



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
MAGNÉTICAS DEL DEPÓSITO DE METALES DE
TRANSICIÓN (Co Y/ O Ni) SOBRE NITRURO DE
ALUMINIO (AIN)"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA

ARACELY DEL CARMEN MARTÍNEZ OLGUÍN

DIRECTOR DE TESIS

DR. GREGORIO HERNÁNDEZ COCOLETZI

No. de CVU: 514030

ENERO 2022

©2022 - Aracely del Carmen Martínez Olguín

Derechos Reservados

Agradecimientos

A mi director de tesis, el Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi por su amistad y por todo el apoyo, paciencia y tiempo brindados durante el desarrollo de este trabajo de tesis. No pude haber tenido mejor asesor.

Al Dr. Jorge Iribas Cerdá por el apoyo recibido durante mi estancia de investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.

Al comité revisor por sus valiosas aportaciones para mejorar este trabajo de tesis.

Al Dr. Rodrigo Ponce Pérez por su valiosa colaboración.

Al Dr. José Mario Galicia Hernández por todas las asesorías y por ser un buen amigo.

Al cuerpo académico “Física computacional de la materia condensada” y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo económico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 289167 otorgada durante mi doctorado.

A la dirección, coordinación de posgrado, secretaría académica y administrativa del IFUAP por todas las facilidades otorgadas durante mi estancia en el instituto.

Al Centro de Cómputo del IFUAP por las facilidades otorgadas.

A mis padres por todo el apoyo y amor brindados durante todos estos años.

A mis amigos y compañeros por animarme mientras alcanzaba la meta.

A Hiram, por todo; en especial por no dejarme desistir y por ser el mejor compañero de vida. Sin ti, esto no hubiera sido posible.

A todos, muchas gracias.

A Hiram
A mis padres

Resumen

Se realizaron cálculos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción, incorporación y sustitución de metales magnéticos, níquel (Ni) y cobalto (Co), sobre la superficie semiconductor de nitruro de aluminio (AlN). Se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT), la cual está implementada en el código PWscf del paquete computacional Quantum ESPRESSO. Las energías de intercambio-correlación fueron tratadas con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y con el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). La primera parte del proyecto consistió en estudiar el Ni en la superficie de AlN. Para la adsorción, se encontró al sitio H3 como el más estable, con un comportamiento no magnético (NM) para el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de monocapa (MC) y ferromagnético (FM) en recubrimientos más grandes. Además, se observó la formación de dímeros, trímeros y cadenas de tetrámeros en los recubrimientos de $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y 1 de MC, respectivamente. En la incorporación de Ni el sitio más estable corresponde al T4-1, pero sin momento magnético para el Ni. Mientras que para la sustitución de Ni, el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC es FM, $\frac{1}{2}$ de MC es antiferromagnético (AFM) y los recubrimientos más grandes son NM. Se empleó el formalismo de energías de formación de superficie (SFE) para investigar la estabilidad de las estructuras. La superficie limpia, AlN (2x2)-(0001), es el modelo más estable en los regímenes de condiciones pobres en Ni/ricas en N y en condiciones ricas en Al/pobres en Ni. Mientras que la adsorción de un átomo Ni es estable en condiciones ricas en Ni/ricas en Al. La sustitución de un átomo de Ni es estable en valores intermedios de condiciones pobres en Ni/ricas en N. La sustitución de dos átomos de Ni es estable en valores intermedios de condiciones pobres en Ni/ricas en N. Finalmente, la sustitución de cuatro átomos de Ni es la estructura más estable en condiciones ricas en Ni/ricas en N. La segunda parte del proyecto de tesis se basa en el estudio de la adsorción, incorporación y sustitución de Co en la superficie de AlN. Los resultados indican que para sistemas con Co, es necesario incluir la corrección de Hubbard ($U = 1\text{eV}$) para reproducir valores experimentales como los parámetros de red, el momento magnético e incluso la energía de cohesión. Para la adsorción de Co, en recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC se encontró como sitio más estable el T4, mientras que para el recubrimiento de 1 de MC el sitio más estable es el H3. Además, todos los recubrimientos presentan un

comportamiento FM. Con respecto a la incorporación, el sitio más estable corresponde al T4 con los siguientes alineamientos magnéticos: FM ($\frac{1}{4}$ de MC), AFM ($\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de MC) y NM (1 de MC). De acuerdo con la SFE, la superficie limpia es la estructura más estable en los regímenes de condiciones pobres en Co/ricas en N, condiciones ricas en Al/pobres en Co y condiciones ricas en Co/ricas en Al. La sustitución de uno y dos átomos de Co son los modelos más estable en valores intermedios de condiciones pobres en Co/ricas en N. Finalmente, la sustitución de cuatro átomos de Co es la estructura más estable en condiciones ricas en Co/ricas en N. Para ambos metales, la densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS) muestran que sólo la primera bicapa (BC) de la superficie es metálica, mientras que las BCs inferiores son semiconductoras. Las bandas de valencia y conducción están formadas por los orbitales N-p y Al-p, respectivamente. De esta manera, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante los cálculos de DFT, se proponen superficies de AlN (0001) dopadas con Ni y/o Co con propiedades magnéticas para desarrollar semiconductores magnéticos diluidos (SMD) para aplicaciones en la espintrónica.

