



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE
ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS DE
METALES DE TRANSICIÓN SOBRE
SUPERFICIES DE GaN"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

M.C. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

ASESOR(ES):

**DR. GREGORIO HERNÁNDEZ COCOLETZI
DR. JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA**

NOVIEMBRE 2015

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"

**Estudio de la formación de estructuras de
compuestos de metales de transición sobre
superficies de GaN**

Presenta:

M. C. Jonathan Guerrero Sánchez

Tesis que para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de
Materiales)**

Dirigida por:

Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi

Dr. Juan Francisco Rivas Silva

Puebla, Puebla.

28 de octubre de 2015

Nota de Aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Dedicatoria

Dedicada A:
Mis hermosas Marcela e Irina
Mis Padres
Mis Hermanos

Agradecimientos

Dr. Gregorio por ser un excelente asesor y buen amigo.

Dr. J. Francisco por ayudarme con los conceptos teóricos necesarios para el buen desarrollo de esta tesis, así como su amistad y buenos consejos.

Dr. Noboru Takeuchi por su valiosa aportación a la realización de este trabajo.

A mi familia por el apoyo y amor brindado durante todos estos años.

A mis suegros Dr. Anibal Muñoz y M.E. Irma Pizza por su apoyo durante todos estos años.

A mis amigos por las excelentes charlas y los buenos momentos que me brindaron.

A Nelson, Luis y Miguel por su gran apoyo técnico y amistad durante este tiempo.

Agradezco profundamente al comite revisor por su valiosa aportación para mejorar este trabajo de tesis.

Agradecemos el apoyo económico de: VIEP-BUAP proyecto No. 31/EXC/06-G, CONACyT proyecto No. 223180 y al Cuerpo Académico Física Computacional de la Materia Condensada (BUAPCA-191).

Finalmente agradezco el apoyo económico brindado por el CONACyT durante mi etapa de Maestría y Doctorado.

Índice general

Participaciones y Producción	4
1. Introducción	8
1.1. Las reconstrucciones de las superficies	12
2. Formalismo	15
2.1. La función de onda (Ψ)	15
2.2. Densidad electrónica	18
2.3. Teoría del funcional de la densidad	19
2.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	19
2.3.2. Teoría de Kohn-Sham	21
2.4. Aproximaciones para E_{XC}	23
2.4.1. Aproximación de la densidad de espín local (LSDA)	23
2.4.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	24
2.4.3. Teoría de Kohn-Sham con polarización de espín	25
2.5. Teoría de pseudopotenciales	26
2.5.1. Pseudopotenciales que conservan la norma	26
2.5.2. Pseudopotenciales ultra suaves	27
2.6. El espacio recíproco	29
2.7. Ondas planas	30
2.8. Ecuaciones de Kohn-Sham	31
2.9. Método de la supercelda	33
2.10. Metodología numérica	34
3. Propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras de ScN e YN sobre GaN	37
3.1. Estructuras atómicas de GaN, ScN e YN	38
3.2. Adsorción de Sc y nanoestructuras de ScN sobre GaN(0001) – 2×2	39
3.2.1. Estabilidad de las estructuras ScN/GaN	42
3.2.2. Propiedades electrónicas de las estructuras ScN/GaN(0001)	47
3.3. Adsorción de Y y nanoestructuras de YN en las superficies de GaN(0001)– 2×2	50
3.3.1. Estabilidad de las estructuras YN/GaN	52

3.3.2.	Propiedades electrónicas de las estructuras YN/GaN(0001) . . .	56
3.4.	Adsorción de Sc y nanoestructuras de ScN en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)– 2 × 2	57
3.4.1.	Estabilidad del ScN sobre GaN(000 $\bar{1}$)	59
3.4.2.	Propiedades electrónicas de las estructuras ScN/GaN(000 $\bar{1}$) . . .	62
3.5.	Adsorción de Y y nanoestructuras de YN sobre GaN(000 $\bar{1}$) – 2 × 2 . .	64
3.5.1.	Nanoestructuras de YN sobre GaN(000 $\bar{1}$)	66
3.5.2.	Propiedades electrónicas del YN/GaN(000 $\bar{1}$)	69
3.6.	Conclusiones y perspectivas	73
4.	Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del Mn₃N₂	75
4.1.	Introducción	76
4.2.	Metodología	77
4.3.	Estructuras atómicas del Mn y Mn ₃ N ₂	78
4.4.	Las superficies de Mn ₃ N ₂ (001)	82
4.5.	Estabilidad de las superficies Mn ₃ N ₂ (001)	84
4.6.	Conclusiones y perspectivas	90
	Referencias	91

Índice de figuras

1.1.	Modelos para las superficies GaN(0001) – 2 × 2, (A) superficie terminada en una bicapa de Ga-N, (B) superficie usada para simular condiciones ricas de crecimiento en Ga con una bicapa de Ga por encima de la superficie ideal y (C) superficie de GaN(000 $\bar{1}$) – 2 × 2 terminada en una monocapa de Ga.	14
2.1.	Pseudofunción de onda 3 <i>d</i> del cobre para un pseudopotencial que conserva la norma. La línea discontinua se obtiene con el método Hamann-Schlüter-Chiang y la línea sólida con el método Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos. Imagen tomada de la referencia [78].	27
2.2.	Función de onda radial para el orbital 2 <i>p</i> del oxígeno (línea sólida). La línea punteada corresponde a la pseudofunción de onda generada con el método HSC y la línea discontinua es la pseudofunción de onda generada con el esquema <i>ultrasoft</i> . Imagen tomada de la referencia [80].	28
2.3.	Curva de energía total contra energía de corte para el <i>GaN</i> usando pseudopotenciales ultra suaves tipo Vanderbilt.	31
2.4.	Ciclo de autoconsistencia para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.	32
2.5.	(A) Vacancia de Ga en la estructura en bulto de GaN, (B) Superficie de GaN(0001) terminada en una bicapa de Ga, (C) Nanoalambre de GaN y (D) Cúmulo formado por átomos de Ytrio	34
3.1.	Modelos de los compuestos en bulto: (A) GaN tipo wurtzita, (B) ScN en estructura tipo NaCl y (C) YN estructura tipo NaCl	38
3.2.	Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Sc sobre la superficie ideal (terminada en una bicapa de GaN), (B) Sc sobre la superficie terminada en una bicapa de Ga.	42
3.3.	Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Sc sobre: (A) superficie terminada en una bicapa de GaN, (B) superficie terminada en una bicapa de Ga.	44
3.4.	Energía de formación de la superficie para los sistemas ScN/GaN(0001).	45
3.5.	Diagrama de fases para la formación de ScN/GaN.	47
3.6.	Densidad total y parcial de estados para la superficie GaN(0001) sin adsorbentes	48

3.7.	Densidad total y parcial de estados para: (A) bicapa de w-ScN sobre la superficie ideal, (B) bicapa de ScN por debajo de un monocapa de Ga, y (C) bicapa de ScN por debajo de una bicapa de Ga.	49
3.8.	Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Y sobre la superficie ideal, (B) Y sobre la superficie terminada en una bicapa de Ga.	52
3.9.	Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Y: (A) sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN y (B) en la superficie terminada en una bicapa de Ga.	53
3.10.	Energía de formación de la superficie para los sistemas YN/GaN(000 $\bar{1}$).	54
3.11.	Diagrama de fases de la formación de YN/GaN.	55
3.12.	Densidad total y parcial de estados para: (A) bicapa de w-YN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN, (B) bicapa de YN por debajo de un monocapa de Ga, y (C) bicapa de YN por debajo de una bicapa de Ga para condiciones ricas de crecimiento.	57
3.13.	Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Sc sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga, (B) Ga sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga.	59
3.14.	Dependencia del sitio de adsorción con respecto a la cobertura de Sc sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$).	60
3.15.	Energía de formación de la superficie para la formación de ScN sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$).	61
3.16.	Densidad de estados total y parcial para la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) sin adsorbentes.	62
3.17.	Densidad total y parcial para las superficies de ScN/GaN(000 $\bar{1}$) más estables: (A) superficie terminada en una bicapa de ScN y (B) superficie con una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga.	63
3.18.	Trayectorias de difusión (en eV) para: (A) adátomos de Y sobre la superficie limpia y (B) para los adátomos de Ga desplazados de la primera monocapa.	65
3.19.	Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Y sobre la superficie limpia de GaN(000 $\bar{1}$).	66
3.20.	Energías de formación de la superficie para el Y en la superficie GaN(000 $\bar{1}$).	67
3.21.	Diagrama de fases de la formación de YN en la superficie GaN(000 $\bar{1}$).	68
3.22.	Densidad total y parcial de estados para las estructuras más estables de YN/GaN(000 $\bar{1}$): (A) estructura tipo cúbica de YN, (B) bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga (inestable), y (C) par YN formado en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$).	70
3.23.	Densidad parcial de estados para una unidad YN en las superficies: (A) unidad YN estable energéticamente en la superficie GaN(000 $\bar{1}$) y (B) unidad YN de la bicapa de YN (energéticamente inestable).	72
4.1.	Modelo utilizado para el Mn en el bulto.	79
4.2.	Esquema de los modelos para el Mn ₃ N ₂ en el bulto.	79

4.3.	Densidad de estados: (A) total y (B) parcial, para el Mn_3N_2 en el bulto.	81
4.4.	Modelos propuestos en periodicidad (1x1) para las superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.	82
4.5.	Modelos en periodicidad (2×2) para las superficies $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$	83
4.6.	Energías de formación de la superficie para los modelos más estables de las superficies $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$	85
4.7.	Acoplamiento magnético en el plano x - y de los átomos de Mn en las superficies más estables de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$	86
4.8.	Densidad de estados total y parcial para las estructuras más estables del $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$. La PDOS sólo muestra a los orbitales con contribuciones más importantes.	87
4.9.	Imágenes STM calculadas para las superficies de Mn_3N_2 más estables (A1, B y C). La imagen experimental (Exp) ha sido tomada de la referencia [120]. El voltaje aplicado para calcular las imágenes STM es equivalente al utilizado en el experimento.	88
4.10.	Imágenes de STM calculadas mostrando la diferencia en contraste electrónico entre los modelos más estables de las superficies de Mn_3N_2 . Las imágenes STM de las pirámides de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ (a diferentes voltajes) son cortesía de Andrada-Oana Mandru y Arthur R. Smith.	89

Índice de tablas

3.1.	Energías relativas de los adátomos de Sc en sitios selectos en una superficie terminada en una bicapa de GaN. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Sc está sobre la superficie	40
3.2.	Energías relativas de los adátomos de Sc en sitios selectos en una superficie terminada en una bicapa de Ga. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Sc está sobre la superficie	41
3.3.	Energías relativas de los adátomos de Y en sitios de alta simetría en una superficie terminada en una bicapa de GaN. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Y está sobre la superficie	50
3.4.	Energías relativas de los adátomos de Y en sitios de alta simetría en una superficie terminada en una bicapa de Ga. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Y está sobre la superficie	51
3.5.	Energías relativas de los adátomos de Sc para sitios selectos en una superficie terminada en una monocapa de Ga. La energía de referencia es aquella que corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Sc está sobre la superficie	58
3.6.	Energías relativas de los adátomos de Y en sitios selectos para una superficie terminada en una monocapa de Ga, la energía de referencia pertenece a la del sitio más estable para la adsorción de Y sobre la superficie limpia	65
4.1.	Parámetros de red, magnetización total, absoluta y diferencias de energía para distintas configuraciones magnéticas del Mn_3N_2 . Los valores marcados con un * pertenecen a los reportados en [126]	80
4.2.	Momentos magnéticos calculados para el Mn_3N_2 en el bulto. Los valores marcados con un * pertenecen a los reportados en [126]	81
4.3.	Magnetización obtenida por capa de Mn para las estructuras más estables de las superficies $Mn_3N_2(001)$	86

Resumen

Se realizaron calculos de primeros principios para estudiar propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de superficies semiconductoras. Se uso la teoría del funcional de la densidad según se encuentra desarrollada en el código PWscf del paquete quantum espresso. En la primera parte se estudió la adsorción de metales de transición, Sc e Y, así como la formación de nano estructuras de ScN e YN sobre las superficies GaN(0001) – (2 × 2) y GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2). Se obtuvo que la difusión de Sc e Y es altamente probable en la superficie de GaN(0001) – (2 × 2) terminada en una bicapa de Ga (condiciones ricas en Ga). La difusión en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) es probable, con barreras de difusión de 0.08 eV y 0.13 eV para Sc e Y, respectivamente. Una monocapa de Sc e Y en la superficie GaN(0001) – (2 × 2) es más estable que un solo adátomo. Mientras que para la superficie GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) se observó que una monocapa de Sc es estable, pero una de Y desestabiliza la estructura. La energía de formación demostró la estabilidad de bicapas de ScN e YN sobre las superficie GaN(0001) – (2 × 2). Se observan tres estructuras estables como función del potencial químico: En condiciones ricas en N una bicapa de ScN ó YN es estable, para condiciones intermedias de crecimiento una bicapa de ScN ó YN por debajo de una monocapa de Ga es estable. Bajo condiciones ricas en Ga la configuración favorable es una bicapa de ScN ó YN por debajo de una bicapa de Ga, con estructura tipo wurtzita. Los límites de estabilidad de los sistemas ScN/GaN(0001) – (2 × 2) y YN/GaN(0001) – (2 × 2) se muestran en diagramas de fase calculados. El rango permitido de crecimiento es la mayor diferencia entre estos sistemas. En la formación de nanoestructuras sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) se encontraron resultados que dependen principalmente del ambiente de crecimiento (potencial químico). Bajo condiciones ricas en N es estable una bicapa de ScN (tipo wurtzita) ó YN (tipo cúbica) sobre la superficie terminada en Ga. Para condiciones moderadas y ricas en Ga se encontró la formación de una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Mientras que, una bicapa de YN es inestable. Las densidades de estados obtenidas para las estructuras estables tienen carácter metálico.

En la segunda parte de la tesis se reportan estudios que incluyen polarización de espín realizados en superficies de Mn₃N₂(001); como parte de una estancia de investigación propuesta en el protocolo de tesis. Los resultados muestran la formación de pirámides de Mn₃N₂(001) con tres diferentes terrazas, en buen acuerdo con evidencias

experimentales. Las reconstrucciones de las superficies que describen las terrazas se terminan en una capa de MnN. Esas tres reconstrucciones son diferentes en las capas interiores. También, se encontró que el crecimiento de la estructura en la dirección [001] no modifica los alineamientos magnéticos intrínsecos del bulto. Las imágenes STM simuladas están en excelente acuerdo con mapas de dI/dV donde hay dos terrazas oscuras [modelos A1 y C (menor dI/dV)] y una terraza con mayor LDOS [modelo B (mayor dI/dV)]. Las densidades de estados muestran que las estructuras tienen carácter metálico con una población cerca del nivel de Fermi perteneciente a los orbitales d de los átomos de Mn.

Abstract

First principles total energy calculations have been performed to investigate structural, electronic and magnetic properties of semiconductor surfaces. Studies are done using the density functional theory as implemented in the PWscf code of the quantum espresso. In the first part we have developed calculations to study the transition metals adsorption, Sc and Y, on the GaN(0001) – (2 × 2) and GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) surfaces. We have also obtained the stability conditions for the ScN and YN nanostructure formation on both surfaces. Results showed that adatom diffusion is more likely to take place on the Ga bilayer terminated GaN(0001) – (2 × 2) surface (Ga-rich conditions). Adatom diffusion on the GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) surface is probable to occur with saddle points being of 0.08 eV and 0.13 eV for Sc and Y, respectively. Increasing the Sc and Y coverage to 1 ML on the GaN(0001) – (2 × 2) surface results in more stable structures than those of a single adatom adsorption. The Sc ML deposit on the GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) surface induces the formation of more stable structures than the single adatom adsorption. However an Y ML on top of the surface destabilizes the structure. The formation energy formalism indicates that the ScN and YN bilayer structures on the GaN(0001) – (2 × 2) surface are stable. Depending on the chemical potential three stable structures may be found: under N-rich conditions a stable ScN or YN bilayer formation is obtained, at intermediate conditions a ScN or YN structure may be formed under a Ga monolayer. Under Ga-rich conditions the favourable structure is a ScN or YN bilayer in a wurtzite stacking underneath a Ga bilayer. The allowed growth conditions of the systems ScN/GaN(0001) – (2 × 2) and YN/GaN(0001) – (2 × 2) are shown in phase diagrams. Indicating that the growth range is the main difference in these systems. In the nanostructure formation on the GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) surface we have found two different configurations. Under N-rich conditions the ScN (wurtzite-like) or YN (cubic-like) bilayer formation on a Ga monolayer terminated surface is stable, for Ga-rich conditions a ScN bilayer under a Ga monolayer is stable. However, under Ga-rich conditions the YN bilayer formation is unstable. Density of states shows that all studied structures are metallic.

In the second part of the thesis we report spin-polarized calculations to investigate Mn₃N₂(001) surfaces. Results show the presence of three-terraces on the Mn₃N₂(001) pyramid formation. The reconstructions that explain these terraces are MnN monolayer terminated surfaces, however these three structures differ only into inner layers. Also, we

have shown that the material growth along the [001] direction does not affect the bulk-like magnetic alignments. The simulated STM images are in good agreement with those reported dI/dV maps. These maps clearly show two dark terraces [A1 and C models (lower dI/dV)] and a bright one with high LDOS [B model (higher dI/dV)]. Density of states of stable structures indicate that the systems exhibit metallic behaviour, with a high population induced by the Mn- d orbitals near the Fermi level.

Participaciones y Producción

■ Artículos:

- ☞ Initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on GaN(0001): First principles calculations, J. Guerrero-Sánchez, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, Applied Surface Science, Vol. 268, Pag. 16-21 (2013).
- ☞ Density functional theory studies of the adsorption of hydrogen sulfide on aluminum doped silicane, Francisco Sánchez-Ochoa, Jonathan Guerrero-Sánchez, Gabriel I. Canto, Gregorio H. Cocolletzi, Noboru Takeuchi, Journal of Molecular Modeling, Vol. 19, Pag. 2925-2934 (2013).
- ☞ Ab-initio studies of the Sc adsorption and the ScN thin film formation on the GaN(000 $\bar{1}$) – (2 × 2) surface, J. Guerrero-Sánchez, F. Sánchez-Ochoa, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, Thin Solid Films, Vol. 548, Pag. 317-322 (2013).
- ☞ Interface formation for a ferromagnetic/antiferromagnetic bilayer system studied by scanning tunneling microscopy and first principles theory, Andrada-Oana Mandru, Jeongihm Pak, J. Guerrero-Sanchez, Noboru Takeuchi, and Arthur R. Smith, Physical Review B, 91 (2015) 094433.
- ☞ YN nanostructure formation on the GaN(0001) surface: First principles studies, J. Guerrero-Sánchez, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, Computational Materials Science, 106 (2015) 155-160.
- ☞ Structural, electronic, and magnetic properties of the Mn₃N₂(001) surfaces, J. Guerrero-Sanchez, Andrada-Oana Mandru, K. Wang, Noboru Takeuchi, and Arthur R. Smith, Applied Surface Science 355 (2015) 623.
- ☞ Yttrium nitride nanostructure formation on the GaN(000 $\bar{1}$) surface: First principles and nudged elastic band calculations, J. Guerrero-Sánchez, F.

Sánchez-Ochoa, Gregorio H. Coccoletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, In preparation.

- ☞ Understanding the stability of Fe incorporation within $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces: An ab-initio study, J. Guerrero-Sánchez, Andrada-Oana Mandru, Noboru Takeuchi, Gregorio H. Coccoletzi, and Arthur R. Smith, Under review in Applied Surface Science.

■ Participación en Eventos Científicos

- ☞ VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Platica: Fe adsorption and incorporation into the $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces, J. Guerrero-Sanchez, Andrada-Oana Mandru, Gregorio H. Coccoletzi, Noboru Takeuchi, and Arthur R. Smith, México (2015).
- ☞ XXIV International Materials Research Congress
Poster: Yttrium migration and YN nanostructure formation on GaN surfaces, J. Guerrero Sanchez, F. Sanchez-Ochoa, J.F. Rivas-Silva, Gregorio H. Coccoletzi, Noboru Takeuchi, México (2015).
- ☞ VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Poster: Structural, electronic and magnetic properties of the $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces, J. Guerrero-Sanchez, Andrada-Oana Mandru, Kangkang Wang, Noboru Takeuchi, and Arthur R. Smith, México (2014).
- ☞ VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Poster: Yttrium nitride thin film formation on the $\text{GaN}(000\bar{1})$ surface, J. Guerrero-Sánchez, F. Sánchez-Ochoa, Gregorio H. Coccoletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, México (2014).
- ☞ APS March Meeting
Platica: Structural, electronic and magnetic properties of the $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces, J. Guerrero-Sanchez, Kangkang Wang, Noboru Takeuchi, and Arthur R. Smith, Estados Unidos (2014).
- ☞ 6to Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología (NANOMEX'13)
Poster: Initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on $\text{GaN}(0001)$, J. Guerrero-Sánchez, Gregorio H. Coccoletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, México (2013).

- ☞ 4th Mexican Workshop on Nanostructured Materials
Poster: Scandium nitride thin film formation on the GaN(000 $\bar{1}$) – 2×2 surface, J. Guerrero-Sánchez, F. Sánchez-Ochoa, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, México (2013).

- ☞ V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
Poster: Adsorption and diffusion of Scandium ad-atoms on the GaN(0001) and GaN (000 $\bar{1}$) surfaces, J. Guerrero-Sánchez, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, México (2012).

- ☞ 5to. Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología
Poster: (2012) Estudio de la adsorción de Sc sobre las superficies GaN(0001) Y GaN(000 $\bar{1}$), J. Guerrero-Sánchez, Gregorio H. Cocolletzi, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, México (2012).

Capítulo 1

Introducción

Las heteroestructuras son de gran interés científico por las aplicaciones tecnológicas [1–4]. Los semiconductores, tales como: Si y GaAs, se han utilizado como base para la formación de dichas heterouniones [5–8]. Otro material que ha tomado una gran relevancia es el nitruro de galio (GaN), el cual en la última década, se ha utilizado como base para el desarrollo de diodos emisores de luz (LED's) y diferentes tipos de transistores [9–16]. El GaN obtenido por diversos métodos experimentales posee defectos intrínsecos, tales como: vacancias, defectos de apilamiento, dislocaciones, átomos de Ga ó N intersticiales, etc [17–20]. Para mejorar el crecimiento y la eficiencia de los dispositivos basados en GaN, es importante reducir tales imperfecciones. Se ha reportado la adsorción e incorporación de dopantes para la reducción de defectos en GaN [21]. La reducción de defectos en GaN polar y no-polar se ha logrado introduciendo intercapas de ScN [22]. Es posible bloquear dislocaciones en películas delgadas de GaN usando monocapas de ScN tipo wurtzita de baja concentración [23]. Con el uso de esas capas es posible obtener dispositivos basados en GaN con una significativa reducción de defectos [23]. Por lo que, es primordial clarificar los estados iniciales de la formación de heteroestructuras, en especial las formadas por metales de transición no magnéticos (Sc e Y) y GaN.

El GaN (sustrato utilizado en este trabajo) es un compuesto semiconductor con estado fundamental en fase wurtzita, sin embargo también puede formarse en fase zincblenda. Presenta propiedades físicas muy interesantes, tales como: brecha energética prohibida grande (de 3.4 eV), modulo de bulk grande, alta movilidad electrónica y alta conductividad térmica [24]. Se han fabricado diodos emisores de luz sobre GaN con emisión en 410 nm y alta eficiencia cuántica a una densidad de corriente alta [9]. La introducción de una capa de inyección de huecos de InGaN en LED's basados en GaN presenta propiedades ópticas y eléctricas mejoradas [10]. Por otro lado, se mostró una emisión en verde y azul en láseres basados en GaN [11]. También, los compuestos basados en GaN tienen importantes aplicaciones en dispositivos electrónicos de alto poder, tales como transistores de efecto de campo basados en heteroestructuras y transistores de alta movilidad electrónica [12–16].

El GaN puede formar aleaciones y heteroestructuras con otros semiconductores del grupo III-V, tal como el InN, resultando en materiales con una continua variación de la brecha energética prohibida (gap). Se ha reportado ingeniería de gap en aleaciones InGaN donde la banda de energía prohibida se modula de 0.7 eV a 3.4 eV variando únicamente la concentración de In, que cubre casi todo el espectro solar [25]. Otro ejemplo es la realización de ingeniería de gap en nanoalambres de InGaN verticalmente alineados libres de dislocaciones, donde el gap se varía de 2.5 eV a 3.4 eV [26]. Es importante estudiar la generación de portadores de carga en este tipo de dispositivos (InGaN), ya que, para incrementar la concentración de portadores es necesario impurificarlos. Se han reportado aleaciones de InGaN dopadas con Mg (dopante tipo-*p*) y con Ge (dopante tipo-*n*) [27]. A. Doolittle *et al.* [28] han desarrollado una técnica de crecimiento para obtener nitruros tipo-*p* con una alta concentración de huecos y aleaciones de InGaN libres de separación de fases. Este tipo de sistemas tienen aplicaciones

en dispositivos fotovoltaicos. Además, un mejoramiento en las propiedades de pozos cuánticos múltiples de InGaN/GaN se alcanzó usando muestras con arreglos de nanodrillos y nano-huecos crecidos en direcciones preferenciales [29].

En la búsqueda de dispositivos de nueva generación, aleaciones con metales de transición (que poseen una alta estabilidad térmica [30]) y sistemas heteroestructurados basados en metales de transición han sido propuestos como buenos candidatos para reemplazar a los nitruros del grupo III-V [31]. En este sentido, se han obtenido resultados con posibles aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Ingeniería de gap en aleaciones $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se ha obtenido modificando el gap linealmente de 2 eV a 3.4 eV con variaciones en la concentración de Sc [32]. Se ha mostrado experimentalmente que el alineamiento de las bandas de energía en interfaces ScN/GaN es tipo I (*straddling gap*), con un desajuste de bandas $\text{BC}_{\text{GaN}}\text{-BC}_{\text{Sc}}$ y $\text{BV}_{\text{GaN}}\text{-BV}_{\text{Sc}}$ de 0.9 eV [33]. Se mostró que en aleaciones de $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ existe una solución sólida sin evidencia de formación de clusters, con al menos 95 ± 5 % de átomos de Sc incorporándose sustitucionalmente en la posición de los átomos de Ga de la primera monocapa [34]. Además, la aleación $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ presenta una brecha energética prohibida con transición directa hasta ~ 50 % de ScN, mientras que mantiene una alta movilidad electrónica (característica principal del GaN), lo que hace a este compuesto un candidato idóneo para aplicaciones en dispositivos electrónicos y de alto poder [35].

Por otro lado, el YN es un semiconductor similar al ScN [36]. Varios grupos han investigado al YN mediante primeros principios. Los resultados indican que el YN cristaliza en una estructura tipo cloruro de sodio, pero presenta una fase estructural metaestable tipo wurtzita [36–38]. También, se han fabricado películas delgadas de YN con el método de ablación laser reactiva [39]. Ya que el desajuste de parámetros de

red entre YN y GaN es del orden de 8 % y este desajuste es muy similar al que se presenta entre GaN e InN. Además, ya que las aleaciones InGaN se han obtenido experimentalmente con aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos [25], se espera que el YN en aleaciones o heteroestructuras con GaN tenga aplicaciones similares. Así mismo el aumento del interés científico en los sistemas YGaN e YN/GaN ha motivado estudios de primeros principios donde se muestra que la aleación $\text{Ga}_x\text{Y}_{1-x}\text{N}$ presenta una estructura tipo wurtzita para concentraciones intermedias y altas de Ga [40]. Adicionalmente, se ha demostrado la modulación del gap de energía únicamente cambiando la concentración de Ga, así como el cambio de una transición indirecta (YN) a una directa en el gap (GaN) al incrementar el contenido de Ga [40]. Estudios recientes han reportado el análisis del dopaje de nanotubos de GaN con metales de transición $4d$, mostrando una importante distorsión estructural alrededor de las impurezas [41]. También se mostró que los nanotubos de GaN dopados con Y retienen el comportamiento semiconductor [41].

Se han reportado estudios de la adsorción de metales de transición magnéticos sobre GaN [42–47]. Estos semiconductores magnéticos diluidos tienen aplicaciones en dispositivos de inyección de espín [46, 47]. Investigaciones de adsorción y estados iniciales de la formación de ScN e YN sobre GaN no se han reportado. Por lo que la principal aportación de esta tesis, es el estudio de la estabilidad del ScN e YN sobre GaN. Así como, la descripción de los estados iniciales del crecimiento y las propiedades electrónicas inducidas por la formación de dichas estructuras sobre GaN. En la siguiente sección se describen las reconstrucciones de las superficies utilizadas en el estudio.

1.1. Las reconstrucciones de las superficies

El GaN crecido en las direcciones (0001) y (000 $\bar{1}$) presenta un alto interés desde el punto de vista de la ciencia fundamental, así como para aplicaciones tecnológicas. Las superficies determinadas experimentalmente presentan diferentes reconstrucciones, las cuales se estudian mediante primeros principios para su caracterización.

