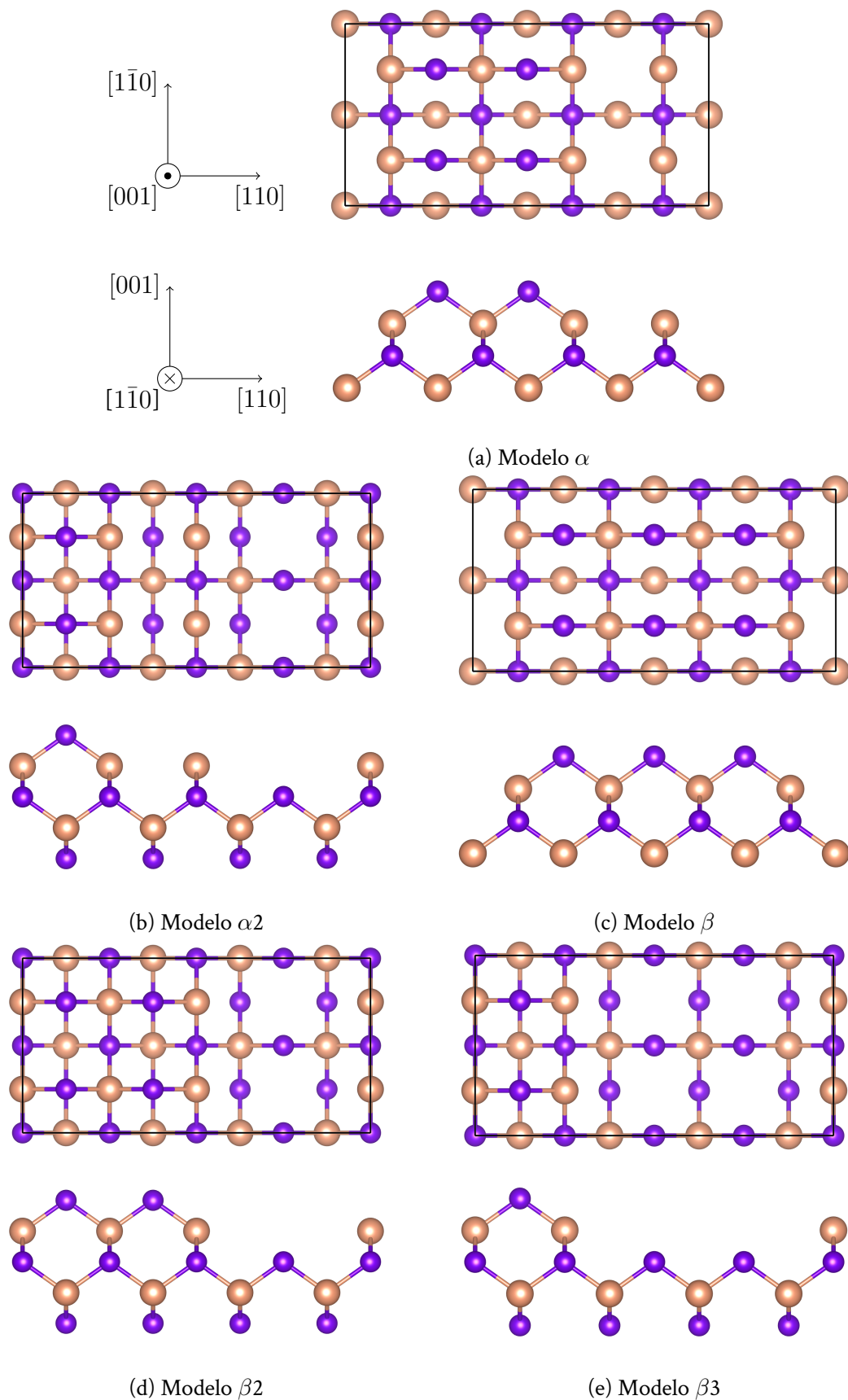


Figura 6.5: Vistas superiores para los modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001)  $2 \times 4$ , sin relajar iones. Los ejes de referencia en (a) se utilizan para (b)-(e).

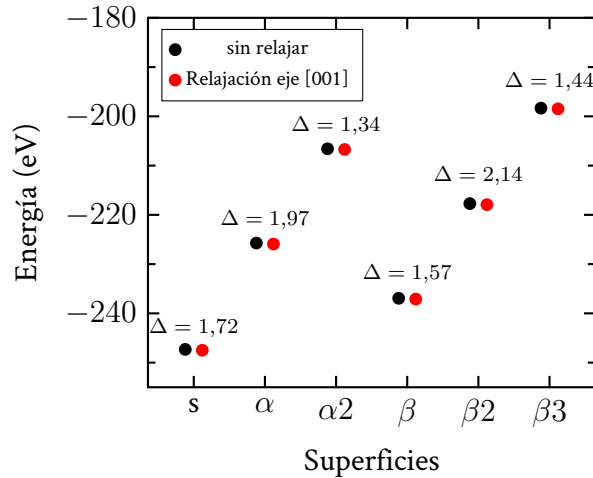


Figura 6.6: Energía de las superficies<sup>1</sup>(2×4) GaAs(001).

Para cada superficie, las estructuras de menor energía son aquellas en que los iones están fuera de su posición original del cristal zinc-blenda de GaAs; es decir, las superficies son más estables con reconstrucción superficial.

Los iones de la superficie presentan mayor desplazamiento, los movimientos se reducen mientras uno avanza hacia el interior de la estructura, o bien, hacia el bulto. El desplazamiento de los iones es de 0.2 a 3 %, respecto a los iones que se encuentran en capas distintas (sus vecinos más cercanos). Si bien las distintas superficies tienen simetría reducida del cristal de GaAs, debido a que se removieron átomos, las estructuras finales (después de la relajación de los iones) mantienen simetría en planos paralelos a  $m = (1\bar{1}0)$  y  $m = (110)$ , excepto la superficie  $\alpha 2$  que solo tiene el plano de simetría  $m = (1\bar{1}0)$ .

Proseguimos cambiando el tipo de aproximación de densidad local (LDA) por la de gradiente general (GGA). Para esta nueva aproximación obtuvimos un nuevo valor de 5.76 Å, el cual es 1.9 % más grande que el reportado en experimentos. Esto se hace debido a que LDA aproxima a la densidad real, que es no homogénea, como un gas de electrones homogéneo, en cambio GGA considera desviaciones en la densidad en forma de un gradiente. Calculamos la energía de las superficies previo a la relajación de los iones (figura 6.5) con esta nueva aproximación. Para la reconstrucción de las superficies, para que se formen los dímeros en las superficies se movieron manualmente los iones de As, que se encuentran al descubierto, en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , de manera que la separación entre iones de As en esta dirección es de 2.53 Å. Una vez que se mueven los iones manualmente, se relajan los iones en el código VASP. La razón por lo que se mueven de forma manual es que al construirse a partir del cristal perfecto de GaAs los iones presentan la simetría del bulto y al relajar la estructura no se mueven en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , ya que las fuerzas en esa dirección son de 0 eV/Å. Los resultados se observan en la figura 6.7. En el cuadro 6.2 se describen los movimientos relativos de cada ion respecto a sus vecinos más cercanos; cada ion tiene 4 vecinos más cercanos.

<sup>1</sup>La superficie s es la que no presenta reconstrucción (figura 6.4).

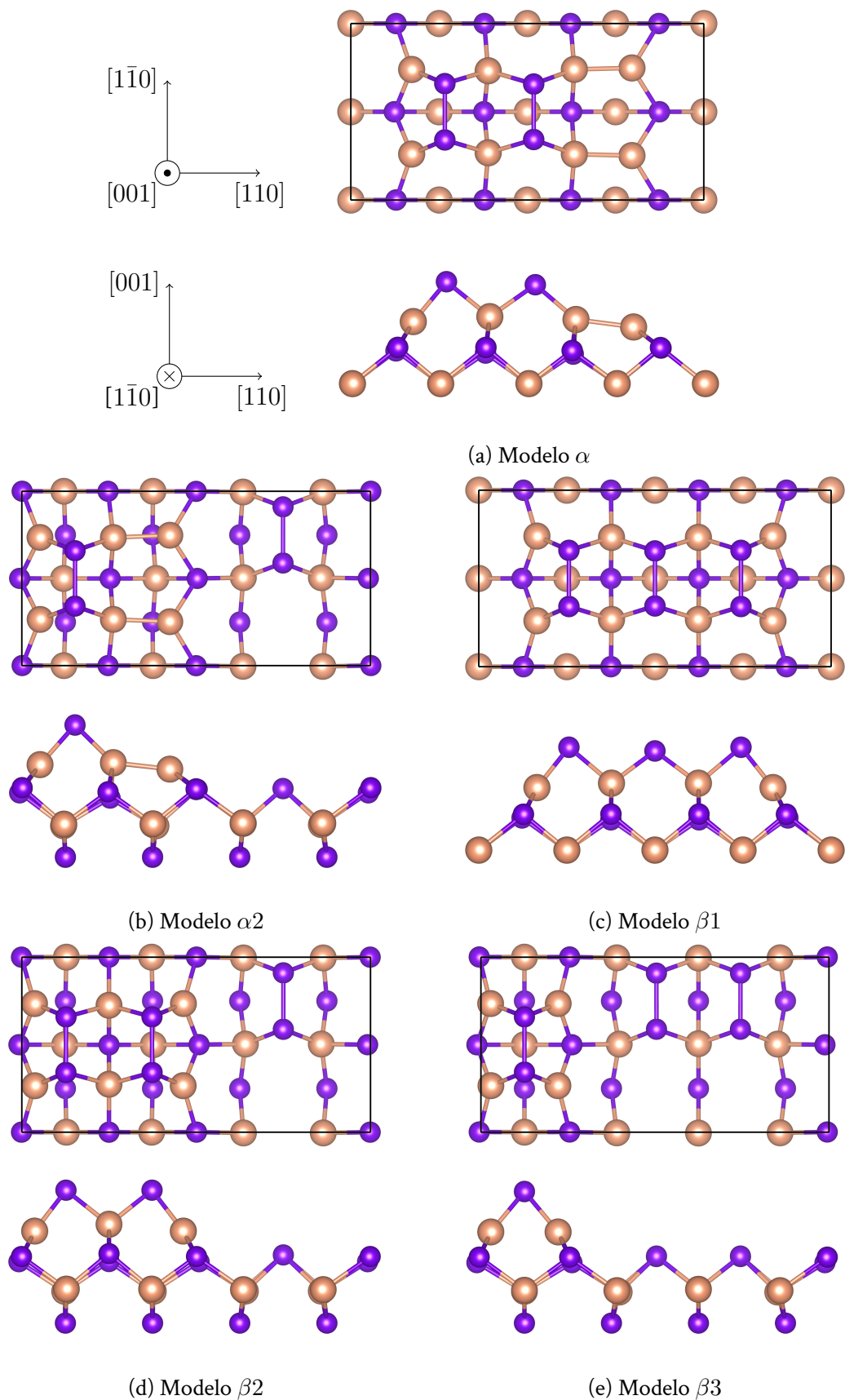


Figura 6.7: Modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001)  $2 \times 4$ , relajando iones.

Cuadro 6.2: Movimientos relativos de los iones, por capas, con sus primeros vecinos de la capa inferior, para las diferentes estructuras.

Estructura	Capa	Átomo	Vecino 1*	Movimiento* (%)	Vecino 2*	Movimiento* (%)
$\alpha$	1	1	1	-2.47	2	3.86
		2	2	3.49	3	0.80
		3	5	-2.47	6	3.86
		4	6	3.49	7	0.80
	2	1	1	1.19	5	-1.22
		2	2	3.86	6	-0.40
		3	3	1.58	7	-0.81
		4	4	3.11	8	3.11
		5	5	-1.22	1	1.19
		6	6	-0.40	2	3.86
		7	7	-0.81	3	1.58
		8	8	3.11	4	3.11
	3	1	1	6.04	2	2.73
		2	2	2.35	3	0.80
		3	3	0.00	4	1.58
		4	4	2.35	1	3.86
5		5	1.19	6	1.97	
6		6	-1.22	7	-2.89	
7		7	-1.63	8	-2.05	
8		8	1.19	5	1.97	
$\alpha 2$	1	1	1	0.00	2	2.35
		2	4	0.00	5	2.35
	2	1	1	1.58	5	-0.81
		2	2	1.58	6	-0.81
		3	3	1.58	7	1.58
		4	5	-0.81	1	1.58
		5	6	-0.81	2	1.58
		6	7	1.58	3	1.58
	3	1	4	10.11	1	1.97
		2	1	-0.40	2	1.19
		3	2	2.35	3	6.74
		4	3	1.97	4	1.19
		5	8	4.96	5	1.58
		6	5	-1.22	6	-2.05
		7	6	1.58	7	5.68
		8	7	1.58	8	0.80
4	1	5	0.40	1	0.40	
	2	6	0.40	2	0.40	

\* Valores negativos se contraen, para positivos se expande.

\* El número del vecino hace referencia a un átomo de la capa inferior.

La enumeración se hace de izquierda a derecha, de arriba hacia abajo.