Abstract

First principles calculations have been performed to study the structural, electronic and magnetic properties of the adsorption, incorporation and substitution of magnetic metals, nickel (Ni) and cobalt (Co) into the semiconductor surface of aluminum nitride (AlN). Calculations have been done within the spin-polarized periodic density functional theory (DFT) as implemented in the PWscf code of the Quantum ESPRESSO package. The exchange–correlation energies are treated within the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) functional. In the first part of the project we have studied Ni atoms in the surface of AlN. In the adsorption, H3 is the most favorable site. We found a non-magnetic (NM) behavior in the $\frac{1}{4}$ ML (monolayer) and ferromagnetic (FM) behavior at higher coverages. Also, we found the formation of dimers, trimers and chains of tetramers in the $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ and 1 coverage of ML, respectively. In the incorporation of Ni the most stable site corresponds to the T4-1 site, and there is no magnetic moment for Ni. While for the Ni substitution, the $\frac{1}{4}$ ML is FM, $\frac{1}{2}$ ML is antiferromagnetic (AFM) and higher coverages are NM. We employed the surface formation energy (SFE) formalism to investigate the stability of different structures. The clean surface, AlN (2x2)-(0001), is the most stable model under Ni-poor/N-rich conditions and Al-rich/Ni-poor conditions. The adsorption of one Ni atom is the most stable model at Ni-rich/Al-rich conditions. The substitution of one Ni atom is stable under intermediate conditions of Ni-poor/N-rich. The substitution of two Ni atoms is the most stable structure at intermediate conditions from Ni-poor to N-rich. Finally, the substitution of four Ni atoms is the most stable structure under Ni-rich/N-rich conditions. The second part of the project is based on the study of the adsorption, incorporation, and substitution of Co in the AlN surface. According to results, the Hubbard correction ($U=1$ eV) has been included to reproduce experimental values as the lattice parameters, magnetic moment and even cohesive energy. In the Co adsorption, coverages from $\frac{1}{4}$ to $\frac{3}{4}$ ML exhibit the T4 as the most favorable site, while for a 1 ML the most stable site is the H3. Furthermore, a FM behavior was observed for all the coverages. About the incorporation, the most stable site corresponds to T4 with the following magnetic alignments: FM ($\frac{1}{4}$ ML), AFM ($\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{4}$ ML) and NM (1 ML). According to the SFE results, the clean surface is the most stable model under the Co-poor/N-rich conditions, Al-rich/Co-poor conditions and

Co-rich/Al-rich conditions. The substitutions of one and two Co atoms are the most stable structures under intermediate conditions from Co-poor to N-rich. The substitution of four Co atoms is the most stable model at Co-rich/N-rich conditions. For both metals, the total density of states (DOS) and projected DOS (PDOS) show that the uppermost bilayer (BL) of the surfaces is metallic and the lower BLs are semiconductors. The valence and conduction bands are mainly formed by the N-p and Al-p orbitals, respectively. In this work, AlN (0001) surfaces doped with Ni and/or Co have been proposed to develop dilute magnetic semiconductors (DMS) for applications in spintronics.

Publicaciones

- A.C. Martínez-Olguín , R. Ponce-Pérez , C.A. Corona-García , D.M. Hoat , Leonardo Morales de la Garza , María G. Moreno-Armenta, Gregorio H. Coccoletzi, “ Theoretical investigation of the AlN (0 0 0 1)-(2×2) surface doped with nickel : Structural, electronic and magnetic properties” ,*Journal of Crystal Growth*, 551 (2020) 125907. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125907>.
- A.C. Martínez-Olguín , R. Ponce-Pérez, Leonardo Morales de la Garza , María G. Moreno-Armenta, Gregorio H. Coccoletzi,“ Modeling the cobalt deposit on the AlN (0001)-(2×2) surface: Density functional theory studies” ,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 549 (2022) 169005. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.169005>.

Participación en eventos

- Estudio ab-initio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del depósito e incorporación de níquel en la superficie de AlN (0001)-(2x2). A.C. Martínez-Olguín, R. Ponce-Pérez y Gregorio H. Coccoletzi.
III Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias organizado por el CNYN UNAM. Evento virtual del 10 al 14 de agosto de 2020.
- First-principles calculations of the structural, magnetic and electronic properties of AlN (0001)-(2x2) surface with Ni adsorption and incorporation. A.C. Martínez-Olguín , R. Ponce-Pérez y Gregorio H. Coccoletzi.
XIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum organizado por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Evento virtual del 19 al 22 de octubre de 2020.
- Estudio ab-initio de la adsorción e incorporación de cobalto en la superficie de AlN (0001)-(2x2). A.C. Martínez-Olguín, R. Ponce-Pérez y Gregorio H. Coccoletzi.
IV Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias organizado por el CNYN UNAM. Evento virtual del 23 al 27 de agosto de 2021.

- Theoretical investigation of the AlN (0001)-(2x2) surface doped with cobalt: structural, magnetic and electronic properties, A.C. Martínez-Olguín, R. Ponce-Pérez y Gregorio H. Coccoletzi.

XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum organizado por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Evento virtual del 18 al 22 de octubre de 2021.