Estudios de primeros principios indican que, para condiciones ricas en N, la superficie de GaN(0001) presenta una reconstrucción (2×2) con un adátomo de N adsorbido en un sitio H3 (hexágono formado por átomos de Ga), para condiciones moderadas a ricas en Ga, se reconstruye con un adátomo de Ga adsorbido encima de un nitrógeno de la primera bicapa (sitio T4). Ambas configuraciones se generan después de que se adsorbe un átomo de Ga ó N en la superficie terminada en una bicapa de GaN [48]. Por otro lado, cuando se tienen condiciones ricas en galio, la superficie tiene una morfología suave que se debe a la formación de una bicapa móvil (barreras de difusión pequeñas) de Ga en el frente de crecimiento, ésta actúa como surfactante bajando la energía de formación de la superficie. Se ha mostrado que en el crecimiento de GaN(0001) existe una pseudo estructura (1×1). También esta superficie (1×1) despliega un patrón de corrugación en imágenes de STM [49]. Varios modelos se han propuesto para explicar esos resultados: El primero consiste de una bicapa fluida contraída (barreras de difusión pequeñas) en la superficie [49]. En el segundo, la primera monocapa de Ga es biaxialmente contraída con la segunda monocapa de Ga comportándose como si estuviese en el bulto [50]. El tercer modelo es aquél donde hay una bicapa uniaxialmente contraída [51]. Finalmente, se ha mostrado que la pseudo superficie (1×1) está compuesta por dímeros de Ga parcialmente ordenados y móviles en una superficie que posee una bicapa de Ga en la parte superior [52].

La reconstrucción de la superficie GaN(000 $\bar{1}$) se ha estudiado con varios modelos, ya que existe controversia en cuanto a la terminación de la misma. Esta es una superficie polar que se espera termine en N (N-polar). Estudios experimentales y teóricos de la superficie muestran que para condiciones ricas en nitrógeno se obtiene una reconstrucción (2×2) con un átomo de Ga adsorbido en un sitio H3, mientras que para condiciones moderadas de crecimiento, se presenta una superficie (1×1) terminada con una monocapa de Ga. Esta monocapa también es estable si se le adsorbe un átomo de Ga en los sitios T4 para inducir una superficie tipo 2×2 [48]. Se reportó una propuesta diferente en la cuál por medio de estudios de difracción de fotoelectrones de rayos- x y cálculos de primeros principios se mostró que la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) terminada en una bicapa de N-Ga es estable [53]. Para condiciones ricas en Ga se toman en cuenta resultados que muestran factible la formación de una estructura GaN(000 $\bar{1}$) – (1×1) terminada en una monocapa de Ga [49]. Por otro lado, Smith *et al.* [49] mostraron mediante un criterio de reducción de energía que la estructura terminada en una monocapa de Ga es mucho más estable que la superficie N-polar (1×1). La estabilidad de esta configuración tiene una correlación directa con la fuerte interacción Ga-Ga de la primera monocapa [54].

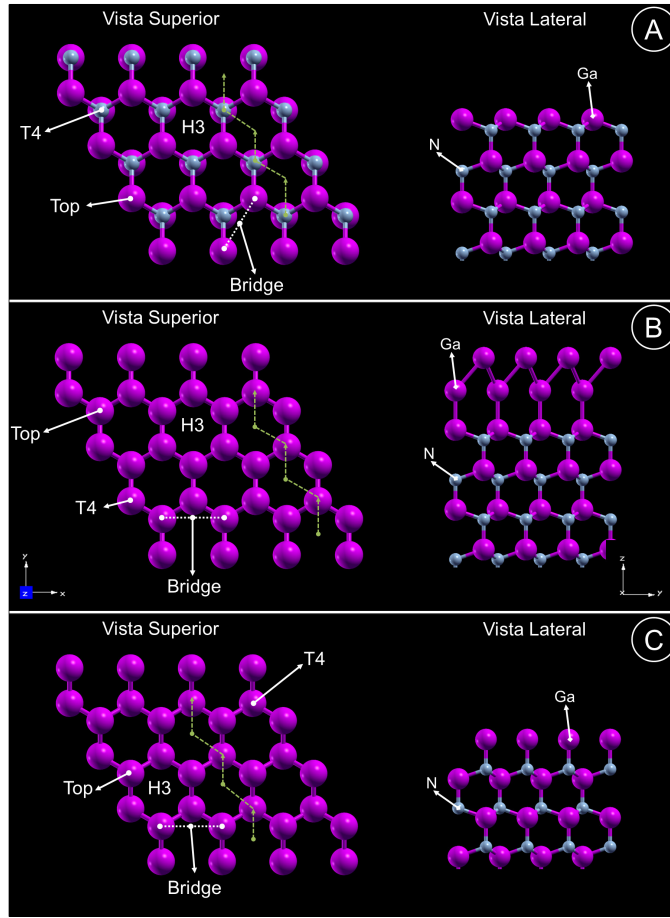


Figura 1.1: Modelos para las superficies $\text{GaN}(0001) - 2 \times 2$, (A) superficie terminada en una bicapa de Ga-N, (B) superficie usada para simular condiciones ricas de crecimiento en Ga con una bicapa de Ga por encima de la superficie ideal y (C) superficie de $\text{GaN}(000\bar{1}) - 2 \times 2$ terminada en una monocapa de Ga.

Teniendo en cuenta los resultados teóricos y experimentales se investigaron las superficies $\text{GaN}(0001)$ y $(000\bar{1})$ con una periodicidad (2×2) . Para la superficie $\text{GaN}(0001)$ se utilizó una rebanada terminada en una bicapa de Ga-N, Figura 1.1(A). Para tratar condiciones ricas en Ga se añade a la superficie ideal una bicapa de Ga en una periodicidad (2×2) , Figura 1.1(B). Para la superficie $\text{GaN}(000\bar{1})$ la rebanada tiene una monocapa de Ga encima de la superficie terminada con una bicapa de Ga-N; para condiciones ricas en nitrógeno, moderadas y ricas en galio, Figura 1.1(C).

Capítulo 2

Formalismo

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo de la tesis. Se inicia con una breve discusión de los métodos basados en la función de onda. Se describe la importancia y pertinencia de la densidad electrónica en la solución de la ecuación de Schrödinger. Finalmente, describimos la teoría del funcional de la densidad y los aspectos esenciales para su correcta aplicación en los cálculos.

2.1. La función de onda (Ψ)

Las funciones de onda de los electrones pueden tener dependencia temporal y espacial en general; sin embargo un caso importante se da cuando la dependencia temporal no existe. Si se desean obtener propiedades en estado estacionario, tales como: niveles de energía, enlaces atómicos, diferentes formas de adsorción, etc, se debe utilizar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Por otro lado, para describir sistemas dinámicos, es decir, sistemas que cambien con el tiempo, se tiene que hacer uso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

En esta tesis se estudian propiedades independientes del tiempo. Teniendo en cuenta que los electrones poseen velocidades mucho mayores que las de los núcleos ($v_e \gg v_N$), se puede establecer que los núcleos permanecen como si estuvieran estáticos respecto a los electrones [55]. La energía cinética de los iones es pequeña y se puede ignorar [55]. En esta aproximación (Born-Oppenheimer) se estudia a los electrones moviéndose en un campo de núcleos estáticos, donde la función de onda sólo tendrá una dependencia paramétrica generada por los núcleos, es decir, para cada configuración de núcleos se va a obtener un valor diferente de energía electrónica.

El sistema electrónico moviéndose en un campo de núcleos estáticos se puede describir utilizando la siguiente ecuación

$$H\Psi(X_{3N}) = E\Psi(X_{3N}) \quad (2.1)$$

donde E es la energía de los electrones y $\Psi(X_{3N})$ es la función de onda con una dependencia de $3N$ coordenadas. Las contribuciones al operador de Hamilton son: el operador de la energía cinética de los electrones T_k , el potencial generado por la interacción electrón-electrón V_{ee} y el potencial de interacción núcleo-electrón V_{Ne} .

La ecuación de onda se puede resolver exactamente sólo para casos muy específicos (que involucren a 1 o 2 electrones) por lo que se tiene que acudir a aproximaciones. El principio variacional permite obtener soluciones a la ecuación de onda electrónica si

$$\delta E[\Psi] = 0. \quad (2.2)$$

Entonces, si la ecuación (2.2) se cumple, también se satisface (2.1). Se obtiene el valor mínimo de $E = E_0$ si se utiliza la función de onda del estado base $\Psi = \Psi_0$ en la minimización. La solución de la ecuación multielectrónica no-relativista de Schrödinger usando la aproximación de Born-Oppenheimer es complicada, por lo que se ha recurrido a soluciones aproximadas. Entre esas aproximaciones se encuentran los modelos propuestos por Hartree y Hartree-Fock [56–59].

La teoría de Hartree se basa en el producto de orbitales de espín, que se emplean para aproximar a la función de onda. La mayor deficiencia de este modelo es que no considera la indistinguibilidad de los electrones. Teniendo en cuenta que la función de onda es un producto de orbitales, la probabilidad de encontrar a dos electrones en puntos diferentes en el espacio no está correlacionada, por lo que en este modelo no se cumple el principio de antisimetría. El principio de antisimetría o principio de exclusión de Pauli establece que no puede haber más de un electrón con el mismo espín (espines paralelos) en un nivel de energía, pero sí puede haber un par de electrones en un nivel de energía si estos son antiparalelos. Este hecho fue tomado en cuenta por Hartree-Fock (HF) donde se muestra que el producto de Hartree antisimetrizado (que cambia de signo con el intercambio de coordenadas espaciales y de espín) introduce el intercambio de los electrones en la teoría de HF. Por lo que el determinante de Slater para la función de onda electrónica representó un avance en la solución de la ecuación de onda. El formalismo HF toma en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, la correlación que hay entre electrones de espines paralelos y como éstos no pueden estar en el mismo estado a menos que exista un intercambio. La aportación más grande de este método es que reemplaza el complicado problema de muchos electrones que interactúan entre sí, por uno en el que la fuerza que siente un electrón se trata como un campo promedio generado por los demás electrones dentro del sistema, campo auto-consistente.

2.2. Densidad electrónica

Los métodos para resolver la ecuación de Schrödinger son complicados para sistemas de muchos cuerpos. Un ejemplo se puede observar en un sistema de muchos electrones (sistema Físico real). Bajo la aproximación de Hartree-Fock, el problema radica en los determinantes de Slater que dependen de $3N$ coordenadas y N más si se toma en cuenta al espín de los electrones [56]. Por lo que a medida que incrementa el número de electrones, el cálculo de las propiedades del sistema se hace inaccesible. En la búsqueda de nuevos métodos se propuso a la densidad electrónica en lugar de la función de onda electrónica [60], ya que la densidad electrónica depende solamente de tres coordenadas espaciales y del espín. Por otro lado, las características necesarias y suficientes para definir al sistema electrónico son: el número total de electrones, la posición de los núcleos y la carga atómica de los mismos. Estas interesantes propiedades son captadas exactamente por la densidad electrónica [61].

La primera propuesta para usar a la densidad electrónica fue establecida por Thomas-Fermi (TF) [60]. El enfoque de TF es una aproximación semiclásica donde se toma a la energía cinética de los electrones como si fuera la de un gas de electrones uniforme (que es una aproximación mecánico-cuántica) y los efectos de las interacciones entre electrones; el potencial núcleo-electrón y la interacción electrón-electrón se toman en cuenta clásicamente. Esta aproximación no toma en cuenta al intercambio (que se introduce naturalmente en la aproximación HF) y a la correlación, que hasta el momento no se ha utilizado en ninguna aproximación.

Otra propuesta que usa la densidad electrónica es el modelo de Slater (X_α) [62]. Esta aproximación considera a la densidad electrónica para la descripción del término no local (intercambio) introducido en el modelo de HF. En este modelo se asume que existe una

carga contraria a la del electrón, esférica y centrada alrededor del electrón en cuestión, que sirve para definir al intercambio (*Fermi hole*) [62]. Por otro lado, la aproximación de Thomas-Fermi en conjunto con el modelo de Slater definen al modelo Thomas-Fermi-Dirac [63], que también utiliza a la densidad como variable más importante.

2.3. Teoría del funcional de la densidad

En la década de los 60's Hohenberg, Kohn y Sham desarrollaron la teoría del funcional de la densidad como una alternativa para estudiar átomos, moléculas y sólidos cristalinos [64]. En éste formalismo, la energía total se escribe como un funcional de la densidad electrónica. Esta teoría toma en cuenta la aproximación de Thomas-Fermi para el estudio de sistemas cuánticos. Hohenberg y Kohn (HK) establecieron los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad. Siendo la energía del sistema un funcional de la densidad, se somete al principio variacional para obtener la energía del estado base [64]. Los teoremas de HK son de existencia, ya que proponen una forma de acceder al estado base de un sistema de muchos electrones pero no describen una metodología para desarrollar esta teoría.

2.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Primer teorema

En el primer teorema de Hohenberg-Kohn se establece la correspondencia uno a uno entre el potencial externo V_{ext} y la densidad electrónica del estado base ρ_0 [64]. La demostración de este teorema se realiza por reducción al absurdo.

En primer lugar se considera un Hamiltoniano de la forma $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}$ que determina a la función de onda del estado base Ψ_0 . Ésta permite obtener la energía del estado base E_0 , que es funcional de la densidad ρ_0 del estado base. Definimos otro Hamiltoniano $\hat{H}^a = \hat{T} + \hat{V}_{ext}^a + \hat{V}_{ee}$, el cual posee un potencial externo diferente, una función de onda del estado base Ψ_0^a distinta al anterior y por consiguiente genera una energía del estado base E_0^a diferente. Asumiendo que esta energía es un funcional de la densidad del estado base ρ_0 , entonces:

$$\begin{aligned}
E_0 < \langle \Psi^a | \hat{H} | \Psi^a \rangle &= \langle \Psi^a | \hat{H} | \Psi^a \rangle + \langle \Psi^a | \hat{H} - \hat{H}^a | \Psi^a \rangle \\
&= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}_{ext}^a | \Psi^a \rangle + \langle \Psi^a | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^a | \Psi^a \rangle \\
&= E_0^a + \int \rho(\vec{r}') \{V_{ext} - V_{ext}^a\} d\vec{r}'. \tag{2.3}
\end{aligned}$$

Siguiendo un procedimiento similar para E_0^a se obtiene

$$\begin{aligned}
E_0^a < \langle \Psi | \hat{H}^a | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}^a | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}^a | \Psi \rangle \\
&= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^a - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
&= E_0 + \int \rho(\vec{r}') \{V_{ext}^a - V_{ext}\} d\vec{r}'. \tag{2.4}
\end{aligned}$$

Si sumamos las ecuaciones 2.3 y 2.4 se muestra que la densidad del estado base ρ_0 no puede ser generada por dos potenciales externos si estos son diferentes hasta por una constante ($V_0^a \neq V_{ext}$),

$$E_0 + E_0^a < E_0^a + E_0. \tag{2.5}$$

Dado que el potencial externo es funcional único de la densidad del estado base, se puede decir que la energía del estado base también es funcional de la densidad del estado base,

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]. \tag{2.6}$$

Segundo teorema

HK establecieron que $E[\rho]$ debe alcanzar su valor mínimo para la densidad correcta ρ , cuando se restringe al sistema a que la integral de la densidad en todo el espacio sea igual al número de electrones N [64]. Por lo tanto, la energía generada por una densidad de prueba va a ser siempre una cota superior a la energía del estado base, y solamente puede ser la energía del estado base si $\rho = \rho_0$, es decir:

$$T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \geq T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = E_0[\rho_0], \quad (2.7)$$

entonces, para obtener el mejor valor de la energía usando este criterio se debe resolver la ecuación

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (2.8)$$

2.3.2. Teoría de Kohn-Sham

Siguiendo la idea de HK, Kohn y Sham desarrollaron la forma para determinar la energía del estado base. En este método se trata al sistema de muchos electrones como un problema de electrones independientes que posee la misma densidad a la del sistema interactuante ($\rho_{KS} = \rho_0$) [65], pudiendo así acceder a las soluciones aproximadas para sistemas de muchos electrones, con la introducción de los efectos no clásicos en el término de intercambio y correlación.

Uno de los objetivos principales de la aproximación de KS es calcular la mayor parte de la energía cinética de forma exacta y sin el uso de los orbitales de electrones interactuantes. Para esto KS proponen una base de orbitales de electrones no interactuantes (orbitales tipo determinantes de Slater $\varphi_{SD} = |\phi_1\phi_2\dots\phi_N|$), entonces:

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.9)$$

Claramente, por ser la energía cinética del sistema no-interactuante, es diferente a la energía cinética del sistema de muchos electrones interactuantes. Con esto la energía del sistema ficticio se puede escribir como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.10)$$

En la ecuación (2.10), $T_{KS}[\rho]$ es la energía cinética del sistema no-interactuante, $J[\rho]$ es el término de Hartree, $E_{Ne}[\rho]$ es la interacción núcleo-electrón. Aparece un nuevo término, E_{XC} , que es el que incluye al intercambio y correlación, además de la parte cuántica de la auto-interacción y la parte de energía cinética de los electrones interactuantes ($T - T_{KS}$). Una vez establecida la energía del sistema se utiliza el método variacional para obtener la energía del estado base,

$$\delta \left\{ E[\rho] - \varepsilon \left(\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right) \right\} = 0. \quad (2.11)$$

La aplicación de este principio genera las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_C + V_{Ne} + V_{XC} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (2.12)$$

Los últimos tres términos de la ecuación 2.12 se expresan como V_{eff} , que es un potencial efectivo local, de tal forma que en las ecuaciones monoeléctricas de KS el electrón siente el efecto de las demás partículas de manera efectiva. El conjunto de ecuaciones de KS se resuelven mediante métodos iterativos, ya que ϕ_i viene de $(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ y para resolver la ecuación necesitamos conocer ϕ_i .

2.4. Aproximaciones para E_{XC}

Los términos no clásicos de interacción entre electrones que definen a E_{XC} no se pueden describir exactamente, por lo que se usan aproximaciones para poder resolver las ecuaciones de KS. El resultado de las ecuaciones de KS depende directamente de E_{XC} , es decir, entre mejor sea la aproximación a E_{XC} más significativos y precisos serán los resultados.

2.4.1. Aproximación de la densidad de espín local (LSDA)

Una de las aproximaciones más utilizadas para dar forma al potencial de correlación-intercambio es la aproximación de la densidad de espín local [65]. En esta aproximación se tiene en cuenta que la densidad electrónica es prácticamente invariante en cada punto del espacio, por lo que el término de intercambio-correlación se puede aproximar al del modelo del gas de electrones no interactuantes. La forma de E_{XC} según el modelo de densidad local es:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}') \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}'), \rho_{\downarrow}(\vec{r}')) d\vec{r}', \quad (2.13)$$

donde la energía de correlación-intercambio por partícula (ε_{XC}^{unif}) tiene dos importantes contribuciones:

$$\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})). \quad (2.14)$$

Del modelo de gas de electrones no-interactuantes se puede obtener la aproximación de la densidad local, que corresponde a una particularización de la aproximación LSDA donde no se toma en cuenta el espín de los electrones, es decir $\rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{2}$.

2.4.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Con la finalidad de mejorar la aproximación LDA se hace que el funcional de intercambio y correlación no sólo dependa de la densidad electrónica si no también de su gradiente. Es decir, hacer que la densidad varíe como el gradiente en cada punto en el espacio, para así tomar en cuenta el caracter no ideal de la densidad electrónica [66]. Esto conduce a la generación de términos semi-locales en la aproximación de correlación-intercambio. La GGA aplicada a la E_{XC} tiene la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d\vec{r}. \quad (2.15)$$

En este trabajo se utiliza la aproximación del gradiente generalizado con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), ya que en ésta no se introducen datos semiempíricos para la descripción de E_{XC} [67]. Por otro lado, se ha encontrado en la literatura que la GGA es apropiada para el estudio de la adsorción de diferentes átomos sobre superficies de GaN [68–74].

El término E_{XC}^{GGA} toma diferentes formas dependiendo de la parametrización que se utilice. En este caso, directamente del artículo donde se reporta la parametrización PBE [67] se toman los términos E_X^{PBE} y E_C^{PBE} , los cuales son:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s(\nabla\rho)) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

en el cual $F_X(s)$ es un factor de mejora que introduce el efecto del gradiente y que corresponde al caso del gas de electrones no interactuantes cuando $F(0) = 1$. Por otro lado, la ecuación 2.17 es la parte correspondiente a la correlación donde el efecto del gradiente se incluye en H , este término toma en cuenta el carácter no homogéneo de la

densidad de carga bajo ciertas condiciones.

$$E_C^{PBE}[\rho] = \int \rho \{ \varepsilon_C^{unif}(\rho) + H(\rho, \nabla\rho) \} d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Explicación detallada de cómo y bajo qué límites se evalúa esta aproximación se pueden ver en [67].

2.4.3. Teoría de Kohn-Sham con polarización de espín

La generalización de los teoremas de Hohenberg-Kohn para espines degenerados en el caso de polarización de espín toma en cuenta que [75]:

1. Se debe sustituir V_{ext} por un potencial que dependa del espín $V_{ext}^{\alpha\beta}$.
2. La densidad de carga $\rho(\vec{r})$ se debe sustituir por la matriz de densidad $\rho^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle \psi | \phi_\beta^+(\vec{r}) \phi_\alpha(\vec{r}) | \psi \rangle$.
3. Se determina la energía del estado base utilizando el principio variacional bajo la condición $N = \sum_\alpha \int \rho^{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}$.

Von Barth-Hedin siguiendo la idea propuesta por Kohn-Sham aplicaron el principio variacional a la energía dependiente del espín ($E[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] = T_0[\rho^{\alpha\beta}] + J[\rho^{\alpha\beta}] + E_{Ne}[\rho^{\alpha\beta}] + E_{XC}[\rho^{\alpha\beta}]$) bajo la condición $N = \sum_\alpha \int \rho^{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}$. Para obtener un conjunto de ecuaciones unielectrónicas acopladas tipo Schrödinger [75]:

$$\left\{ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_C[\rho^\alpha] + V_{Ne}[\rho^\alpha] + V_{XC}[\rho^{\alpha\beta}] \right\} \phi_i^\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^\alpha \quad (2.18)$$

$$\left\{ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_C[\rho^\beta] + V_{Ne}[\rho^\beta] + V_{XC}[\rho^{\alpha\beta}] \right\} \phi_j^\beta(\vec{r}) = \varepsilon_j^\beta \phi_j^\beta(\vec{r}) \quad j = 1, 2, 3, \dots, N^\beta. \quad (2.19)$$

De forma similar al procedimiento de Kohn-Sham; se debe aproximar $V_{XC}[\rho^{\alpha\beta}]$ con LDA o GGA para resolver las ecuaciones autoconsistentes y así obtener $\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})$.

2.5. Teoría de pseudopotenciales

La justificación física de la aproximación de pseudopotenciales viene de considerar que los electrones altamente ligados al núcleo (electrones del *core*) no son determinantes para la obtención de las propiedades de sistemas en estado sólido (tales como: electrónicas, magnéticas, etc.), por lo que sólo los electrones de valencia son activos en la descripción de los sistemas. Entonces, con la finalidad de tratar la interacción electrónica se reemplaza el potencial generado por esta interacción usando pseudopotenciales que son más suaves y además conservan las mismas propiedades que los electrones del *core*. El uso de pseudopotenciales reduce el tiempo computacional generando precisiones comparables a las obtenidas con cálculos donde se consideran todos los electrones [76].

Existen dos tipos de pseudopotenciales usados en cálculos de primeros principios: pseudopotenciales que conservan la norma y pseudopotenciales ultra suaves.

2.5.1. Pseudopotenciales que conservan la norma

Las propiedades importantes que deben cumplir este tipo de pseudopotenciales es que los eigenvalores del potencial con todos los electrones y el pseudopotencial deben ser los mismos ($\varepsilon_{all} = \varepsilon_{pseudo}$). Después de un cierto radio de corte la función de onda calculada con todos los electrones y la pseudofunción de onda deben ser iguales ($\Psi_v = \Psi_{pseudo}$), es decir, el pseudopotencial debe reproducir el comportamiento de todos los electrones fuera del *core*, ver Figura 2.1. Otra importante característica que se debe reemplazar de los potenciales de todos los electrones es que los pseudopotenciales deben ser suaves. Por otro lado, se debe hacer que las pseudofunciones de valencia contengan la menor cantidad de nodos entre $r = 0$ y $r = r_{cut}$ para facilitar su expansión en conjuntos base.

La característica más importante de estos pseudopotenciales es que tanto la función de onda de todos los electrones así como la pseudofunción de onda tienen la misma densidad de carga en la región del *core* $|\Psi_v|^2 = |\Psi_{pseudo}|^2$; conservación de la norma [76–78].

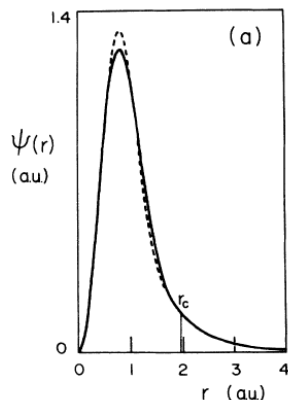


Figura 2.1: Pseudofunción de onda $3d$ del cobre para un pseudopotencial que conserva la norma. La línea discontinua se obtiene con el método Hamann-Schlüter-Chiang y la línea sólida con el método Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos. Imagen tomada de la referencia [78].

2.5.2. Pseudopotenciales ultra suaves

Una de las grandes limitaciones de los pseudopotenciales que conservan la norma (duros) es que se necesita una gran cantidad de ondas planas para describir los estados de valencia que oscilan cerca del *core* (figura 2.1). Una posible solución a este problema es incrementar el radio de corte, pero a costa de que el pseudopotencial pierda transferibilidad (no utilizable en diferentes ambientes químicos). Algunas propuestas de pseudopotenciales óptimos que conservan la norma fueron hechas por Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [78] y Troulier-Martins (TM) [79].

En esta tesis se estudian metales de transición que presentan estados altamente localizados. Para reemplazar la interacción electrón-ion se usan pseudopotenciales ultra suaves, que reducen la cantidad de ondas planas en la expansión de los estados electrónicos de valencia. Los pseudopotenciales ultra suaves de Vanderbilt son una buena alternativa, ya que relajan la condición de la conservación de la norma, generando así pseudopotenciales que presentan la menor cantidad de nodos en las pseudofunciones de onda dentro de la región del *core* [80], facilitando la expansión en una cantidad menor de funciones base. Esta aproximación permite el uso de pseudopotenciales en una mayor cantidad de ambientes químicos sin necesidad de incrementar el radio de corte [80]. Para compensar la carga perdida al relajar la conservación de la norma se hace un aumento de ésta en la región del *core*. Entonces, este tipo de pseudopotenciales se divide en una parte localizada dentro del *core* y otra parte suave que se extiende hacia afuera del *core* [80].

En la siguiente Figura (2.2) se presenta un esquema de la pseudofunción de onda comparada con la función de onda real y la pseudofunción de onda para un pseudopotencial que conserva la norma.

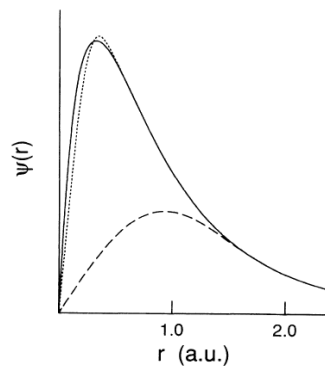


Figura 2.2: Función de onda radial para el orbital $2p$ del oxígeno (línea sólida). La línea punteada corresponde a la pseudofunción de onda generada con el método HSC y la línea discontinua es la pseudofunción de onda generada con el esquema *ultrasoft*. Imagen tomada de la referencia [80].

2.6. El espacio recíproco

La energía, la densidad electrónica y la densidad de estados, se evalúan como integrales en el espacio recíproco (espacio \vec{k}), en la primera zona de Brillouin (BZ). En esta zona existe un número infinito de puntos k , por lo que es complicada la evaluación de esas propiedades para todos los puntos de ese conjunto infinito. Para reducir el problema se han desarrollado métodos para muestrear el espacio recíproco. Uno de los primeros métodos fue propuesto por A. Baldereschi [81], el cuál establece que un punto promediado (*mean-value point*) describe de buena forma todas las características de la zona de Brillouin (BZ) y facilita en gran parte la evaluación de las integrales. En el mismo año D.J. Chadi y M.L. Cohen propusieron una extensión a dicho método [82], donde se utiliza un conjunto de puntos especiales entre los cuales se encuentra el punto promediado propuesto por A. Baldereschi. Una forma más eficiente de generar conjuntos de puntos especiales en esta zona fue propuesta por H.J. Monkhorst y J.D. Pack [83]. Este método consiste en generar conjuntos de puntos igualmente espaciados, que permiten muestrear de mejor forma el espacio recíproco. Una característica importante de este método es que toma en cuenta que hasta una cierta distancia, los vecinos del punto en cuestión son equivalentes a dicho punto. Esta consideración reduce en gran parte el número de puntos necesarios para la generación del mallado de puntos k . Este método hasta la fecha es ampliamente utilizado para el muestreo de la BZ en metales y semiconductores.