Continuación cuadro 6.2. Movimientos relativos de los iones

Estructura	Capa	Átomo	Vecino 1*	Movimiento* (%)	vecino 2*	Movimiento* (%)		
$\alpha 2$	4	3	7	3.86	3	0.00		
		4	8	3.86	4	0.00		
		5	1	-1.22	5	-1.22		
		6	2	-1.63	6	-1.63		
		7	3	-0.40	7	3.49		
		8	4	-1.22	8	2.73		
		$\beta$	1	1	1	-3.32	2	4.23
				2	2	1.19	3	1.19
3	3			4.23	4	-3.32		
4	5			-3.32	6	4.23		
5	6			1.19	7	1.19		
6	7			4.23	8	-3.32		
2	1			1	0.80	5	-1.22	
	2			2	3.86	6	-0.81	
	3		3	3.86	7	-0.81		
	4		4	0.80	8	-1.22		
	5		5	-1.22	1	0.80		
	6		6	-0.81	2	3.86		
	7		7	-0.81	3	3.86		
	8		8	-1.22	4	0.80		
3	1		1	3.86	2	2.73		
	2		2	1.19	3	1.97		
	3	3	1.97	4	1.19			
	4	4	2.73	1	3.86			
	5	5	-1.22	6	1.19			
	6	6	-2.47	7	-2.05			
	7	7	-2.05	8	-2.47			
	8	8	1.19	5	-1.22			
$\beta 2$	1	1	1	-2.47	2	3.11		
		2	2	3.11	3	-2.47		
		3	4	-2.47	5	3.11		
		4	5	3.11	6	-2.47		
		2	1	1	0.80	5	-1.22	
			2	2	3.86	6	-0.81	
			3	3	0.80	7	-1.22	
			4	5	-1.63	1	0.80	
	5		6	-0.81	2	3.86		
	6		7	0.80	3	-1.63		
	3	1	4	6.39	1	1.97		
		2	1	1.97	2	1.97		

\* Valores negativos se contraen, para positivos se expande.

\* El número del vecino hace referencia a un átomo de la capa inferior.  
La enumeración se hace de izquierda a derecha, de arriba hacia abajo.



Continuación cuadro 6.2. Movimientos relativos de los iones

Estructura	Capa	Átomo	Vecino 1*	Movimiento* (%)	vecino 2*	Movimiento* (%)	
$\beta 2$	3	3	2	1.97	3	6.39	
		4	3	1.19	4	1.19	
		5	8	1.58	5	1.19	
		6	5	-1.63	6	-1.63	
		7	6	1.19	7	1.58	
		8	7	0.80	8	0.80	
		4	1	5	1.58	1	1.58
			2	6	1.58	2	1.58
	3		7	3.49	3	-0.40	
	4		8	3.49	4	-0.40	
	5		1	-1.22	5	-1.22	
	6		2	-1.22	6	-1.22	
	7		3	-1.63	7	1.58	
	8		4	-1.63	8	1.58	
	b3	1	1	1	-0.40	2	-0.40
			2	3	-0.40	4	-0.40
2		1	1	0.00	5	-2.05	
		2	2	0.00	6	-2.05	
		3	5	-2.05	1	0.00	
		4	6	-2.05	2	0.00	
3		1	4	8.46	1	2.73	
		2	1	2.73	2	8.46	
		3	2	-0.40	3	2.73	
		4	3	2.73	4	-0.40	
		5	8	3.86	5	2.73	
		6	5	2.73	6	3.86	
		7	6	-0.81	7	2.73	
		8	7	2.73	8	-0.81	
4		1	5	0.80	1	0.80	
		2	6	3.11	2	-0.81	
		3	7	5.32	3	-1.63	
		4	8	3.11	4	-0.81	
		5	1	-0.40	5	-0.40	
		6	2	-1.63	6	1.58	
		7	3	-1.63	7	5.32	
		8	4	-1.63	8	1.58	

\* Valores negativos se contraen, para positivos se expande.

\* El número del vecino hace referencia a un átomo de la capa inferior.

La enumeración se hace de izquierda a derecha, de arriba hacia abajo.

Observamos que hay una mezcla de átomos que se expanden como átomos que se contraen dentro de cada capa. Sin embargo, observamos que en todas las superficies hay más expansiones que contracciones en los iones, por lo que se concluye que hay una expansión general. Los movimientos son mayores cuando se mueven las tres direcciones que cuando solamente se mueve en el eje  $[001]$ . La superficie  $\beta$  mantiene simetrías en planos paralelos a  $m = (110)$  y  $m = (\bar{1}\bar{1}0)$ , en cambio las superficies  $\beta_2$  y  $\beta_3$  conservan únicamente la simetría paralela al plano  $m = (110)$  y la superficie  $\alpha$ , a  $m = (\bar{1}\bar{1}0)$ ; por último, la superficie  $\alpha_2$  no presenta ninguno de los dos planos de simetrías. Adicionalmente se observó la existencia de cierta simetría local, en la segunda capa, alrededor de los dímeros de As-As de la primera capa, para las superficies  $\beta_2$  y  $\beta_3$ . Esta simetría es tanto paralela a los planos  $m = (110)$  y  $m = (\bar{1}\bar{1}0)$ . Los dímeros de As-As se conservan al realizar la relajación de los iones. En el cuadro 6.3 se muestran las distancias de los dímeros As-As y Ga-Ga de las superficies.

Cuadro 6.3: Longitud de los dímeros de las superficies de GaAs(001) en Å.

Dímero	$\alpha$	$\alpha_2$	$\beta$	$\beta_2$	$\beta_3$
1 As-As	2.54	2.54	2.55	2.54	2.52
2 As-As	2.53	2.58	2.53	2.54	2.59
3 As-As			2.55	2.59	2.59
1 Ga-Ga	2.70	2.60			
2 Ga-Ga	2.70	2.60			

Los dímeros se enumeran de izquierda a derecha de arriba hacia abajo.

Los dímeros de As-As que se encuentran en la primera capa miden de 2.52 a 2.55 Å, este valor está cercano al valor del bulto de As, 2.55 Å (ver apéndice A). La longitud de los dímeros de As-As de la tercera capa es mayor a los de la primera capa para todas las superficies a 2.59 Å. En cambio, la distancia de los dímeros de Ga no se compara a la del vecino más cercano en el bulto de Ga, pero sí al vecino que le sigue con un enlace en 2.73 Å. En todas las superficies se observa un comportamiento general, los iones de As se desplazan hacia arriba y los iones de Ga se desplazan en las direcciones  $[110]$  y  $[\bar{1}\bar{1}0]$  acercándose entre sí, esto es consistente con la literatura [32]. Este comportamiento se muestra también alrededor de los dímeros de As-As de capas inferiores, para las superficies de  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$ .

La energía de las superficies con la aproximación GGA se muestra en la figura 6.8. Se observa la misma tendencia que en la figura 6.6, pero la diferencia de energías es mayor cuando se relajan en 3 ejes. Aún más, la aproximación LDA sobrestima la energía de las superficies en comparación a la aproximación GGA. La presencia de dímeros de As-As reduce la energía, logrando que las superficies sean más estables.

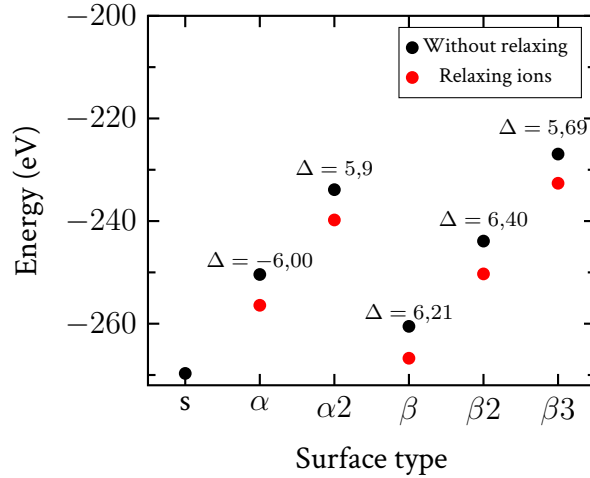


Figura 6.8: Energía de las superficies  $(2 \times 4)$  GaAs(001), con aproximación GGA.

### 6.3. Comparación de energía

Para comparar la energía entre las diferentes superficies y determinar cual es más estable, recurrimos a la energía de formación. La energía de formación se explica en el capítulo 4, sección 4.1. Esta comparación permite obtener las superficies más estables en función del ambiente donde se crece el material, si es rico o no en arsénico, como es el caso para MBE, donde la presión de As juega un rol importante en el crecimiento de las superficies.

Las energías de los bultos de As y Ga,  $\mu_{As(\text{bulto})}$  y  $\mu_{Ga(\text{bulto})}$ , se obtienen a partir de la energía del cristal trigonal y ortorombico respectivamente (ver apéndice A). Los valores obtenidos, por átomo, con la aproximación GGA son:

$$\mu_{As(\text{bulto})} = \frac{-9,33}{2} \text{eV}$$

$$\mu_{Ga(\text{bulto})} = \frac{-11,61}{4} \text{eV}$$

y la energía del bulto de GaAs por par GaAs

$$\mu_{GaAs(\text{bulto})} = -8,29 \text{eV}$$

Con base en estos valores se obtiene un calor de transformación

$$\Delta H_{GaAs} = 0,72 \text{eV}$$

Este valor es cercano al obtenido por diferentes fuentes [33, 34], el rango de  $\Delta\mu_{As} = \mu_{As} - \mu_{As(\text{bulto})}$  queda restringida en el rango de

$$-0,72 \leq \Delta\mu_{As} \leq 0$$

Aquí los límites se pueden interpretar con base en las condiciones de crecimiento si  $\Delta\mu_{As} = 0$  estamos en la región rica en As, caso contrario si  $\Delta\mu_{As} = -\Delta H$

estamos en la región rica en Ga. La energía de formación para las 6 superficies que se consideran se muestra en la figura 6.9, el cero se toma como referencia la superficie con reconstrucción  $\alpha 2$ .

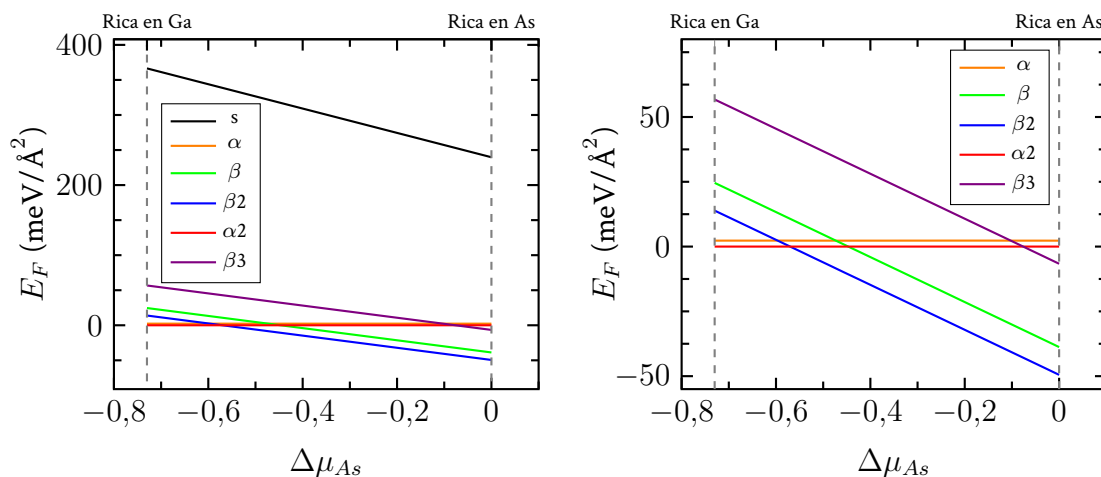


Figura 6.9: Energía de formación por unidad de área para las diferentes reconstrucciones superficiales<sup>2</sup>.

Podemos observar que todas las reconstrucciones superficiales ( $2 \times 4$ ) consideradas son mucho más estables que la superficie sin reconstrucción  $s$ . La diferencia es aproximadamente de  $0.4\text{eV}$ . De las superficies con reconstrucción  $\beta$  (3 dímeros de As-As en la superficie), la más estable es la  $\beta 2$ , seguida por la  $\beta$ , y de las superficies con reconstrucción  $\alpha$  (2 dímeros de As-As en la superficie) la  $\alpha 2$  es la más estable. En el rango de superficies ricas en Ga la superficie más estable es la  $\alpha 2$ , en cambio en el rango de superficies ricas en As la superficie  $\beta 2$  es la más estable. Este resultado es respaldado por experimentos de crecimiento rico en As por MBE donde la superficie  $\beta 2$  se observa con la técnica RHEED[32].

## 6.4. Densidad de estados y estructura de bandas

Para comenzar calculamos la estructura de bandas para una celda unitaria de GaAs. Escogimos el camino común de cristales zinc-blenda  $L - \Gamma - X K - \Gamma$  para la estructura de bandas, con 10 divisiones entre cada punto. Los resultados se muestran en la figura 6.10 con una comparación como referencia [35].

Aquí observamos que la energía es menor a la referencia, en especial en las bandas de conducción, esto se debe a que el cálculo se ajusta mejor para electrones que se encuentran en la banda de valencia ya que se conoce su energía. La brecha energética que encontramos es de  $0.66\text{eV}$ , comparada con la brecha experimental de  $1.42\text{eV}$ . A pesar de esto, la forma general se mantiene, es decir, los máximos y mínimos ocurren en el mismo punto en el espacio recíproco.