Estancia de Investigación

- Estancia en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid-Consejo Superior de Investigaciones Científicas del 15 de Agosto 2019 al 21 de Julio de 2020. Madrid, España. Supervisor externo: Dr. Jorge Iribas Cerdá.

Contenido

Lista de Tablas	xvi
Lista de Figuras	xvii
Abreviaturas	xx
1 Introducción	1
1.1 Espintrónica	1
1.2 Semiconductores III-V	3
1.3 Elementos magnéticos: níquel y cobalto	4
2 Objetivos	6
3 Formalismo	8
3.1 Introducción	8
3.2 La aproximación de Born-Oppenheimer	10
3.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	11
3.3.1 Los teoremas de Hohenberg y Kohn	11
3.3.2 Las ecuaciones de Kohn-Sham	13
3.4 Energía de intercambio-correlación E_{XC}	16
3.4.1 Aproximación de la densidad local (LDA)	16
3.4.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	16
3.5 Aproximación de Hubbard o método post-DFT	17
3.5.1 LDA + U	17
3.6 Método autoconsistente	20
3.7 Método de la supercelda	20
3.8 Teorema de Bloch	22
3.9 Puntos k	23
3.10 Densidad de estados	24
3.11 Teoría del pseudopotencial	25
3.11.1 Pseudopotenciales que conservan la norma	26
3.11.2 Pseudopotenciales ultrasuaves	26
3.12 Metodología computacional	28

4	Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de níquel sobre nitruro de aluminio (0001)-(2x2)	31
4.1	Estructuras en el volumen	32
4.1.1	AlN	32
4.1.2	Níquel	33
4.2	Estabilidad de las superficies	34
4.3	Adsorción de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2)	36
4.4	Incorporación de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2): Al como adátomo	39
4.5	Incorporación de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2) sin la formación de adátomos.	42
4.6	Camino de mínima energía	43
4.7	Propiedades magnéticas	44
4.8	Análisis de la energía de formación de superficie (SFE)	45
4.9	Propiedades electrónicas	48
4.10	Conclusiones	54
5	Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de cobalto sobre nitruro de aluminio (0001)-(2x2)	55
5.1	Cobalto	55
5.2	Adsorción de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2)	58
5.3	Incorporación de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2): Al como adátomo	60
5.4	Incorporación de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2) sin la formación de adátomos.	63
5.5	CoN y nanoalambres de Co	64
5.6	Camino de mínima energía	65
5.7	Propiedades magnéticas	65
5.8	Análisis de la energía de formación de superficie (SFE)	67
5.9	Propiedades electrónicas	70
5.10	Conclusiones	73
6	Conclusiones generales y perspectivas	75
6.1	Conclusiones generales	75
6.2	Perspectivas	77
A	Material complementario	78
	Bibliografía	87

Lista de Tablas

4.1	Energías relativas, en eV, para la adsorción de Ni en diferentes sitios de alta simetría considerando recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC. La energía cero corresponde a la adsorción de Ni en el sitio H3 para cada caso.	39
4.2	Energías relativas, en eV, para la incorporación de Ni en conjuntos 1 y 2 considerando recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC. La energía cero corresponde a la adsorción de Ni en el sitio H3 para cada caso.	41
4.3	Propiedades magnéticas de las estructuras más estables para la adsorción de Ni. Originalmente, los átomos de Ni se colocaron en el sitio H3.	44
4.4	Propiedades magnéticas de las estructuras más estables para la sustitución de Ni.	45
5.1	Datos experimentales de Co en el volumen [30,102,104,105].	56
5.2	Parámetros de red, momento magnético y energía de cohesión calculados en este trabajo.	57
5.3	Energías relativas de las superficies más estables para la adsorción de Co en los diferentes recubrimientos. La energía cero corresponde a la adsorción de Co en el sitio más estable (T4 para los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC y al sitio H3 para 1 MC).	60
5.4	Energías relativas, en eV, para la incorporación de Co. La energía cero corresponde a la adsorción de Co en el sitio T4 para $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC y H3 para 1 MC.	62
5.5	Propiedades magnéticas de las superficies más estables para la adsorción, incorporación, sustitución y nanoalambres de Co.	66

Lista de Figuras

1.1	Desarrollo de los dispositivos electrónicos basado en la disminución del tamaño del transistor [1].	2
1.2	Mecanismo para la formación de los SMDs [1].	3
3.1	Interdependencia de las variables básicas en el Teorema de Hohenberg-Kohn[49].	13
3.2	Esquema del método autoconsistente.	20
3.3	Representación esquemática de diferentes superceldas para: (a) vacancia en una red cristalina, (b) superficies y (c) moléculas aisladas. En cada ejemplo la supercelda es el área encerrada por las líneas punteadas [64].	21
3.4	Superficie limpia de AlN a) vista superior a lo largo de los ejes a y b y b) vista lateral, ejes a y c	22
3.5	Superficie esférica en el espacio \mathbf{k} para electrones en tres dimensiones.	24
3.6	Gráfica del potencial y función de onda (línea punteada azul), y pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea continua roja) [78].	27
3.7	Función de onda real (línea roja), pseudofunción para un pseudopotencial que conserva la norma (línea morada punteada) y pseudofunción para un pseudopotencial ultrasuave (línea azul punteada).	28
3.8	Representación parcial de dos superceldas adyacentes.	29
3.9	Gráfica de la convergencia para la energía de corte.	30
4.1	AlN en fase hexagonal, vista lateral y superior.	32
4.2	a) Energía total como función del parámetro de red a , b) energía total como función de la relación de los parámetros c/a para determinar la estructura de AlN más estable.	33
4.3	Estructura de Ni en el volumen, diferentes vistas.	34
4.4	Energía total como función del parámetro de red a , para determinar el parámetro de red más estable.	34
4.5	Estructura esquemática de la superficie de AlN (0001)-(2×2), los sitios de alta simetría están indicados para la adsorción de Ni, vista superior y lateral.	37
4.6	Modelos estructurales más estables para las adsorciones de Ni sobre la superficie de AlN (2x2), se presentan los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC.	38