2.7. Ondas planas

El teorema de Bloch [84] establece que las soluciones a la ecuación de onda de Schrödinger para un potencial periódico son de la forma:

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i \vec{k} * \vec{r}) \quad (2.20)$$

el término $u_k(\vec{r})$ contiene toda la información perteneciente a la red cristalina, es decir $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$.

Teniendo en cuenta el teorema anterior, se expanden los estados de Kohn-Sham en un conjunto de funciones base no-localizadas (ondas planas). Aplicando condiciones periódicas a la frontera estas funciones base tienen la siguiente forma [85].

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) * \vec{r}] \quad (2.21)$$

La expansión de los estados electrónicos en ondas planas en principio es infinita, por lo que se debe establecer un parámetro máximo $\left(\frac{1}{2}(k + G)^2 \leq E_{cut}\right)$ para truncar la expansión, ya que los componentes de los coeficientes de Fourier de menor energía cinética son más significativos [85]. Para la aplicación en sistemas reales la energía de corte para un pseudopotencial que conserva la norma es del orden de ~ 75 Ry (un ejemplo es el Ga), generalmente es el valor hasta donde la minimización energética con respecto a la energía de corte comienza a tener una tendencia lineal. Para evitar el uso de energías de corte tan grandes que se traduce en altos costos computacionales, se recurre a usar pseudopotenciales ultra suaves, reduciendo así esta limitación y consiguiendo emplear una energía de corte de alrededor de la mitad $\left(\frac{1}{2}E_{cut}\right)$ de la necesaria para pseudopotenciales que conservan la norma.

En la Figura 2.3 se muestra la optimización de la energía de corte para el *GaN* en el bulto. Es claro que después de 30 Ry las variaciones en energía total son casi constantes. Entonces se puede truncar la expansión en ondas planas desde 30 Ry sin que los resultados varíen en gran cantidad, logrando un menor costo computacional.

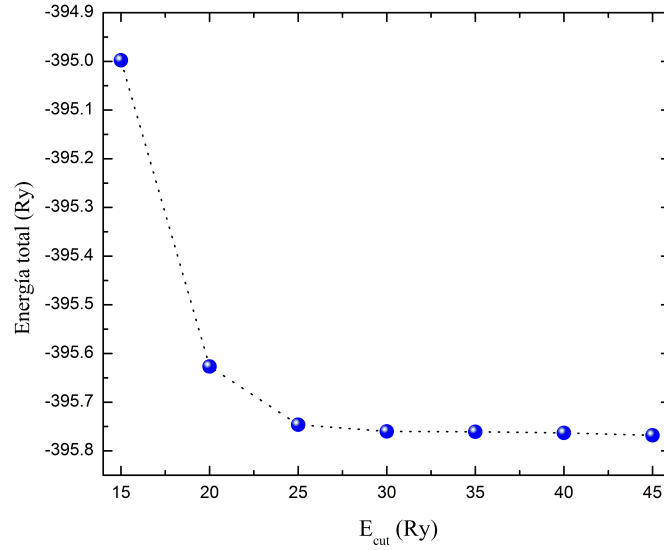


Figura 2.3: Curva de energía total contra energía de corte para el *GaN* usando pseudopotenciales ultra suaves tipo Vanderbilt.

2.8. Ecuaciones de Kohn-Sham

Para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se debe conocer la densidad electrónica, que es la principal incognita, por tal motivo estas ecuaciones se resuelven de manera autoconsistente. Para conseguir las soluciones a estas ecuaciones de forma aproximada se propone una densidad de prueba $\rho_a^{entrada}(r)$ con la cual se construye el Hamiltoniano. Éste se resuelve en conjunto con las funciones base para obtener una nueva densidad $\rho_a^{salida}(r)$. Se hace una comparación entre la $\rho_a^{entrada}(r)$ y $\rho_a^{salida}(r)$, si

estas satisfacen el criterio de convergencia $|\rho_a^{salida}(r) - \rho_a^{entrada}(r)| \approx 0$, el problema esta resuelto, sí no, se vuelve a iniciar el ciclo con $\rho_{a+1}^{salida}(r)$. Este proceso se repite hasta satisfacer dicho criterio [85].

Con la finalidad de incrementar la convergencia se recurre al mezclado de la densidad $\rho_a^{entrada}(r)$ con $\rho_a^{salida}(r)$, frecuentemente se realiza un tipo Broyden con la siguiente forma [86]:

$$\rho_{a+1}^{entrada}(r) = (1 - \alpha)\rho_a^{entrada}(r) + (\alpha)\rho_a^{salida}(r),$$

α generalmente oscila entre los valores de 0.1 y 0.7. Sí la convergencia en los sistemas bajo estudio es difícil se debe reducir el valor para acelerar la convergencia. En la Figura 2.4 se muestra un esquema para la solución de forma autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham.

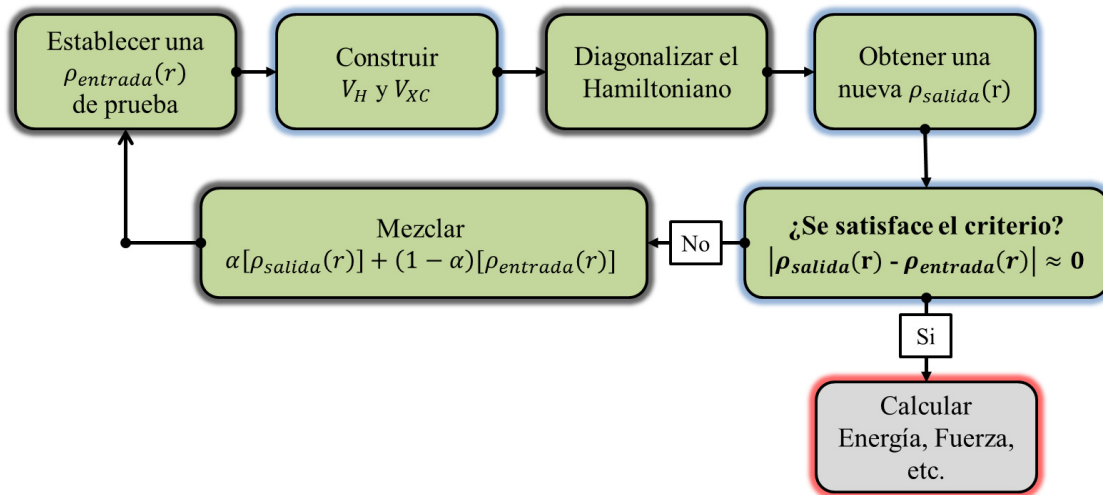


Figura 2.4: Ciclo de autoconsistencia para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.9. Método de la supercelda

En este trabajo se investigan superficies y su interacción con átomos y nanoestructuras. La superficie rompe la simetría translacional por lo que se requiere recobrar la periodicidad. Para tratar este problema se usa el método de la supercelda. Con este método se pueden simular sistemas desde 3D (defectos) hasta 0D (cúmulos). En esta técnica se introduce una periodicidad artificial producto de incluir un espacio vacío en una o más coordenadas dependiendo del sistema que se desee tratar. Generalmente el espacio requerido es de $\sim 9 \text{ \AA}$. Otra utilidad de este vacío es la de eliminar las interacciones de una cierta estructura con su imagen generada por la periodicidad artificial.

Para simular defectos (sistemas 3D) se necesita aislarlos en un volumen lo suficientemente grande para que el defecto no interactúe con sus vecinos más cercanos. En la Figura 2.5(a) se muestra un ejemplo para un defecto de *Ga* en el volumen de *GaN*. Por otro lado, para modelar superficies (2D) se requiere introducir un espacio vacío, generalmente en el eje *z*. Un ejemplo de supercelda de $\text{GaN}(0001) - 2 \times 2$ esta en la Figura 2.5(b). En cuanto a la construcción de nanotubos y nanoalambres, que son estructuras 1D, es necesario introducir un vacío ya sea en el plano *xy*, *xz*, o *yz* (en la Figura 2.5(c) se muestra un nanotubo de *GaN* con el espacio vacío en la dirección *xy*). Finalmente, si queremos simular cúmulos (*clusters*) entonces se precisa aislarlos dentro de un espacio vacío, ya que estos son 0D, como se puede ver en la imagen 2.5(d) (*cluster* de átomos de ytrio (*Y*)).

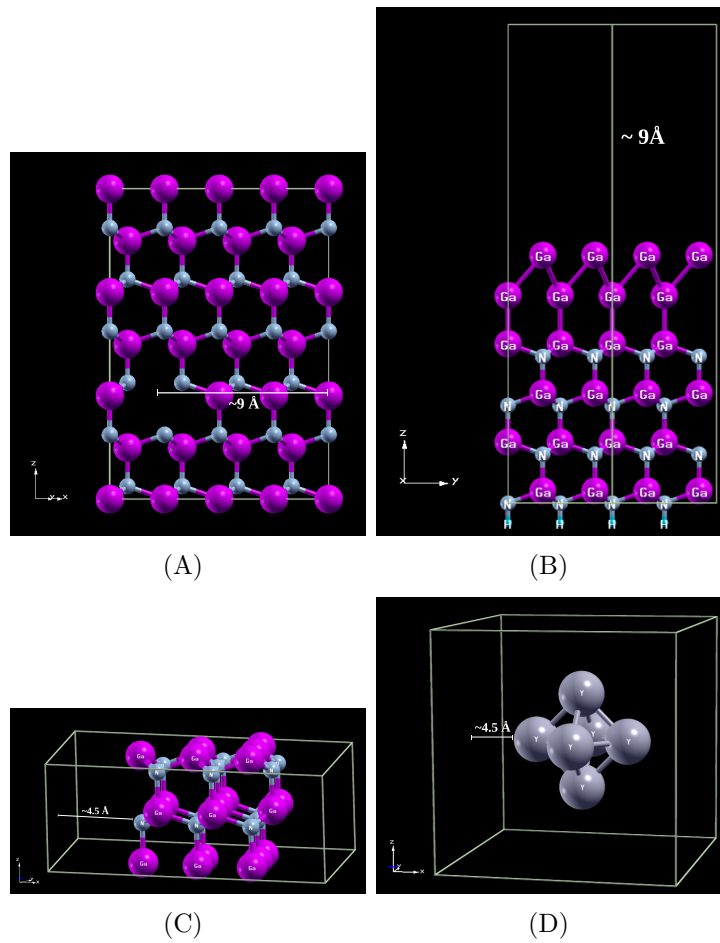


Figura 2.5: (A) Vacancia de Ga en la estructura en bulto de GaN, (B) Superficie de GaN(0001) terminada en una bicapa de Ga, (C) Nanoalambre de GaN y (D) Cúmulo formado por átomos de Ytrio

2.10. Metodología numérica

Se han realizado cálculos de primeros principios usando la teoría del funcional de la densidad. Se utilizó el código PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent Field*) del paquete Quantum ESPRESSO [*opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization (GNU General Public License)*] que usa como base ondas planas y pseudopotenciales [87], el cuál esta disponible en el centro de cómputo del IFUAP.

- Se emplea el método de pseudopotenciales para tratar las interacciones electrón-ion y la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para describir las energías de correlación-intercambio.
- Para iniciar se optimizaron los parámetros estructurales del *GaN* en el bulto. La superficie se modeló mediante una supercelda. Se consideró la periodicidad 2×2 de las superficies.
- La supercelda se compone de un rebanada de *GaN* (~ 8.5 Å) la cuál tiene cuatro bicapas para la superficie *GaN*(0001) y un slab de *GaN* (~ 8.0 Å) con 4 monocapas de *Ga* y 3 monocapas de *N* para la superficie *GaN*(000 $\bar{1}$). Los enlaces sueltos de la parte inferior del rebanada se saturaron con pseudo átomos de hidrógeno. Para simular el bulto del material, las dos capas inferiores del slab se fijan en las posiciones relajadas correspondientes al cálculo en bulto, mientras que las capas superiores, que simulan de muy buena forma la superficie, se dejan en libertad para la relajación estructural.
- Con el fin de evitar la transferencia de carga entre dos rebanadas consecutivas, se utiliza un espacio vacío con un espesor de ~ 10.0 Å.
- El muestreo de la zona de Brillouin para la integración en el espacio recíproco se realizó con el método de puntos especiales de Monkhorst-Pack (se utilizó un mallado de $3 \times 3 \times 1$ puntos k).
- Los estados de Kohn-Sham se expanden en ondas planas, con una energía de corte 30 Ry. Así como una densidad con carga de corte de 240 Ry.

Resultados

Capítulo 3

Propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras de ScN e YN sobre GaN

En este capítulo se describen los resultados, iniciamos con las estructuras atómicas de los nitruros: GaN, ScN e YN. A continuación se presenta la adsorción de Sc y la formación de películas delgadas de ScN en las superficies de GaN(0001)– 2×2 . Se analiza la estabilidad de los sistemas ScN/GaN en diferentes rangos de potencial químico. Se describe la densidad de estados de los sistemas más estables. Posteriormente, se reporta la adsorción de Y y formación de nanoestructuras de YN sobre la superficie de GaN(0001) – 2×2 . Así mismo, se analiza la estabilidad del YN/GaN en diferentes condiciones de crecimiento y se describe la densidad de estados para las estructuras favorables. Se reportan estudios similares para la formación de nanoestructuras de ScN e YN sobre GaN(000 $\bar{1}$) – 2×2 . Finalmente, se dan algunas conclusiones y perspectivas de los temas tratados.

3.1. Estructuras atómicas de GaN, ScN e YN

La estructura más estable del GaN es la wurtzita caracterizada por el grupo espacial $P6_3mc$, los parámetros de red medidos son: $a=b=3.189 \text{ \AA}$ y $c=5.185 \text{ \AA}$ [88]. Estos parámetros se utilizaron para la optimización estructural, los parámetros de red calculados son $a=b=3.22 \text{ \AA}$ y $c=5.25 \text{ \AA}$, que están en excelente acuerdo con los experimentales [88, 89]. En la Figura 3.1(A) se presenta el modelo de la estructura en el bulto para el GaN. Los incisos (B) y (C) muestran las estructuras para el ScN e YN, respectivamente, los cuales corresponden a la fase cloruro de sodio con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetros de red $a=4.51 \text{ \AA}$ para el ScN y $a=4.92 \text{ \AA}$ para el YN, que están en buen acuerdo con los resultados publicados, $a=4.50 \text{ \AA}$ para el ScN [90] y $a=4.88 \text{ \AA}$ para el YN [91, 92].

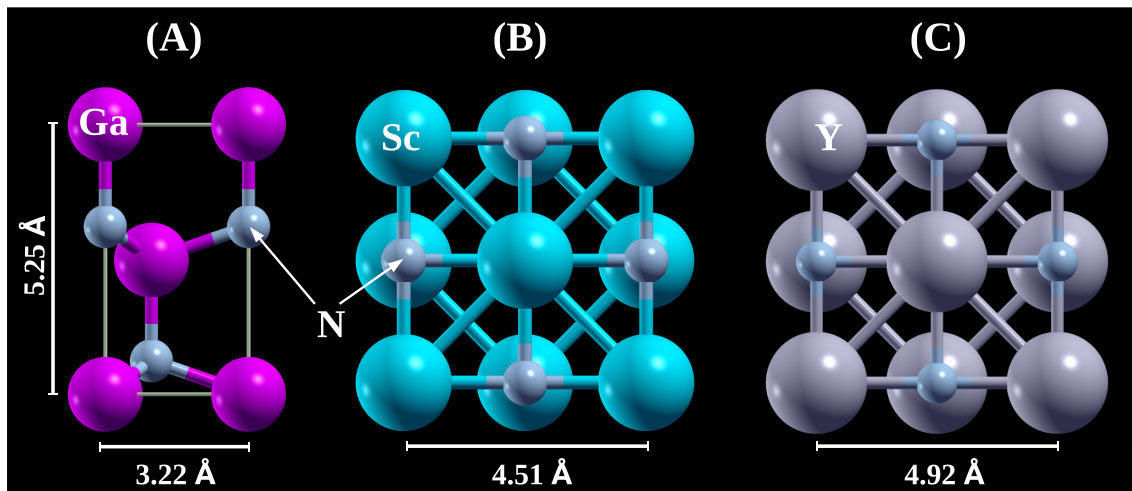


Figura 3.1: Modelos de los compuestos en bulto: (A) GaN tipo wurtzita, (B) ScN en estructura tipo NaCl y (C) YN estructura tipo NaCl

3.2. Adsorción de Sc y nanoestructuras de ScN sobre GaN(0001) – 2×2

Para investigar las etapas iniciales de la formación de ScN sobre GaN, primero se debe conocer la adsorción de Sc y la formación de monocapas de Sc sobre las superficies de GaN. Los sitios de alta simetría donde se depositan los adátomos de Sc bajo condiciones ricas en nitrógeno y condiciones intermedias son H3, Top, Bridge y T4, Figura 1.1(A). H3 es el sitio que se encuentra en medio del hexágono formado por los átomos de Ga. El sitio Top es cuando se deposita un adátomo sobre un átomo de Ga de la primera monocapa. El sitio Bridge se encuentra entre dos sitios Top y finalmente en el sitio T4 el Sc se deposita encima de un nitrógeno de la primera bicapa. Para la adsorción en condiciones ricas en Ga, Figura 1.1(B), los sitios de alta simetría tienen definiciones similares a los anteriores. Los resultados después de la adsorción de un adátomo de Sc sobre las superficies se resumen en la Tabla 3.1 para condiciones de crecimiento moderadas y ricas en nitrógeno y Tabla 3.2 para condiciones ricas en galio [ver Figura 1.1(B)].

Comparando con el sitio más estable, se nota que los sitios H3 y Bridge tienen energías de 0.19 eV y 0.58 eV mayores a la del sitio T4, respectivamente. La adsorción de Sc en T4 resulta ser el sitio más favorable, mientras que el adátomo relajado en una posición H3 es metaestable, los sitios Top y Bridge son inestables. La adsorción en el sitio Top presenta una energía de 1.81 eV mayor a la del sitio T4, ver Tabla 3.1. La migración de los adátomos de Sc hacia la primera monocapa de Ga (bajo el intercambio Sc/Ga) inducen nuevos sitios de alta simetría para la adsorción del Ga, los cuales se dividen en dos conjuntos: T4-1, H3-1, Top-1, Bridge-1 y T4-2, H3-2, Top-2, Bridge-2, Bridge-3, siendo los primeros cuando el adátomo de Ga desplazado se enlaza con el átomo de Sc en la primera monocapa. Los segundos sitios de alta simetría son

aquellos en los cuáles el adátomo de Ga sólo se enlaza con átomos de Ga de la primera monocapa. Los resultados muestran que es altamente posible el intercambio uno a uno entre Sc/Ga. El adátomo de Ga desplazado toma un sitio T4-2 como el más estable. Resumen de los resultados está en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Energías relativas de los adátomos de Sc en sitios selectos en una superficie terminada en una bicapa de GaN. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Sc está sobre la superficie

Sitio	Sc encima (eV)	Sitio	Sc abajo, Ga enlaza con Sc	Sc abajo, Ga enlaza con Ga
T4	0.0	T4	-2.69	-3.42
H3	0.19	H3	-2.41	-2.99
Top	1.81	Top	-1.39	-2.05
Bridge	0.58	Bridge	-2.21	-2.77, -2.97

Teniendo en cuenta la adsorción de Sc en una superficie terminada en una bicapa de Ga (bajo condiciones de crecimiento ricas en Ga), los resultados indican que el sitio T4 es la geometría más estable. Los sitios H3 (metaestable) y Bridge (inestable) tienen energías relativas de 0.08 eV y 0.12 eV mayores a la del sitio T4, respectivamente. En este caso se puede observar una barrera de difusión muy pequeña (ver Tabla 3.2). La adsorción de Sc en el sitio Top no se toma en cuenta ya que genera una distorsión considerable en la superficie. Para la migración de adátomos de Sc a las capas interiores de la superficie rica en Ga, los resultados muestran una migración de Sc altamente estable cuando está en la tercera monocapa formando enlaces con los átomos de N, mientras que para la primera y segunda monocapa el intercambio directo Sc/Ga es menos estable (Ver Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Energías relativas de los adátomos de Sc en sitios selectos en una superficie terminada en una bicapa de Ga. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Sc está sobre la superficie

Sitio	Sc encima (eV)	Capa	Sitio	Sc en capas interiores
T4	0.00	Primera	T4	-1.41
H3	0.08	Segunda	T4	-0.70
Bridge	0.12	Tercera	T4	-2.54

Para estudiar la difusión de Sc sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN se calcula la superficie de energía potencial (PES). La PES en los sitios estables y metaestables se obtiene al relajar todas las coordenadas, mientras que para los sitios inestables, la PES se determina fijando las coordenadas laterales de los adátomos dejando que la coordenada z se relaje hasta alcanzar la mínima energía. Esto corresponde a tener un mapeo de la PES para la difusión de los adátomos. El valor mínimo da los sitios de adsorción, mientras que las barreras de difusión son los puntos de equilibrio inestable (*saddle points*). Los resultados para la difusión de Sc se muestran en la Figura 3.2(A). Se ve que el punto de equilibrio inestable corresponde al sitio Bridge, con una barrera de energía de 0.58 eV. La difusión a través del sitio Top es poco probable ya que presenta una barrera de energía muy grande. El estudio de la difusión de Sc en condiciones ricas de crecimiento ($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} = 0$) se llevo a cabo calculando la PES del perfil mostrado en la Figura 1.1(B). Los resultados se muestran en la Figura 3.2(B). El sitio Bridge representa la barrera de difusión con una energía de 0.12 eV. Este valor indica una alta probabilidad de difusión generada por el carácter metálico de la superficie.

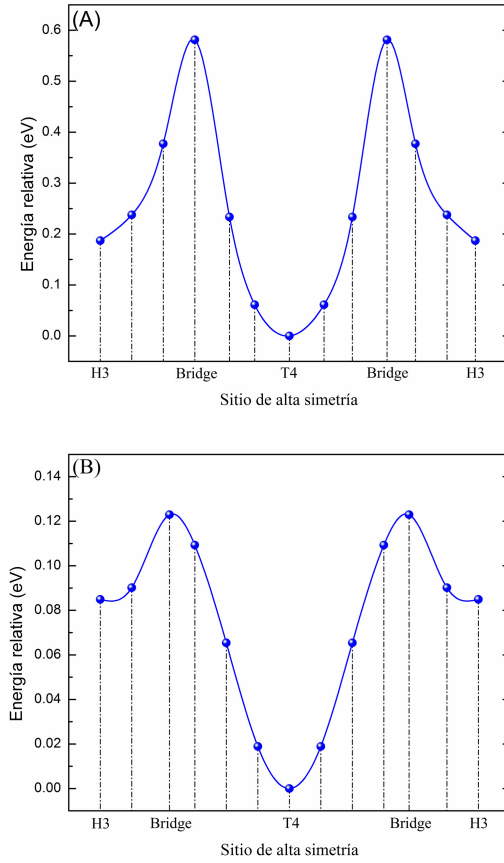


Figura 3.2: Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Sc sobre la superficie ideal (terminada en una bicapa de GaN), (B) Sc sobre la superficie terminada en una bicapa de Ga.

3.2.1. Estabilidad de las estructuras ScN/GaN

La formación de interfaces se estudia analizando la estabilidad al incrementar la cobertura de Sc sobre las superficies. La energía total para sistemas con diferente número de átomos no es un buen parámetro de comparación, por lo que se utiliza la energía de formación (SFE) para determinar la estabilidad de los diferentes modelos. La energía de formación se obtuvo siguiendo el reporte [93]. Los cálculos se realizaron para el equilibrio térmico entre la superficie y el bulto, por lo que se considera que el potencial químico del GaN en el volumen es igual a $\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} = \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{N}}$, con

$\mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$ y $\mu_{\text{N}} \leq \mu_{\text{N}_2(\text{molecule})}$ para evitar la descomposición del GaN. De esta forma se puede establecer $\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} = \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} + \mu_{\text{N}_2(\text{molecule})} - \Delta H_f^{\text{GaN}}$, con $\Delta H_f^{\text{GaN}} = \mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} - \mu_{\text{N}_2(\text{molecule})} = -0.99$ eV, la entalpía de formación calculada para el GaN.

Ya que estamos trabajando a $T = 0$ K, se puede escribir la energía de formación relativa como:

$$E_{\text{formation}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_i \mu_i - \Delta n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}} \mu_{\text{N}} \quad (3.1)$$

donde E_{tot} es la energía del sistema, E_{ref} es la energía de referencia, en el caso de la superficie (0001) se utiliza la superficie terminada en una bicapa de GaN y para el caso de la superficie (000 $\bar{1}$) se utiliza la superficie terminada en una monocapa de Ga. El subíndice i denota al Sc ó Y. n_j es el exceso o déficit de átomos de Ga, N e i . μ_j es el potencial químico de la especie j . Las energías de formación se calculan en dos límites $\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} - \Delta H_f^{\text{GaN}} \leq \mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$, el límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y el límite superior a condiciones ricas en Ga. La especie que se agrega corresponde al potencial químico $\mu_i = \mu_{i(\text{bulk})}$

La dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción sobre la superficie se obtuvo al incrementarla hasta 1 monocapa de Sc. Los resultados para 1/4 de ML (sólo un adátomo de Sc) se discutieron previamente. Al incrementar la cobertura a 1/2, 3/4 y 1 ML, el sitio T4 es el que presenta una mayor estabilidad [Figura 3.3(A)]. Para 1 ML de Sc se obtiene la energía de formación más baja con un valor de -0.32 eV/(1 \times 1). De forma similar se incrementa la cobertura de Sc en la superficie rica en Ga, los resultados muestran una tendencia semejante a la anterior. En la Figura 3.3(B)

se presenta la dependencia de la cobertura como función del sitio de adsorción para el Sc.

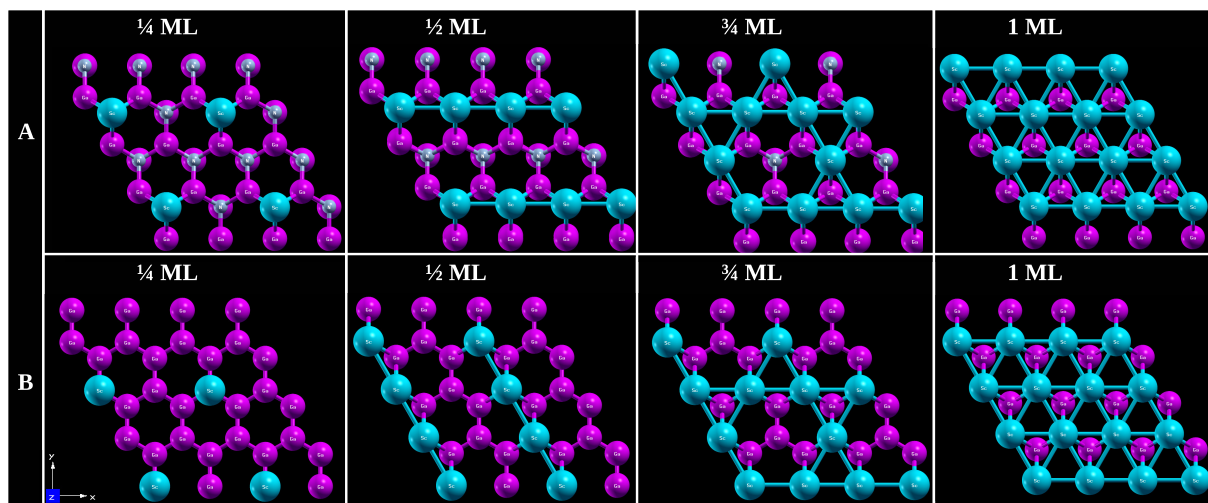


Figura 3.3: Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Sc sobre: (A) superficie terminada en una bicapa de GaN, (B) superficie terminada en una bicapa de Ga.

Usando el criterio de entalpías de formación se explica la migración e intercambio Sc/Ga hacia monocapas interiores del GaN. La entalpía de formación para el GaN es -0.99 eV y para el ScN es -3.75 eV, entonces, se espera que sea termodinámicamente más estable la formación de ScN que la de GaN.

En la Figura 3.4 se exponen los modelos con diferente número de átomos para el crecimiento de ScN, en ausencia de Sc se obtienen las energías de formación características, *N-H3* para condiciones ricas en nitrógeno, *Ga-T4* bajo condiciones intermedias de crecimiento y para condiciones ricas en Ga una bicapa de Ga sobre la superficie. La menor energía de formación define a las estructuras más estables, por esta razón a continuación explicamos las líneas de menor energía.