En la figura 6.11 para las reconstrucciones  $\alpha 2$  y  $\beta 2$  obtenemos la densidad de estados contra la energía, aquí es posible extraer la contribución por tipo de átomo-

<sup>2</sup>La superficie  $s$  es la que no presenta reconstrucción (figura 6.4).

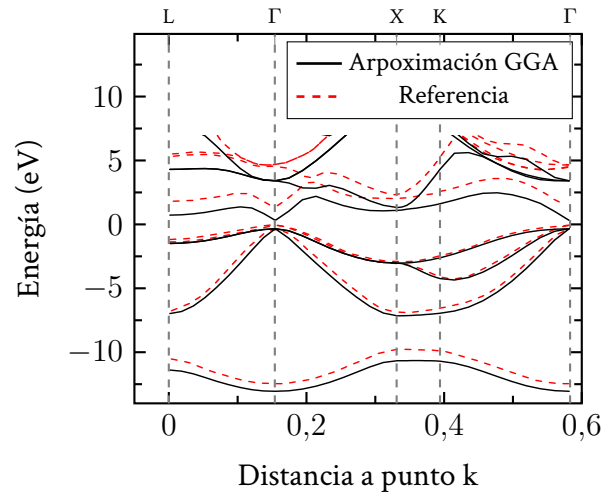


Figura 6.10: Estructura de bandas para la celda unitaria de GaAs.

mo. Las dos reconstrucciones presentan un comportamiento general en la forma donde aparecen máximos y mínimos en lugares similares. En el caso de las bandas de valencia, los átomos de As son los principales contribuidores. En el caso de las bandas de conducción podemos observar que la contribución se debe principalmente a los átomos de Ga.

En la figura 6.12 mostramos las estructuras de bandas para todas las reconstrucciones consideradas contra el bulto. Observamos la forma típica para semiconductores, donde existe una brecha energética. Aparecen nuevos estados no presentes en el bulto, tanto en la banda de conducción como en la de valencia. Concentrándonos en la banda de valencia observamos que existe diferente número de estados nuevos en las superficies: 4 para  $\alpha$   $\alpha_2$  y  $\beta$ , 5 para  $\beta_2$  y  $\beta_3$ .

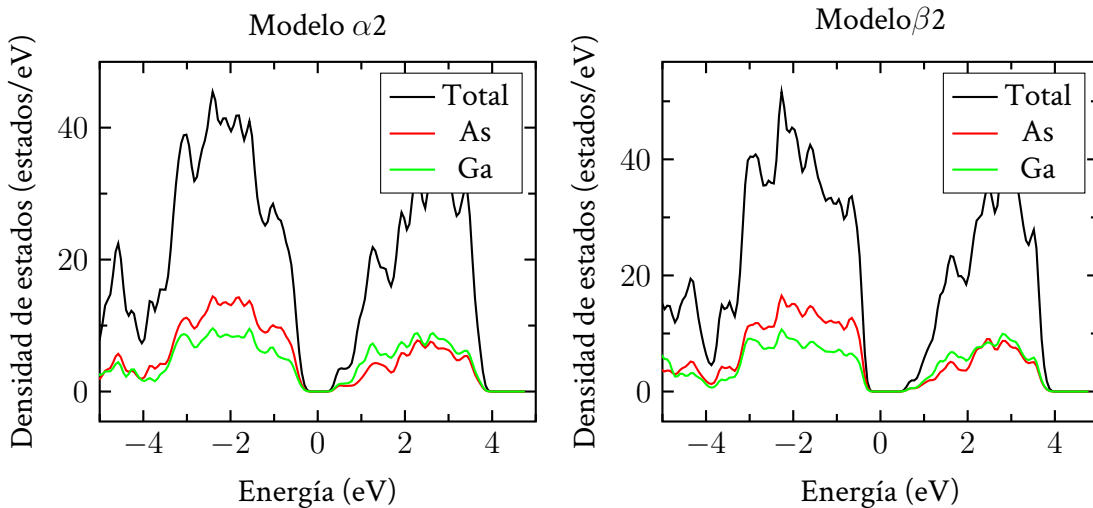


Figura 6.11: Densidad de estados de las reconstrucciones  $\alpha_2$  y  $\beta_2$ .

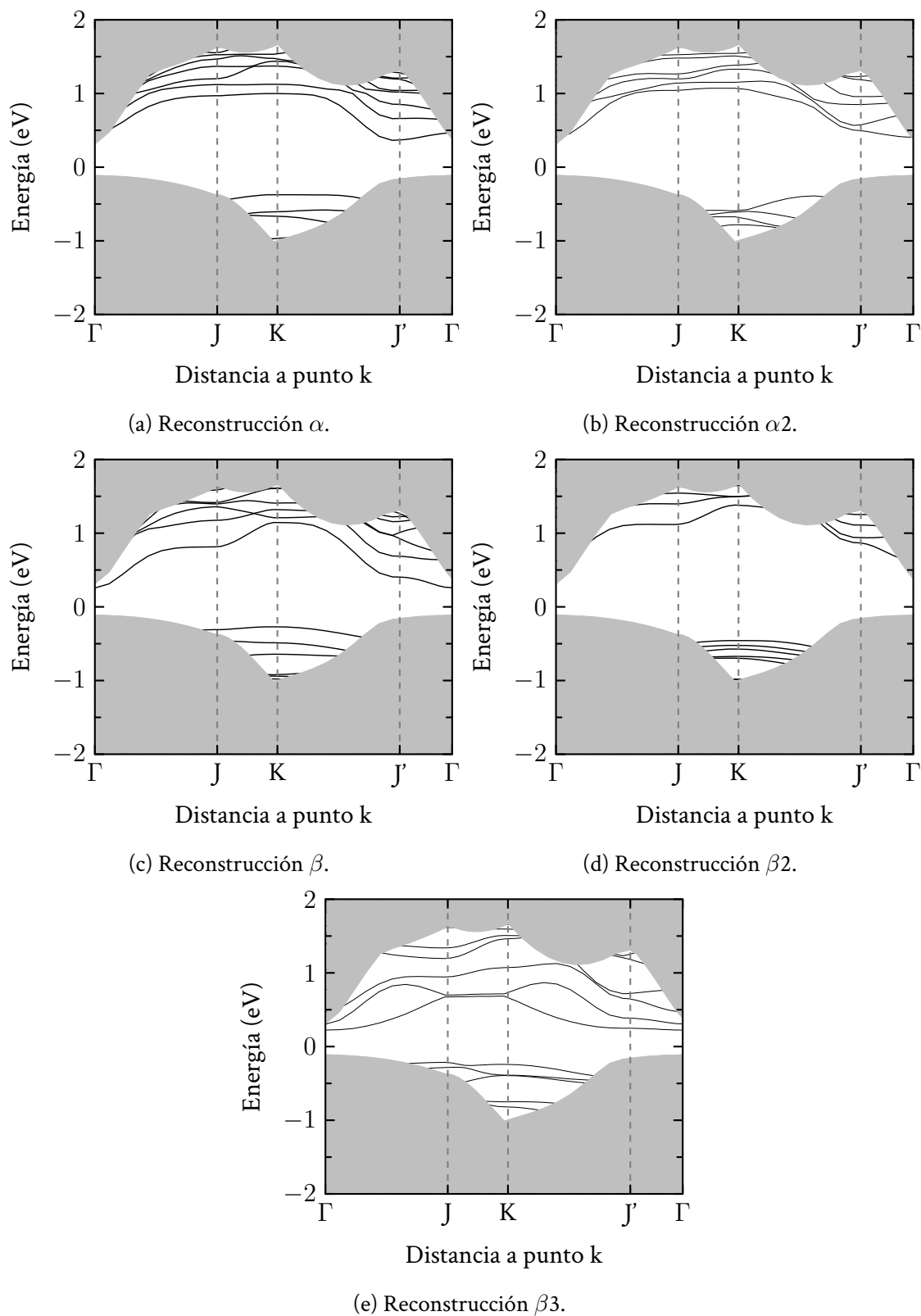


Figura 6.12: Estructura de bandas para las diferentes superficies GaAs(001)  $2 \times 4$  contra el bulto (área gris).

## 6.5. Distribución de carga

A partir de la densidad de carga, realizamos un análisis de carga para asociar la carga a los iones. El análisis se hace en las estructuras relajadas pero aumentando la  $E_c = 400\text{eV}$ . Existen distintos métodos para hacer esta segmentación de carga; en particular, se compararon 3 métodos Bader[36–38], Voronoi[39] y DDEC6[30, 31].

Encontramos que el método Bader y DDEC6 tuvieron un comportamiento similar. Pero en la capa 1 en los dímeros de As-As, donde se esperaría que los átomos de un mismo dímero tuvieran carga similar, esto es soportado por la simetría de las estructuras, Bader presentó diferencias. Esto se debe a que el método no permite el traslape de carga. Es por este motivo que se escogió el método DDEC6. En la figura 6.13 se muestra el análisis de carga de la superficies  $\beta_2$ .

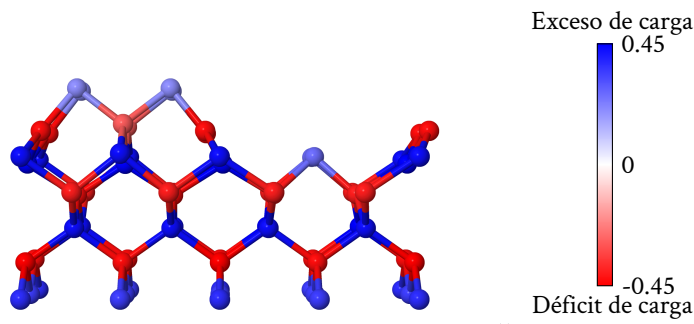


Figura 6.13: Análisis de carga para la superficie  $\beta_2$ , con el método DDEC6. El cero se toma a partir de los electrones de valencia de cada átomo 5 para As y 3 para Ga.

A continuación, realizamos un análisis de carga para las superficies consideradas, haciendo uso del método DDEC6. Para mostrar la redistribución de carga el cero se toma a partir de una estructura sin reconstrucción superficial, se tomó ésta ya que es la que se asimila más al bulto. En el cuadro 6.4 y la figura 6.14 se muestra la comparación de la distribución de carga para las distintas superficies. Podemos observar que las superficies se comportaron de manera similar en la redistribución de carga. Los dímeros As-As tuvieron un exceso de carga en la primera capa y en los dímeros de la tercera capa presentaron un déficit para las superficies  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$ . Un efecto que se presentó únicamente en las superficies  $\alpha$  y  $\alpha_2$  es el exceso de carga presente en los dímeros de Ga-Ga. La mayor redistribución de carga se encuentra en la tercera y cuarta capa, para capas inferiores a la cuarta la diferencia de carga disminuye y se asemeja más a la carga del bulto.

Cuadro 6.4: Análisis de carga de las distintas superficies. El cero se obtiene a partir de la estructura sin reconstrucción.

Superficie	Capa	Tipo	Átomo								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
$\alpha$	1	As	0.033	0.000	0.033						
	2	Ga	-0.114	-0.011	0.081	0.021	-0.114	-0.011	0.081	0.021	
	3	As	0.110	0.113	0.059	0.095	0.075	0.055	0.026	0.093	
	4	Ga	-0.057	-0.005	-0.054	0.026	-0.043	0.030	-0.011	0.036	
	5	As	0.016	0.002	0.018	-0.002	0.016	0.002	0.018	-0.003	
	6	Ga	-0.013	0.002	-0.009	0.007	-0.013	0.002	-0.009	0.007	
	7	As	0.000	0.003	0.004	-0.003	0.005	0.003	0.009	0.009	
$\alpha 2$	1	As	0.009	0.007							
	2	Ga	-0.129	0.128	0.011	-0.124	0.128	0.012			
	3	As	-0.110	0.083	0.063	0.040	-0.110	0.060	0.044	0.041	
	4	Ga	0.006	0.022	0.041	0.024	0.027	0.038	0.037	0.037	
	5	As	-0.005	-0.006	0.029	0.027	-0.003	-0.003	-0.010	-0.015	
	6	Ga	0.003	-0.009	0.007	-0.012	-0.013	-0.011	-0.009	0.008	
	7	As	0.004	0.006	0.003	-0.006	0.005	0.005	0.010	0.000	
$\beta 1$	1	As	0.020	0.011	0.020	0.020	0.011	0.020			
	2	Ga	-0.102	-0.003	-0.003	-0.102	-0.102	-0.003	-0.003	-0.102	
	3	As	0.119	0.106	0.106	0.119	0.077	0.047	0.047	0.077	
	4	Ga	-0.076	-0.010	-0.056	-0.010	-0.044	0.022	-0.005	0.022	
	5	As	0.014	0.008	0.020	0.008	0.014	0.008	0.020	0.008	
	6	Ga	-0.005	-0.003	-0.003	-0.005	-0.005	-0.003	-0.003	-0.005	
	7	As	-0.003	0.002	0.002	-0.003	0.008	0.007	0.007	0.008	
$\beta 2$	1	As	0.022	0.022	0.020	0.020					
	2	Ga	-0.117	0.010	-0.117	-0.112	0.010	-0.112			
	3	As	-0.099	0.085	0.106	0.085	-0.107	0.057	0.060	0.057	
	4	Ga	-0.007	-0.007	0.030	0.030	0.026	0.026	0.036	0.036	
	5	As	0.000	0.000	0.024	0.024	0.003	0.003	-0.015	-0.015	
	6	Ga	-0.003	0.000	-0.003	-0.002	-0.021	-0.003	-0.021	0.018	
	7	As	0.003	0.001	0.003	-0.007	0.008	0.002	0.008	0.004	
$\beta 3$	1	As	0.026	0.018							
	2	Ga	-0.101	-0.101	-0.087	-0.087					
	3	As	-0.116	-0.116	0.048	0.048	-0.118	-0.118	0.041	0.041	
	4	Ga	0.070	0.021	0.134	0.021	0.075	0.033	0.127	0.033	
	5	As	-0.039	0.027	0.019	0.027	-0.031	-0.018	-0.029	-0.018	
	6	Ga	0.000	0.000	0.005	0.005	-0.021	-0.021	0.004	0.004	
	7	As	0.002	0.002	-0.001	-0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	