4.7	Superficie de AlN (0001)-(2×2) con un átomo de Al reemplazado por un átomo de Ni, vista superior y vista lateral. Los sitios de alta simetría se indican con las etiquetas 1 y 2.	40
4.8	Superficies más estables de la incorporación de Ni en AlN (2X2)-(0001). Se muestran los recubrimientos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y 1 MC.	41
4.9	Modelos estructurales para la sustitución de átomos de Al por átomos de Ni.	42
4.10	Caminos de mínima energía para la adsorción e incorporación de Ni.	43
4.11	SFE como función del potencial químico del Al. Las condiciones ricas en N se encuentran en el lado izquierdo y las condiciones ricas en Al en el lado derecho.	46
4.12	SFE como función del potencial químico del Ni en condiciones ricas en Al.	47
4.13	SFE como función del potencial químico del Ni en condiciones ricas en N.	47
4.14	Diagrama de fases para los sistema AlN-Ni.	48
4.15	DOS y PDOS de la superficie limpia.	49
4.16	DOS y PDOS de la adsorción de un átomo de Ni (1 Ni Ads).	50
4.17	DOS y PDOS de la sustitución de un átomo de Ni (1 Ni Inc NA).	51
4.18	DOS y PDOS de la sustitución de dos átomos de Ni (2 Ni Inc NA).	52
4.19	DOS y PDOS de la sustitución de cuatro átomos de Ni (4 Ni Inc NA).	53
5.1	Estructura de Co en el volumen.	57
5.2	Energía total como función del parámetro de red a , para determinar la estructura de Co hexagonal más estable	58
5.3	Modelos estructurales para las adsorciones de Co en la superficie de AlN.	59
5.4	Conjuntos de sitios de alta simetría para la superficie de AlN (0001)-(2×2) con un átomo de Al reemplazado por un átomo de Co, vista superior y vista lateral.	61
5.5	Estructuras más estables para la incorporación de átomos de Co en la superficie de AlN, donde el sitio más estable corresponde a T4-1.	62
5.6	Modelos estructurales para la sustitución de átomo de Al por átomo de Co en la superficie de AlN.	63
5.7	Nanoalambres de Co formado sobre la superficie de AlN, vista superior y lateral.	64
5.8	Caminos de mínima energía para la adsorción e incorporación de Co.	65
5.9	SFE como función del potencial químico del Al.	67
5.10	SFE como función del potencial químico del Co en condiciones ricas en Al.	68
5.11	SFE como función del potencial químico del Co en condiciones ricas en N.	69
5.12	Diagrama de fases para los sistema AlN-Co.	69
5.13	DOS y PDOS de la sustitución de un átomo de Co (1 Co Inc NA).	71
5.14	DOS y PDOS de la sustitución de dos átomos de Co (2 Co Inc NA).	72
5.15	DOS y PDOS de la sustitución de cuatro átomos de Co (4 Co Inc NA).	73
A.1	Modelos estructurales para las adsorciones de Ni más estables, vista lateral.	79
A.2	Superficies más estables para la incorporación de Ni, vista lateral.	80
A.3	Modelos estructurales para la incorporación de Ni sin la formación de adátomos, vista lateral.	81

A.4	Gráfico 3D de la SFE para la adsorción e incorporación de Ni considerando diferentes perspectivas. Cada plano representa una superficie diferente. Los colores verde, azul, cian, magenta, oliva, negro, rojo, gris y amarillo representan las superficie limpia, 1Ni Ads, 2Ni Ads, 3Ni Ads, 4Ni Ads, 1Ni Inc NA, 2 Ni Inc NA, 3 Ni Inc NA y 4 Ni Inc NA, respectivamente.	82
A.5	Estructuras más estables para la adsorción de Co, vista lateral.	83
A.6	Superficies más estables para la incorporación de Co, vista lateral.	84
A.7	Estructuras más estables para la sustitución de Co, vista lateral.	85
A.8	Gráfico 3D de la SFE para la adsorción e incorporación de Co considerando diferentes perspectivas. Los colores gris, cian, azul, naranja, verde, rojo, mostaza, amarillo y magenta representan la superficie limpia, 1 Co Ads, 2 Co Ads, 1 Co Inc, 1 Co Inc NA, 2 Co Inc NA, 3 Co Inc NA, 4 Co Inc NA y el nanoalambre de Co, respectivamente.	86