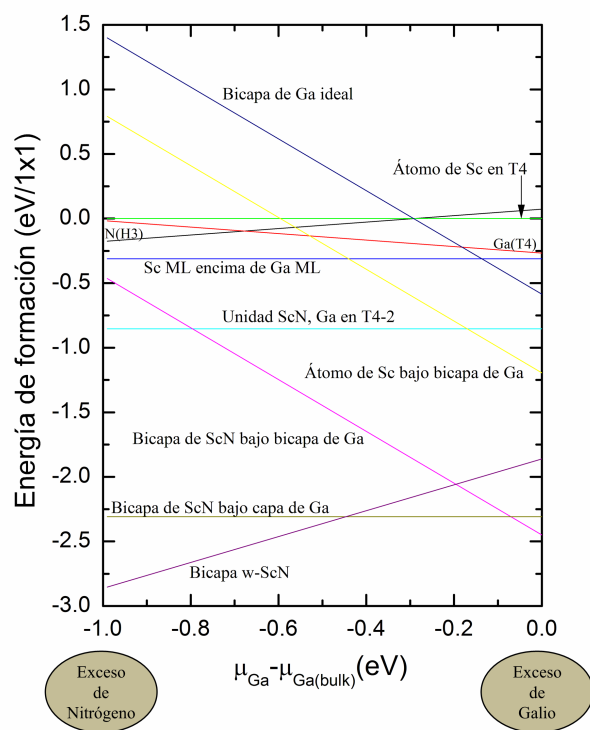


Figura 3.4: Energía de formación de la superficie para los sistemas ScN/GaN(0001).

Para condiciones ricas en nitrógeno la estructura con crecimiento tipo wurtzita de una monocapa de nitrógeno es la más estable. Después de esa monocapa se deposita una monocapa de Sc, formando una bicapa w-ScN sobre la superficie (que es equivalente a reemplazar una monocapa de Ga por una de Sc). Bajo condiciones intermedias, la migración de la monocapa de Sc hacia la primera monocapa de Ga (terminada en una bicapa de GaN) genera un desplazamiento de la monocapa de Ga hacia la parte superior de la superficie, obteniéndose estable la formación de una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Para condiciones ricas en Ga la formación de una bicapa de ScN por debajo de una bicapa de Ga es estable, Figura 3.4. Una explicación complementaria de los rangos de estabilidad permitidos se determina a partir del diagrama de fases para la formación de ScN.

Los diagramas de fase se grafican variando el potencial químico de Sc para cada caso, partiendo de condiciones pobres hasta ricas en Sc, que están caracterizadas por $\mu_{\text{Sc}} \leq \mu_{\text{Sc}(\text{bulk})}$. El diagrama de fases permite conocer los límites de potencial químico para la formación de las bicapas y también determina los rangos de estabilidad de la estructura ScN/GaN(0001). En la Figura 3.5 se presenta el diagrama de fases para la formación de ScN sobre las superficies. En deficit de Sc ($\mu_{\text{Sc}} \ll \mu_{\text{Sc}(\text{bulk})}$) aparecen tres estructuras estables a medida que variamos $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$. Bajo condiciones ricas en N un adátomo de N en el sitio H3 es estable, para condiciones intermedias se obtiene un adátomo de Ga en un sitio T4 y para condiciones ricas en Ga se obtiene la superficie terminada en una bicapa de Ga. Tomando en cuenta la región de condiciones intermedias de crecimiento en Sc y variando $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$ de izquierda a derecha, dos estructuras son estables (a diferente μ_{Sc}). Para condiciones ricas en N e intermedias de crecimiento se obtiene un adátomo de Ga en un sitio T4-2 como la estructura más favorable. Bajo condiciones ricas en Ga la estructura estable es un átomo de Sc en la tercera monocapa de Ga, mientras que el adátomo de Ga desplazado toma un sitio T4. Incrementando el contenido de Sc (parte superior del eje-y), se pueden ver tres estructuras favorables (variando $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$ de izquierda a derecha). Para condiciones ricas en N se obtiene una bicapa de w-ScN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN. En condiciones de crecimiento moderadas se obtiene una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Finalmente, bajo condiciones ricas en Ga una bicapa de ScN por debajo de una bicapa de Ga es estable. Para mayor claridad los esquemas atómicos de las tres estructuras de ScN estables se insertan en la Figura 3.5.

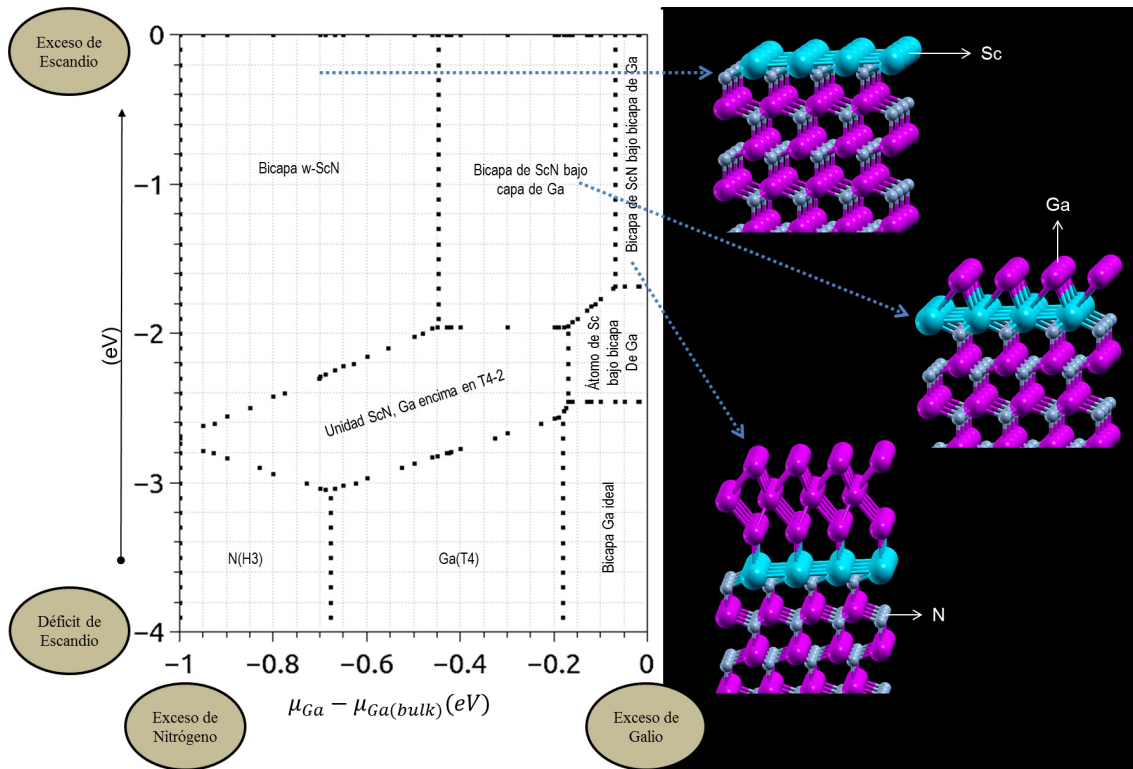


Figura 3.5: Diagrama de fases para la formación de ScN/GaN.

3.2.2. Propiedades electrónicas de las estructuras ScN/GaN(0001)

Se grafica la densidad de estados total y parcial para explicar el efecto de la formación de ScN en las propiedades electrónicas de la superficie limpia de GaN(0001) (ver Figura 3.6). En ausencia de Sc la superficie presenta un comportamiento metálico debido a los orbitales p de los átomos de Ga en la superficie. Los orbitales Ga- p también contribuyen en gran parte a los estados desocupados. La aportación más importante de los orbitales N- p es a los estados ocupados, en un rango de energía entre -2 eV a -8 eV. El surgimiento de estados disponibles en el nivel de Fermi es consecuencia directa de la ruptura de la periodicidad en la dirección z (aparición de la superficie).

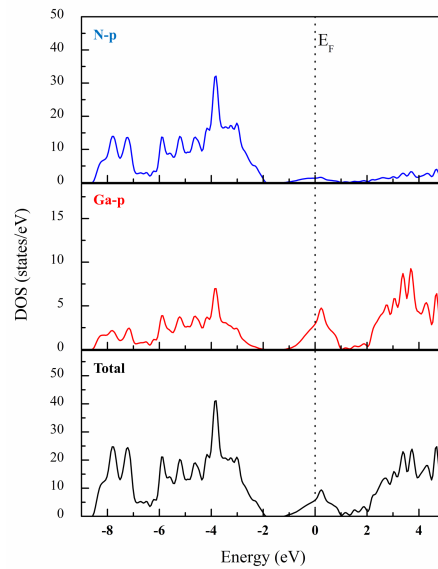


Figura 3.6: Densidad total y parcial de estados para la superficie GaN(0001) sin adsorbentes

El comportamiento electrónico de las estructuras más estables en presencia de ScN se determina analizando la densidad de estados (DOS). La DOS se explica en función de la densidad parcial de estados, esta nos ayuda a conocer los orbitales que contribuyen a las bandas ocupadas y desocupadas. En la Figura 3.7(A) se presenta la densidad de estados total y parcial para la estructura w-ScN. Se observa un comportamiento metálico, que se origina de los orbitales Sc-*d* en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi, la principal contribución a los estados ocupados viene de los orbitales N-*p*. Los estados a la derecha del nivel de Fermi tienen importantes contribuciones de los orbitales Ga-*p* y Sc-*d*. La contribución de los orbitales Ga-*p* en el nivel de Fermi se ve disminuida por el efecto de la formación de ScN en la superficie. Los átomos de Ga que pertenecían a la superficie ahora forman parte de la segunda bicapa, por lo que tienden a comportarse como Ga en bulto. La Figura 3.7(B) muestra la densidad de estados total y parcial para la estructura con una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Por debajo del nivel de Fermi las contribuciones son de los orbitales N-*p*. Se puede ver que en el nivel de Fermi y para los estados desocupados la contribución más importante viene de los

orbitales $Ga-p$ y $Sc-d$. Esta estructura presenta un comportamiento metálico generado por los átomos de Ga y Sc de las primeras monocapas. En este caso existe la formación de una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Por tal motivo, los orbitales $Ga-p$ presentan contribuciones importantes al nivel de Fermi. La Figura 3.7(C) explica la densidad de estados total y parcial para una bicapa de ScN por debajo de una bicapa de Ga, se puede observar un comportamiento metálico que viene de los átomos de la bicapa de Ga en la superficie. Las contribuciones en el nivel de Fermi pertenecen a los orbitales p de esta bicapa. Para los estados ocupados al igual que en los casos anteriores la contribución más importante viene de los orbitales $N-p$. La principal contribución para los estados desocupados pertenece a los orbitales $Sc-d$ y $Ga-p$.

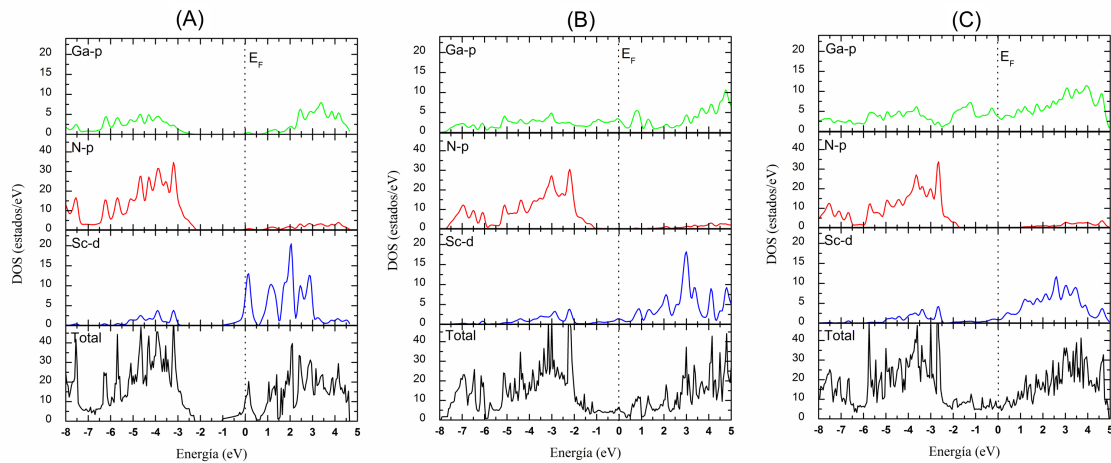


Figura 3.7: Densidad total y parcial de estados para: (A) bicapa de w-ScN sobre la superficie ideal, (B) bicapa de ScN por debajo de un monocapa de Ga, y (C) bicapa de ScN por debajo de una bicapa de Ga.

Del análisis de las densidades de estados se observa que la inclusión de una bicapa de w-ScN en la superficie de GaN(0001) genera un decremento de los estados aportados por el Ga en el nivel de Fermi. Sin embargo, para las otras estructuras estables el comportamiento metálico se debe en mayor medida a los átomos de Ga, ya que las bicapas de ScN se forman en capas sub-superficiales.

3.3. Adsorción de Y y nanoestructuras de YN en las superficies de GaN(0001) – 2×2

En la adsorción de Y sobre la superficie de GaN(0001) – 2×2 se consideran los sitios de alta simetría descritos en la sección previa. Los resultados muestran al sitio T4 como más estable, mientras que el sitio H3 es metaestable con una energía de 0.15 eV mayor a la del sitio T4. Los sitios Bridge y Top son inestables con energías de 0.51 eV y 1.61 eV mayores a la del sitio T4, respectivamente (ver Tabla 3.3). La migración de Y hacia la primera monocapa de Ga (intercambio Y/Ga) induce los dos conjuntos de sitios de alta simetría definidos anteriormente. En el primer conjunto de sitios el adátomo de Ga desplazado se enlaza con un átomo de Y de la primera monocapa y en el segundo tipo solamente se enlaza con átomos de Ga de la primera monocapa. Después de la relajación estructural se observa que el adátomo de Ga en un sitio T4-2 es el más estable (ver Tabla 3.3).

Tabla 3.3: Energías relativas de los adátomos de Y en sitios de alta simetría en una superficie terminada en una bicapa de GaN. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Y está sobre la superficie

Sitio	Y encima (eV)	Sitio	Y abajo, Ga enlaza con Sc	Y abajo, Ga enlaza con Ga
T4	0.0	T4	-2.21	-3.44
H3	0.15	H3	-2.14	-2.89
Top	1.61	Top	-0.89	-1.84
Bridge	0.51	Bridge	-1.80	-2.62, -2.95

La adsorción de átomos de Y en la superficie terminada en una bicapa de Ga muestra configuraciones atómicas similares a las obtenidas para la adsorción de Y en la superficie ideal. Los átomos de Y se adsorben preferentemente en sitios T4. Los sitios H3 y Bridge son metaestables con energías de 0.06 eV y 0.07 eV mayores a la del sitio

T4, respectivamente. El sitio Top no es considerado ya que genera una distorsión en la superficie. La migración de Y a capas interiores de Ga (intercambio Y/Ga) genera desplazamiento de adátomos de Ga. Los átomos desplazados se adsorben en la superficie. La configuración más estable es cuando un átomo de Y reemplaza a uno de Ga en la tercera monocapa y el átomo de Ga desplazado se adsorbe en un sitio T4. En esta configuración se observa la formación de enlaces Y-N. Los resultados se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Energías relativas de los adátomos de Y en sitios de alta simetría en una superficie terminada en una bicapa de Ga. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de Y está sobre la superficie

Sitio	Y encima (eV)	Capa	Sitio	Y en capas interiores
T4	0.00	Primera	T4-2	-1.80
H3	0.06	Segunda	H3	-1.10
Bridge	0.07	Tercera	T4	-2.16

La difusión de Y sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN y terminada en una bicapa de Ga se realizó calculando la superficie de energía potencial. La trayectoria de difusión del Y sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN se presenta en la Figura 3.8(A). Los resultados demuestran que la difusión es a través del sitio Bridge, con una barrera de 0.51 eV. La difusión de Y en la superficie rica en Ga tiene una trayectoria con una barrera de difusión de 0.07 eV, exhibiendo una alta tasa de difusión de los adátomos de Y sobre esa superficie, ver Figura 3.8(B).

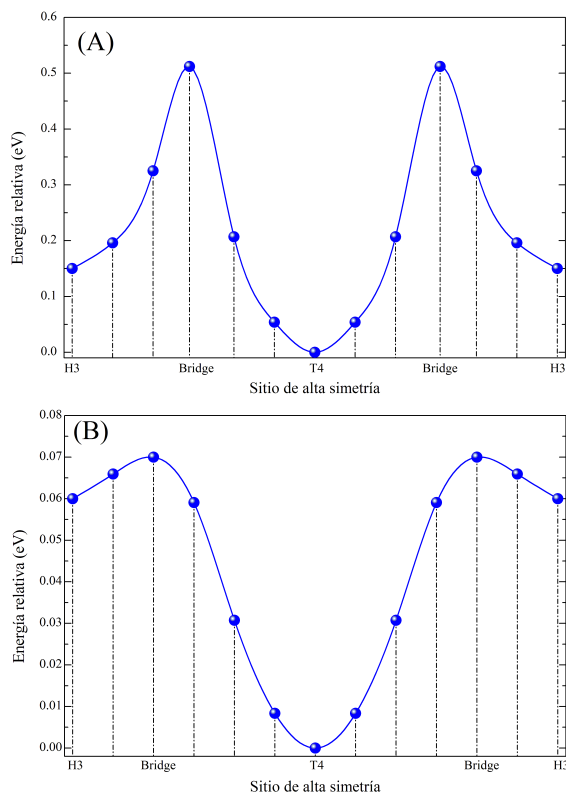


Figura 3.8: Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Y sobre la superficie ideal, (B) Y sobre la superficie terminada en una bicapa de Ga.

3.3.1. Estabilidad de las estructuras YN/GaN

La formación de bicapas de YN se determina mediante la SFE cuando se incrementa el contenido de Y. El incremento en la cobertura de Y revela que el sitio T4 es preferido por los adátomos. Con la menor energía de formación igual a $-0.20 \text{ eV}/(1 \times 1)$, que corresponde a formar una monocapa de Y sobre la superficie ideal [Figura 3.9(A)]. También se llevó a cabo el incremento en la cobertura para la superficie rica en Ga, los resultados manifiestan una tendencia similar a la anterior, con el sitio T4 como más estable (para todos los incrementos en cobertura). En la Figura 3.9(B) se muestra la dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción para el Y.

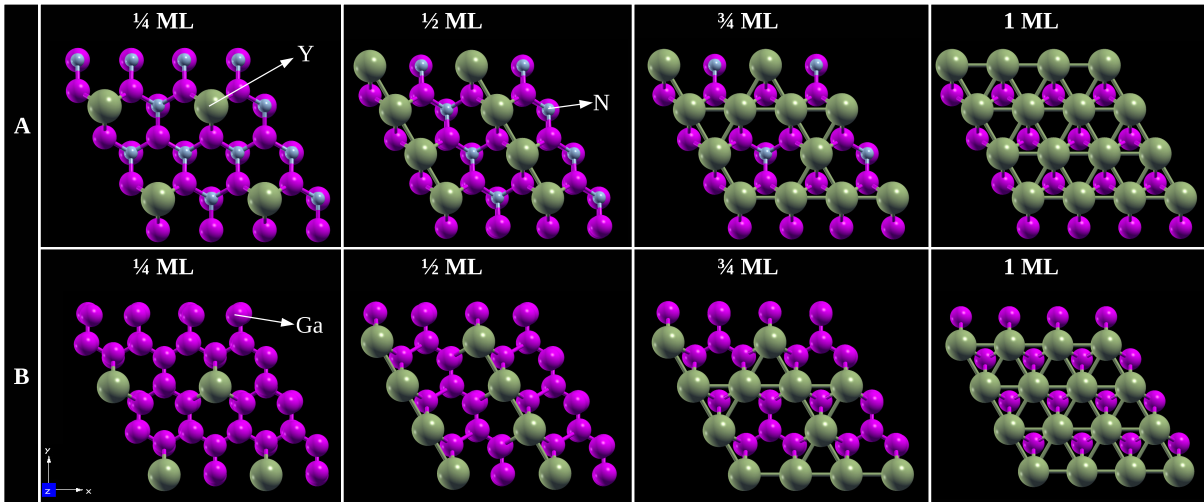


Figura 3.9: Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Y: (A) sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN y (B) en la superficie terminada en una bicapa de Ga.

Con el criterio de entalpía de formación se compara la estabilidad entre YN y GaN para determinar la estructura más favorable. Se encontró que $\Delta H_f^{YN} \approx 3\Delta H_f^{GaN}$. Por este motivo y sabiendo que una monocapa de Y es más estable en ambas superficies, procedemos a examinar el intercambio de una monocapa de Ga por una de Y en la superficie. Los resultados dependen del rango de potencial químico estudiado. Bajo condiciones de crecimiento ricas en N se puede estabilizar una bicapa de w-YN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN. Para condiciones intermedias la composición de una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga es estable. Finalmente, la formación de una bicapa de YN por debajo de una bicapa de Ga es estable para condiciones de crecimiento en exceso de Ga, Figura 3.10.

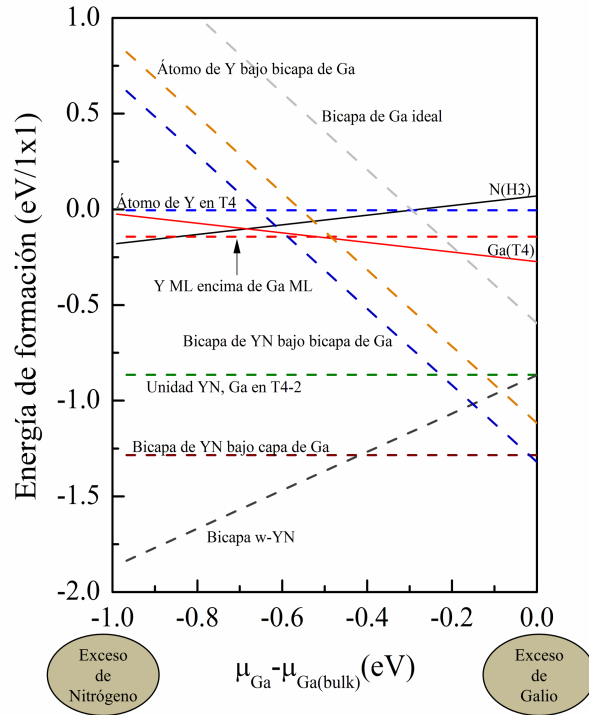


Figura 3.10: Energía de formación de la superficie para los sistemas YN/GaN(0001).

En analogía con el estudio de Sc, se reporta el diagrama de fases para la determinación de los rangos de estabilidad de la estructura YN/GaN (Figura 3.11). En ausencia de Y se obtienen las tres estructuras reportadas en la Figura 3.5 [N(H3), Ga(T4) y Bicapa de Ga ideal]. A medida que se incrementa el contenido de Y hacia condiciones intermedias de crecimiento y variando $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$, se ve un rango de potencial químico muy amplio donde la formación de una unidad YN, con el adátomo de Ga desplazado hacia la superficie y tomando un sitio T4-2 como la estructura más estable. Para condiciones ricas en Ga aparece una estructura estable formando una unidad YN en la tercera monocapa de la superficie terminada en una bicapa de Ga y el adátomo desplazado se localiza en T4. Para condiciones en exceso de Y aparecen tres estructuras a medida que se varía $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$. Para condiciones ricas en N se forma una bicapa w-YN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN. En condiciones intermedias

y moderadamente ricas en Ga existe la formación de una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga. Finalmente, para condiciones en exceso de Y y Ga (parte superior derecha del diagrama) se forma una bicapa de YN por debajo de una bicapa de Ga.

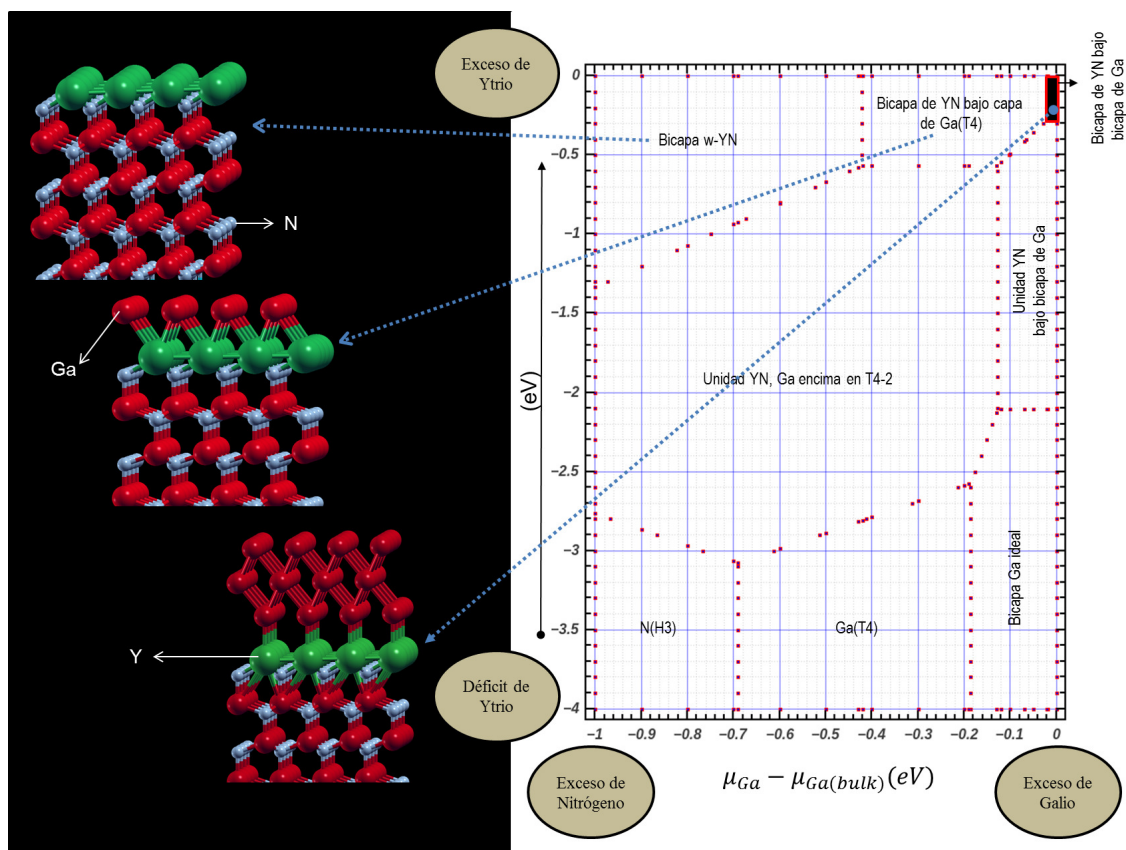


Figura 3.11: Diagrama de fases de la formación de YN/GaN.

Aunque los diagramas de fases reportados para ScN e YN presentan características similares, es importante notar que la formación de ScN se presenta desde condiciones moderadas en Sc, por lo que existe un amplio rango de potencial químico de Sc que permite la formación de las bicapas. En cuanto a la formación de YN el rango de potencial químico es reducido, ya que sólo existe formación de las bicapas para exceso de Y.

3.3.2. Propiedades electrónicas de las estructuras YN/GaN(0001)

La densidad de estados total y parcial para las estructuras más favorables en la formación de bicapas de YN sobre GaN se presentan en la Figura 3.12. La DOS y pDOS de la formación de una bicapa de w-YN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN se reportan en la Figura 3.12(A). Se observa un comportamiento metálico que se debe a la presencia de la bicapa w-YN en la superficie. Los orbitales p del Ga que generan un comportamiento metálico en la superficie limpia (Figura 3.6) presentan contribuciones casi nulas en el nivel de Fermi. Este hecho se asocia directamente a que los átomos de Ga se encuentran en capas interiores. La contribución más importante por debajo del nivel de Fermi pertenece a los orbitales N- p . Las principales contribuciones a los estados desocupados se deben a los orbitales Y- d y Ga- p . La densidad de estados para el sistema con una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga también tiene un comportamiento metálico inducido por los orbitales Ga- p en el nivel de Fermi. La contribución de los orbitales Y- d al nivel de Fermi se ve reducida por la presencia de Ga en la primera monocapa. Los orbitales N- p contribuyen a las bandas ocupadas y los orbitales Ga- p e Y- d encuentran su mayor contribución en los estados desocupados, Figura 3.12(B). La DOS y pDOS para la configuración de una bicapa de YN por debajo de una bicapa de Ga se presenta en la Figura 3.12(C). Esta despliega un comportamiento metálico que se origina principalmente por los estados p de los átomos extra de Ga sobre la superficie. Los orbitales Y- d muestran contribuciones menores al nivel de Fermi ya que la bicapa de YN se forma en capas interiores de la superficie. Las bandas llenas, como en los casos anteriores se generan por los orbitales N- p . Los estados desocupados se obtienen de los orbitales Ga- p e Y- d .