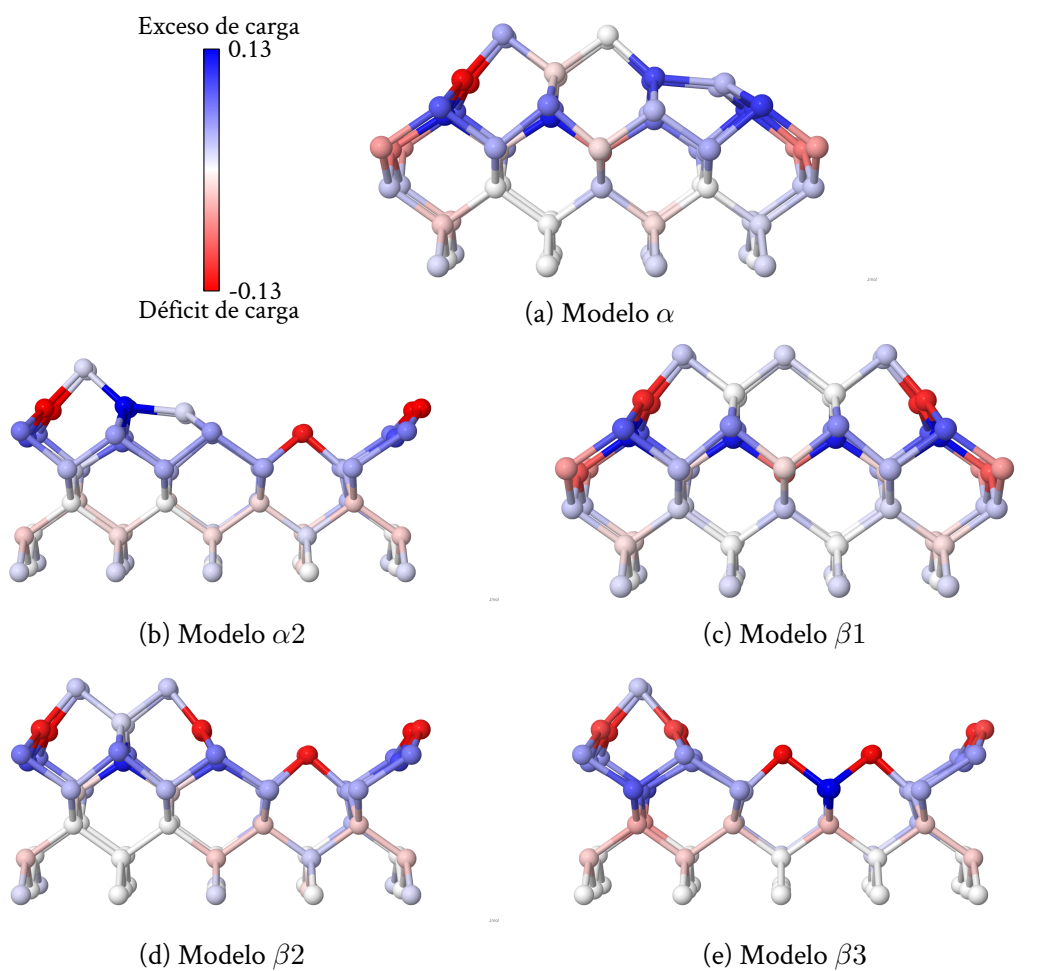


Figura 6.14: Análisis de carga de las distintas superficies, el cero se obtiene a partir de la superficie sin reconstrucción (figura 6.4).

## 6.6. Superficie $c(4 \times 4)$

En crecimientos a bajas temperaturas con sobre presión de As, se ha reportado una reconstrucción diferente a las  $(2 \times 4)$ , la reconstrucción  $c(4 \times 4)$  [40, 41]. La estructura que consideramos en este trabajo se denomina  $\beta$ , está compuesta por 3 dímeros de As-As en la última capa y en la segunda capa todos los átomos son átomos de As [32], por lo que las primeras dos capas son de As. Después de la tercera capa continúa el mismo tipo de átomos como se encuentran en el bulto normal. Los dímeros As-As se encuentran rotados  $90^\circ$  respecto a los dímeros de As-As de las superficies  $2 \times 4$ .

La superficie la relajamos siguiendo el mismo proceso que para las superficies  $2 \times 4$ . Los resultados después de relajar la superficie se muestran en la figura 6.15. Los dímeros de As-As localizados en las orillas tienen una longitud de  $2.61 \text{ \AA}$ , mientras que el dímero que se encuentra en el centro de la estructura tiene una longitud de  $2.59 \text{ \AA}$ . Estos valores son cercanos a los dímeros que se encuentran en las terceras capas para las superficies  $\beta_2$  y  $\beta_3$ .

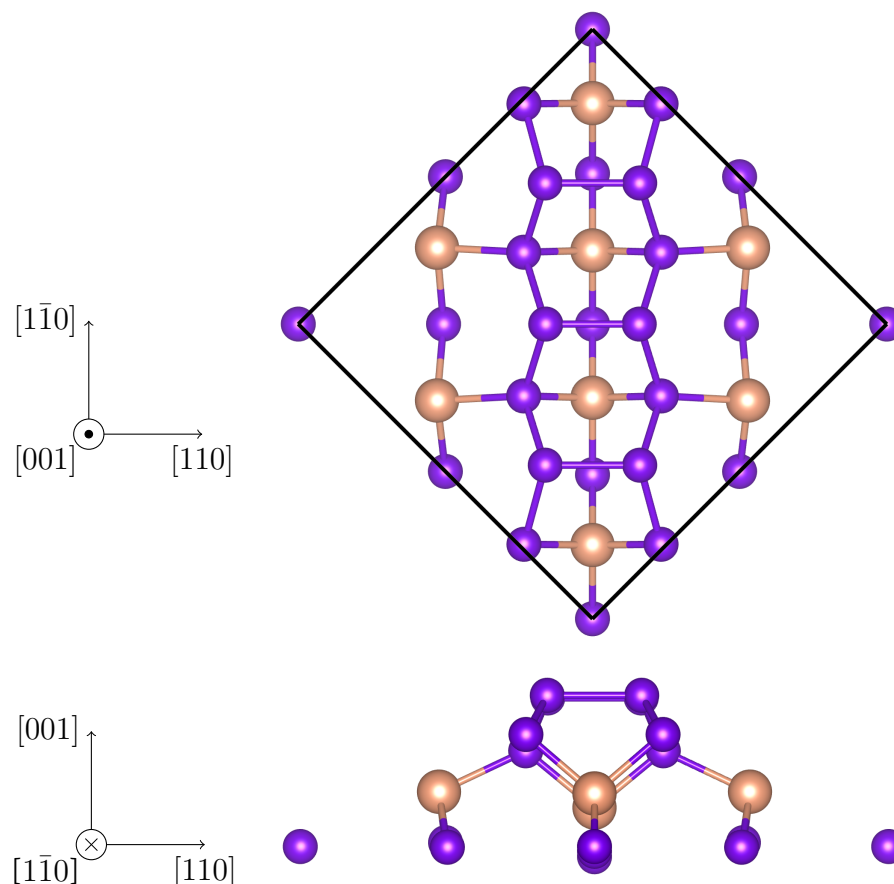


Figura 6.15: Vista superior y lateral del modelo  $\beta$  para la reconstrucción  $c(4 \times 4)$ .

## 6.7. Anti-sitios de $As_{Ga}$

Un posible origen del espectro RD, es de las anisotropías producidas por anti-sitios de arsénico  $As_{Ga}$ , es decir, iones arsénico reemplazan a los del galio. En el crecimiento de superficies ricas en As, a temperaturas bajas, existe la posibilidad que átomos de As ocupen el lugar de uno de Ga [42]. Este efecto lo podemos modelar al reemplazar en las superficies consideradas átomos de Ga por As. Primero comenzamos reemplazando distintas cantidades de átomos de Ga por As, en la superficie  $\beta 2$ , estos reemplazos se realizaron en la segunda capa de la estructura de izquierda a derecha, después de reemplazar se relajó la superficie. En la figura 6.16 mostramos la energía de formación.

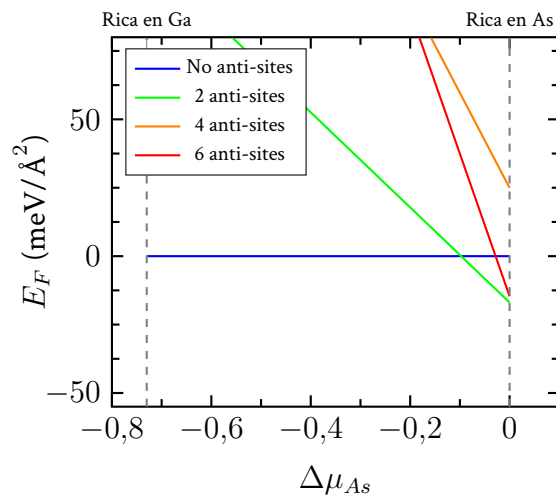


Figura 6.16: Energía de formación para la superficie  $\beta 2$ , con anti-sitios de As. Se reemplazaron átomos de Ga por As en la segunda capa de la superficie.

Las distintas estructuras para la superficie  $\beta 2$  son más estables en la región de estructuras ricas en As, vemos un cambio en la pendiente y que las energías disminuyen hacia la región rica en As. La superficie con la segunda capa llena de anti-sitios de As es de menor energía respecto la superficie sin anti-sitios. Después continuamos introduciendo anti-sitios de  $As_{Ga}$  en la segunda capa de las superficies  $\alpha$ ,  $\alpha 2$ ,  $\beta$ ,  $\beta 2$  y  $\beta 3$ . Se relajaron los iones de las 4 primeras capas, para observar el efecto que se tiene en la reconstrucción. En la figura 6.17, se muestran las superficies con todos los átomos de Ga de la segunda capa reemplazados por As y con relajación de los iones. Para las superficies de  $\alpha$ ,  $\alpha 2$  y  $\beta 3$  se forman dímeros de As-As en la segunda capa en la dirección  $[110]$ , perpendiculares a los dímeros de la primera capa. Para las superficies  $\alpha 2$  y  $\beta 3$ , los dímeros de la primera capa se separa de la superficie. En las superficies  $\beta$  y  $\beta 2$  se mantiene una forma similar a las superficies sin anti-sitios. El comportamiento general a excepción de la superficie  $\beta 3$  es que los dímeros de As-As en la primera capa se mueve hacia abajo en la dirección  $[001]$  y los átomos de As de la segunda capa que esta justo por debajo de estos, se separan en entre sí en el plano  $(001)$ , un comportamiento contrario a que si no se tienen anti-sitios.

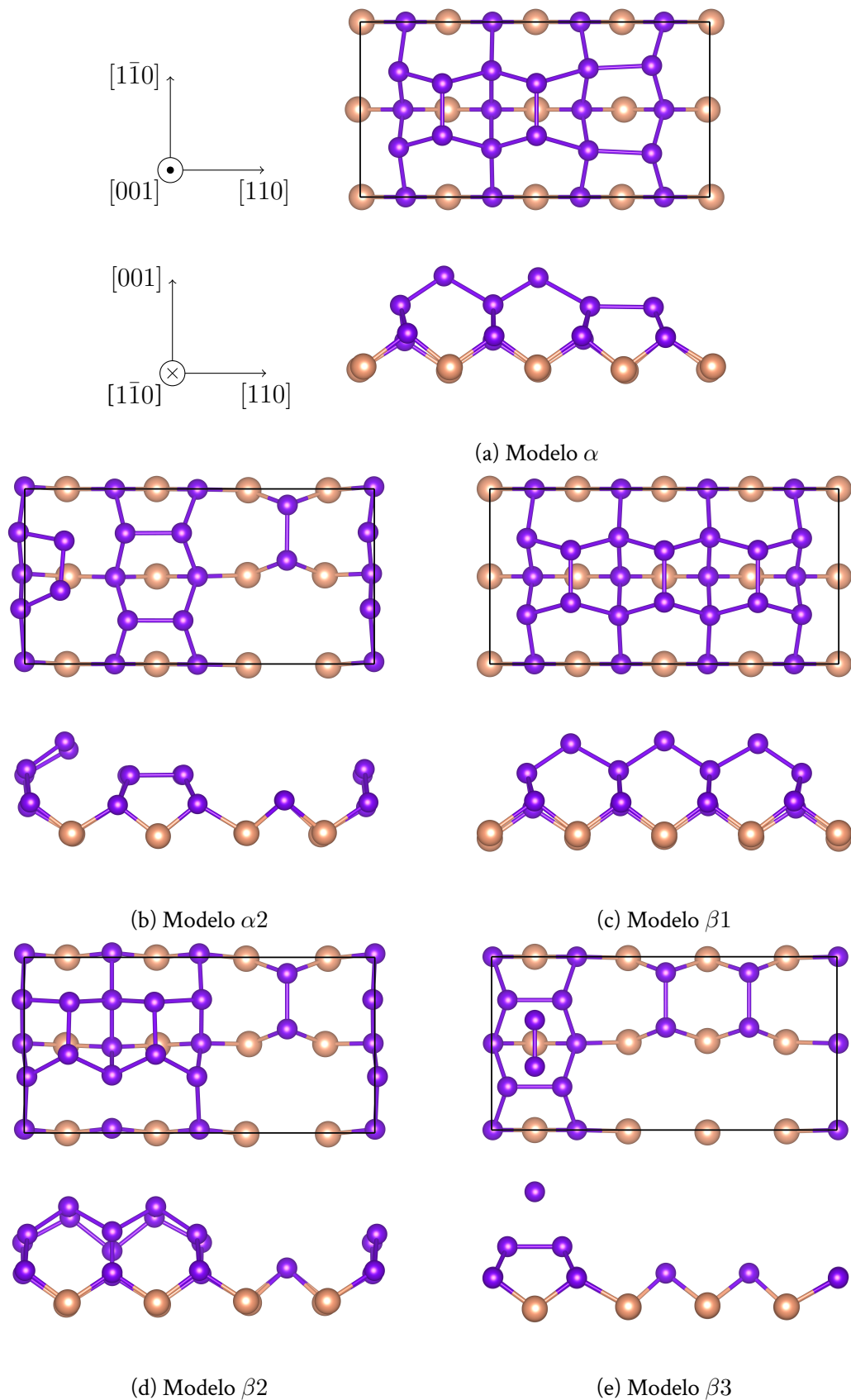


Figura 6.17: Modelos para reconstrucción de superficies de GaAs(001)  $2 \times 4$ , con anti-sitios de  $As_{Ga}$  relajando iones.