Abreviaturas

Ads	Adsorbido
AMF	Antiferromagnético
BC	Bicapa
DFT	Teoría del funcional de la densidad (density functional theory)
DOS	Densidad de estados (density of states)
EXPRESSO	Open-source package for research in electronic structure, simulation, and optimization
FCC	Cúbica centrada en las caras (Face-centered cubic)
FM	Ferromagnético
GGA	Aproximación del gradiente generalizado (generalized gradient approximation)
GGA+U	GGA más corrección de Hubbard
HK	Hohenberg-Kohn
Inc	Incorporado
LDA	Aproximación de la densidad local (local density approximation)
LDA+U	LDA más corrección de Hubbard
LSDA	Aproximación de la densidad de espín local (local spin density approximation)
MC	Monocapa
MFA	Aproximación de campo medio (Mean-field approximation)
NM	No Magnético
PBE	Parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	Densidad de estados proyectada (projected density of states)
PWscf	Plane-wave self-consistent field
SMD	Semiconductor magnético diluido
SFE	Energía de formación de superficie (surface formation energy)
T_c	Temperatura de Curie
XC	Intercambio-correlación (exchange-correlation)

Capítulo 1

Introducción

1.1 Espintrónica

Vivimos en una era digital, con una cantidad de información mayor que en cualquier otro momento en la historia de la humanidad. Por este motivo, el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos y con dimensiones cada vez más pequeñas se ha vuelto un área de gran interés dentro de la comunidad científica. La evolución de los equipos electrónicos desde la década de los 50, con la aparición de la primera computadora con transistores (TRADIC TRANsistor DIgital Computer) hasta la tecnología presente en las computadoras portátiles actuales es evidente. Sin embargo, se ha llegado a los límites de la electrónica moderna, figura 1.1.

Los dispositivos electrónicos convencionales utilizan la carga del electrón para procesar la información y almacenarla temporalmente utilizando un sistema binario de 0 y 1 bit [1,2]. El tamaño actual de un transistor colocado en un microprocesador comercial es de alrededor de 50 nm y uno de los objetivos de la electrónica moderna es reducir el tamaño de los transistores. Sin embargo, a esta escala los procesos de escritura y lectura se vuelven desafiantes, debido al efecto del tamaño cuántico [1]. El hecho de que los transistores no puedan ser más pequeños que un átomo es un obstáculo insuperable en la industria de los dispositivos electrónicos y ha llevado al surgimiento de nuevas áreas de estudio.

La espintrónica es una tecnología emergente enfocada en la elaboración de dispositivos más rápidos, pequeños y que requieran menor energía que los dispositivos electrónicos convencionales [3]. Los dispositivos espintrónicos cumplen estos requisitos

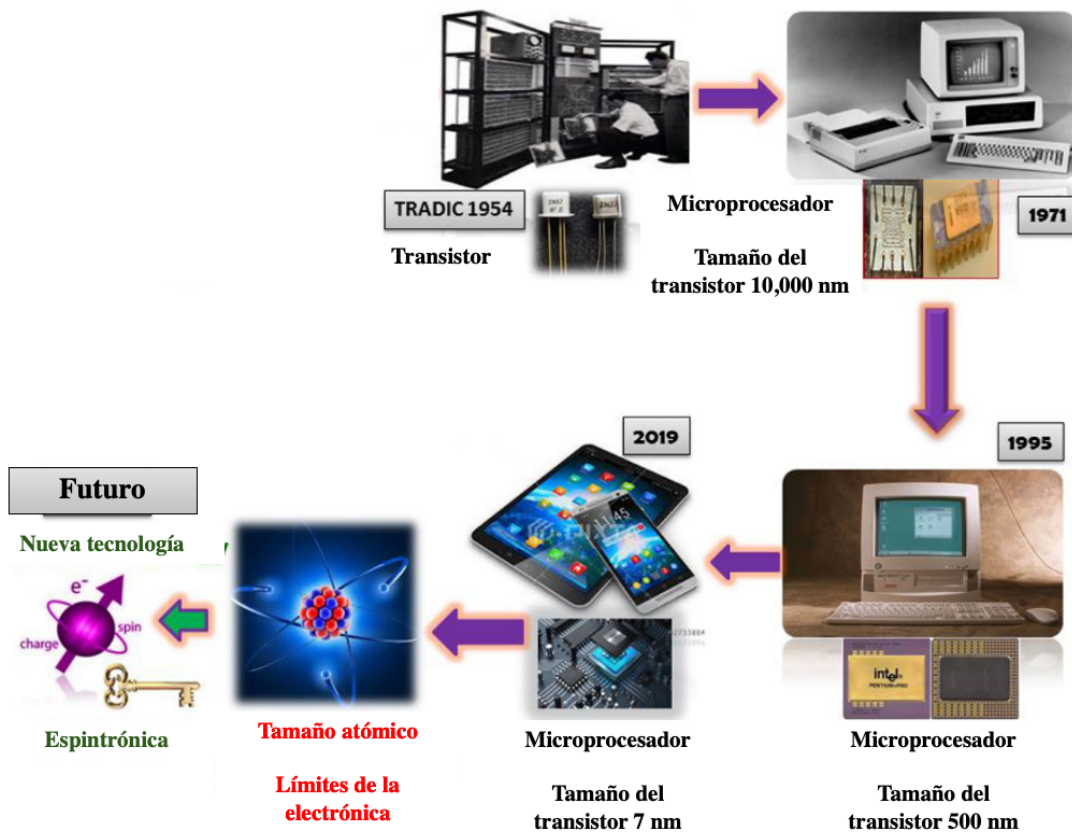


Figura 1.1: Desarrollo de los dispositivos electrónicos basado en la disminución del tamaño del transistor [1].