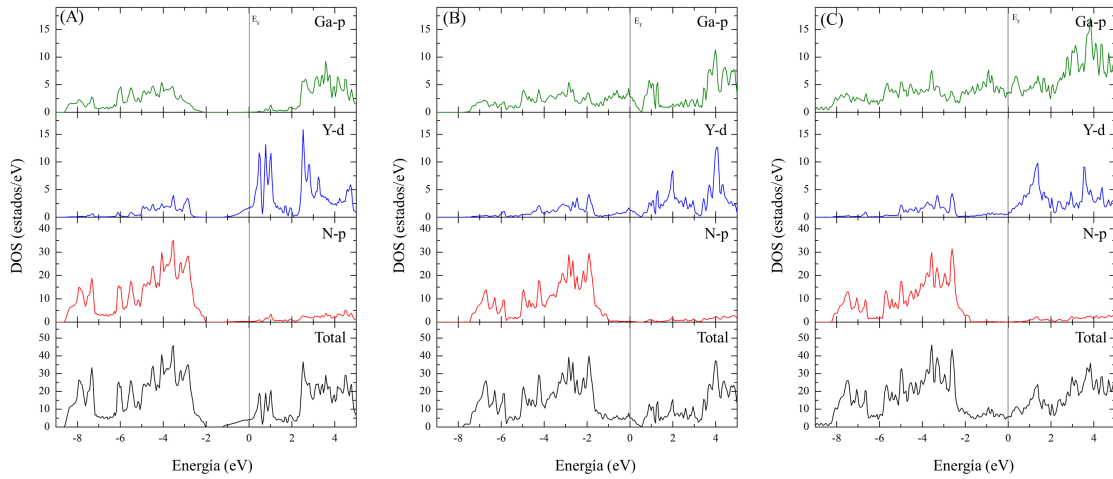


Figura 3.12: Densidad total y parcial de estados para: (A) bicapa de w-YN sobre la superficie terminada en una bicapa de GaN, (B) bicapa de YN por debajo de un monocapa de Ga, y (C) bicapa de YN por debajo de una bicapa de Ga para condiciones ricas de crecimiento.

3.4. Adsorción de Sc y nanoestructuras de ScN en la superficie de $\text{GaN}(000\bar{1}) - 2 \times 2$

La adsorción de Sc sucede en sitios de alta simetría, ver Figura 1.1(C). Los sitios son: H3, Top, Bridge, y T4. En este caso el sitio Bridge es más estable. Aunque este sitio se encontró inestable en los casos previos (adsorción de Sc e Y en la superficie $\text{GaN}(0001) - 2 \times 2$), su estabilidad se asocia directamente a que el Sc se enlaza con cuatro átomos de Ga de la primera monocapa (fuertemente atado a la superficie), mientras que los sitios T4 y H3 (enlazados con 3 átomos de Ga) son metaestables con valores de energías relativas mayores, 0.08 eV y 0.07 eV, respectivamente. Por otro lado, el sitio Top representa una mayor barrera de difusión para el Sc con un valor de 1.36 eV. Por lo tanto, la difusión de los adátomos de Sc sólo es posible a través de las trayectorias: Bridge-T4-Bridge-H3 y Bridge-H3-Bridge-T4. La trayectoria para la difusión del Sc se

presenta en la Figura 3.13(A). Las energías relativas se reportan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Energías relativas de los adátomos de *Sc* para sitios selectos en una superficie terminada en una monocapa de *Ga*. La energía de referencia es aquella que corresponde al sitio más estable cuando el adátomo de *Sc* está sobre la superficie

Sitio	Sc encima (eV)	Sitio	Sc abajo, Ga enlaza con Sc	Sc abajo, Ga enlaza con Ga
T4	0.08	T4	-1.12	-1.52
H3	0.07	H3	-1.13	-1.50
Top	1.36	Top	-0.01	-0.93
Bridge	0.00	Bridge	-1.00	-1.34, -1.36

En el crecimiento de un material es primordial conocer como los átomos se adsorben o migran hacia capas interiores del sustrato. Por tal motivo, investigamos la migración de *Sc* hacia la primera monocapa de GaN cuando éste se deposita en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). Este fenómeno se explica mediante la termodinámica usando el criterio de entalpías de formación (ya que $\Delta H_{\text{ScN}}^f > \Delta H_{\text{GaN}}^f$). Se analiza el intercambio Sc/Ga, que genera dos posibles sitios de alta simetría; los del primer tipo son: T4-1, H3-1 y Br1, y del segundo tipo son: T4-2, H3-2, Br2 y Br3, Figura 1.1(C). El sitio Br1 se ubica entre un átomo de *Sc* y uno de *Ga* de la primera monocapa. Los sitios Br2 y Br3 se forman entre dos átomos de *Ga* de la primera monocapa. Br2 separa a los sitios T4 y H3-2, mientras que, Br2 está entre el sitio H3 y T4-2. La energía del sitio Bridge se considera como referencia.

El proceso de relajación indica que el sitio T4-2 es el de más baja energía. Se grafica la posible trayectoria de difusión para el adátomo de *Ga*. En este gráfico 3.13(B) se ve que el sitio H3-2 tiene una energía de 0.02 eV mayor a la del sitio T4-2, lo que significa que este sitio es metaestable. La barrera de energía que impide la difusión del adátomo

de Ga se presenta en el sitio Br1, con una energía de 0.52 eV mayor a la del sitio T4-2. La difusión del adátomo sobre la superficie sólo es posible en la trayectoria dibujada por los sitios: T4-2—Br3—H3-1—Br1—T4-1—Br2—H3-2. El resumen de las energías relativas para cada sitio de adsorción se reporta en la Tabla 3.5.

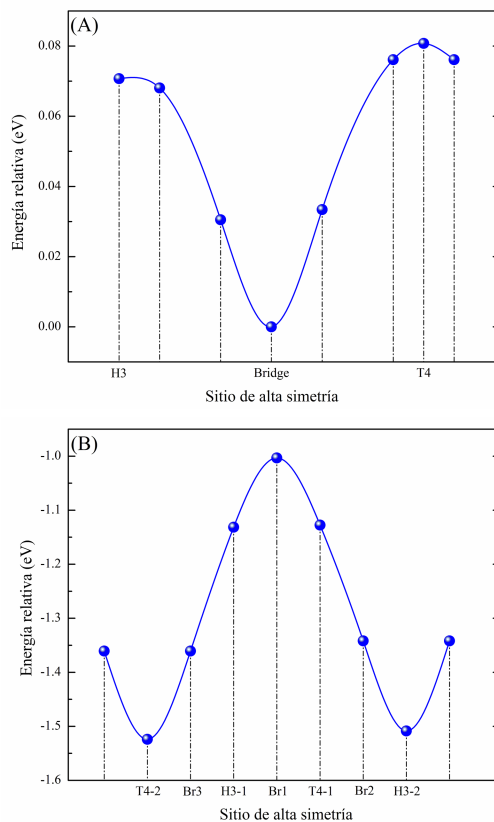


Figura 3.13: Trayectorias de difusión en (eV) para: (A) Sc sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga, (B) Ga sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga.

3.4.1. Estabilidad del ScN sobre GaN(000 $\bar{1}$)

La formación de nanoestructuras de ScN sobre GaN(000 $\bar{1}$) se estudió variando la cobertura de Sc en la superficie. Se considera desde 1/4 (1 átomo) hasta 1 monocapa (4 átomos). Para 1/4 de monocapa el sitio más estable es Bridge, mientras que para

1/2 monocapa el sitio más estable es H3, de igual forma para 3/4 de monocapa un sitio más favorable es H3. La cobertura de 1 monocapa tiene al sitio T4 como el más estable. Este resultado difiere al de la superficie GaN(0001) el cuál presenta un mismo sitio de adsorción para todas las coberturas. La diferencia se asocia directamente a la terminación de la superficie (en una monocapa de Ga). Mediante las energías de formación utilizando la ecuación 3.1 se puede observar que una monocapa en el sitio T4 es la más favorable, mientras que para 1/2 y 3/4 de monocapa el sitio H3 tiene energías de $0.16 \text{ eV}/(1 \times 1)$ y $0.24 \text{ eV}/(1 \times 1)$ mayores que para una monocapa, respectivamente. Una tendencia similar se muestra para 1/4 de monocapa en el sitio Bridge, que tiene una energía de formación $0.18 \text{ eV}/(1 \times 1)$ mayor a la de la estructura más estable (1 ML sitio T4). La Figura 3.14 muestra la dependencia del sitio de adsorción con respecto a la cobertura de Sc.

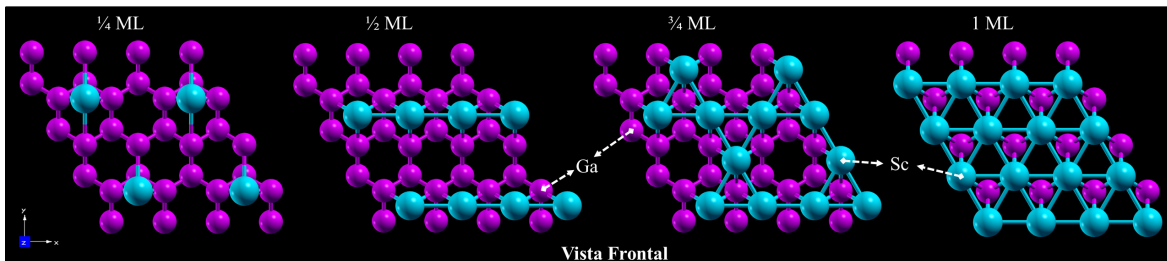


Figura 3.14: Dependencia del sitio de adsorción con respecto a la cobertura de Sc sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$).

Los resultados muestran que es más estable la formación de monocapas de Sc sobre GaN. Sin embargo el Sc puede migrar hacia capas interiores de Ga y reemplazarlo para formar nuevas estructuras. Es posible la formación de una monocapa de Sc en lugar de la primera monocapa de Ga en la superficie. El cálculo de la energía de formación de la superficie (SFE) [ecuación 3.1] permite determinar la estabilidad del crecimiento de ScN sobre GaN y los rangos de potencial químico permitido para cada estructura (el formalismo se describió en la sección 3.3.1).

En el estudio de las energías de formación, la superficie GaN(000 $\bar{1}$) terminada en una monocapa de Ga se considera como la referencia. Los modelos con menor energía de formación se pueden realizar experimentalmente, por lo tanto, sólo vamos a discutir aquellos de menor SFE. La descripción de los rangos de estabilidad se va a dar de 0 eV (para condiciones ricas en Ga) hasta -0.99 eV para condiciones ricas en N. Bajo condiciones ricas en Ga es posible la formación de una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga, esta estructura sigue el crecimiento tipo wurtzita con una distorción en los ángulos de enlace, como se puede ver en la Figura 3.15. Por otro lado, cuando se incrementa el contenido de N hasta alcanzar condiciones ricas, es posible la formación de una superficie terminada en una bicapa de ScN. La formación de la estructura se da al reemplazar una monocapa de Ga por una de Sc en una estructura tipo wurtzita, ver Figura 3.15.

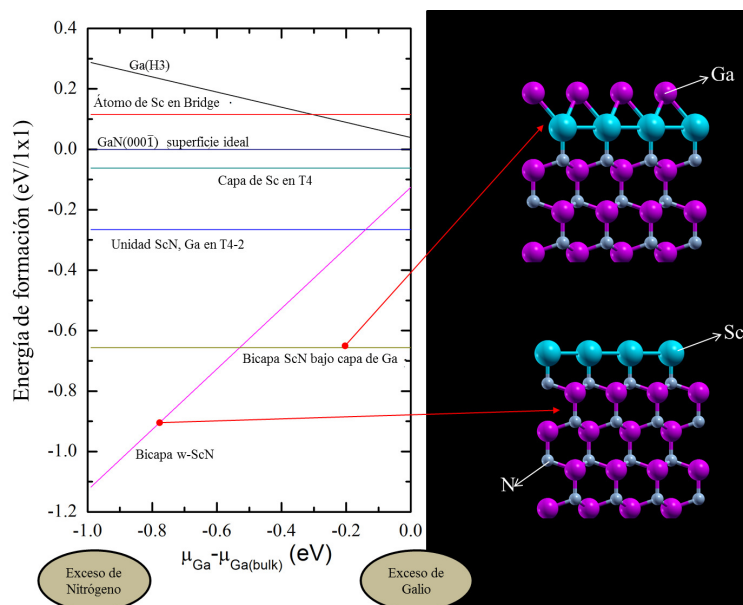


Figura 3.15: Energía de formación de la superficie para la formación de ScN sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$).

3.4.2. Propiedades electrónicas de las estructuras ScN/GaN(000 $\bar{1}$)

En esta subsección se reporta la densidad de estados total y parcial para la superficie GaN(000 $\bar{1}$) en ausencia de adátomos (Figura 3.16). También, se reporta la DOS y pDOS para los modelos estables con formación de nano-estructuras de ScN (Figura 3.17). La DOS mostrada en la Figura 3.16 tiene un comportamiento metálico inducido por los orbitales p de los átomos de Ga que forman la primera monocapa de la superficie. Los orbitales Ga- p también contribuyen a las bandas vacías. Las bandas ocupadas están pobladas principalmente por los orbitales p de los átomos de N.

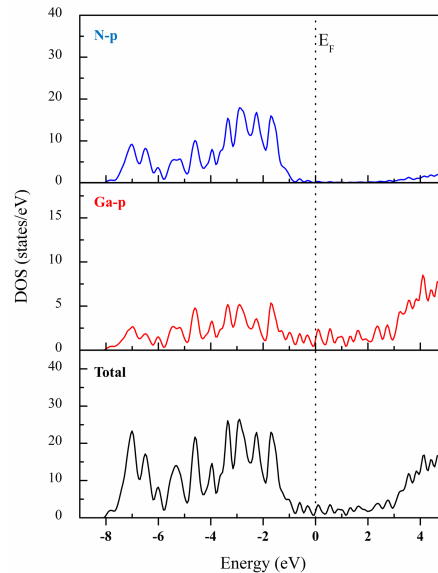


Figura 3.16: Densidad de estados total y parcial para la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) sin adsorbentes.

En la Figura 3.17(A) se muestra la DOS para la formación de una bicapa de ScN sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). El resultado indica que la estructura tiene un comportamiento metálico inducido por la presencia de ScN en la superficie (orbitales Sc- d y en menor medida los orbitales Sc- s). La contribución de los orbitales p del Ga en el nivel de Fermi disminuye sustancialmente porque los átomos de Ga se encuentran en

capas interiores de la superficie (3ra ML). Es importante notar que para el régimen de energía considerado, la mayor contribución a la DOS alrededor del nivel de Fermi pertenece al orbital $Sc-d$ (en el rango de -1.5 eV a 4.5 eV). En la Figura 3.17(B) se muestra la DOS para la formación de una bicapa de ScN por debajo de una capa de Ga. En esta estructura se mantiene un comportamiento metálico con contribuciones de los orbitales $Sc-d$ y $Ga-p$ en las vecindades del nivel de Fermi. La aportación de los orbitales p del Ga se ve incrementada por la existencia de una monocapa de Ga sobre la nanoestructura de ScN. Las contribuciones de los orbitales $Ga-s$ y $Sc-s$ son marginales.

La presencia de las bicapas de ScN en la superficie de GaN genera un comportamiento metálico mejorado, que impacta directamente en las propiedades de conducción de las interfaces ScN/GaN.

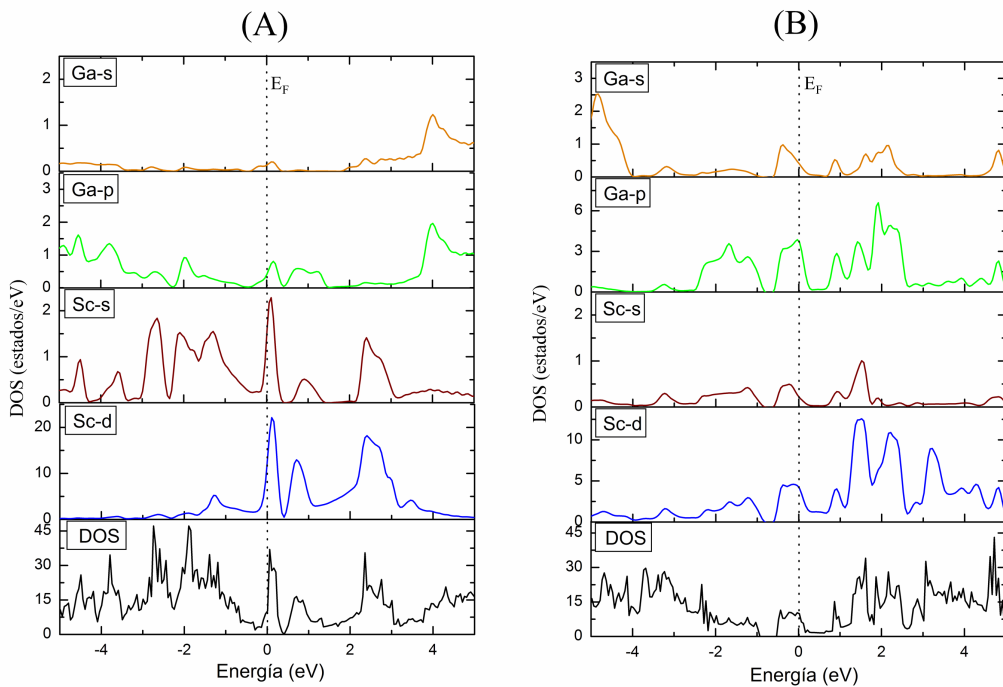


Figura 3.17: Densidad total y parcial para las superficies de ScN/GaN(000 $\bar{1}$) más estables: (A) superficie terminada en una bicapa de ScN y (B) superficie con una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga.

3.5. Adsorción de Y y nanoestructuras de YN sobre GaN(000 $\bar{1}$) – 2 × 2

Se reportan los resultados de la adsorción y migración de Y en la superficie GaN(000 $\bar{1}$). Los estudios se realizan de manera similar al caso del Sc. La adsorción de Y se produce en sitios de alta simetría, Figura 1.1(C). Usando estos sitios se realizó la minimización energética de la adsorción de Y, la cual mostró al sitio Bridge como el más estable. Del resultado podemos observar que en esta estructura el Y se enlaza con cuatro átomos de Ga de la primera monocapa por lo que es evidente que la terminación de la superficie (terminada en una monocapa de Ga) y el tamaño de los adátomos influye en la estabilidad. Los sitios H3 y T4 son metaestables, con energías relativas de 0.12 eV y 0.13 eV mayores a la del sitio más estable (Tabla 3.6). La energía potencial de la superficie se muestra en la Figura 3.18(A) (el mínimo de energía determina al sitio más estable y el de mayor energía a la barrera de difusión). La difusión de Y en esta superficie es altamente favorable dado que la barrera energética es pequeña (la difusión se lleva a cabo a través de la trayectoria Bridge-T4-Bridge-H3). Esto indica que el Y tiene movilidad para encontrar vacancias, defectos de apilamiento, o tener la suficiente energía para intercambiarse directamente con el Ga de la primera monocapa. Usando el criterio de las entalpías de formación ($\Delta H_{\text{YN}}^f > \Delta H_{\text{GaN}}^f$), se estudia la posible migración de Y hacia la primera monocapa de Ga. Los nuevos adátomos (Ga) se pueden adsorber en diferentes sitios de alta simetría sobre la superficie. La adsorción del nuevo adátomo sucede en un sitio T4-2 como la fase más estable, como se muestra en la Tabla 3.6. Este resultado se asemeja con el previamente obtenido para la migración de Sc en la misma superficie. De la Figura 3.18(B) se observa que T4-2 presenta el mínimo global, mientras que el sitio H3-2 es un mínimo local con una energía relativa mayor de 0.02 eV. La difusión del Ga sobre la superficie sucede sólo a través de la barrera de difusión

Br1 que tiene un valor de ~ 0.77 eV. Esta barrera es la de menor energía, ya que la difusión a través del sitio Top-1 no es favorable. La trayectoria de difusión propuesta para el adátmo de Ga es T4-2—Br3—H3-1—Br1—T4-1—Br2—H3-2.

Tabla 3.6: Energías relativas de los adátomos de Y en sitios selectos para una superficie terminada en una monocapa de Ga, la energía de referencia pertenece a la del sitio más estable para la adsorción de Y sobre la superficie limpia

Sitio	Sc encima (eV)	Sitio	Sc abajo, Ga enlaza con Sc	Sc abajo, Ga enlaza con Ga
T4	0.12	T4	-1.12	-1.76
H3	0.13	H3	-1.13	-1.74
Top	1.13	Top	0.18	-1.14
Bridge	0.00	Bridge	-0.99	-1.53, -1.55

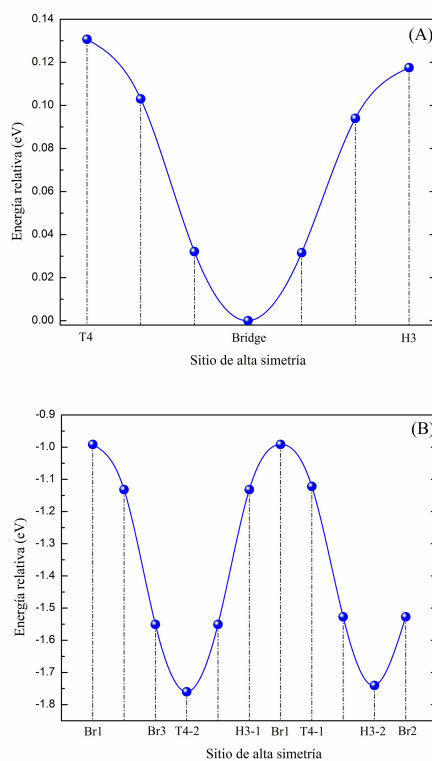


Figura 3.18: Trayectorias de difusión (en eV) para: (A) adátomos de Y sobre la superficie limpia y (B) para los adátomos de Ga desplazados de la primera monocapa.

3.5.1. Nanoestructuras de YN sobre GaN(000 $\bar{1}$)

Estudiamos la energía de formación como función de la cobertura de Y, Figura 3.19. Para la obtención de las SFE se utilizó la ecuación 3.1. La adsorción de 1/4 de monocapa en el sitio Bridge tiene la energía mínima más baja. En la gráfica se muestra que la formación de películas delgadas de Y (1 ML) en el sitio T4 es inestable, con una energía de formación ~ 0.11 eV mayor a la más estable. La adsorción de 3/4 de monocapa en el sitio H3 es aún menos estable, presenta una energía mayor de ~ 0.12 eV. La adsorción de 1/2 monocapa en el sitio H3 también es inestable con una energía de formación de ~ 0.06 eV mayor. La adsorción de 1/4 de monocapa en el sitio Bridge es la fase más estable. Este resultado es inesperado ya que el interés de este trabajo es analizar el crecimiento de YN que se da después de migrar monocapas de Y hacia la primera monocapa de Ga en la superficie.

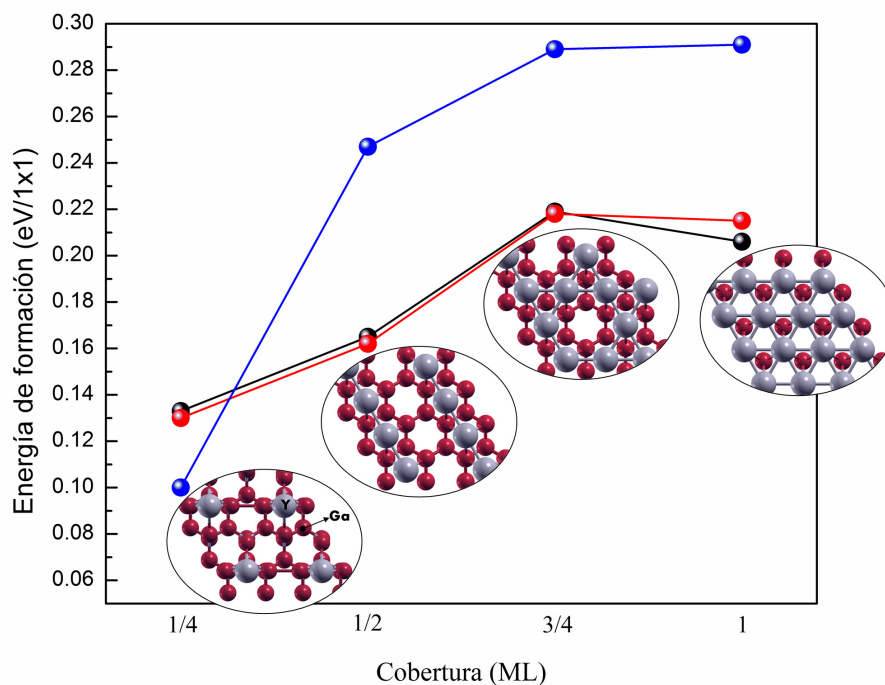


Figura 3.19: Dependencia de la cobertura con respecto al sitio de adsorción de Y sobre la superficie limpia de GaN(000 $\bar{1}$).

Como la adsorción de la monocapa de Y es inestable, se consideró la migración del Y hacia la primera monocapa de Ga (esperando una re-estabilización estructural). La monocapa de Ga desplazada se adsorbió sobre la superficie. Los resultados para condiciones ricas en Ga indican que la formación de una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga es menos estable que la migración de un sólo átomo de Y hacia la primera monocapa, formando sólo una unidad de YN, Figura 3.20. Este resultado puede ser causado por un exceso de tensión en la superficie. En el estudio de la formación de bicapas de YN, otra posibilidad es reemplazar la primera monocapa de Ga por una de Y, los átomos de Ga desplazados no se toman en cuenta en la relajación estructural (éstos probablemente formen algunas estructuras tipo *cluster* en la superficie). Con esto, para condiciones ricas en N se muestra estable la formación de una bicapa de YN tipo cúbica sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga (Figura 3.20). En la sección de propiedades electrónicas se analiza la inestabilidad en la formación de una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga.

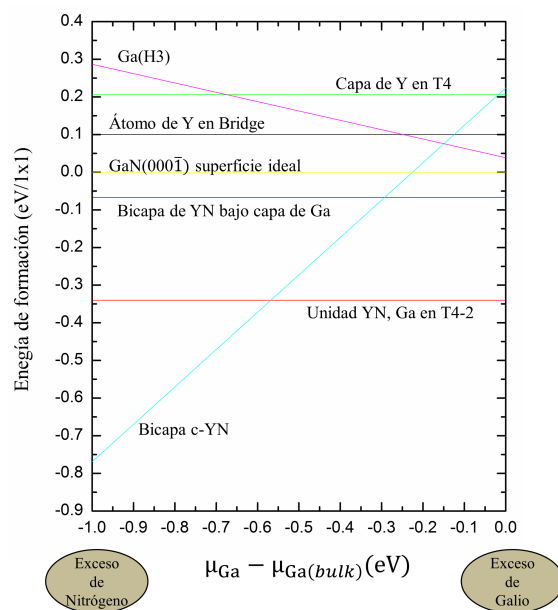


Figura 3.20: Energías de formación de la superficie para el Y en la superficie GaN(0001̄).

En la Figura 3.21 se presenta un diagrama de fases que mapea un rango de potencial químico completo, desde condiciones ricas en Ga hasta ricas en N y de condiciones ricas a pobres en Y. Para condiciones pobres en Y y todo el rango permitido para Ga y N (parte inferior del diagrama) se obtiene la estructura limpia como la más estable. Este resultado no es sorprendente ya que bajo estas condiciones se simula la ausencia de Y. Para condiciones ricas en Y y de moderadas a ricas en Ga (parte superior derecha del diagrama) la estructura favorable es sólo un átomo de Y enlazado a un N de la primera monocapa (unidad YN). Este resultado indica que la formación de una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga no es estable. Finalmente, bajo condiciones ricas en Y y N (parte superior izquierda del diagrama), en un rango de potencial químico reducido se encuentra estable la formación de una bicapa de YN. Esta estructura estable es cúbica y rompe con el comportamiento observado anteriormente tanto para Y como para Sc, donde la fase wurtzita es preferente. De igual manera, la constitución de esta estructura tipo cúbica se asocia directamente a la terminación de la superficie y al estrés que generan los átomos de Y en la superficie.

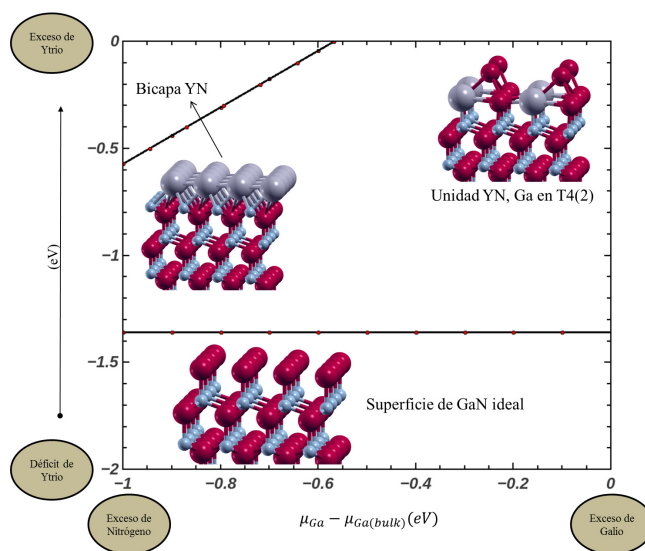


Figura 3.21: Diagrama de fases de la formación de YN en la superficie GaN(000 $\bar{1}$).