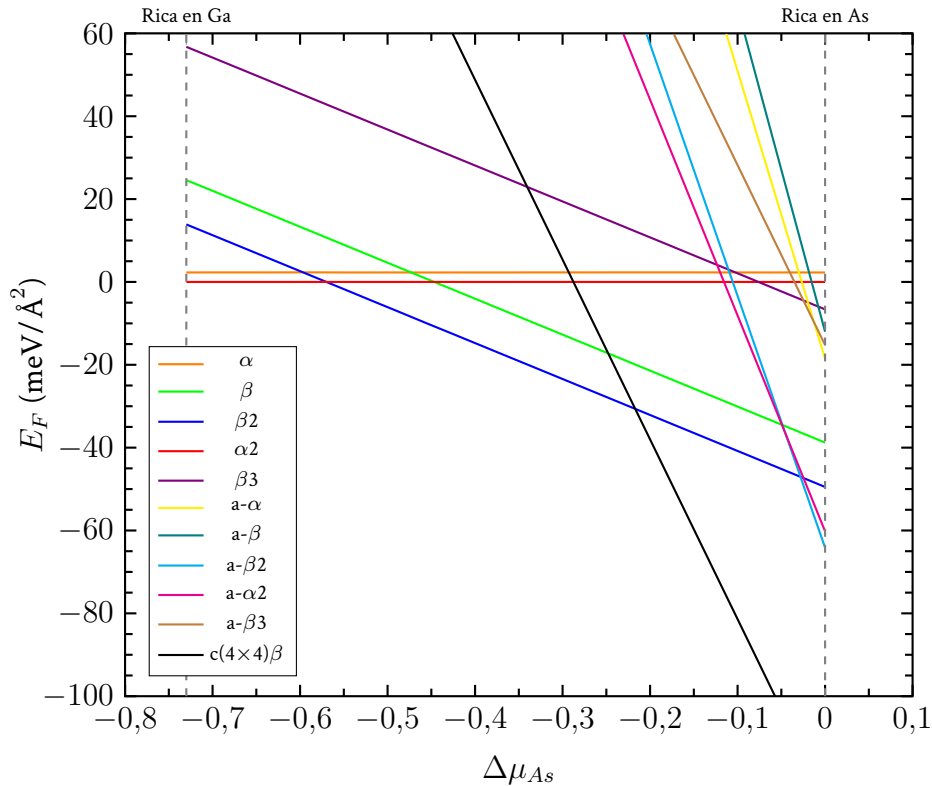


Figura 6.18: Energía de formación para las superficies  $2 \times 4$ , con anti-sitios de  $As_{Ga}$ . Las superficies con prefijo a son las que tienen anti-sitios. Se reemplazaron todos los átomos de Ga por As en la segunda capa de cada superficie.

En la figura 6.18, se muestran las energías de formación de las superficies al reemplazar átomos de Ga por átomos de As en diferentes cantidades junto con las de la figura 6.9. Todas las superficies son más estables en la región rica en As cuando la segunda capa esta cubierta por anti-sitios de  $As_{Ga}$ . La superficie de menor energía, en la región rica en As, es la basada en la superficie  $\alpha 2$ ; es decir, esta es la más estable. En cambio, la superficie basada en  $\beta 2$  pasa a ser la segunda más estable. Aquí incluimos la superficie con reconstrucción  $c(4 \times 4)$ , que se discute en la sección 6.6; esta es la superficie con menor energía en la región rica en As.

### 6.7.1. Análisis de carga

Para comparar, como los anti-sitios crean una distribución de carga, realizamos un análisis de carga similar al de la sección 6.5. En este caso el cero de referencia se consideró como las superficies sin anti-sitios, de modo que podemos entender mejor la redistribución de carga. Los resultados para las superficies de mínima energía se presentan en la figura 6.19 y en el cuadro 6.5.

La mayor redistribución ocurrió en la segunda capa donde se localizaron los anti-sitios de  $As_{Ga}$ , donde la carga excedente alcanzó hasta  $2.3e$ . Alrededor de la segunda capa, en la primera y tercera capa hubo un déficit de carga de hasta  $0.3e$ ,

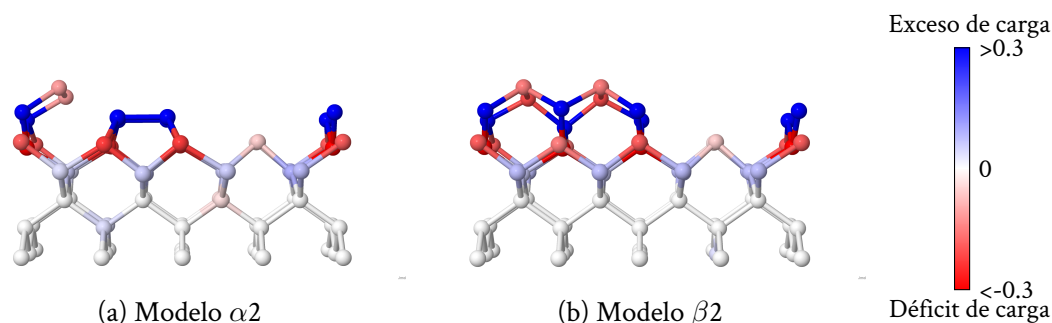


Figura 6.19: Análisis de carga para las superficies de mínima energía con anti-sitios de  $As_{Ga}$ .

Cuadro 6.5: Análisis de carga de las superficies con anti-sitios de  $As_{Ga}$ . El cero se obtiene a partir de las superficies sin anti-sitios para cada una.

Superficie	Capa	Tipo	Átomo								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
$\alpha 2$	1	As	-0.091	-0.090							
	2	As	2.300	2.074	2.242	2.358	2.085	2.214			
	3	As	-0.026	-0.291	-0.223	-0.225	-0.034	-0.172	-0.208	-0.222	
	4	Ga	0.030	0.063	0.042	0.070	0.022	0.044	0.037	0.062	
	5	As	-0.003	-0.006	-0.012	-0.007	0.000	-0.005	-0.016	-0.002	
	6	Ga	-0.008	0.014	-0.001	0.003	-0.007	0.011	-0.001	0.001	
	7	As	0.001	-0.003	0.000	0.005	-0.006	-0.004	-0.006	0.001	
$\beta 2$	1	As	-0.199	-0.199	-0.134	-0.134					
	2	As	2.324	2.124	2.324	2.380	2.161	2.380			
	3	As	-0.024	-0.283	-0.314	-0.283	-0.034	-0.170	-0.142	-0.170	
	4	Ga	0.048	0.048	0.057	0.057	0.052	0.052	0.058	0.058	
	5	As	-0.006	-0.006	-0.009	-0.009	-0.006	-0.006	-0.008	-0.008	
	6	Ga	0.005	-0.003	0.005	-0.007	0.008	-0.002	0.008	-0.005	
	7	As	0.005	0.007	0.005	0.011	-0.009	-0.005	-0.009	-0.004	

para ambas superficies el mayor déficit se encuentra en la tercera capa. A pesar de la diferencia en reconstrucciones el introducir anti-sitios ocasiona una redistribución de carga similar entre ambas superficies. Esta distribución de carga no penetra más haya de 4 capas puesto que la carga es muy cercana a la referencia cero.

### 6.7.2. Densidad de estados

Para las estructuras  $\alpha 2$  y  $\beta 2$  con anti-sitios calculamos la densidad de estados, similar al caso sin la presencia de anti-sitios. Los resultados se muestran en la figura 6.20. A simple vista, el comportamiento es similar al del caso sin anti-sitios, ambos presentan la típica brecha energética asociada a los semiconductores. La diferencia se observa que en esta brecha se encuentran nuevos estados reduciendo el ancho. Separando la densidad de estados por el tipo de átomo vemos que los

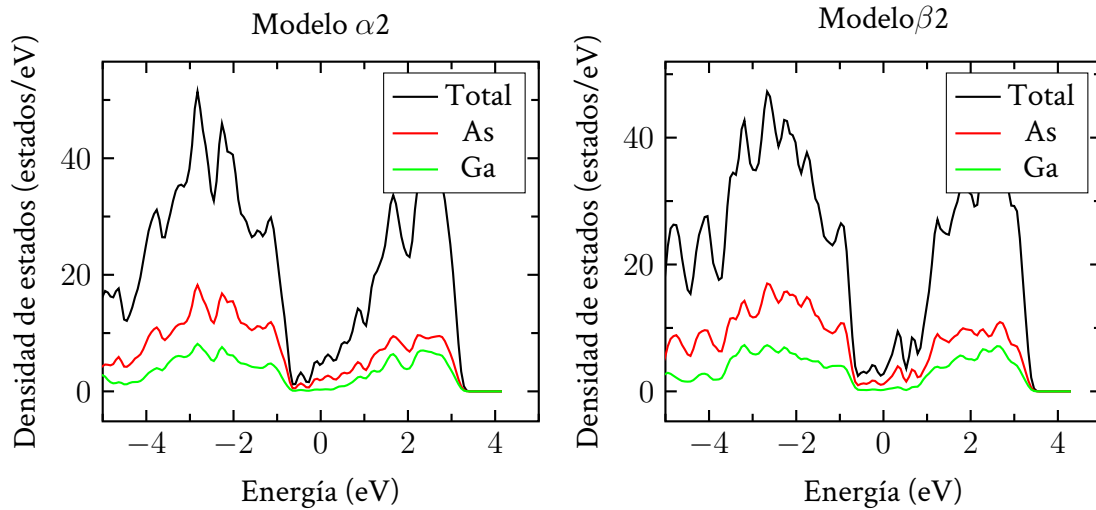


Figura 6.20: Densidad de estados de las reconstrucciones  $\alpha 2$  y  $\beta 2$  con anti-sitios de  $\text{As}_{\text{Ga}}$  en la segunda capa.

átomos de As son los que mayor contribuyen tanto en la banda de valencia como de conducción, a diferencia del caso sin anti-sitios. También podemos observar que los nuevos estados en la brecha energética únicamente contribuyen los átomos de As y no de Ga. Todos estos efectos los podemos asociar a la presencia de anti-sitios de  $\text{As}_{\text{Ga}}$  ya que es As el que contribuye en la densidad de estados. Esto se puede comprobar aun más con el análisis de carga de la sección anterior 6.7.1, donde estos anti-sitios crean una redistribución de la carga.

## 6.8. Dipolos superficiales

Un efecto importante a estudiar es la formación de dipolos en las superficies. Debido a que las estructuras son semi-infinitas, la periodicidad del cristal se rompe pasando de la estructura al vacío. Esto ocasiona efectos de campo eléctrico en la región cercana de la superficie y a su vez la formación de dipolos eléctricos. Para observar los diferentes efectos que se tienen gracias a la reconstrucción superficial de las estructuras de mínima energía  $\alpha 2$  y  $\beta 2$ , seguimos el procedimiento descrito en el capítulo 4 sección 4.2, tomamos el eje  $[001]$  que es perpendicular a la superficie como la dirección  $z$ . También incluimos los efectos de los anti-sitios de  $\text{As}_{\text{Ga}}$  en las superficies  $\alpha 2$  y  $\beta 2$ . Ya que la inclusión de anti-sitios es motivada en parte por la superficie  $c(4 \times 4) \beta$  y que queremos analizar las estructuras ricas en As, esta también es incluida en análisis de dipolos superficiales.