debido a que utilizan el espín para transportar la información. De esta forma, estos dispositivos han contribuido al desarrollo de una nueva generación de materiales llamados Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMDs) [1-4]. Los SMDs son fabricados con el depósito o incorporación de un elemento magnético en un semiconductor no magnético. El principal objetivo de estos materiales es la coexistencia de las propiedades magnéticas del metal con las propiedades del semiconductor (figura 1.2) [1]. Elementos como níquel, hierro, cobalto y sus aleaciones son adecuados para la elaboración de los SMDs. Estos son metales de transición con orbitales 3d incompletos y electrones desapareados, que consecuentemente inducen el magnetismo [1,5].

Además, las propiedades magnéticas de los SMDs dependen no sólo del dopante sino de la concentración del mismo. Se han reportado experimental y teóricamente estudios

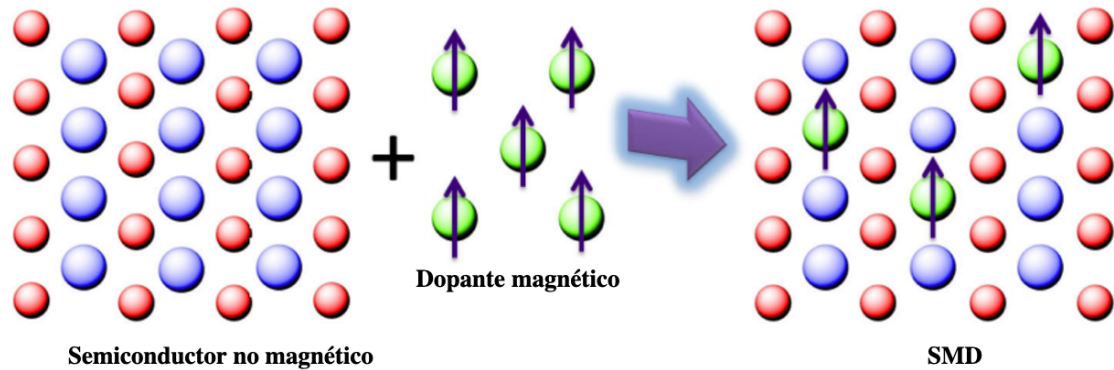


Figura 1.2: Mecanismo para la formación de los SMDs [1].

de nitruros y óxidos dopados, tales como ZnO, TiO, SnO_2 , GaN y AlN [6-9].

1.2 Semiconductores III-V

Los semiconductores no magnéticos del grupo III-V resaltan por su fuerte enlace covalente, ser estables térmica y mecánicamente, dureza y alto punto de fusión [10,11]. Los nitruros de la familia III-V poseen brechas energéticas grandes y directas (1.9 eV para InN, 3.4 eV para GaN, 4.9 eV para AlN en fase zinc blenda y 6.0 eV para AlN en fase wurzita) [12-15]. En la literatura se han reportado trabajos teóricos sobre los semiconductores III-V dopados con diferentes elementos: manganeso dopando al GaAs [16] o GaN usando metales de transición como vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto o níquel [17]. Mientras que experimentalmente al dopar AlN con otros metales se ha observado ferromagnetismo a altas temperaturas de Curie, T_c : AlN dopado con cromo ($T_c > 900K$) [18] y AlN dopado con cobre ($T_c \sim 360 K$) [19]. Experimentalmente se ha logrado dopar películas de GaN y ZnO con níquel a temperaturas mayores que la del ambiente, sugiriendo que el níquel puede inducir un comportamiento ferromagnético en materiales no ferromagnéticos, dependiendo de la concentración de níquel en el material [20-22]. Por otro lado, se han estudiado nanoestructuras de AlN dopadas con cobalto en donde se muestra un comportamiento ferromagnético fuerte a temperatura ambiente. Al igual que con el níquel, se ha encontrado una relación entre el cobalto y el ferromagnetismo de la nanoestructura [23].

Dentro de los semiconductores III-V, el AlN posee la mayor brecha energética

(band gap) del grupo (6.0 eV en fase wurzita) [11-12]. En el AlN cada átomo de aluminio está enlazado a cuatro átomos de nitrógeno, formando un tetraedro [24]. Este semiconductor posee una conductividad térmica alta (~ 320 W/mK), un coeficiente de expansión térmica pequeño y un punto de fusión alto (2770 K) [25]. Estas propiedades convierten al AlN en un candidato idóneo para dispositivos electrónicos de altas temperaturas [24-26].