3.5.2. Propiedades electrónicas del YN/GaN(000 $\bar{1}$)

Se reporta la densidad de estados total y parcial para la formación de la estructura cúbica de YN, la cuál es estable para condiciones ricas en Y y N, Figura 3.22(A). Se nota un comportamiento metálico el cual es inducido por los orbitales d del Y. La formación de YN en la superficie reduce en gran medida la contribución de los orbitales p del Ga en el nivel de Fermi. Este efecto se genera ya que la primera monocapa de Ga se encuentra en capas interiores. A energías menores que el nivel de Fermi las bandas se forman por los orbitales N- p , en un rango de energía entre -7 eV hasta -3 eV. Para energías mayores que el nivel de Fermi los estados desocupados se forman de los orbitales Y- d y Ga- p (en un rango de energía aproximadamente de 0 eV hasta 4.5 eV).

En el inciso (B) de la Figura 3.22 se presenta la densidad de estados total y parcial para el YN formado debajo de una monocapa de Ga, esta estructura es inestable termodinámicamente en la aproximación utilizada. Se reportan para comparación con la DOS y pDOS del sistema estable [Figura 3.22(C)]. La estructura unidad YN [Figura 3.22(C)] presenta un comportamiento metálico principalmente inducido por los orbitales p del Ga en la superficie. En el nivel de Fermi los orbitales d del átomo de Y presente en la superficie tienen una menor contribución (sólo una unidad YN). Ya que hay tres unidades de GaN en la superficie (que completan la primera monocapa), los orbitales p del Ga tienen una mayor contribución al nivel de Fermi. Para energías por debajo del nivel de Fermi las bandas se forman por los orbitales N- p en un rango de energía de -8 eV hasta -1 eV. A energías mayores que el nivel de Fermi la contribución de los orbitales Y- d y Ga- p son importantes en un rango entre 1.5 eV a 5 eV.

Es importante notar que la formación de YN en estructura cúbica afecta en gran medida las propiedades electrónicas del GaN. Mientras que la formación de una unidad

YN genera cambios menos pronunciados, manteniendo una DOS similar a la reportada para la superficie sin adsorbentes, ver Figura 3.16.

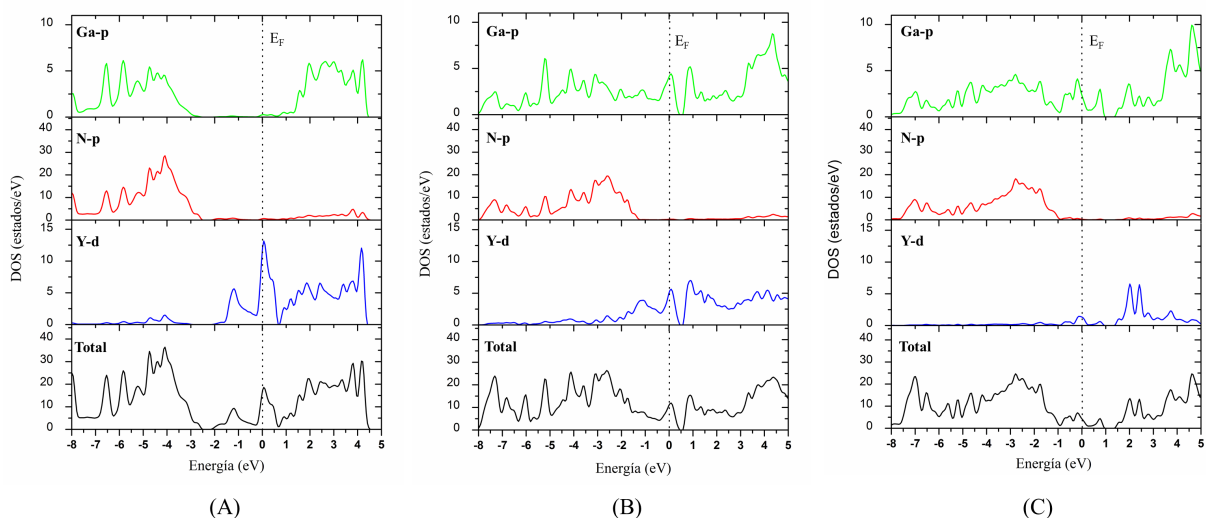


Figura 3.22: Densidad total y parcial de estados para las estructuras más estables de YN/GaN(000 $\bar{1}$): (A) estructura tipo cúbica de YN, (B) bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga (inestable), y (C) par YN formado en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$).

El análisis de la hibridación entre orbitales es primordial para la descripción de la formación de enlaces covalentes en diferentes sistemas [94–97]. Es bien conocido en la química que los enlaces con mayor covalencia generan estructuras más estables. Ya que la estructura con una unidad YN es más estable que la bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga (ver Figura 3.20), se compara la densidad de estados parcial por orbital. Se analiza el rango de energía en el cual existe hibridación de los orbitales Y-*d* con los orbitales N-*p* en la banda de valencia. Por otra parte, se puede complementar la descripción de la estabilidad estructural de la unidad YN en términos de los estados de enlace y anti-enlace a través del formalismo *crystal orbital Hamilton population* (COHP) [98,99]. Esta discusión no se hace en este trabajo.

En la Figura 3.23(A) se presenta la densidad de estados parcial por orbital para la unidad YN de la estructura (C) en la Figura 3.22. Para energías menores al nivel de Fermi, de -7 eV hasta -1 eV los orbitales degenerados N- p_x y N- p_y contribuyen a la DOS. La simetría de la superficie conduce a la degeneración vista en estos orbitales. Entre ~ -5 eV hasta ~ -1 eV el orbital N- p_z presenta una mayor contribución. La incorporación del Y en la superficie rompe la simetría en la dirección z , por lo que, el orbital N- p_z pierde la degeneración con los orbitales N- p_x y N- p_y . De ~ -5 eV hasta ~ 0 eV el orbital no degenerado Y- d_{z^2} contribuye, éste se enlaza a lo largo del eje z con el orbital N- p_z . Alrededor del nivel de Fermi los orbitales degenerados Y- $d_{x^2-y^2}$ e Y- d_{xy} tienen su mayor contribución. A energías mayores que el nivel de Fermi todos los orbitales d del Y contribuyen. Siendo los orbitales Y- d_{zx} e Y- d_{yz} los que tienen mayor aportación a los estados desocupados. Después del análisis de las contribuciones de los orbitales podemos ver que existe una tendencia a formar estados covalentes entre los orbitales Y- d_{z^2} y N- p_z en un rango de energía bien definido, de ~ -1.5 eV hasta -4.5 eV. La hibridación entre los orbitales $p-d$ da una explicación cualitativa de la estabilidad termodinámica encontrada en el sistema. Para corroborar esta idea sería deseable realizar un análisis cuantitativo del enlace. Dicho estudio no se realizó en esta tesis.

Con respecto a la densidad parcial de estados por orbital para la unidad YN correspondiente a la bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga [Figura 3.23(B)]. Un análisis similar indica que existe una hibridación entre los orbitales Y- d_{z^2} y N- p_z en un rango de energía más reducido (entre ~ -1.5 eV hasta ~ -3 eV). Este resultado es consistente con las energías de formación de la superficie. Esta comparación da una idea de la mayor estabilidad termodinámica de la unidad YN que de la bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga.

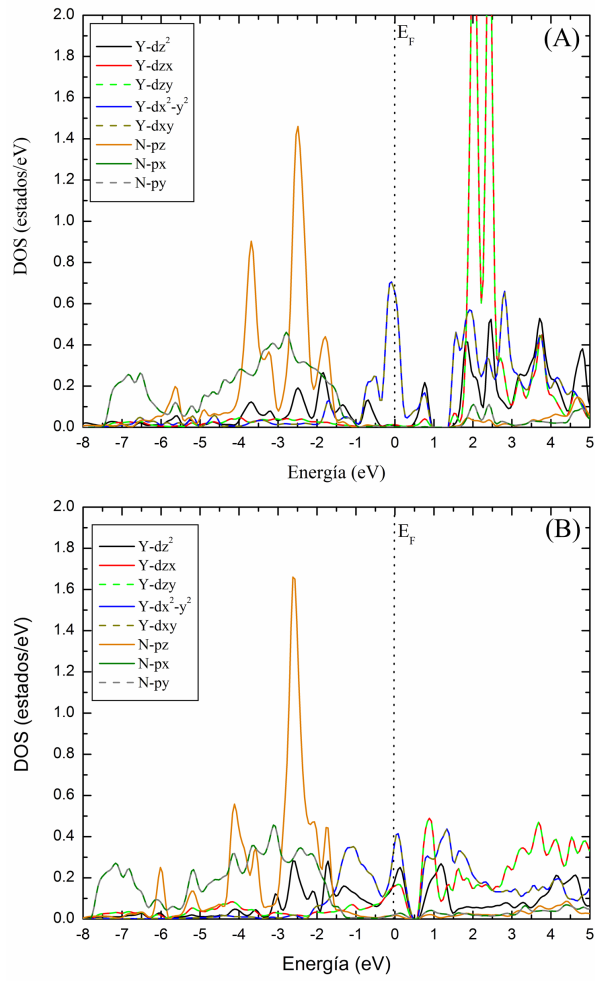


Figura 3.23: Densidad parcial de estados para una unidad YN en las superficies: (A) unidad YN estable energéticamente en la superficie GaN(000 $\bar{1}$) y (B) unidad YN de la bicapa de YN (energéticamente inestable).

3.6. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se estudió la adsorción, difusión y migración de Sc e Y en las superficies GaN(0001) y GaN(000 $\bar{1}$). La adsorción del Sc e Y sobre GaN(0001) sucede en los sitios T4 como los más favorables. Los resultados muestran que la difusión de Sc e Y sobre la superficie de GaN(0001) terminada en una bicapa de Ga es más favorable que la difusión en la superficie terminada en una bicapa de GaN. La migración de los átomos de Sc e Y a la primera monocapa de la superficie terminada en una bicapa de GaN es más probable que la adsorción sobre la superficie. La migración de Sc e Y en la superficie propuesta para condiciones ricas en Ga muestra que es más viable que los átomos de Sc e Y migren hacia la tercera monocapa formando unidades ScN e YN. Los estudios de estabilidad con respecto a la cobertura de Sc e Y muestran que las estructuras son más estables cuando una monocapa completa migra hacia capas interiores. De lo anterior y teniendo en cuenta las condiciones de crecimiento, se obtuvieron tres estructuras estables: para condiciones ricas en N se obtiene una superficie terminada en una bicapa de w-ScN ó w-YN, para condiciones intermedias se forma una bicapa de ScN ó YN por debajo de una monocapa de Ga, y para condiciones ricas en Ga se obtiene una bicapa de ScN ó YN por debajo de una bicapa de Ga. Todas las estructuras siguen el crecimiento en fase wurtzita. Los diagramas de fases demuestran que el crecimiento de ScN se da en un rango de potencial químico mayor que el de YN, siendo esta la mayor diferencia entre ambos sistemas. Las estructuras obtenidas presentan un comportamiento metálico.

Para la adsorción y migración de Sc sobre la superficie terminada en una monocapa de Ga se encontró estable la formación de una bicapa w-ScN para condiciones ricas en N, mientras que para condiciones ricas en Ga se encontró estable una bicapa de ScN por debajo de una monocapa de Ga. Ambas estructuras tienen un carácter metálico. Para

condiciones ricas en N sólo se encontró estable la estructura terminada en una bicapa de YN en fase cúbica, bajo condiciones ricas en Ga se obtuvo que una bicapa de YN por debajo de una monocapa de Ga es inestable, en su lugar sólo una unidad YN es estable. Un análisis de las densidades parciales de estados provee una explicación cualitativa de la estabilidad termodinámica de la unidad YN, este resultado se asocia a la terminación de la superficie y al radio de los átomos de Y. Finalmente, en el diagrama de fases se puede ver que no existe ningún rango de potencial químico que permita el crecimiento de bicapas de YN por debajo de una monocapa de Ga.

Perspectivas: En este trabajo se han estudiado los estados iniciales del crecimiento de ScN e YN en fase wurtzita. Como proyecto se plantea la comparación y análisis de la estabilidad de interfaces de YN/GaN y ScN/GaN crecidas en diferentes direcciones, utilizando el formalismo de la energía de formación de la interface. También, sería altamente viable el estudio de la interface entre la aleación YScN y GaN.

Capítulo 4

Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del Mn_3N_2

En la actualidad existe un gran interés en investigar sistemas bidimensionales. Durante el desarrollo de la tesis se realizó una estancia de investigación (establecida en el protocolo de tesis) en la Universidad de Ohio (Estados Unidos) para estudiar propiedades magnéticas de sistemas bidimensionales bajo la supervisión del Dr. A.R. Smith. En este capítulo describimos los cálculos de primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ que se realizaron en la Universidad de Ohio. El objetivo es modelar las estructuras atómicas experimentales formadas en las terrazas de pirámides de Mn_3N_2 crecidas en la dirección (001). Los estudios usan la energía de formación de la superficie para determinar las estructuras más estables. La principal aportación de este trabajo es la demostración de formación de pirámides de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ con tres diferentes terrazas [100].

4.1. Introducción

Semiconductores que presentan propiedades magnéticas al doparlos con átomos de metales de transición han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones en dispositivos espintrónicos. K. Wang *et al.* [101] han reportado estudios de microscopía de efecto tunel (STM) y primeros principios en sistemas MnGaN, donde es posible la formación de una estructura $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ 2D sobre la superficie GaN(0001). Esta estructura 2D es candidata para inyección de espín dentro de un dispositivo optoelectrónico de brecha energética prohibida grande (basado en GaN) [101]. Se ha mostrado que el GaN y ZnO son idóneos para formar semiconductores magnéticos diluidos, si estos son dopados con metales de transición magnéticos [102–105]. Especialmente, se ha encontrado que estos DMSs presentan una fuerte interacción ferromagnética entre impurezas (dopante) y huecos (semiconductor) [106]. Se ha visto ferromagnetismo a temperatura ambiente en nanorrodillos de GaN dopados con Mn [107]. También, se reportó un orden magnético en GaN implantado con europio [108].

Por otro lado, los nitruros de metales de transición han sido de amplio interés científico por sus excelentes propiedades electrónicas y magnéticas [109,110]. También, son base para la formación de heteroestructuras magnéticas y magnético-semiconductoras [111,112]. Por lo que es necesario conocer las estructuras atómicas de esos nitruros y sus reconstrucciones superficiales. Avances en el estudio de sistemas Mn-N en bulto han sido reportados por varios grupos de investigación [113–117]. Con el uso de la epitaxia de haces moleculares es posible obtener varias estructuras tipo Mn-N variando las condiciones de crecimiento (Temperatura y razón de flujo Mn/N) [118].

La existencia de resultados experimentales, motiva que en este trabajo nos enfoquemos a estudiar superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$. H. Yang *et al.* reportaron estudios de

microscopía de efecto túnel con polarización de espín en superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(010)$, donde un efecto de polarización de espín explica la formación de perfiles atómicos en filas [119]. Estudios de microscopía de efecto túnel (STM) aplicados a superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ clarifican la existencia de dos reconstrucciones de la superficie; una superficie terminada en Mn con una periodicidad (1×1) y otra formando tetrámeros de Mn en una superficie con periodicidad $c(4 \times 2)$ [120]. También, Wang *et al.* [100] han mostrado que existe una anisotropía de espín en pirámides de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$. Este efecto puede ser causado por la pérdida de ligandos de N en cada tercera terraza (capas de Mn) [100]. Además, se reportaron perfiles de corriente contra voltaje en las pirámides. Los contrastes electrónicos tienen una secuencia de intensidades dada como: (modelo A) capa de Mn > (modelo B) capa de $\text{MnN}_{(1)}$ > (modelo C) capa de $\text{MnN}_{(2)}$ [100].

Para explicar la formación de nano-pirámides de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ crecidas mediante epitaxia de haces moleculares y caracterizadas in-situ con el microscopio de efecto túnel (STM), se propone realizar cálculos de primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

4.2. Metodología

Se realizaron estudios de primeros principios tomando en cuenta la polarización del espín, dentro de la teoría del funcional de la densidad según se encuentra desarrollado en el código PWscf del paquete Quantum ESPRESSO. Las energías de intercambio y correlación se trataron con la aproximación del gradiente generalizado [67]. Los estados electrónicos se expandieron en ondas planas, las cuales fueron truncadas hasta una energía cinética de corte de 30 Ry. Se utilizaron pseudopotenciales ultra suaves para reemplazar a los electrones del *core*, según Vanderbilt [80]. Se llevó a cabo una

convergencia con los siguientes parámetros: en fuerza hasta 2.0×10^{-3} Ry/Å y energía hasta 1.0×10^{-4} Ry. La integración en el espacio recíproco (dentro de la primera zona de Brillouin) se realizó con un smearing de 0.01 Ry [121] y un mallado de puntos k con volumen de $6 \times 6 \times 1$ [83]. Los efectos de alta correlación electrónica que comienzan a ser importantes en metales de transición no son tomados en cuenta, ya que la aproximación GGA+U aplicada al Mn_3N_2 en el bulto da resultados similares a los encontrados usando solo GGA [122]. Los resultados se presentan a partir de la proxima sección.

4.3. Estructuras atómicas del Mn y Mn_3N_2

Existe controversia acerca del polimorfo más estable del Mn [123–125]. Se han reportado estudios para determinar la estructura más favorable así como el orden magnético del Mn. D. Hobbs *et al.* [123] mostraron mediante estudios de primeros principios que el orden energético de los polimorfos de Mn a una presión igual a cero es: fase cúbica (α) < fase cúbica simple (β) < fase centrada en las caras (γ). Por otro lado, se ha propuesto una estructura más complicada con un arreglo complejo de espines no colineales, la cual es resultado directo de la competencia entre el efecto de la fuerza de enlace y los momentos magnéticos [124]. Los cálculos aquí reportados incluyen polarización de espín colineal, otras estructuras de espín más complicadas no se toman en cuenta.

La estructura α -Mn no magnética es cúbica centrada en el cuerpo con 58 átomos por celda unitaria. Esta configuración se ha reportado estable a temperatura ambiente [125]. La estructura se esquematiza en la Figura 4.1, tiene un parámetro de red óptimo de $a=8.56$ Å, en excelente acuerdo con cálculos previos ($a_{calculado}=8.53$ Å) [124].

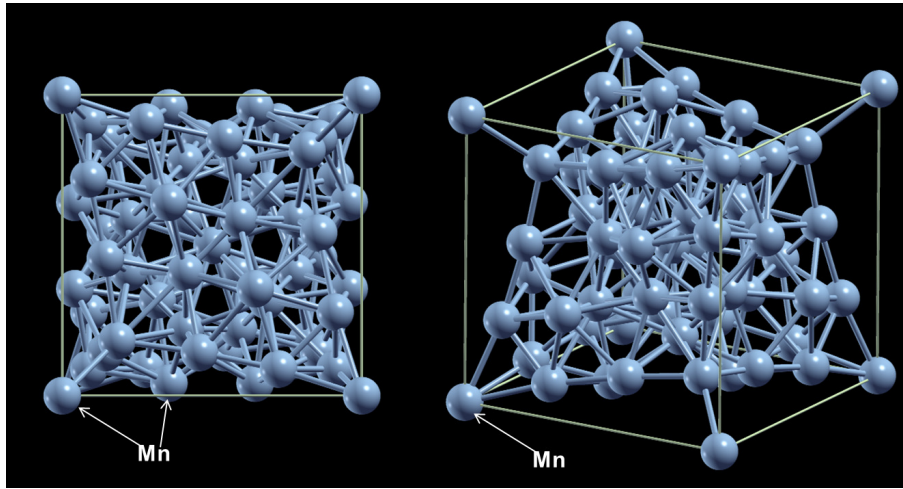


Figura 4.1: Modelo utilizado para el Mn en el bulto.

El Mn_3N_2 en el bulto se puede modelar con una estructura tetragonal centrada en las caras ó tetragonal centrada en el cuerpo [Figura 4.2]. Se utiliza una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) ya que tiene una celda con menor cantidad de átomos.

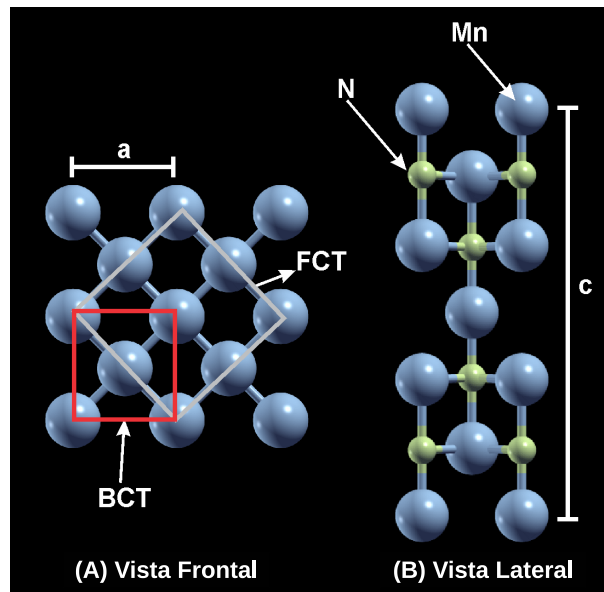


Figura 4.2: Esquema de los modelos para el Mn_3N_2 en el bulto.

Para determinar la configuración magnética más estable en la fase BCT se relaja la estructura. La configuración antiferromagnética $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ (AFM) se presenta como la más estable con una energía menor a la estructura ferromagnética (FM) y no magnética (NM) con valores relativos de 1.34 eV y 3.66 eV, respectivamente. Resumen de los resultados es presentado en la Tabla 4.1. Los cuáles están en buen acuerdo con otros reportados [126]. En cálculos previos se estableció que existe un orden AFM a lo largo de la dirección 001 [126]. Además, se puede ver que nuestros resultados poseen un excelente acuerdo con los valores experimentales (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Parámetros de red, magnetización total, absoluta y diferencias de energía para distintas configuraciones magnéticas del Mn_3N_2 . Los valores marcados con un * pertenecen a los reportados en [126]

	Mag Tot (μ_B)	Mag Abs (μ_B)	a(Å)	c(Å)	ΔE (eV)
NM	0.00	0.00	2.78	11.33	3.66
AFM	0.00	20.71	2.94	11.97	0.00
FM	17.31	17.74	2.90	11.82	1.34
AFM*	-	-	2.83*	11.52*	-
EXP*	-	-	2.97*	12.13*	-

Se definen dos subredes para calcular la magnetización: la primera describe al Mn en capas con vacancias de N (Mn_1), y en la segunda el Mn se enlaza con N en el mismo plano (Mn_2). Con la definición de las subredes se obtienen las cargas de Löwdin que se aproximan calculando la distribución de carga alrededor del átomo de Mn_1 ó Mn_2 proyectando las funciones de onda electrónicas en orbitales atómicos [56]. Este formalismo está desarrollado en el código PWscf. La Tabla 4.2 presenta los momentos magnéticos por átomo, los cuáles son comparables con los del experimento.

Tabla 4.2: Momentos magnéticos calculados para el Mn_3N_2 en el bulto. Los valores marcados con un * pertenecen a los reportados en [126]

AFM	Éste trabajo (μ_B)	Calculos previos (μ_B)	Experimento (μ_B)
Mn_1	3.43	3.00*	3.38-3.75*
Mn_2	3.44	2.80*	3.47-3.65*

Finalmente, se reproducen la densidades de estados (DOS) reportadas previamente [126] para verificar que la estructura propuesta es apropiada para construir las superficies. En la Figura 4.3(A) se muestra la DOS para la estructura AFM. En la Figura 4.3(B) se ve que la contribución más importante a la DOS se debe a los orbitales Mn- d en el rango de energías entre -4 eV y 4 eV, en buen acuerdo con lo reportado por Walter R. L. Lambrecht et al. [126]. Las diferencias mostradas por los orbitales Mn- d son generadas por el ambiente en el que se encuentra el Mn (Mn_1 enlazado con 2 átomos de N y Mn_2 enlazado con 4 átomos de N).

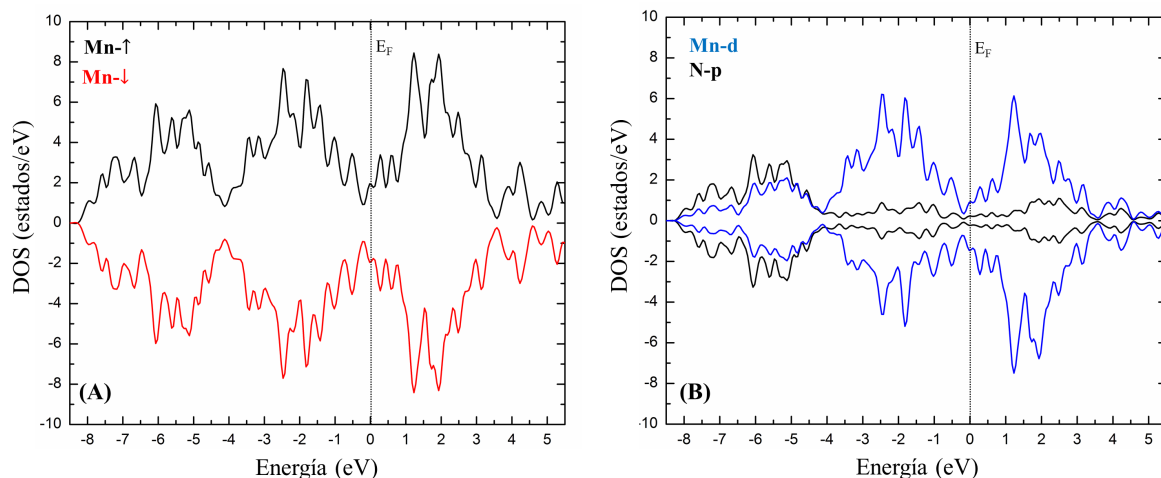


Figura 4.3: Densidad de estados: (A) total y (B) parcial, para el Mn_3N_2 en el bulto.

4.4. Las superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$

Estudios experimentales muestran la existencia de superficies con periodicidad (1×1) $[100, 120]$. Los modelos para la superficie (001) se despliegan en la figuras 4.4 y 4.5. En la Figura 4.4 presentamos los modelos para la periodicidad (1×1) : el modelo A se termina en una monocapa de Mn, los modelos A₁, B y C se terminan en una monocapa de MnN. Los modelos A y A₁, B y C están compuestos por 9, 8 y 7 capas atómicas, respectivamente. Debido a que el crecimiento de los sistemas (Mn_3N_2 $[100, 120]$) se realiza en una cámara de epitaxia de haces moleculares a temperaturas alrededor de 450 °C, existe la posibilidad de tener vacancias de N ó Mn en la superficie. Proponemos diferentes modelos para simular dichas vacancias en una periodicidad (2×2) , ver Figura 4.5. Los modelos de superficie con vacancias de N: en la primera monocapa (vacancia N-x(2×2), x= modelos B y C) y modelo A con vacancias en la segunda monocapa. El segundo tipo son modelos con vacancias de Mn: en la primera monocapa (vacancia de Mn), y modelo de superficie terminada en Mn (terminada en Mn-x(2×2), x=B y C), y modelo A terminado en una bicapa de Mn.

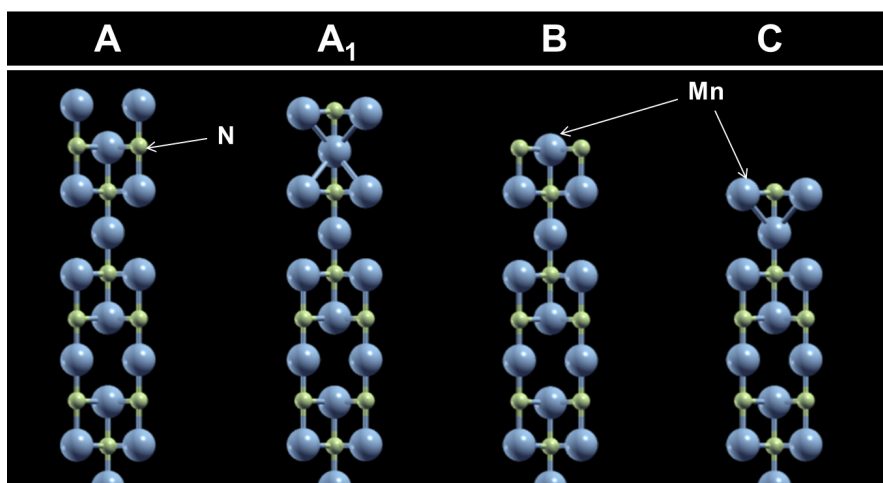


Figura 4.4: Modelos propuestos en periodicidad (1×1) para las superficies de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

En los modelos se toma ventaja de la simetría de inversión para generar dos superficies equivalentes. Se simula un comportamiento tipo bulto fijando las coordenadas del átomo central y relajando todas las demás. La transferencia de carga entre superficies equivalentes se elimina al tener un espacio vacío entre celdas unitarias adyacentes de alrededor de $\sim 11 \text{ \AA}$. Todas las configuraciones se prueban con momentos magnéticos en diferentes direcciones ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$, etc) hasta encontrar la más estable.