Para iniciar preparamos estructuras nuevas consistiendo de 20 capas y se relajaron hasta 15 capas, siguiendo el mismo procedimiento para las demás estructuras. Esto para ver hasta donde penetran los efectos de la reconstrucción superficial. Calculamos la densidad electrónica y el potencial promedio de las estructuras, como se muestra en la figura 6.21. Podemos observar el comportamiento periódico de la estructura de GaAs donde los valles corresponden a los átomos de Ga y los máximos a los átomos de As para la densidad electrónica; para el poten-

cial los valles corresponden a átomos de As y los máximos de Ga. La superficie esta localizada alrededor 28 Å; es aquí donde la mayor diferencia entre las curvas se encuentra, o bien donde se localiza la reconstrucción superficial. Podemos ver entonces que la mayor diferencia es causada por la reconstrucción superficial tanto para el potencial como para la densidad electrónica. Enfocándonos en la pequeñas diferencias que se propagan hasta el bulto, nos damos cuenta de que las diferencias son apreciables hasta la sexta capa alrededor de 20 Å. Podemos considerar que por debajo de la sexta capa consideramos el bulto ya que no encontramos grandes diferencias. La línea negra representa la configuración del bulto y sirve aquí de referencia.

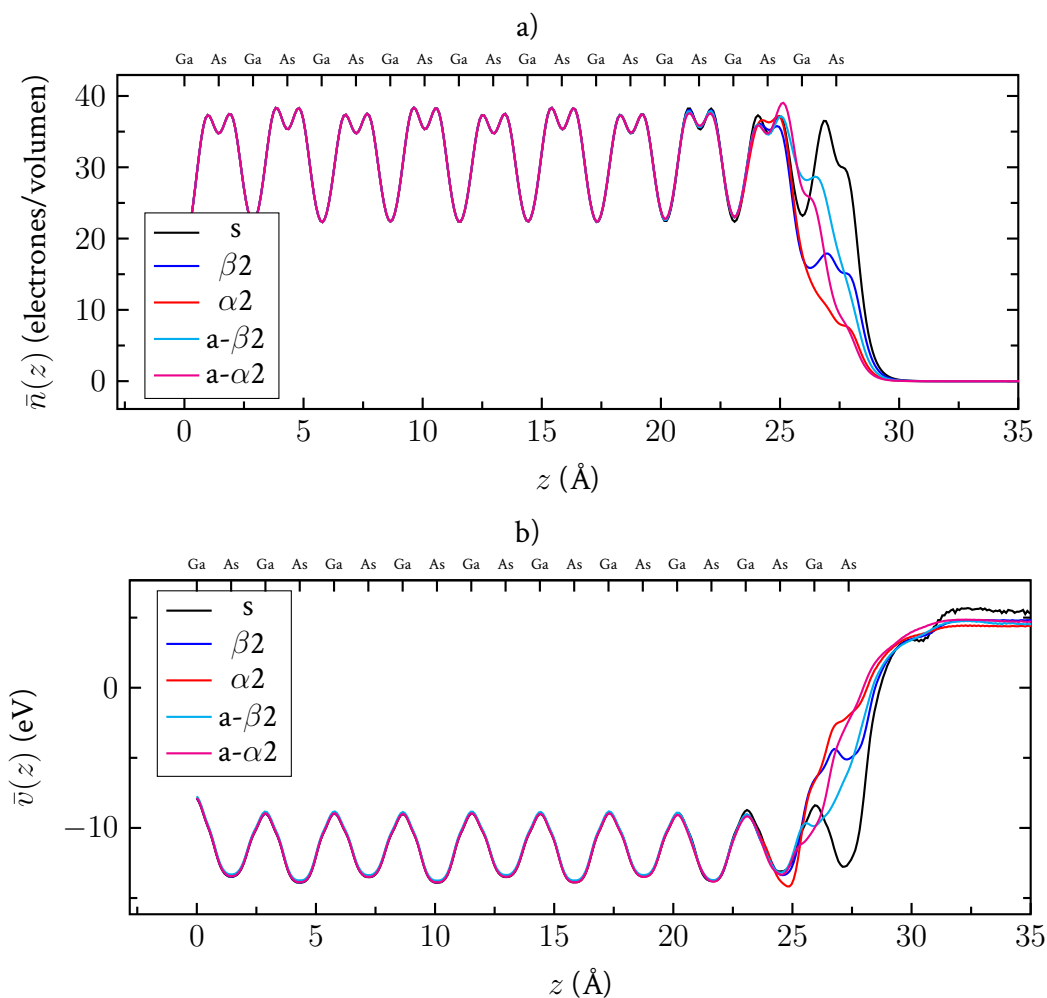


Figura 6.21: Gráficas de a) la densidad electrónica b) el potencial promedio. Las superficies con prefijo a son las que tienen anti-sitios.

Posteriormente calculamos el promedio macroscópico para la densidad electrónica y el potencial para las distintas superficies, aquí incluimos la superficie con reconstrucción  $c(4 \times 4)\beta$ . Los resultados se muestran en la figura 6.22. Observamos que la mayor parte de lo que consideramos el bulto en las curvas se



mantiene similar. Sin embargo, es cuando nos acercamos a la superficie empiezan a cambiar. Las mayores diferencias se encuentran en un rango de 23 - 32 Å. En la densidad electrónica, vemos que las superficies con anti-sitios son las que mayor electrones tienen alrededor 24 Å, es aquí donde se encuentran los anti-sitios. También la superficie  $c(4 \times 4)$  tiene un máximo alrededor de 24 Å esto como consecuencia de las dos capas seguidas de átomos de As.

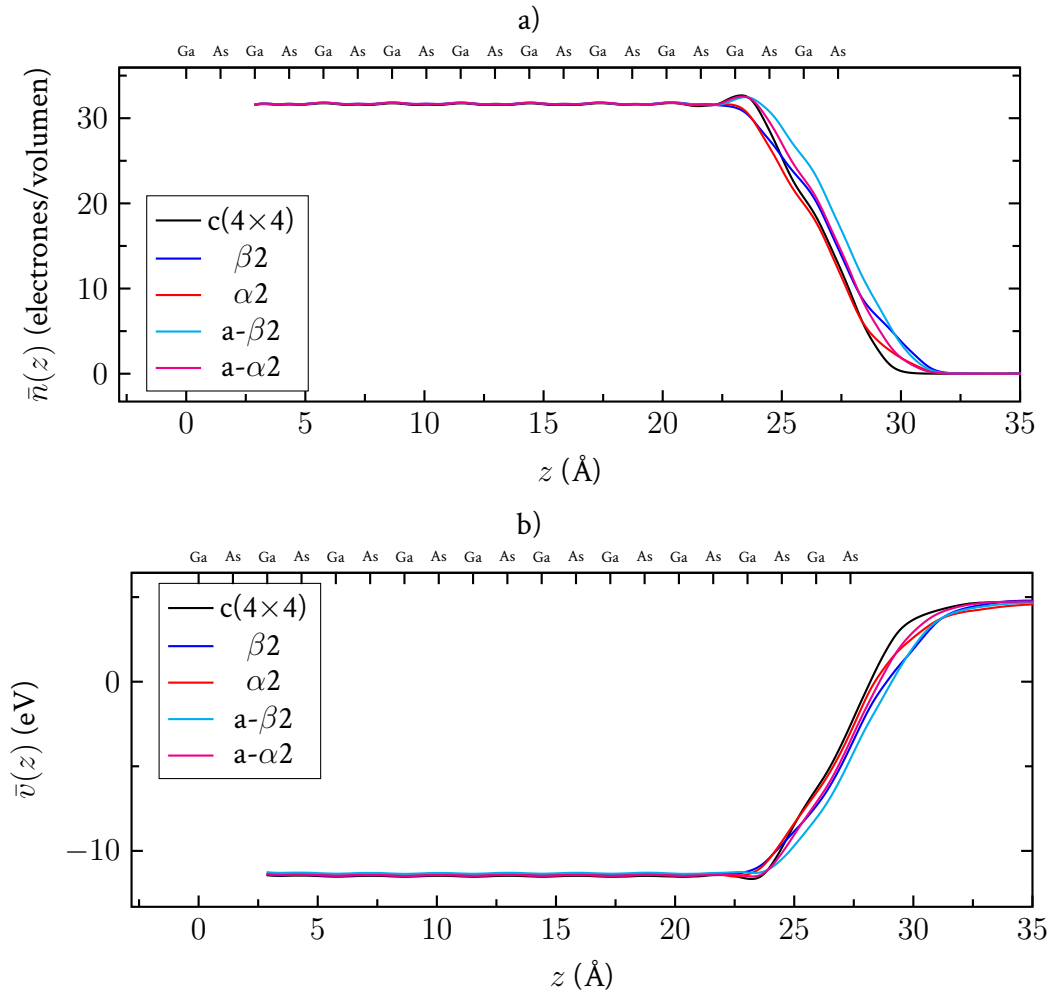


Figura 6.22: Gráficas del promedio macroscópico a) la densidad electrónica b) el potencial. Las superficies con prefijo a son las que tienen anti-sitios.

Calculamos la función de trabajo de las superficies a partir de la siguiente ecuación

$$W = v_{\text{vacío}} - E_f \quad (6.1)$$

donde  $E_f$  es la energía de fermi y  $v_{\text{vacío}}$  el potencial del vacío cerca de la superficie. Los resultados se muestran en el cuadro 6.6.

La función de trabajo es una medida del dipolo eléctrico presente en la superficie. Aquí observamos resultados similares para  $\beta$  y  $c(4 \times 4)$ . Estos resultados son

verificados más comparando con la ecuación (4.2), donde se obtiene resultados similares. La superficie  $\beta 2$  con anti-sitios es la que tiene una función de trabajo con mayor diferencia a las demás.

Se ha reportado [43] que las reconstrucciones  $\beta 2$  y  $c(4 \times 4)$ , son las superficies dominantes durante el crecimiento MBE. Considerando este hecho junto con nuestros resultados del dipolo superficial podemos proponer un origen físico al espectro RD. Este espectro se puede descomponer en diferentes bases como se discute en el apéndice B. Como se muestra una de las componentes  $c_1$  de la base  $B_1$  no presenta grandes cambios al pasar de la reconstrucciones  $c(4 \times 4)$  a  $\beta 2$ . Por lo tanto, los dipolos superficiales que son similares para las estructuras  $\beta 2$  y  $c(4 \times 4)$  se pueden asociar a esta base.

Cuadro 6.6: Función de trabajo para las superficies. El prefijo a denota las superficies con anti-sitios.

Superficie	W (eV)
$\alpha 2$	4.75
$\beta 2$	5.14
a- $\alpha 2$	4.53
a- $\beta 2$	4.42
$c(4 \times 4)$	5.13

## Capítulo 7

# Conclusiones y perspectivas

Encontramos la posición de mínima energía de las diferentes reconstrucciones  $2 \times 4$   $\alpha$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$ , las mayores diferencias se encuentran en las superficie donde ocurre la formación de dímeros. Los dímeros formados en las superficies de As-As y Ga-Ga (para las superficies  $\alpha$ ) tienen longitudes similares a los enlaces de los bultos de As y Ga respectivamente. Existe un comportamiento general de los átomos de As de la primera capa a separarse de la superficie y los átomos de Ga de la segunda capa acercarse entre sí. La superficie  $\beta_2$  tiene mínima energía de formación, es decir, es la más estable en un ambiente ricas en As; en el caso de un ambiente rico en Ga la superficie más estable resulta ser la  $\alpha_2$ , lo cual concuerda con resultados previos y experimentos. Obtuvimos la estructura de bandas y el diagrama de bandas, donde localizamos que para la banda de valencia, la mayor contribución proviene de átomos de As, mientras que para la banda de conducción proviene de átomos de Ga.

Cuando introducimos anti-sitios de  $\text{As}_{\text{Ga}}$  en la segunda capa, en las superficie encontramos reconstrucciones nuevas. La formación de dímeros de As-As ocurrió en la segunda capa, con orientación perpendicular a los dímeros encontrados previamente. Estos dímeros están orientados en la misma dirección de los encontrados en la superficie con reconstrucción  $c(4 \times 4)$ . Los anti-sitios causan una reducción de energía de formación de las superficies en un ambiente rico en As, para todas las superficies. Los anti-sitios causan una redistribución de carga alrededor de ellos; observamos que en la primera y tercera capas hay un déficit de carga mientras que en la segunda capa un exceso. Esto se puede atribuir a la diferencia de electrones de valencia entre los átomos de As y Ga. En la densidad de estados observamos otro gran cambio, aparecen nuevos estados cerca de la brecha energética reduciendo ésta. Realizando un análisis por el tipo de átomo, encontramos que estos nuevos estados son consecuencia de átomos de As. También observamos que los átomos de As ahora contribuyen mayoritariamente en ambas bandas, de conducción y de valencia. Estos efectos son consecuencia de los anti-sitios.

El promedio en los planos paralelos a la superficie, para la densidad electrónica y el potencial revelaron que los efectos de la superficie no penetran más allá de 6 capas. Existen grandes diferencias en la superficie producidas por la reconstrucción y la introducción de anti-sitios. Para estudiar los dipolos superficiales se realizó un análisis del promedio macroscópico de la densidad electrónica y el potencial; también obtuvimos la función de trabajo de las superficies. Los dipolos superficiales para la superficie  $(2 \times 4) \beta 2$  y la  $c(4 \times 4) \beta$  tienen la misma magnitud, esto lo podemos asociar al espectro de reflectancia diferencial para superficies de GaAs. Se ha encontrado que una de las componentes no es afectada por la reconstrucción superficial que sufre la muestra rica en As, podemos relacionar a los dipolos eléctricos que tampoco sufren cambios con diferentes reconstrucciones.