1.3 Elementos magnéticos: níquel y cobalto

Además de los trabajos con níquel indicados en el apartado anterior [20-22], es importante mencionar que existen varios estudios sobre el comportamiento del níquel como impureza (o dopante). El níquel es un metal de transición que posee una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y un comportamiento ferromagnético [27]. Pan *et al.* [28] estudiaron películas de AlN con diferentes concentraciones de níquel como impureza. El experimento consistió en colocar películas de AlN en sustratos de silicio y someterlas a pulverización catódica, logrando incorporar níquel con éxito en el AlN. Todas las películas de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ con $0 \leq x \leq 0.032$ (donde x es la fracción de níquel sustituido por aluminio) presentaron ferromagnetismo a temperaturas entre 5 K y 300 K. Por otro lado, Xiong *et al.* [6] reportaron películas de AlN con ferromagnetismo a T_c superiores a 400 K cuando las concentraciones de níquel en las películas de $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ tienen valores de $x=0.021$, 0.047, 0.064 y 0.082. Monemar y Lagerstedt [29] descubrieron que durante el crecimiento epitaxial de GaN, algunos metales de transición (por ejemplo níquel, hierro o cromo) pueden estar presentes como contaminantes en el suministro de HCl y NH_3 . Los análisis de espectrometría de masas realizados al GaN, revelaron que en el caso particular del níquel, este puede incorporarse en el GaN en niveles superiores a 1 ppm. Estos resultados demuestran que es posible incorporar níquel en semiconductores como el AlN.

El cobalto es otro metal de transición estudiado por sus propiedades magnéticas. El cobalto cristaliza en las estructuras hexagonal (fase α), cúbica centrada en las caras (fase β) y cúbica primitiva (fase ε), siendo el arreglo hexagonal el más estable con un comportamiento ferromagnético [30]. Cabe mencionar que las películas de CoN se han estudiado por sus propiedades magnéticas y sus aplicaciones potenciales como materiales de grabación magnética [31,32]. De la misma forma, los nanoalambres de cobalto se han utilizado en el desarrollo de dispositivos de memoria magnética; en este caso, la anisotropía y la influencia de la dimensionalidad sobre el magnetismo tienen gran importancia. Existen

estudios sobre la morfología, las propiedades magnéticas y el mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de cobalto [33-36].

Por lo tanto, níquel y cobalto como dopantes en algunos semiconductores pueden permitir la formación de SMD y tener potenciales aplicaciones en la espintrónica.

Capítulo 2

Objetivos

El estudio de las propiedades magnéticas de los diferentes sistemas propuestos, permite investigar y caracterizar las superficies con el fin de sugerir sistemas con aplicaciones en la espintrónica. A continuación se enlistan los objetivos planteados en el desarrollo de la tesis.

Objetivo General

- Estudiar mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de estructuras de níquel y cobalto sobre la superficie de nitruro de aluminio AlN(0001)-(2x2).

Objetivos Específicos

- Optimizar los parámetros estructurales en el volumen de los sistemas de estudio (níquel, cobalto, aluminio, nitrógeno y AlN fase wurzita).
- Investigar el uso de la Aproximación de Hubbard en la optimización de parámetros estructurales en el volumen de los metales de transición níquel y cobalto.
- Estudiar la adsorción, incorporación y sustitución de níquel y cobalto en la superficie de AlN (0001).
- Determinar la formación de las estructuras más estables mediante el formalismo de energías de formación de superficie (SFE).

- Describir las propiedades electrónicas de las estructuras más favorables mediante el cálculo de las densidades de estado total (DOS) y proyectadas (PDOS).
- Encontrar el comportamiento magnético de las estructuras más estables.

Capítulo 3

Formalismo

Este capítulo está enfocado en la descripción de los fundamentos teóricos de la teoría del funcional de la densidad (*density functional theory*, DFT) y su implementación en sistemas sólidos, la cual es el fundamento de esta tesis. Además, se tratan algunas aproximaciones empleadas en el desarrollo de los cálculos *ab-initio* utilizados en este proyecto.

3.1 Introducción

La mecánica cuántica (del latín quantum, “cantidad”) es un área surgida de las contribuciones de científicos enfocados en el estudio del comportamiento de las subpartículas atómicas. El inicio histórico, se remonta a 1900, cuando Max Planck descubrió la radiación del cuerpo negro y utilizó la física cuántica para explicar la cuantización de la energía. En 1905, Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico y en 1913, Niels Bohr propuso un modelo atómico considerando la cuantización de la energía en la interacción radiación-materia. En 1924, Louis-Victor de Broglie demostró que los átomos poseían una dualidad onda-partícula. Así, finalmente, en 1925 Erwin Schrödinger formuló su célebre ecuación: la ecuación de Schrödinger [37], la cual permite describir las propiedades de los sistemas que se encuentren en estado estacionario, mediante la ecuación independiente del tiempo [38,39]. La ecuación de Schrödinger posee la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{3.1}$$

donde E , es la energía. Ψ , es la función de onda; Ψ no es una magnitud observable, pero $|\Psi^2|$ normalizada representa la probabilidad de encontrar al electrón en una región determinada

del espacio [38]. \hat{H} es el operador Hamiltoniano, que incluye las interacciones entre los electrones y núcleo de un sistema, expresando las coordenadas de los núcleos en términos de \vec{R} y las coordenadas de los electrones como \vec{r} . Para el caso más simple, es decir, sin campos electrostáticos o magnéticos presentes, el Hamiltoniano está descrito como:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}. \quad (3.2)$$