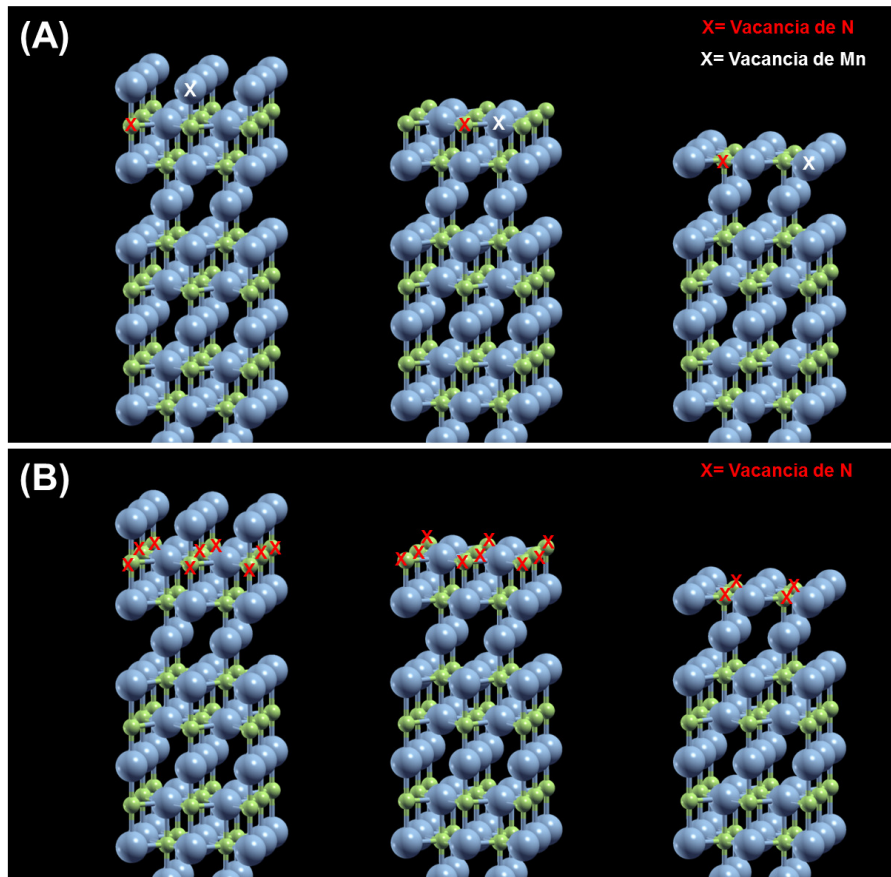


Figura 4.5: Modelos en periodicidad (2×2) para las superficies $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

4.5. Estabilidad de las superficies $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$

La estabilidad de los diferentes modelos se determina con la energía de formación de la superficie (SFE), la cuál es independiente del número de átomos en los modelos. El formalismo de SFE se ha adaptado para los sistemas bajo estudio [93]. Esta consideración implica que $\Delta\mu = 3\mu_{\text{Mn}} - 2\mu_{\text{N}}$ y $\mu_{\text{Mn}_3\text{N}_2}^{\text{bulk}} = 3\mu_{\text{Mn}} + 2\mu_{\text{N}}$ con $3\mu_{\text{Mn}} < 3\mu_{\text{Mn}(\text{bulk})}$ y $2\mu_{\text{N}} < 2\mu_{\text{N}_2(\text{molécula})}$, para evitar la descomposición del Mn_3N_2 en sus reactivos. Con esto la energía de formación se puede escribir como:

$$E_{\text{formacion}} = \frac{1}{2A} \left\{ E^{\text{slab}} - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{\text{Mn}}}{3} + \frac{n_{\text{N}}}{2} \right) \mu_{\text{Mn}_3\text{N}_2}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2} \left(\frac{n_{\text{Mn}}}{3} - \frac{n_{\text{N}}}{2} \right) \Delta\mu \right\} \quad (4.1)$$

donde A es el área de la superficie, n_i es el número de átomos para cada especie, y μ_i es el potencial químico de la i -ésima especie. Los límites para la SFE son: condiciones ricas en Mn ($3\mu_{\text{Mn}} - 2\mu_{\text{N}} + \Delta H_f^{\text{Mn}_3\text{N}_2}$), y condiciones ricas en N ($3\mu_{\text{Mn}} - 2\mu_{\text{N}} - \Delta H_f^{\text{Mn}_3\text{N}_2}$), donde la entalpía de formación calculada es $\Delta H_f^{\text{Mn}_3\text{N}_2} = 3\mu_{\text{Mn}(\text{bulk})} + 2\mu_{\text{N}(\text{molécula})} - \mu_{\text{Mn}_3\text{N}_2}^{\text{bulk}} = 2.03$ eV.

En la Figura 4.6 se presenta la SFE en [eV/(1×1)] graficada para condiciones ricas en Mn y N. Para condiciones ricas en Mn, según el Mn_3N_2 en bulto, se esperaba estable una estructura con el modelo A, a ciertas condiciones de crecimiento experimental se esperaba estable una estructura c(4×2) con tetrámeros en la primera monocapa [120]. El análisis de las energías de formación indica que para condiciones ricas en Mn las estructuras propuestas para explicar el experimento no son estables, en su lugar, se encontró una estructura $A_1(1 \times 1)$ como la más estable. En el régimen de crecimiento intermedio, el incremento en N induce otra estructura estable C(1×1). Para alto contenido de N la estructura estable es tipo B(1×1). Las superficies encontradas tienen

se genera que las magnetizaciones totales en los modelos sean diferentes de cero (estado tipo ferrimagnético). Para la determinación de las magnetizaciones por átomo se consideraron sólo aquellos de las primeras 4 monocapas, ya que la diferencia en los modelos se presenta en la superficie. Se observa que los valores son similares a los reportados en experimentos [126]. Para investigar el acoplamiento magnético en el plano $x-y$ se incrementó la periodicidad a una superficie de (2×1) , ver Figura 4.7. Después de la relajación se observó que existe un acoplamiento FM en el plano, generado por los átomos de Mn, este comportamiento en la superficie es típico del bulto.

Tabla 4.3: Magnetización obtenida por capa de Mn para las estructuras más estables de las superficies $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

Modelo	Total (μ_B/celda)	Absoluta (μ_B/celda)	1ra μ_B/at	ML	2da μ_B/at	ML	3ra μ_B/at	ML	4ta μ_B/at	ML
A_1	-4.71	65.58	-3.623		3.193		-3.500		3.368	
B	3.96	59.74	3.595		-3.437		3.426		-3.484	
C	-4.22	52.06	-3.656		3.300		-3.416		3.443	

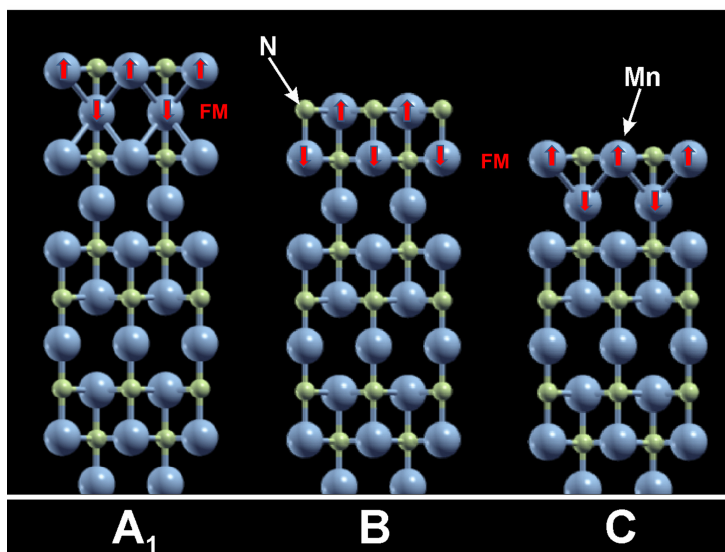


Figura 4.7: Acoplamiento magnético en el plano $x-y$ de los átomos de Mn en las superficies más estables de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

En la Figura 4.8(A) se muestra la densidad de estados total y parcial para el modelo A_1 . En este caso se preserva el comportamiento AFM con una gran población de estados alrededor del nivel de Fermi, que pertenece a los orbitales Mn- d en el rango de energía entre -4 a 4 eV. La contribución debida a los orbitales N- p es grande por debajo del nivel de Fermi, en el rango entre -4 eV y -8 eV. Alrededor del nivel de Fermi los orbitales N- p tienen contribuciones no significativas. Al igual que en el caso del bulto, existe una asimetría en los estados Mn- d , generada por la existencia de diferentes subredes de Mn (primeras monocapas). Se encontraron características similares para los modelos B(1×1) y C(1×1), como se muestra en las figuras 4.8(B) y 4.8(C), respectivamente. De la DOS para los sistemas más estables se observa que tienen un comportamiento metálico, este hecho está asociado a que las superficies están terminadas como el bulto.

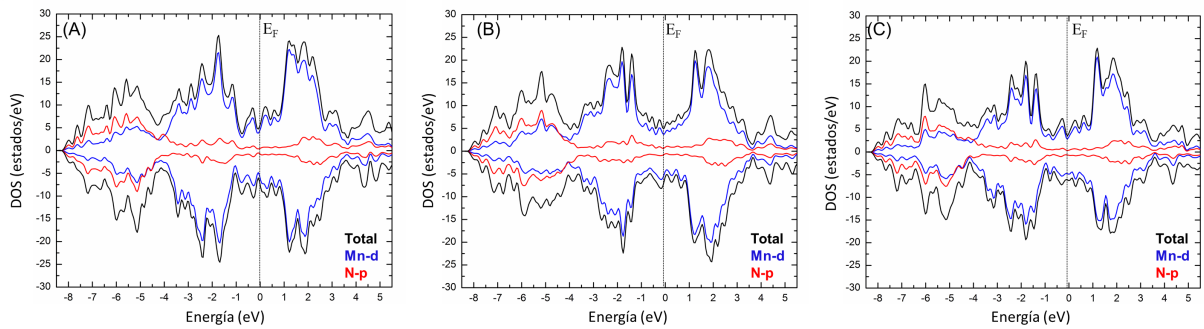


Figura 4.8: Densidad de estados total y parcial para las estructuras más estables del $Mn_3N_2(001)$. La PDOS sólo muestra a los orbitales con contribuciones más importantes.

Para comprobar que los modelos propuestos reproducen los resultados experimentales se calculan imágenes de microscopía de efecto túnel (STM). Las imágenes de STM experimentales se determinan al acercar la punta del microscopio a la superficie lo suficientemente para que suceda el tunelamiento electrónico. Explicación detallada del procedimiento experimental se puede encontrar en [128]. Se aplicó la aproximación de Thershoff-Hamann (TH-STM) para simular las imágenes STM [129]. En esta aproximación es posible calcular el tunelamiento electrónico modelando la punta como un

potencial esférico. La cual se acerca a la superficie hasta medir el tunelamiento electrónico a través del vacío [129]. En esta aproximación la corriente de tunelamiento es proporcional a la densidad de estados local de la superficie. Entonces, las imágenes STM son un mapa de contorno de densidad de estados local [129].

R. Yang *et al.* [120] mostraron que las imágenes de STM tienen una periodicidad simple (1x1) con los átomos de Mn alineados en filas a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ con separación interatómica de 2.98 Å. Las imágenes de STM simularon estados ocupados, es decir, los electrones pasando de la superficie hacia la punta. Ajustamos el voltaje para que sea igual al usado en los experimentos. Dado que experimentalmente no se tiene la certeza de la distancia óptima para la obtención de las imágenes, se mapeó un rango de distancias desde 1.8 Å a 2.5 Å. Después de las simulaciones observamos que en el rango estudiado se tiene un excelente acuerdo con las imágenes STM experimentales. La distancia Mn-Mn obtenida es de 2.935 Å. En la Figura 4.9 se muestran las imágenes STM simuladas para las tres superficies estables.

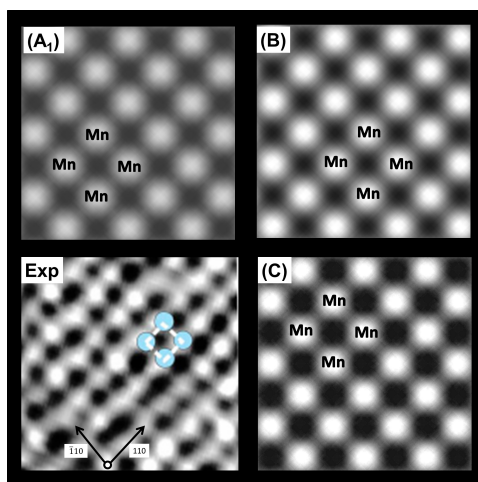


Figura 4.9: Imágenes STM calculadas para las superficies de Mn_3N_2 más estables (A1, B y C). La imagen experimental (Exp) ha sido tomada de la referencia [120]. El voltaje aplicado para calcular las imágenes STM es equivalente al utilizado en el experimento.

Finalmente, dado que experimentalmente se reportó un contraste electrónico con tres diferentes terrazas, se proponen los modelos: terraza con mayor señal dI/dV (Modelo A) terminada en una capa de Mn con posible formación de tetrámeros. Y las terrazas correspondientes a los modelos B y C los cuales tienen una señal de dI/dV menor que se manifiesta en terrazas más oscuras [100]. Este comportamiento se encontró en un rango de voltajes entre -0.3 V a -0.1 V [100]. Las imágenes de STM calculadas con los voltajes experimentales muestran un buen acuerdo con el experimento, pero, dado que el modelo A y la estructura terminada en tetrámeros no son estables (en su lugar se encontró estable un modelo A_1), hay un cambio de etiquetas, siendo el modelo B el de mayor densidad de estados local en la superficie y por lo tanto el que más brilla. Los modelos A_1 y C son los de menor densidad de estados local (LDOS), como se puede ver en la Figura 4.10. Estos resultados teóricos explican la formación de pirámides estables de Mn_3N_2 con tres diferentes terrazas como se reportó en [100].

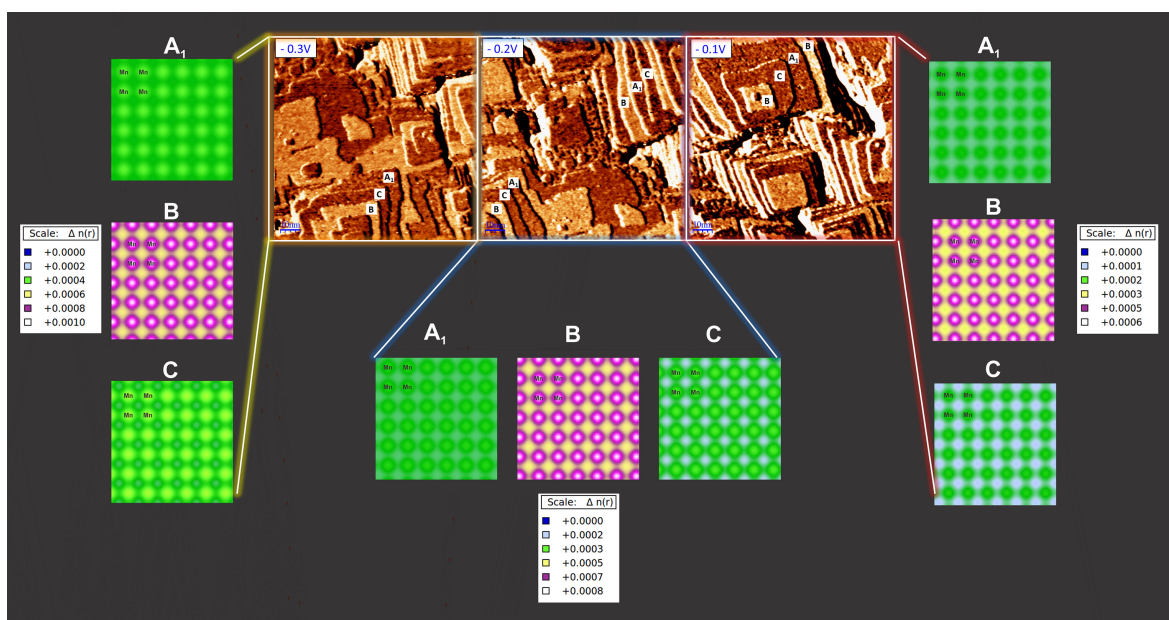


Figura 4.10: Imágenes de STM calculadas mostrando la diferencia en contraste electrónico entre los modelos más estables de las superficies de Mn_3N_2 . Las imágenes STM de las pirámides de $Mn_3N_2(001)$ (a diferentes voltajes) son cortesía de Andrada-Oana Mandru y Arthur R. Smith.

4.6. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo de la tesis hemos presentado estudios de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del Mn_3N_2 y de sus superficies. Se han modelado los resultados experimentales y se han calculado las imágenes de STM. De los modelos propuestos para describir las diferentes terrazas obtenidas en el estudio de pirámides de $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ realizado por Wang y Smith [100]; se encontraron tres reconstrucciones estables crecidas a diferentes condiciones (potenciales químicos). Estas estructuras corresponden a: un modelo A1 propuesto bajo condiciones ricas en Mn, terminado en un apilamiento de Mn-MnN-Mn-MnN en las últimas cuatro monocapas. Un modelo inestable terminado en una monocapa de Mn se ha estudiado previamente. Para condiciones intermedias de crecimiento la configuración más estable es una terminada en una bicapa de Mn-MnN (modelo C). Bajo condiciones ricas en N la superficie estable tiene terminación MnN-MnN (modelo B). Se encontró que el alineamiento de los momentos magnéticos a lo largo del eje z induce un arreglo AFM, mientras que el arreglo en el plano $x-y$ es FM. Esta característica del bulto no se ve afectada por la presencia de la superficie. Las imágenes de STM calculadas están en buen acuerdo con el experimento, mostrando una diferencia en densidad local de estados entre las superficies estables. Dos terrazas oscuras con menor señal dI/dV que corresponden a los modelos estables A1 y C, y la terraza de mayor brillo que pertenece al modelo B.

Perspectivas: Existe interés en fabricar heteroestructuras de materiales ferromagnéticos sobre antiferromagnéticos por las posibles aplicaciones en dispositivos espintrónicos. Por estas razones es importante continuar la colaboración teórico-experimental para tratar de describir sistemas similares de compuestos de metales de transición magnéticos sobre superficies de MnN. Un proyecto que puede desarrollarse es acerca de los cálculos de primeros principios en sistemas $\text{Cr}/\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$.

Referencias

- [1] L. Wang, H. Liu, R.M. Konik, J.A. Misewich, S.S. Wong, *Chem. Soc. Rev.*, **42** 8134 (2013).
- [2] V. Etacheri, G. Michlits, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** 1663 (2013).
- [3] K. Adolfsson, H. Persson, J. Wallentin, S. Oredsson, L. Samuelson, J.O. Tegenfeldt, M.T. Borgström, C.N. Prinz, *Nano Lett.*, **13** 4728 (2013).
- [4] J.Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, M.O. Park, S. Im, *Thin Solid Films*, **403** 553 (2002).
- [5] X. Wang, Z. Cheng, K. Xu, H.K. Tsang, J.-B. Xu, *Nature Photon.*, **7** 888 (2013).
- [6] Y. Jing, M. Hu, L. Guo, *J. Appl. Phys.*, **114** 153518 (2013).
- [7] X. Li, W. Chen, S. Zhang, Z. Wu, P. Wang, Z. Xu, H. Chen, W. Yin, H. Zhong, S. Lin, *Nano Energy*, **16** 310 (2015).
- [8] P.-Y. Su, C. Lee, G.-C. Wang, T.-M. Lu, I.B. Bhat, *J. Electron. Mater.*, **43** 2895 (2014).
- [9] M.J. Cich, R.I. Aldaz, A. Chakraborty, A. David, M.J. Grundmann, A. Tyagi, M. Zhang, F.M. Steranka, M.R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* **101** 223509 (2012).

- [10] T. Lu, S. Li, C. Liu, K. Zhang, Y. Xu, J. Tong, L. Wu, H. Wang, X. Yang, Y. Yin, G. Xiao and Y. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **100** 141106 (2012).
- [11] D. Kasahara, D. Morita, T. Kosugi, K. Nakagawa, J. Kawamata, Y. Higuchi, H. Matsumura and T. Mukai, *Appl. Phys. Express*, **4** 072103 (2011).
- [12] Liang Pang, Kyekyoon Kim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45** 045105 (2012).
- [13] C.-S. Hsu, H.-I. Chen, C.-F. Chang, T.-Y. Chen, C.-C. Huang, P.-C. Chou, W.-C. Liu, *Sens. Actuators B*, **165** 19 (2012).
- [14] A. Zanandrea, E. Bahat-Treidel, F. Rampazzo, A. Stocco, M. Meneghini, E. Zanoni, O. Hilt, P. Ivo, J. Wuerfl, G. Meneghesso, *Microelectron. Reliab.*, **52** 2426 (2012).
- [15] H.-A. Shih, M. Kudo, M. Akabori, T.-K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** 02BF01 (2012).
- [16] D.-S. Kim, K.-S. Im, H.-S. Kang, K.-W. Kim, S.-B. Bae, J.-K. Mun, E.-S. Nam, J.-H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** 034101 (2012).
- [17] B.H. Kong, Q. Sun, J. Han, I.-H. Lee, H.K. Cho, *Appl. Surf. Sci.*, **258** 2522 (2012).
- [18] J. Oila, J. Kivioja, V. Ranki, K. Saarinen, D.C. Look, R.J. Molnar, S.S. Park, S.K. Lee, J.Y. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **82** 3433 (2003).
- [19] P. Boguskawski, E.L. Briggs, J. Bernholc, *Phys. Rev. B*, **51** 17255 (1995).
- [20] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **57** R15052 (1998).
- [21] B. Fu, Z. Liu, N. Liu, Z. Li, Z. Si, X. Wei, B. Sun, P. Ma, T. Wei, J. Li, J. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** 060301 (2014).

- [22] M.A. Moram, C.F. Johnston, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, *J. Cryst. Growth*, **311** 3239 (2009).
- [23] M.A. Moram, T.B. Joyce, P.R. Chalker, Z.H. Barber, C.J. Humphreys, *MRS Proceedings.*, **892** 0892-FF28-07 (2005).
- [24] H. Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Volume 1*, 1st edition, WILEY-VCH (2008).
- [25] D.V.P. McLaughlin, J.M. Pearce, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **44** 1947 (2013).
- [26] H.C. Kuo, T.S. Oh, G.H. Jung, M. Hendrix, S.J. Kim, M. Shtein, X. Pan, P.-C. Ku, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE 40th* 1064 (2014).
- [27] I. Gherasoiu, K.M. Yu, L.A. Reichertz, W. Walukiewicz, *Phys. Status Solidi C.*, **11** 381 (2014).
- [28] C.A.M. Fabien, M. Moseley, B. Gunning, W.A. Doolittle, A.M. Fischer, Y.O. Wei, F.A. Ponce, *IEEE J. Photovolt.*, **4** 601 (2014).
- [29] J. Bai, C.C. Yang, M. Athanasiou, T. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **104** 051129 (2014).
- [30] X. Bai, M.E. Kordesch, *Appl. Surf. Sci.*, **175** 499 (2001).
- [31] Noboru Takeuchi, *Phys. Rev. B*, **65** 045204 (2002).
- [32] M.E. Little, M.E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.*, **78** 2891 (2001).
- [33] S.W. King, R.J. Nemanich, R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, **105** 081606 (2014).
- [34] M.A. Moram, S. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, **2** 6042 (2014).

- [35] S.M. Knoll, M. Rovezzi, S. Zhang, T.B. Joyce, M.A. Moram, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26** 225801 (2014).
- [36] S. Zerroug, F.A. Sahraoui, N. Bouarissa, *Appl. Phys. A.*, **97** 345 (2009).
- [37] G. Soto, M.G. Moreno-Armenta, A. Reyes-Serrato, *Comput. Mater. Sci.*, **42** 8 (2008).
- [38] L. Mancera, J.A. Rodriguez, N. Takeuchi, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15** 2625 (2003).
- [39] W. De La Cruz, , J.A. Diaz, L. Mancera, N. Takeuchi, G. Soto, *J. Phys. Chem. Solids.*, **64** 2273 (2003).
- [40] Y. Cherchab, M. Azzouz, R. González-Hernández, K. Talbi, et. al., *Comput. Mater. Sci.*, **95** 509 (2014).
- [41] S.H. Saberi, S.M. Baizae, H. Kahnouji, *Superlattices Microstruct.*, **74** 52 (2014).
- [42] R. González-Hernández, W. López-Pérez, M.G. Moreno-Armenta, J.A. Rodríguez, *J. Appl. Phys.*, **110** 083712 (2011).
- [43] R. González-Hernández, W. López-Pérez, M.G. Moreno-Armenta, J.A. Rodríguez, *Phys. Rev. B*, **81** 195407 (2010).
- [44] R. González-Hernández, W. López, C. Ortega, M.G. Moreno-Armenta, J.A. Rodríguez, *Appl. Surf. Sci.*, **256** 6495 (2010).
- [45] C. O. López, W. Lopez-Perez, J.A. Rodríguez, *Appl. Surf. Sci.*, **255** 3837 (2009).
- [46] K. Wang, N. Takeuchi, A.V. Chinchore, W. Lin, Y. Liu, A.R. Smith, *Phys. Rev. B*, **83** 165407 (2011).

- [47] Y. Qi, G.F. Sun, M. Weinert, L. Li, Phys. Rev. B, **80** 235323 (2009).
- [48] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer, J.E. Northrup, Phys Rev Lett., **79** 3934 (1997).
- [49] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J.E. Northrup, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** 2242 (1998).
- [50] J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra, A.R. Smith, Phys. Rev. B, **61** 9932 (2000).
- [51] J.A. Rinehimer, M. Widom, J.E. Northrup, R.M. Feenstra, Phys. Stat. Sol. (b), **245** 920 (2008).
- [52] K. Wang, N. Takeuchi, D. Acharya, T. Chen, K. Clark, M. Haider, E. Lu, S.-W. Hla, A. R. Smith, Unpublished.
- [53] O. Romanyuk, P. Jiricek, T. Paskova, Surf. Sci. 606 740 (2012), J. Phys.: Conf. Ser., **398** 012013 (2012).
- [54] R.M. Feenstra, J.E. Northrup, J. Neugebauer, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **7** 3 (2002).
- [55] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84** 457 (1927).
- [56] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory, Dover Publications (1996).
- [57] R.A. Evarestov, Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [58] P. Atkins, R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 4th edition, Oxford University Press Inc., New York (2005).

- [59] R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press., United Kingdom (2005).
- [60] L.H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23** 542 (1927).
- [61] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2001).
- [62] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **8** 386 (1951).
- [63] P.A.M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom, *Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc.*, **26** 376 (1930).
- [64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** B864 (1964).
- [65] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140** A1133 (1965).
- [66] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46** 6671 (1992).
- [67] John P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 3865 (1996).
- [68] L. Palomino-Rojas, R. García-Díaz, G.H. Coccoletzi, N. Takeuchi, *J. Cryst. Growth*, **338** 62 (2012).
- [69] R. Garcia-Diaz, G.H. Coccoletzi, N. Takeuchi, *J. Cryst. Growth*, **312** 2419 (2010).
- [70] Q. Sun, A. Selloni, T.H. Myers, W.A. Doolittle, *Phys. Rev. B*, **73** 155337 (2006).
- [71] N. Takeuchi, A. Selloni, T.H. Myers, A. Doolittle, *Phys. Rev. B*, **72** 115307 (2005).
- [72] R. González-Hernández, W.L. Perez, M.G. Moreno-Armenta, J.A. Rodríguez, *J. Appl. Phys.*, **109** 07C102 (2011).

- [73] R. González-Hernández, W.L. Pérez, J. A. Rodríguez, *Appl. Surf. Sci.*, **266** 205 (2013).
- [74] G.-X. Chen, Y. Zhang, D.-D. Wang, J.-M. Zhang, *Physica E.*, **43** 22 (2010).
- [75] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5** 1629 (1972).
- [76] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **32** 8412 (1985).
- [77] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett*, **43** 1494 (1979).
- [78] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **41** 1227 (1990).
- [79] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **43** 1993 (1991).
- [80] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** 7892 (1990).
- [81] A. Baldcreschi, *Phys. Rev. B*, **7** 5212 (1973).
- [82] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **8** 5747 (1973).
- [83] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** 5188 (1976).
- [84] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed., John Wiley and Sons, Inc (2005).
- [85] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64** 1045 (1992).
- [86] C.G. Broyden, *Math. Program.*, **87** 209 (2000).
- [87] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo1, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris,

- G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21** 395502 (2009).
- [88] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, **15** 327 (1969).
- [89] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B*, **53** 16310 (1996).
- [90] D. Gall, I. Petrov, P. Desjardins, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **86** 5524 (1999).
- [91] C.P. Kempter, N.H. Krikorian, J.C. McGuire, The crystal structure of Yttrium Nitride, may 22, 1957.
- [92] L. Du, J.H. Edgar, R.A. Peascoe-Meisner, Y. Gong, S. Bakalova, M. Kuball, *J. Cryst. Growth.*, **312** 2896 (2010).
- [93] G.-X. Qian, R.M. Martin, D.J. Chadi, *Phys. Rev. B*, **38** 7649 (1988).
- [94] X. Lin, J. Ni, *Phys. Rev. B*, **86** 075440 (2012).
- [95] N.A. Hill, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B*, **59** 8759 (1998).
- [96] G. Pacchioni, N. Rosch, *J. Chem. Phys.*, **104** 7329 (1996).
- [97] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee, *Phys. Rev. B*, **62** 8828 (2000).
- [98] H. Choi, R.C. Longo, M. Huang, J.N. Randall, R.M. Wallace, K. Cho, *Nanotechnology*, **24** 105201 (2013).
- [99] T.F. Fassler, *Zintl phases: principles and recent developments*, Springer Heidelberg (2011)
- [100] K. Wang, A.R. Smith, *Nano Lett.*, **12** 5443 (2012).