Con anti-sitios observamos que se reduce el dipolo eléctrico, un estudio más completo con diferentes cantidades de anti-sitios es necesario para medir mejor los efectos que estos tienen sobre el dipolo eléctrico y cómo esto afecta el espectro de reflectancia diferencial.

Para determinar los efectos sobre el espectro de reflectancia diferencial y estudiar los dipolos eléctricos es necesario calcular el espectro RD con los resultados aquí obtenidos. Esto puede ser a través de la siguiente ecuación, donde el enfoque es en la función dieléctrica de la superficie

$$\frac{\Delta \tilde{r}}{\tilde{r}} = i \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\Delta \tilde{\epsilon}_s}{1 - \tilde{\epsilon}_b} \quad (7.1)$$

donde  $d$  es el espesor de la superficie,  $\Delta \tilde{\epsilon}_s$  es la diferencia de la función dieléctrica de la superficie y  $\tilde{\epsilon}_b$  la función del bulto.

Otro enfoque que podemos tomar es determinar cómo el campo eléctrico producido por el dipolo eléctrico causa un estrés en la superficie. Este estrés, que es diferente al causado por la reconstrucción superficial, puede causar anisotropías en la superficie observables en el espectro RD.

## Apéndice A

# Parámetro de red para los bultos de As y Ga

Realizamos un estudio similar al discutido en la sección 6.1, con aproximación GGA[19], para encontrar el parámetro de red y la energía del bulto de As y el bulto de Ga. Con estos resultados se puede obtener la distancia mínima entre dos átomos en el bulto.

Basamos el bulto de As en una celda primitiva consintiendo de dos átomos de As separados una distancia de 1.398 Å del parámetro de red en un cristal trigonal[44], compuesto por los vectores en coordenadas cartesianas, como se muestra en la figura A.1

$$a = (0,95 \quad 0,31 \quad 0)$$

$$b = (0,31 \quad 0,95 \quad 0)$$

$$c = (0,46 \quad 0,46 \quad 0,75)$$

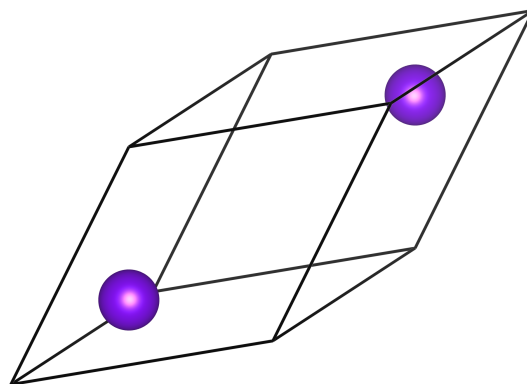


Figura A.1: Celda primitiva del bulto de As.

Realizamos un análisis sistemático para encontrar el parámetro de red del bulto

de As desde 3.6 a 4.5 Å como se muestra en la figura A.2. Posteriormente, se realizó un barrido más fino alrededor del mínimo de 4.15 a 4.25 Å. Se encuentra un mínimo de energía con un parámetro de red de 4.21 Å. La distancia entre los átomos más cercanos de As resulta ser 2.55 Å.

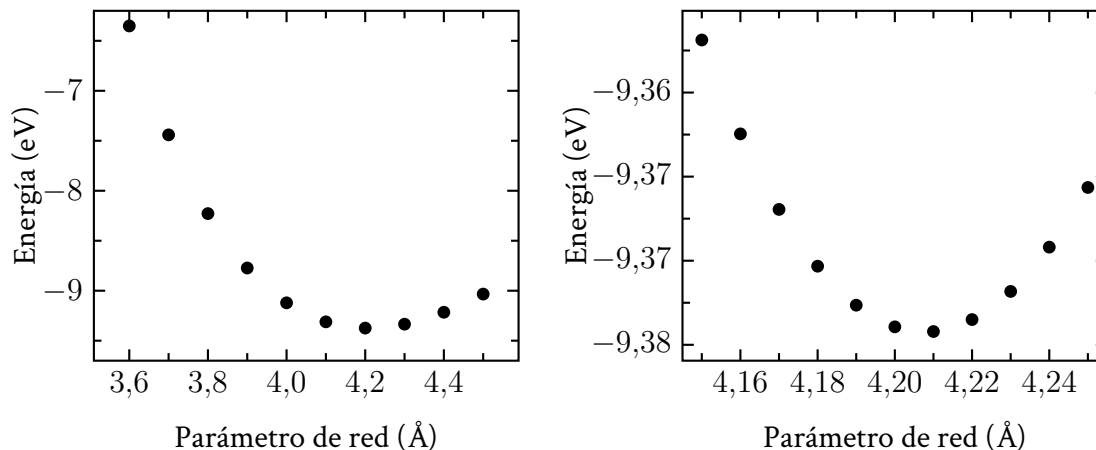


Figura A.2: Parámetro de red para una celda primitiva de As.

Para el bulto de Ga utilizamos una estructura ortorrómbica, con una celda primitiva con 4 átomos de Ga[45]. Esta estructura consiste de los vectores

$$a = (0,51 \quad -0,86 \quad 0)$$

$$b = (0,51 \quad 0,86 \quad 0)$$

$$c = (0 \quad 0 \quad 1,02)$$

como se muestra en la figura A.3. Las coordenadas de los cuatro átomos se muestran a continuación:

$$r_1 = (2,26 \quad 2,64 \quad 4,15)$$

$$r_2 = (2,26 \quad 1,18 \quad 1,89)$$

$$r_3 = (2,26 \quad -1,18 \quad 2,62)$$

$$r_4 = (2,26 \quad -2,64 \quad ,0,37 \quad )$$

El análisis del parámetro de red se muestra en la figura A.4, se realiza desde 4.0 a 4.9 Å. Basadas en el mínimo se realiza un barrido más fino de 4.45 a 4.55 Å. El mínimo de energía se encuentra para un parámetro de red de 4.51 Å. Cada átomo tiene un vecino más cercano a una distancia de 2.52 Å, dos átomos a 2.73 Å, a 2.77 Å y a 2.83 Å.

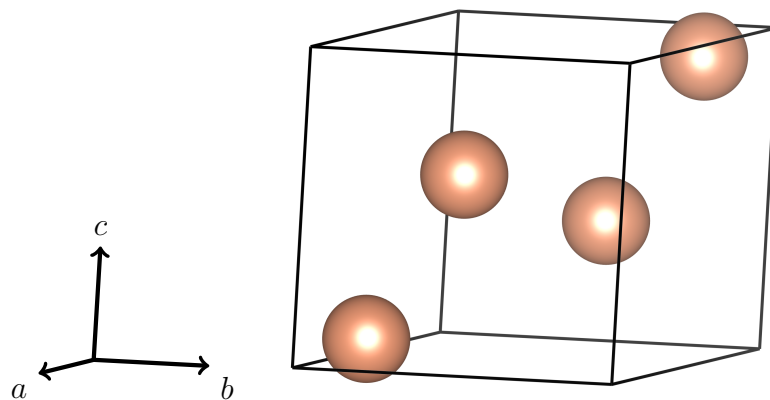


Figura A.3: Celda primitiva del bulto de Ga.

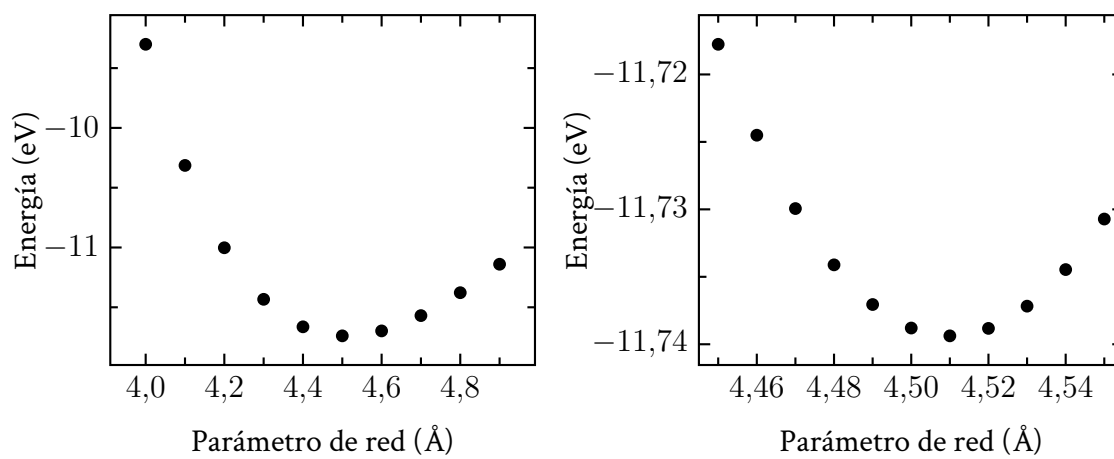


Figura A.4: Parámetro de red para una celda primitiva de Ga.





## Apéndice B

# Espectroscopia por reflectancia diferencial

La espectroscopia por reflectancia diferencial se puede utilizar para la caracterización *in situ* de las superficies en semiconductores como es el caso de GaAs, ya que el espectro es muy sensible a cambios en la superficie y la morfología[32]. El espectro RD ya esta bien asociado a los diferentes tipos de reconstrucciones. La técnica esta basada en hacer reflejar luz con dos distintas polarizaciones ortogonales. Habitualmente, las polarizaciones se hacen en las direcciones de los ejes cristalográficos  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  en superficies de GaAs. Se toma la diferencia entre ambas polarizaciones después de ser reflejadas y se divide entre el promedio como se muestra en la siguiente ecuación

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{[110]} - R_{[1\bar{1}0]}}{R} \quad (\text{B.1})$$

donde R es la reflectancia promedio. Si la superficie presenta baja simetría o anisotropías se obtiene un espectro relacionado a la superficie. El origen del espectro se puede asociar a varios efectos físicos en la superficie: efectos de campo superficiales, efecto de campo local, estrés en la superficie, la formación de dímeros y la rugosidad de la superficie.

### B.1. Descomposición en valores singulares

Se han realizado crecimientos de superficies de GaAs variando diferentes parámetros como es la presión de As o la temperatura midiendo como evolucionan con el espectro RD. En la figura B.1 se muestra un crecimiento de GaAs(001) a 550°C variando la presión de As  $7,3 \times 10^{-6}$ - $7,4 \times 10^{-7}$  Torr[46]. La complejidad del espectro y la gran cantidad de datos recolectados durante experimentos requieren de un sistema para analizarlos. La técnica de álgebra lineal conocida como descomposición en valores singulares (SVD, por sus siglas en inglés) permite obtener bases del espectro. Para descomponer el espectro RD se asume que este está compuesto por una combinación lineal de bases espectrales independientes. La descomposición SVD se puede describir como

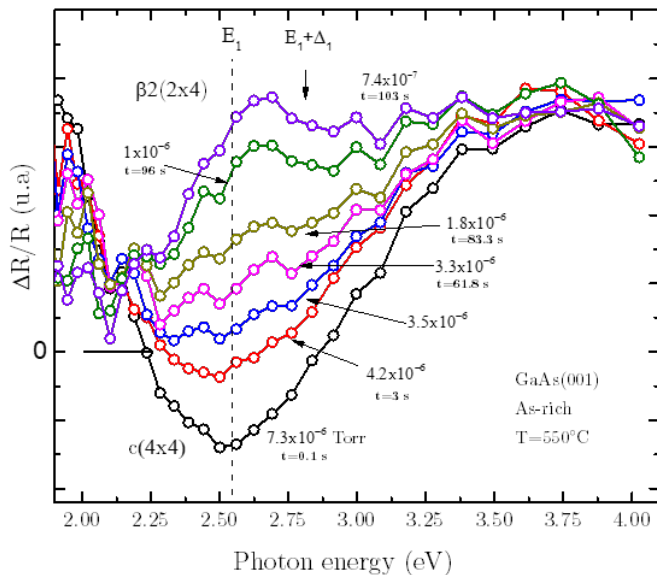


Figura B.1: Espectro de reflectancia diferencial del crecimiento de GaAs(001) bajo diferentes presiones de As. Figura obtenida de [46].

$$\frac{\Delta R}{R} = \sum_i c_i B_i(E) \quad (\text{B.2})$$

donde los espectro bases son  $B_i$  y  $c_i$  un peso que se le da a cada base. Estos pesos  $c_i$  proveen información de la evolución de los espectros durante el crecimiento. En el caso de crecimiento de GaAs rico en As, SVD produce dos bases significativas  $S_1(E)$  y  $S_2(E)$ [47]. Estos espectros se obtienen con un método matemático y no tienen interpretación física por lo que el siguiente paso es buscar base  $B_1$  y  $B_2$ , cada uno asociado a un mecanismo físico único, estas bases dadas como combinaciones lineales de  $S_1$  y  $S_2$ .

$$B_1 = \alpha_{11}S_1 + \beta_{12}S_2 \quad (\text{B.3})$$

$$B_2 = \alpha_{21}S_1 + \beta_{22}S_2 \quad (\text{B.4})$$

Los coeficientes  $c_1$  y  $c_2$  son determinados a través de la condición de mínimos cuadrados.

