



Barrera de Difusión de un Adsorbato Atómico Sobre la Superficie Bn (0001)-2x2 en Estructura Wurzita.

William López Pérez¹, Jairo Arbey Rodríguez Martínez²

¹Universidad del Norte, Dpto de Matemáticas y Física, Km 5 Vía Pto Colombia-Barranquilla

²Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, sede Bogotá

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Hemos realizado cálculos de energía total para estudiar la adsorción de un átomo de Boro o Nitrógeno sobre la superficie (0001) del w-BN en una geometría 2x2. En los cálculos, se resuelven las ecuaciones de Konh-Sham con una base de ondas planas y pseudopotenciales atómicos, y usando la aproximación de gradiente generalizado para describir los efectos de intercambio y correlación. Para obtener la reconstrucción más estable consideramos los puntos especiales T_1 , T_4 y H_3 . Predecimos que las estructuras B- T_4 y N- H_3 son las más favorables energéticamente para configuraciones ricas en Boro y Nitrógeno, respectivamente. Encontramos que la adsorción atómica sobre un átomo de Boro de la superficie (sitio T_1) es completamente desfavorable. Para el adsorbato Nitrógeno obtuvimos una barrera de difusión de 1.083 eV, mientras que para el Boro la energía de barrera es de 2.09 eV.

Palabras claves: superficie, adsorción, difusión, DFT, GGA, pseudopotencial.

Abstract

We have carried out total energy calculations to study the Boron or Nitrogen adsorption on w-BN(0001)-2x2 surface. In the calculations, the Konh-Sham equations are solved with the plane wave basis and atomic pseudopotentials using Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange-correlations potential. We consider the T_1 , T_4 and H_3 especial points in order to obtain the more stable reconstruction. We predict that B- T_4 and N- H_3 structures are the most energetically favorable for rich Boron and Nitrogen configurations, respectively. We find that the atomic adsorption on top of a Boron atom in the surface (site T_1) is completely unfavorable. For the Nitrogen adatom we obtained a diffusion barrier of 1,083 eV, while for the Boron adatom was 2.09 eV.

Keywords: surface, adsorption, diffusion, DFT, GGA, pseudopotential.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Mediante cálculos de primeros principios, el BN se ha estudiado extensamente en los últimos años, debido a que presenta propiedades de interés tecnológico tales como alta dureza, alto punto de fusión, ancha brecha de energía prohibida, alta resistividad y baja constante dieléctrica [1]. Se ha predicho la cristalización del BN en cuatro fases distintas:

rombohedral (r-BN), hexagonal (h-BN), cúbica zinc-blenda (c-BN) y wurzita (w-BN). Muestran que la estructura c-BN es la fase más estable, mientras que la fase estructural w-BN es metaestable con el mínimo de energía cercano al de la fase cúbica [1]. Estas dos últimas fases son las estructuras más densas, duras y las de mayor uso tecnológico del BN. El estudio de las propiedades del BN se puede ampliar con el análisis de sus estructuras superficiales. El estudio de las

superficies permite orientar la selección de una técnica de crecimiento adecuada para obtener una morfología suave de la superficie y por lo tanto un material de mayor calidad. Se han realizado cálculos de primeros principios para estudiar varias reconstrucciones superficiales de la fase cúbica del BN (c-BN), determinando la estructura más estable [2,3]. Debido a que no se conoce un estudio teórico de las superficies del BN en la fase wurzita (w-BN), hemos investigado los efectos de adsorción y difusión de un átomo de Boro (o Nitrógeno) sobre la superficie (0001) del w-BN.

2. Experimental

Realizamos cálculos de energía total de primeros principios para la superficie (0001) con geometría 2x2 limpia y decorada con adsorbato atómico, en el marco de la teoría del funcional densidad (DFT) [4]. Para describir los efectos de intercambio y correlación empleamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [5] como se establece en el código pw del paquete numérico Quantum-Esspresso [6]. Solucionamos las ecuaciones de Kohn-Sham adoptando una base de ondas planas con pseudopotenciales atómicos ultrasuaves. Para las ondas planas escogimos una energía de corte de 35 Ry, mientras que para la densidad de carga utilizamos 200 Ry. Para modelar la superficie usamos un sistema de terrazas atómicas idénticas separadas por una región vacía de 7 Å, donde cada terraza consiste de cuatro capas de Boro, cuatro capas de Nitrógeno y una capa de átomos de Hidrógeno con carga fraccionaria. Los átomos de Hidrógeno con carga $0.75e^-$ saturan los enlaces sueltos de los átomos de Nitrógeno en la superficie (000-1) de la terraza, mientras que la superficie (0001) se decora con átomos de Boro o Nitrógeno. Fijamos las cinco capas atómicas inferiores, mientras que se permite la relajación de las cuatro capas atómicas superiores junto con el adsorbato.