- [101] K. Wang, N. Takeuchi, A.V. Chinchore, W. Lin, Y. Liu, A.R. Smith, Phys. Rev. B, **83** 165407 (2011).
- [102] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **78** 3824 (2001).
- [103] J.-H. Lee, I.-H. Choi, S. Shin, S. Lee, J. Lee, C. Whang, S.-C. Lee, K.-R. Lee, J.-H. Baek, K.H. Chae, J. Song, Appl. Phys. Lett., **90** 032504 (2007).
- [104] G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, Phys. Rev. B, **68** 035207 (2003).
- [105] G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, Phys. Rev. B, **69** 214422 (2004).
- [106] A. Alsaad, Physica B., **440** 1 (2014).
- [107] Y.T. Lin, P.V. Wadekar, H.S. Kao, T.H. Chen, H.C. Huang, N.J. Ho, Q.Y. Chen, L.W. Tu, Appl. Phys. Lett., **104** 062414 (2014).
- [108] D. Tao, C. Liu, C. Yin, J. Li, Mater. Lett., **114** 22 (2014).
- [109] W.-F. Chen, J.T. Muckerman, E. Fujita, Chem. Commun., **49** 8896 (2013).
- [110] P. Pandea, P.G. Rasmussen, L.T. Thompson, J. Power Sources, **207** 212 (2012).
- [111] T. Kampfrath, M. Battiato, P. Maldonado, G. Eilers, J. Nötzold, S. Mährlein, V. Zbarsky, F. Freimuth, Y. Mokrousov, S. Blügel, M. Wolf, I. Radu, P. M. Oppeneer, M. Münzenberg, Nature Nanotechnology, **8** 256 (2013).
- [112] W. Mi, H. Yang, Y. Cheng, G. Chen, H. Bai, J. Appl. Phys., **113** 083711 (2013).
- [113] H. Yang, H. Al-Britthen, A.R. Smith, J.A. Borchers, R.L. Cappelletti, M.D. Vaudin, Appl. Phys. Lett., **78** 3860 (2001).

- [114] W.J. Feng, N.K. Sun, J. Du, Q. Zhang, X.G. Liu, Y.F. Deng, Z.D. Zhang, *Solid State Commun.*, **148** 199 (2008).
- [115] J.A. Chan, J.Z. Liu, H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **78** 184109 (2008).
- [116] A. Leineweber, R. Niewa, H. Jacobs, W. Kockelmann, *J. Mater. Chem.*, **10** 2827 (2000).
- [117] R. Yang, M.B. Haider, H. Yang, H. Al-brithen, A.R. Smith, *Appl. Phys. A*, **81** 695 (2005).
- [118] H. Yang, H. Al-Britthen, E. Trifan, D.C. Ingram, A.R. Smith, *J. Appl. Phys.*, **91** 1053 (2002).
- [119] H. Yang, A.R. Smith, M. Prikhodko, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. Lett.*, **89** 226101 (2002).
- [120] R. Yang, H. Yang, A.R. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **88** 173101 (2006).
- [121] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B*, **40** 3616 (1989).
- [122] A. Kedzioriski, M.C. Muñoz, *Phys. Rev. B*, **86** 155455 (2012).
- [123] J. Hafner, D. Hobbs, *Phys. Rev. B*, **68** 014408 (2003).
- [124] D. Hobbs, J. Hafner, D. Spisak, *Phys. Rev. B*, **68** 014407 (2003).
- [125] A.J. Bradley, J. Thewlis, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **115** (1927) 465.
- [126] W.R.L. Lambrecht, M. Prikhodko, M.S. Miao, *Phys. Rev. B*, **68** 174411 (2003).
- [127] A.-O. Mandru, J. Pak, J. Guerrero-Sanchez, N. Takeuchi, A.R. Smith, *Phys. Rev. B*, **91** 094433 (2015).

- [128] A. Foster, W. Hofer, Scanning Probe Microscopy, Atomic Scale Engineering by Forces and Currents, Springer, Berlin, 2006.
- [129] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev B, **31** 805 (1985).

Contribuciones



Initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on GaN(0001): First principles calculations

J. Guerrero-Sánchez^a, Gregorio H. Coccoletzi^{a,*}, J.F. Rivas-Silva^a, Noboru Takeuchi^b

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física "Ing Luis Rivera Terrazas", Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Apartado Postal 2681, Ensenada, Baja California, 22800, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2012

Received in revised form

15 November 2012

Accepted 17 November 2012

Available online 6 December 2012

Keywords:

Gallium nitride

Scandium nitride

Growth

Adsorption

Surfaces

ABSTRACT

Using first principles total energy calculations we have investigated the initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on GaN(0001) surfaces under both N and Ga rich conditions. In an ideally GaN(0001) bulk terminated surface, and when the Sc atom is constrained to remain on top of the surface, the T4 site configuration is the most favorable. However a structure in which the Sc atom replaces a Ga atom of the first monolayer and the displaced Ga atom occupies a T4 site (forming bonds with Ga atoms only) has the lowest energy. Results are similar for Ga rich conditions: if the Sc atom is constrained on top of the surface, it occupies the T4 site. However, if it is allowed, it will occupy sites in the third (from top) Ga layer and it will form ScN. For a full monolayer of Sc atoms, three different configurations are possible, in all of them there is formation of scandium nitride: a ScN bilayer terminated configuration for N rich conditions, a ScN bilayer underneath a Ga bilayer for Ga rich conditions, and a ScN bilayer under a Ga layer for intermediate configurations. In all three geometries, the ScN are in wurtzite like configurations with distorted bond angles and the surfaces are metallic.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

GaN, a semiconductor that crystallizes in the wurtzite structure, is the focus of extensive experimental and theoretical research because of its excellent physical properties that include a wide band gap of 3.4 eV, large bulk modulus and a high thermal conductivity. It is used in a large variety of technological applications, such as high-power and high temperature electronic devices [1–6]. The ability of GaN to form alloys and heterostructures with other group III semiconductors, such as InN, (resulting in materials with continuously varying band gaps) is an additional reason for the interest in GaN. Band gap engineering can lead to the fabrication of optoelectronic devices with very specific properties. For example it is used in the fabrication of blue laser diodes that are fundamental in the search for a more efficient white light production [7–9]. However, for some applications it is better to replace the InN: due to their great strength and durability (they have been used at extreme conditions of temperature and pressure, for example in rocket nozzles and drill bits), it has been suggested that transition metal nitrides can be used instead. Indeed, transition metal-GaN (TM-GaN) alloys have a high thermal stability and are considered promising candidates for applications in high

radiation microelectronics and for the manufacture of electronic transistors at high temperature and high power [10]. In particular, it has been shown that it is possible to fabricate $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films with the band gap varying linearly from 2 to 3 eV [11]. Scandium nitride (ScN) is a semiconductor with a smaller energy band gap of 2–2.4 eV, and although it crystallizes in the rock salt phase [12,13], in the ScGaN thin films ScN forms a hexagonal structure [14–17].

The GaN/ScN system is also important, because in the device applications it is essential to have good quality GaN films. However, since the majority of GaN devices are grown on substrates such as silicon, silicon carbide, or more often sapphire, this type of growth results in a high density of threading dislocations and other defects. It has been demonstrated that the use of ScN interlayers reduce the number of those defects in GaN [18,19].

To further improve the quality of the material, a fuller understanding and control of the growth mechanism is needed. Although there are previous experimental and theoretical studies of the adsorption of other metals on GaN surfaces [20–25], very little is known about the initial stages of the adsorption of Sc and ScN on GaN surfaces. In this paper we examine the initial adsorption and diffusion of Sc ad-atoms on GaN(0001) surfaces. We have also studied the formation of full monolayers of Sc and ScN on those surfaces. The paper is organized as follows: In Section 2 we describe the method. In Section 3 we present the results and in Section 4 we make conclusions.

* Corresponding author.

E-mail address: coccoletzi@ifuap.buap.mx (G.H. Coccoletzi).

Density functional theory studies of the adsorption of hydrogen sulfide on aluminum doped silicane

Francisco Sánchez-Ochoa · Jonathan Guerrero-Sánchez ·
Gabriel I. Canto · Gregorio H. Coccoletzi · Noboru Takeuchi

Received: 19 February 2013 / Accepted: 30 April 2013 / Published online: 22 May 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract First principles total energy calculations have been performed to study the hydrogen sulfide (H_2S) adsorption on silicane, an unusual one monolayer of Si(111) surface hydrogenated on both sides. The H_2S adsorption may take place in dissociative or non-dissociative forms. Silicane has been considered as: (A) non-doped with a hydrogen vacancy, and doped in two main configurations; (B) with an aluminum replacing a hydrogen atom and (C- n ; $n=1, 2, 3$) with an aluminum replacing a silicon atom at a lattice site. In addition, three supercells; 4×4 , 3×3 and 2×2 have been explored for both non-doped and doped silicane. The non-dissociative adsorption takes place in geometries (A), (C-1), (C-2) and (C-3) while the dissociative in (B). Adsorption energies of the dissociative case are larger than those corresponding to the non-dissociated cases. In the dissociative adsorption, the molecule is fragmented in a HS structure and a H atom which are bonded to the aluminum to form a H-S-Al-H structure. The presence of the doping produces some electronic changes as the periodicity varies. Calculations of the total density of states (DOS) indicate that in most cases

the energy gap decreases as the periodicity changes from 4×4 to 2×2 . The features of the total DOS are explained in terms of the partial DOS. The reported charge density plots explain quite well the chemisorptions and physisorptions of the molecule on silicane in agreement with adsorption energies.

Keywords Al-doped silicane · Charge density · First principles calculations · Hydrogen sulfide · Partial density of states · Silicane · Total density of states

Introduction

Interactions of hydrogen sulfide (H_2S) with semiconductor and metallic surfaces have been intensively investigated theoretically and experimentally [1–3] in the past few years due to the possible applications of these systems in sensor devices, electronics, catalysis and electrolysis. Hydrogen sulfide is a gas contained in many natural and synthetic processes as in crude petroleum, natural gas, and hot springs. H_2S is produced by bacterial breakdown of organic materials, human and animal wastes (e.g., sewage). The molecule is also a byproduct in many metallurgical processes and is a major pollutant in the environment. Thus, the development of H_2S sensors has been an active field of study for a long time [4, 5]. It is noteworthy that the sulfidation process, similar to oxidation, is a corrosive process that affects properties of materials, such as steel [6]. Sulfidation can also be used to passivate chemically reactive surfaces, such as those of GaAs and Si [7]. Theoretical [8, 9] and experimental [10] studies have been performed to investigate the H_2S adsorption on Fe(110), Pt(111), Ge(001) and Si (001)(011)(111) surfaces. High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) and scanning tunneling microscopy (STM)

F. Sánchez-Ochoa (✉) · J. Guerrero-Sánchez · G. H. Coccoletzi
Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Mexico
e-mail: fsanchez@ifuap.buap.mx

J. Guerrero-Sánchez
e-mail: guerrero@ifuap.buap.mx

G. H. Coccoletzi
e-mail: coccoletz@ifuap.buap.mx

G. I. Canto
Centro de Investigación en Corrosión, Universidad Autónoma
de Campeche, Campeche, Mexico
e-mail: gcanto@uacam.mx

N. Takeuchi
Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional
Autónoma de México, Mexico, Mexico
e-mail: takeuchi@cnyun.unam.mx



Ab-initio studies of the Sc adsorption and the ScN thin film formation on the GaN(000-1)-(2 × 2) surface

J. Guerrero-Sánchez^{a,*}, F. Sánchez-Ochoa^a, Gregorio H. Cocolletzi^a, J.F. Rivas-Silva^a, Noboru Takeuchi^b

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física “Ing Luis Rivera Terrazas”, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Apartado Postal 2681, Ensenada, Baja California 22800, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 February 2013
Received in revised form 22 August 2013
Accepted 17 September 2013
Available online 24 September 2013

Keywords:

Gallium nitride
Scandium nitride
Adsorption
Migration
Surfaces

ABSTRACT

First principles total energy calculations have been performed to investigate the initial stages of the Sc adsorption and ScN thin film formation on the GaN(000-1)-(2 × 2) surface. Studies are done within the periodic density functional theory as implemented in the PWscf code of the Quantum ESPRESSO package. The Sc adsorption at high symmetry sites results in the bridge site as the most stable structure. When a Sc monolayer is deposited above the surface the T4 site results as the most stable geometry. The Sc migration into the first Ga monolayer induces the Ga displaced ad-atom to be adsorbed at the T4-2 site. A ScN bilayer may be obtained under the Ga monolayer. Finally a ScN bilayer may be formed in the wurtzite phase above the surface. The formation energy plots show that in the moderate Ga-rich conditions we obtain the formation of a ScN bilayer under the gallium monolayer. However at N-rich conditions the formation of ScN bilayer above the surface is the most favorable structure. We report the density of states to explain the electronic structure of the most favorable geometries.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gallium nitride (GaN) is a semiconductor with direct energy gap of 3.4 eV, in contrast scandium nitride (ScN) is considered as a semiconductor with indirect transitions from the gamma to X points with a gap of ~0.9 eV and direct transitions of energy gap ~2.15 eV [1]. However these are currently controversial. These materials have a wide variety of technological applications. GaN crystallizes in the wurtzite phase and ScN [2] in the cubic rock salt phase. Gallium nitride structures are applied in optoelectronic devices, which work in a wide range of the optical spectrum [3]. It has been used in the fabrication of light emitting diodes [4], laser diodes [5], in high-power electronic devices, heterostructure field-effect transistors and high electron mobility transistors [6–11]. Structures made up of transition metal-doped GaN (TM-GaN) have high thermal stability and are good candidates for applications in the nanoelectronic industry. In addition they may be used to manufacture transistors which may work at high temperature and high power [12]. In particular, it has been demonstrated the possibility to fabricate digital magnetic heterostructures of GaN/Cr and GaN/V with applications in spintronic devices which may operate at room temperature [13].

Although scandium nitride crystallizes in the cubic rock salt phase [14], in ScGaN thin films they may form hexagonal structures [15]. Therefore it is important to understand the formation process of the ScN/GaN heterostructures because of their possible technological applications. The fabrication of high quality layers requires advanced techniques, such

as molecular beam epitaxy, metal–organic vapor phase epitaxy, metal–organic molecular beam epitaxy and its modifications. In order to improve the quality of the layers, a good knowledge of the atomic structure in bulk and surfaces of GaN [16–18] and ScN [2,19–21] is needed.

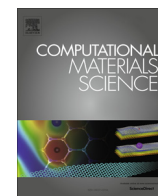
As it stands it is of great importance to investigate the initial stages of the ScN layer growth on GaN surfaces. Therefore in this paper considering the promising applications of the heterostructures, we study the initial stages of Sc growth on the GaN(000-1) surface and the possible formation of ScN/GaN heterostructures. Our paper is organized as follows: In Section 2 we describe the method, in Section 3 we present results and in Section 4 we make conclusions.

2. Method

Calculations have been performed using the periodic density functional theory [22,23] as implemented in the PWscf code of the Quantum ESPRESSO package [24]. Exchange and correlation energies are modeled according to the generalized gradient approximation with the Perdew–Burke–Ernzerhof gradient corrected functional [25]. Electron–ion interactions are treated within the pseudopotential method [26]. The electron wave functions are expanded in plane waves with a kinetic-energy cutoff equal to 30 Ry. For the charge density we have used an energy cutoff of 240 Ry. A Monkhorst–Pack mesh [27] of 3 × 3 × 1 has been used to generate the k-points. The Methfessel–Paxton smearing, with a width of 0.04 Ry, has been used to obtain the relaxed structures. The forces acting on each ion were considered to be smaller than 0.002 Ry/Å as a criterion to achieve relaxation. Moreover energy

* Corresponding author.

E-mail address: guerrero@ifuap.buap.mx (J. Guerrero-Sánchez).



YN nanostructure formation on the GaN(0001) surface: First principles studies



J. Guerrero-Sánchez^{a,*}, Gregorio H. Cocoltzi^a, J.F. Rivas-Silva^a, Noboru Takeuchi^b

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física “Ing Luis Rivera Terrazas”, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Apartado Postal 2681, Ensenada, Baja California 22800, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 December 2014

Received in revised form 29 April 2015

Accepted 30 April 2015

Keywords:

Surfaces

Yttrium nitride

Gallium nitride

Adsorption

Diffusion

Surface formation energy

ABSTRACT

We have investigated the Y adsorption and YN thin film formation on the GaN(0001)- 2×2 surfaces using first principles total energy calculations within the density functional theory. Ga-rich conditions are modeled with a Ga-bilayer terminated GaN(0001)- 2×2 surface. N-rich, and intermediate growth conditions were studied using an ideally GaN bilayer terminated GaN(0001)- 2×2 surface. On the ideally terminated surface, when the Y atom is constrained on top of the surface, the Y on a second-layer nitrogen atom (T4-site) is the most favorable structure. However, when the Y atom migrates into the first Ga monolayer, the displaced Ga ad-atom occupies a site bonded with three Ga atoms of the first monolayer (T4-2-site) as the most stable structure. Under Ga-rich conditions the Y atom occupies a site on top of a second-monolayer Ga (T4-site) as the most stable structure. Nevertheless, in the energetically most favorable configuration, the Y atom replaces a third inner layer Ga atom bonding to N atoms and forming an YN pair. When the coverage is increased to a full Y monolayer, three different YN configurations are formed. Under Ga-rich conditions an YN bilayer is formed underneath a Ga bilayer, in the intermediate conditions an YN bilayer is formed under a Ga-T4 layer, and under N-rich conditions a w-YN bilayer is formed on top of the ideal surface. The stable configurations density of states shows that the metallic characteristic is preserved.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Wurtzite phase gallium nitride (GaN) is a semiconductor with a wide band gap of 3.4 eV, large bulk modulus and high thermal conductivity; it is an excellent material for technological applications. GaN is currently found in a large variety of applications such as high power, high temperature and high electronic mobility devices [1–6]. Also, a strong inter-sub-band absorption peak located at 675 meV in AlGaIn/GaN super-lattices has been found, so that it is possible to apply these heterostructures in devices which work in the mid and near-infrared [7,8]. Moreover, gallium nitride may form alloys with other group IIIA elements, especially with indium, resulting in a material with continuous variation of energy gap from 0.7 eV to 3.4 eV, this band gap engineering can be applied in high-efficiency photovoltaic devices [9]. On the other hand, transition metals have been proposed to substitute group IIIA elements on these alloys with GaN. In particular gap engineering has been realized in $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys where the band gap can be varied linearly in the range of 2–3.4 eV with variations in the Sc

concentration [10]. First principles calculations have shown that ScN has a rock-salt structure [11,12]. But, it forms a hexagonal structure in ScGaIn alloys [13,14]. Additionally, it is possible to reduce defects in heteroepitaxial non-polar and semi-polar GaN films with wurtzite-like interlayers of ScN [15]. A recent report has appeared [16] that deals with the ScN nanostructure formation on the GaN(0001) surface under both Ga-rich and N-rich conditions. The first principles total energy calculations showed that Sc atoms prefer to be in the GaN sub-surface, exchanging places with the first gallium monolayer to form ScN bilayers [16].

It is known that YN is a transition metal compound with semiconductor behavior similar to ScN [17]. Several groups have investigated YN using first principles calculations with results indicating that YN crystallizes in a rock-salt structure with a metastable wurtzite structure [17–19]. Recently YN thin films have been fabricated by reactive laser ablation [20]. The lattice parameter mismatch between YN and GaN is of the order of 8%, similar to that of InN and GaN. Since InGaIn alloys have been already grown and proposed for applications in photovoltaic devices [9], it is expected that YN may have a similar behavior when alloying or forming heterostructures with GaN. Moreover, the increase interest in those YGaIn and YN/GaN systems has motivated first principles

* Corresponding author.

E-mail address: guerrero@ifuap.buap.mx (J. Guerrero-Sánchez).

Interface formation for a ferromagnetic/antiferromagnetic bilayer system studied by scanning tunneling microscopy and first-principles theory

Andrada-Oana Mandru, Jeongihm Pak, and Arthur R. Smith*

Nanoscale and Quantum Phenomena Institute, Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA

Jonathan Guerrero-Sanchez

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física “Ing Luis Rivera Terrazas”, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, México

Noboru Takeuchi

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 14, Ensenada Baja California, Código Postal 22800, México

(Received 29 August 2014; revised manuscript received 10 March 2015; published 30 March 2015)

The initial stages of interface formation for a real-world ferromagnet/antiferromagnet bi-layer system (iron/manganese nitride) are investigated down to the atomic scale using a combination of molecular beam epitaxy, *in situ* scanning tunneling microscopy, and first-principles theoretical calculations. Submonolayer deposition of iron onto manganese nitride nanopillar surfaces results in an unexpected yet well-ordered structural and magnetic arrangement. It is shown that although the island structures seen in scanning tunneling microscopy images are of single monolayer height, their chemical composition, based on Auger electron spectroscopy, conductance map imaging, and theoretical models, does not consist of iron. It is found theoretically that models that consider iron on the surface of manganese nitride are highly unfavorable. Instead, models with iron atoms incorporated into specific subsurface layers are most stable, in excellent agreement with Auger spectroscopy measurements. Calculations also reveal the magnetic alignment of iron with the manganese nitride layers.

DOI: [10.1103/PhysRevB.91.094433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094433)

PACS number(s): 75.30.Et, 68.37.Ef, 71.15.Mb, 75.25.-j

The importance of iron to the field of thin and ultrathin films cannot be overstated, and its relevance to modern spintronic material applications is without question. Being *the* canonical ferromagnetic (FM) material, its properties in various material systems continue to be of very high interest till the present day. For example, many recent studies focused on the growth and properties of Fe on topological insulators, *4d* transition-metal surfaces, wide-band-gap semiconductors, and carbon-based materials such as C₆₀ and graphene [1–6].

Clearly of great importance to any material system is how the Fe grows and couples magnetically to it. This is of fundamental importance to the field of magnetic exchange-bias systems [7,8] which are ubiquitous in modern magnetic recording technology, since the discovery of giant magnetoresistance [9,10]. Ideally, the FM material, coupled directly to an antiferromagnetic (aFM) layer (such as chromium), would form a perfect atomically sharp interface, and the two magnetic layers would couple directly across the interface. Studies have shown that the perfect interface model is unrealistic however, and the complication in the structural arrangement can lead to complex magnetic arrangements as well [11,12].

Exploring the manner in which Fe adapts to different aFM surface environments could lead to new insights into this complex behavior and open new pathways to achieving more successful devices as well as fundamental understandings. In the present study, we choose manganese nitride [Mn₃N₂(001)], having a Néel temperature of 652 °C (well below the Curie point of Fe, 770 °C), as the aFM surface. This surface is well studied experimentally, including by spin-polarized scanning

tunneling microscopy (SP-STM), detailing its structural, electronic, and magnetic properties. Consisting *in the bulk* of two MnN layers followed by one Mn layer with purely *in-plane* aFM spin directions [13], this structure manifests at the surface a more complex orthogonal, terrace-dependent spin ordering [14]. Such a surface forms an ideal yet challenging testing ground to see the effect of Fe, and as shall be shown, the results are hardly predictable.

Samples are prepared using molecular beam epitaxy (MBE) by first depositing Mn₃N₂(001) films on MgO(001) substrates, for which a detailed growth procedure can be found elsewhere [14,15]. Fe is subsequently deposited at substrate temperatures ranging from RT (room temperature, 25 °C) and up to 200 °C. The Fe coverage ranges between 0.15 and 0.41 monolayers (ML); the samples are not annealed after Fe deposition. The growth is monitored using a 20 keV reflection high energy electron diffraction (RHEED) system. Following preparation, the samples are investigated by RT STM and Auger electron spectroscopy (AES). All STM images are acquired in constant current mode and with an Fe coated tungsten tip. Differential conductance (dI/dV) maps are concurrently acquired in order to identify the electronic and magnetic properties of our samples.

First-principles total energy calculations are performed under the spin-polarized density functional theory as implemented in the plane waves-self-consistent field code of the QUANTUM ESPRESSO package [16]. The generalized gradient approximation adopted in a Perdew-Burke-Ernseroff functional is used to treat the exchange-correlation potential [17]. To expand the valence Khon-Sham states we use a cutoff energy of 30 Ry and Vanderbilt ultra-soft pseudopotentials in order to replace the effect of core electrons [18]. Energetic convergence is achieved when the Hellman-Feynman forces are less than 0.002 Ry/Å. Brillouin zone integration is done

*Corresponding author: smitha2@ohio.edu



Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces



J. Guerrero-Sánchez^{a,b,*}, Andrada-Oana Mandru^a, Kangkang Wang^a, Noboru Takeuchi^{a,c}, Gregorio H. Cocoletzi^b, Arthur R. Smith^a

^a Department of Physics and Astronomy, Nanoscale and Quantum Phenomena Institute, Ohio University, Athens, OH 45701, United States

^b Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física “Ing Luis Rivera Terrazas”, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 14, Ensenada, Baja California, Código Postal 22800, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 May 2015

Received in revised form 23 June 2015

Accepted 23 June 2015

Available online 17 July 2015

Keywords:

Mn_3N_2

Surface formation energy

Stability

STM simulations

ABSTRACT

Spin-polarized first-principles total energy calculations have been performed to study the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surfaces. It is found that three surface terminations are energetically stable, in agreement with previous scanning tunneling microscopy experiments that have found three different electronic contrasts in their images. It is also found that in all three cases, the topmost layer has a MnN stoichiometry. Density of states calculations show a metallic behavior for all the stable structures with the most important contribution close to the Fermi level coming from the Mn-d orbitals. Our Tersoff–Hamann scanning tunneling microscopy simulations are in good agreement with previous experimental results.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Materials that present magnetic behavior when doped with magnetic atoms have been widely studied because of their potential applications in spintronic devices. In particular, Wang et al. have reported STM experiments and first-principles calculations of the formation of a high density 2D $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ structure on the GaN(0001) surface. This 2D nanostructure could be an excellent material for spin-injection into wide band-gap GaN based optoelectronic devices [1]. It has been shown that GaN and ZnO are good hosts to form diluted magnetic semiconductors (DMS) when doped with magnetic transition metals [2–5]. This kind of DMS exhibits a strong ferromagnetic interaction between the impurities (Mn, Fe, and Co) and the free holes of the semiconductor [6]. Mn-delta doped GaN nanorods display a ferromagnetic order above room temperature [7]. Also, it is possible to see ferromagnetic order in europium implanted GaN generated by the interaction between bound magnetic polarons [8]. Moreover, it is also very important to study magnetic heterostructures due to the spin-effects that could

emerge at the interfaces. Induced ferrimagnetism at the interface of a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeTiO}_3$ heterostructure [9], and the complex magnetic behavior in Fe/Gd multilayers [10] are some examples. On the other hand, Mn_3N_2 is an antiferromagnetic material that could be a good substrate to growth Ferromagnetic/Antiferromagnetic heterostructures. To be able to form these heterostructures it is important to know all the properties of the substrate, among them, the atomic arrangements and magnetic coupling in all directions are the most important ones.

Furthermore, transition metal nitrides have been the focus of experimental and theoretical research due to their excellent electronic and magnetic properties, and the possibility to form magnetic-semiconductor nitride heterostructures. Advances in the understanding of Mn-N bulk systems have been reported by different groups [11–17], and it has been demonstrated that using molecular beam epitaxy it is possible to obtain several Mn-N structures by controlling the Mn/N flux ratio and substrate temperature [18]. In particular, Yang et al. have reported studies on the $\text{Mn}_3\text{N}_2(010)$ surfaces by spin-polarized scanning tunneling microscopy (SP-STM) measurements and first-principles calculations, where a spin polarization effect can explain the modulation of the atomic row height profile viewed in the STM images [19]. Moreover, a MnN-layer terminated $\text{Mn}_3\text{N}_2(001)$ surface and a Mn tetramer $\text{Mn}_3\text{N}_2\text{-c}(4 \times 2)$ surface reconstructions were observed by STM

* Corresponding author at: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física “Ing Luis Rivera Terrazas”, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, México. E-mail address: guerrero@ifuap.buap.mx (J. Guerrero-Sánchez).