Se ha encontrado que la base  $\beta_2$  tiene como origen físico un esfuerzo uniaxial [48]. En la figura B.2 se presentan las bases de los espectro RD de la figura B.1 [46], obtenidas con la técnica SVD. La curva roja  $B_2(E)$  es la que se asocia al esfuerzo uniaxial presente en las diferentes reconstrucciones. Se desconoce el origen físico de la curva negra  $B_2(E)$ . Las curvas con puntos blancos en la figura B.3 se presentan la evolución de los coeficientes de las bases durante el crecimiento reportado en la figura B.2. Las curvas sólidas representan otro experimento similar donde el tiempo entre medición era mayor. Se rescata que la curva  $c_2$  cambia de manera drástica pasando de valores negativos a positivos. Cada reconstrucción

presenta diferentes esfuerzos en la superficie por lo que explica la evolución de  $c_2$ . En cambio  $c_1$  no varía tanto como es el caso para  $c_2$ , por lo que se asume es independiente del tipo de reconstrucción.

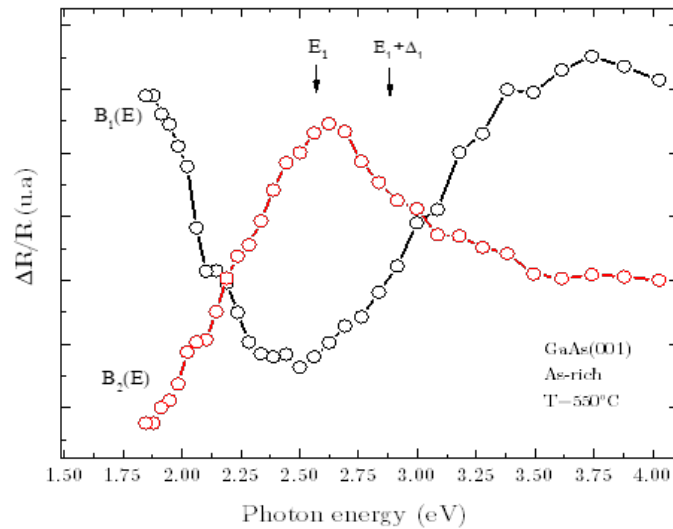


Figura B.2: Bases del espectro RD obtenidas con la técnica SVD. Figura obtenida de [46].

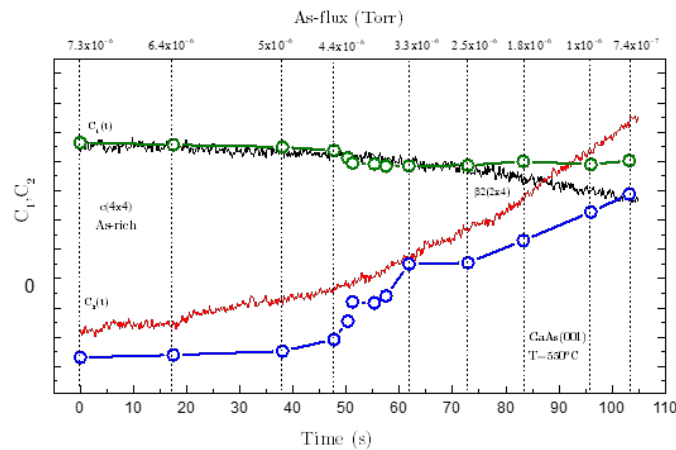


Figura B.3: Evolución de los coeficientes de las bases del espectro RD durante el crecimiento de GaAs(001). Las curvas con puntos blancos representan los coeficientes de la figura B.1. Figura obtenida de [46].



# Bibliografía

- [1] Jim Handy. How Many Transistors Have Ever Shipped?, Mayo 2014. URL <https://www.forbes.com/sites/jimhandy/2014/05/26/how-many-transistors-have-ever-shipped/#433714b84425>. En línea; recuperado 12-06-2019.
- [2] T.E. Schlesinger. Gallium Arsenide. In K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick Veyssi re, editors, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 3431 – 3435. Elsevier, Oxford, 2001. ISBN 978-0-08-043152-9. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00612-4>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526006124>.
- [3] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson. Coherent Light Emission From GaAs Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 9:366–368, Nov 1962. doi: 10.1103/PhysRevLett.9.366. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.9.366>.
- [4] Izuo Hayashi. Recent progress in semiconductor lasers — cw GaAs lasers are now ready for new applications. *Applied Physics*, 5(1):25–36, Oct 1974. ISSN 1432-0630. doi: 10.1007/BF01193390. URL <https://doi.org/10.1007/BF01193390>.
- [5] M. Braun, V. Frese, J. Hilgarth, K. D. Rasch, J. Dixon, and M. Robinson. Gaas solar cells: Structure and technology. In *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991*, pages 377–380 vol.1, Oct 1991. doi: 10.1109/PVSC.1991.169242.
- [6] Inder Bahl and Dennis Fisher. 1 - MMIC Technology Overview. In Dennis Fisher and Inder Bahl, editors, *Gallium Arsenide IC Applications Handbook*, pages 1 – 27. Academic Press, San Diego, 1995. ISBN 978-0-12-257735-2. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012257735-2/50002-4>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122577352500024>.
- [7] D. Gammon, B. V. Shanabrook, and D. S. Katzer. Interfaces in GaAs/AlAs

- quantum well structures. *Applied Physics Letters*, 57(25):2710–2712, 1990. doi: 10.1063/1.103807. URL <https://doi.org/10.1063/1.103807>.
- [8] F. M. Weber, M. Karl, J. Lupaca-Schomber, W. Löffler, S. Li, T. Passow, J. Hawecker, D. Gerthsen, H. Kalt, and M. Hetterich. Optical modes in pyramidal GaAs microcavities. *Applied Physics Letters*, 90(16):161104, 2007. doi: 10.1063/1.2723688. URL <https://doi.org/10.1063/1.2723688>.
- [9] Bingyang Zhang, Glenn S. Solomon, Matthew Pelton, Jocelyn Plant, Charles Santori, Jelena Vučković, and Yoshihisa Yamamoto. Fabrication of InAs quantum dots in AlAs/GaAs DBR pillar microcavities for single photon sources. *Journal of Applied Physics*, 97(7):073507, 2005. doi: 10.1063/1.1882764. URL <https://doi.org/10.1063/1.1882764>.
- [10] Viatcheslav A. Mishurnyi and Alfonso Lastras Martínez. *Láseres semiconductores*, chapter 5, pages 95–101. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2010.
- [11] P Weightman, D S Martin, R J Cole, and T Farrell. Reflection anisotropy spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 68(6):1251–1341, may 2005. doi: 10.1088/0034-4885/68/6/r01. URL <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/r01>.
- [12] A. Y. Cho. GaAs Epitaxy by a Molecular Beam Method: Observations of Surface Structure on the (001) Face. *Journal of Applied Physics*, 42(5):2074–2081, 1971. doi: 10.1063/1.1660490. URL <https://doi.org/10.1063/1.1660490>.
- [13] D. J. Chadi. Atomic structure of GaAs(100)-(2×1) and (2×4) reconstructed surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 5(4):834–837, 1987. doi: 10.1116/1.574366. URL <https://doi.org/10.1116/1.574366>.
- [14] W. G. Schmidt, S. Mirbt, and F. Bechstedt. Surface phase diagram of (2×4) and (4×2) reconstructions of GaAs(001). *Phys. Rev. B*, 62:8087–8091, Sep 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.8087. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.8087>.
- [15] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *arXiv e-prints*, art. cond-mat/0211443, Nov 2002.
- [16] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, 1 edition, 2012. ISBN 9783642861055. doi: 10.1007/978-3-642-86105-5. URL <https://books.google.com.mx/books?id=t6PvCAAAQBAJ>.
- [17] R.G. Parr and Y. Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994. ISBN 9780195357738. URL <https://books.google.com.mx/books?id=mG0pScSIwU4C>.

- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980. doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [19] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [20] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.340. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>.
- [21] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.558. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [22] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, May 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- [23] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6(1):15 – 50, Feb 1996. ISSN 0927-0256. doi: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080>.
- [24] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [25] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [26] 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. *Phys. Rev. B*, 38:7649–7663, Oct 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.38.7649. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.7649>.
- [27] Alfonso Baldereschi, Stefano Baroni, and Raffaele Resta. Band Offsets in Lattice-Matched Heterojunctions: A Model and First-Principles Calculations for GaAs/AlAs. *Phys. Rev. Lett.*, 61:734–737, Aug 1988. doi:

- 10.1103/PhysRevLett.61.734. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.734>.
- [28] Alfonso Franciosi and Chris G. Van de Walle. Heterojunction band offset engineering. *Surface Science Reports*, 25(1):1 – 140, 1996. ISSN 0167-5729. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(95\)00008-9](https://doi.org/10.1016/0167-5729(95)00008-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167572995000089>.
- [29] Stefano Baronia, Raffaele Resta, Alfonso Baldereschi, and Maria Peres. Can we tune the band offset at semiconductor heterojunctions? In Gerhard Fasol, Annalisa Fasolino, and Paolo Lugli, editors, *Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*, pages 251–271. Springer US, 1989.
- [30] Thomas A. Manz and Nidia Gabaldon Limas. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.*, 6:47771–47801, 2016. doi: 10.1039/C6RA04656H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA04656H>.
- [31] Nidia Gabaldon Limas and Thomas A. Manz. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. *RSC Adv.*, 6:45727–45747, 2016. doi: 10.1039/C6RA05507A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA05507A>.
- [32] Akihiro Ohtake. Surface reconstructions on GaAs(001). *Surf. Sci. Rep.*, 63(7):295 – 327, 2008. ISSN 0167-5729. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.03.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572908000198>.
- [33] A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, and O.E. Tereshchenko. Ab-initio study of new Ga-rich GaAs(001) surface (4×4) reconstruction. *Surface Science*, 615:97 – 102, 2013. ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.05.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813001398>.
- [34] W.G. Schmidt. III-V compound semiconductor (001) surfaces. *Applied Physics A*, 75(1):89–99, Jul 2002. ISSN 1432-0630. doi: 10.1007/s003390101058. URL <https://doi.org/10.1007/s003390101058>.
- [35] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5815–5875, 2001. doi: 10.1063/1.1368156. URL <https://doi.org/10.1063/1.1368156>.
- [36] W Tang, E Sanville, and G Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204, Jan 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/8/084204. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>.



- [37] Edward Sanville, Steven D. Kenny, Roger Smith, and Graeme Henkelman. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 28(5):899–908, 2007. doi: 10.1002/jcc.20575. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20575>.
- [38] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354 – 360, 2006. ISSN 0927-0256. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025605001849>.
- [39] Georges Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites. *journal für die reine und angewandte Mathematik*, 1908(133):97–102. doi: 10.1515/crll.1908.133.97. URL <https://doi.org/10.1515/crll.1908.133.97>.
- [40] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, and R. Ludeke. The Growth of a GaAs–GaAlAs Superlattice. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10(1):11–16, 1973. doi: 10.1116/1.1317919. URL <https://doi.org/10.1116/1.1317919>.
- [41] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, and G. Schul. Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10(5):655–662, 1973. doi: 10.1116/1.1318408. URL <https://doi.org/10.1116/1.1318408>.
- [42] G. Apostolopoulos, J. Herfort, W. Ulrici, L. Däweritz, and K. H. Ploog. In situ reflectance-difference spectroscopy of GaAs grown at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 60:R5145–R5148, Aug 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.60.R5145. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.R5145>.
- [43] Akihiro Ohtake, Masashi Ozeki, Tetsuji Yasuda, and Takashi Hanada. Atomic structure of the GaAs(001) – (2 × 4) surface under As flux. *Phys. Rev. B*, 65:165315, Apr 2002. doi: 10.1103/PhysRevB.65.165315. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.165315>.
- [44] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 1, pages 7–83. Interscience Publishers, New York, 2 edition, 1963.
- [45] Brahma D. Sharma and Jerry Donohue. A Refinement Of The Crystal Structure Of Gallium. *Zeitschrift Fur Kristallographie - ZKRISTALLOGR*, 117: 293–300, 11 1962. doi: 10.1524/zkri.1962.117.4.293.
- [46] José Guadalupe Santiago García. Estudio en tiempo real del crecimiento epitaxial de semiconductores III-V empleando una sonda óptica. Tesis de

- doctorado, sin publicar, Posgrado en Ciencias Aplicadas, Facultad de Ciencias, UASLP, 2019.
- [47] A. Lastras-Martínez, J. Ortega-Gallegos, L. E. Guevara-Macías, O. Nuñez-Olvera, R. E. Balderas-Navarro, L. F. Lastras-Martínez, L. A. Lastras-Montaña, and M. A. Lastras-Montaña. Real-time reflectance-difference spectroscopy of GaAs molecular beam epitaxy homoepitaxial growth. *APL Materials*, 2(3):032107, 2014. doi: 10.1063/1.4868519. URL <https://doi.org/10.1063/1.4868519>.
- [48] J. Ortega-Gallegos, A. Lastras-Martínez, L.E. Guevara-Macías, J.G. Santiago García, D. Ariza-Flores, R. Castro-García, R.E. López-Estopier, R.E. Balderas-Navarro, and L.F. Lastras-Martínez. An algorithm for the in situ analysis of optical reflectance anisotropy spectra. *Journal of Crystal Growth*, 515:9 – 15, 2019. ISSN 0022-0248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.03.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024819301563>.