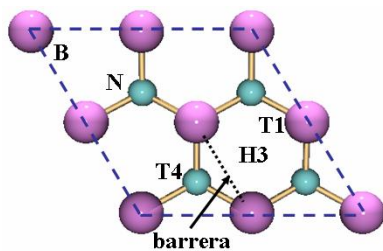


Fig.1 Vista superior de la celda 2x2 usada en los cálculos para la superficie (0001) del w-BN.

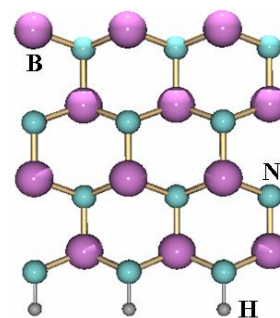


Fig.2 Vista lateral de una terraza atómica mostrando el arreglo de las capas atómicas de B, N e H.

En la Fig.1, dibujamos la bicapa atómica superior ideal en una geometría 2x2 e indicamos los sitios especiales de adsorción: T_1 es la posición directamente encima de un átomo de Boro superficial, T_4 es el sitio verticalmente arriba de un átomo de Nitrógeno de la bicapa y H_3 es el lugar directamente encima del punto medio del triángulo formado por tres átomos de Boro de la superficie. En la Fig.2, mostramos la terraza atómica ideal que simula la superficie (0001) del w-BN. Relajamos la superficie limpia y luego la decoramos con átomos de Boro y Nitrógeno separadamente en los sitios T_1 , T_4 y H_3 .

3. Resultados y Análisis

Para el adsorbato atómico Nitrógeno, encontramos que la estructura N- H_3 (superficie limpia más el adsorbato Nitrógeno en el sitio H_3) es más estable que la configuración N- T_4 por una diferencia de energía de 0.621 eV. Este resultado se atribuye a una gran repulsión electrostática entre el adsorbato atómico Nitrógeno ubicado en el sitio T_4 y el átomo de Nitrógeno de la bicapa superficial que se encuentra directamente debajo del sitio T_4 . Esta repulsión es más pequeña cuando el adsorbato Nitrógeno ocupa el sitio H_3 .

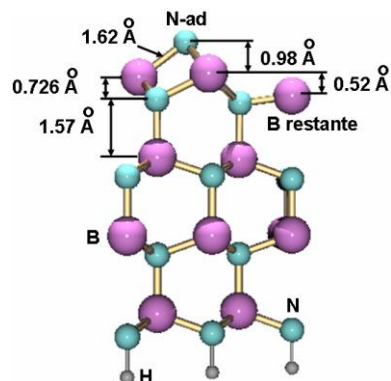


Fig.3 Corte lateral de la estructura calculada para la superficie (0001) del w-BN con modelo N- H_3 .

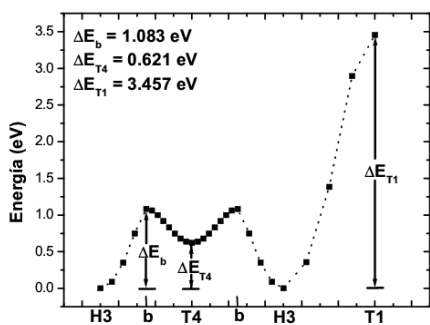


Fig.4 Energía total obtenida para el N-ad en diferentes puntos de la superficie. El cero es N- H_3 .

En la reconstrucción N- H_3 (ver Fig.3) el adsorbato Nitrógeno enlaza con tres átomos de Boro de la superficie como vecinos más cercanos. Después de la relajación, estos tres átomos de Boro presentan un ligero desplazamiento lateral debido a que buscan enlazar con el adsorbato. El adsorbato Nitrógeno se ubicó 0.98Å encima del plano que contiene sus tres vecinos cercanos de Boro con una correspondiente longitud de enlace B-N de 1.62Å, alrededor de 2.5% más grande que la del enlace B-N en el volumen (1.58Å), indicando tensión en la superficie. La capa superficial de cuatro átomos de Boro se separó en un plano con los tres átomos de Boro que enlazan con el adsorbato, levantado una distancia vertical de 0.166Å con respecto a su posición z original. Otro plano que contiene el átomo de Boro restante se desplaza verticalmente hacia abajo 0.354Å con respecto a la coordenada z inicial. De manera que la separación entre los dos nuevos planos es de 0.52Å. La segunda capa (Nitrógenos) se mueve 0.027Å con respecto a su coordenada inicial en z , resultando una separación final de 0.726Å entre los Nitrógenos y el plano que contiene los tres átomos de Boro enlazantes con el adsorbato. Se observó una separación entre las dos bicapas libres de 1.57Å, que es 0.6% más pequeña que la separación ideal (1.58Å). En la Fig.4 dibujamos la energía total superficial que obtuvimos fijando lateralmente el adsorbato Nitrógeno en diferentes posiciones entre los sitios T_1 y T_4 pasando por la posición H_3 y permitiendo relajar, además, la coordenada z del adsorbato. En el dibujo se consideró la energía de la estructura más estable como el cero de la energía y el punto energético más alto entre T_4 y H_3 es la posición de la barrera con una energía para la difusión de 1.083 eV. No es favorable la adsorción atómica sobre el sitio T_1 .

El adsorbato Boro, prefiere el sitio T_4 en vez del sitio H_3 por una energía de 1.579 eV más baja. En este modelo, la relajación lateral de las dos bicapas libres no es significativa. El adsorbato se ubicó 0.967Å encima de la capa superficial que contiene tres Boros con una longitud de enlace B-B de 1.706Å. La capa de Boro y la capa de Nitrógeno se separan en dos planos atómicos cada una, cuyas longitudes finales de separación se presentan en la Fig.5. En la gráfica de la energía total superficial (Fig.6) se obtuvo una alta barrera

de difusión con 2.09 eV de energía, indicando que el adsorbato Boro queda atrapado en un pozo de potencial de paredes altas.

Conclusiones

Hemos estudiado teóricamente la adsorción y difusión atómica sobre la superficie (0001) del w-BN. Nuestra investigación revela una barrera de difusión para el Nitrógeno considerablemente más pequeña que la del Boro, lo que permite inferir que la superficie (0001) del w-BN se puede obtener experimentalmente por nitrización y correspondería al modelo (2x2)N- H_3 .

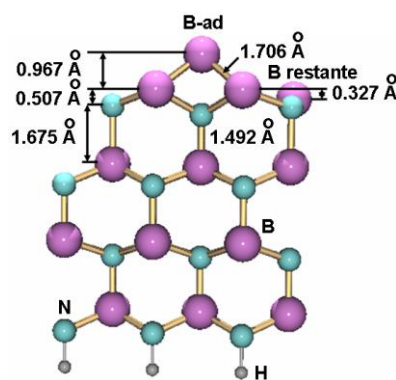


Fig.5 Corte lateral de la estructura calculada para la superficie (0001) del w-BN con el modelo B- T_4 .

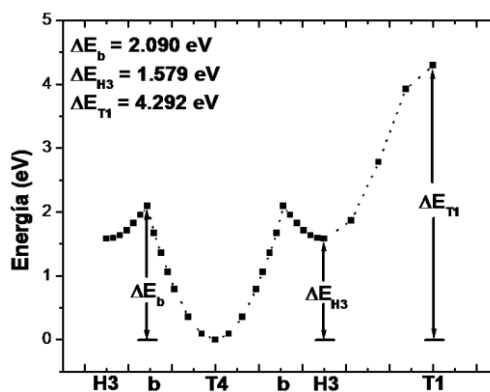


Fig.6 Energía total obtenida para el B-ad en diferentes puntos de la superficie. El cero es B- T_4 .

Agradecimientos: Agradecemos a UniNorte y UniNacional el apoyo económico para este estudio. Los cálculos se realizaron en el cluster Hiperlab de Ciencias Básicas en la Universidad del Norte-Barranquilla.

Referencias

- [1] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako and A. Fukumoto, Phys. Rev. B **63**, 11527, (2001).
- [2] K. Kadas, G. Kern and J. Hafner, Phys. Rev. B **58**, 15636, (1998).
- [3] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe and O. Sugino, Phys. Rev. B **54**, 5586, (1996).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864, (1964).
- [5] John P. Perdew, Kieron Burke and Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865, (1996).
- [6] S. Baroni, A. dalCorso, S. deGironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, *et al.* (<http://www.democritos.it>)