El primer término, T_N , corresponde a la energía cinética de los núcleos:

$$T_N = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}, \quad (3.3)$$

M_{α} es la masa del núcleo y ∇_{α}^2 es el operador Laplaciano que actúa sobre las coordenadas de los núcleos. T_e es la energía cinética de los electrones:

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2, \quad (3.4)$$

m_e es la masa del electrón y ∇_i^2 es el operador Laplaciano que actúa sobre las coordenadas de los electrones. V_{Ne} , es la atracción coulombica entre núcleo-electrón:

$$V_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (3.5)$$

donde e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y Z_{α} es el número atómico del núcleo. V_{ee} es la repulsión coulombica entre los electrones:

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.6)$$

V_{NN} , es la repulsión coulombica entre núcleo-núcleo. Este potencial se calcula asumiendo que los núcleos tienen carga positiva:

$$V_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}, \quad (3.7)$$

con Z_{α} y Z_{β} como los números atómicos de los núcleos. Para todas las ecuaciones α y β denotan a los núcleos, e i y j denotan los electrones [40].

3.2 La aproximación de Born-Oppenheimer

Sin embargo, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta para sistemas multielectrónicos y multiatómicos, por lo que es necesario emplear diferentes aproximaciones. Una primera simplificación para modelar estos sistemas consiste en utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer. En la aproximación se considera la enorme diferencia que existe entre las masas de los núcleos y de los electrones ($M_\alpha \gg m_e$), lo que permite asumir a los núcleos fijos respecto al movimiento de los electrones [41]. Esta consideración permite omitir el término de energía cinética de los núcleos; simplificando el hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger a un hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{el}) para obtener la siguiente ecuación de valores propios:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el}, \quad (3.8)$$

con $\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_n; \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{\sigma}_3 \dots \vec{\sigma}_n)$, donde n es el número total de electrones del sistema y \vec{r}_i representa a los vectores de posición del i -ésimo electrón con sus correspondientes coordenadas (x, y, z) y $\vec{\sigma}_i$ representa al espín correspondiente. El hamiltoniano electrónico (H_{el}) tiene la forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{i>j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.9)$$

U es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Las distancias internucleares $\vec{R}_{\alpha\beta}$ de la ecuación (3.7) no son variables sino constantes. Así, debido a que las variables de la ecuación (3.8) son las coordenadas electrónicas y V_{NN} es independiente de esas coordenadas electrónicas, puede considerarse una constante para una configuración nuclear dada. Por lo tanto si V_{NN} se omite en la ecuación (3.8):

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}, \quad (3.10)$$

donde E_{el} es la energía puramente electrónica, relacionada con U cuando se agrega el término V_{NN} [38,40]:

$$U = E_{el} + V_{NN}. \quad (3.11)$$

Por lo tanto se puede omitir la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger. De esta forma, encontrando E_{el} para una configuración particular de los núcleos mediante la solución de la ecuación (3.10), se puede calcular U a partir de la ecuación (3.11). Sin embargo la función de onda electrónica, Ψ_{el} , para un sistema con n -electrones,

depende de $3n$ coordenadas espaciales ($4n$ si se considera al espín), esto ha llevado a la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía.

3.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (*density functional theory*, DFT) [42-45] es una aproximación para calcular la energía total del sistema, basada en el modelo de Thomas-Fermi (1927) y desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964 [46] y por Kohn y Sham [47] en 1965. Debido a las contribuciones en el desarrollo de la DFT, Walter Kohn ganó el Premio Nobel de Química en 1998. La importancia de esta teoría se debe a que permite obtener información sobre la energía, estructura y propiedades de estructuras cristalinas a un bajo costo computacional. La DFT estima la energía total del sistema haciendo uso de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, esto resulta más conveniente que utilizar la función de onda, debido a que la densidad electrónica sólo es función de tres coordenadas espaciales (x, y, z) [43]. En este formalismo, la energía del estado fundamental, $E_0 = E_0[\rho_0]$, es un funcional de la densidad electrónica del estado base (ρ_0), donde $\rho_0 = f(x, y, z)$ es función de las tres coordenadas espaciales y está estrechamente relacionada con el número total de electrones n :

$$n = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.12)$$

3.3.1 Los teoremas de Hohenberg y Kohn

El fundamento de la DFT recae en los teoremas de Hohenberg y Kohn y en la derivación de ecuaciones realizadas por Kohn y Sham. En el primer teorema de Hohenberg y Kohn (1964) se establece que la energía total del sistema, la función de onda del estado base y todas las otras propiedades electrónicas del sistema se pueden determinar utilizando la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$ [48]. Los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn son los siguientes:

Primer Teorema: La densidad como variable básica

La energía de la contribución electrónica del sistema puede escribirse como:

$$E = \bar{T}_e + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Ne}, \quad (3.13)$$

\bar{T}_e es la energía cinética de los electrones, \bar{V}_{ee} es la repulsión coulombica entre los electrones y \bar{V}_{Ne} es la atracción coulombica entre núcleo-electrón. Cabe señalar que los teoremas de Hohenberg y Kohn sólo involucran la energía total de la contribución de los electrones, por lo que ya no se considera el término de \bar{V}_{NN} . Al introducir $E_0 = E_0[\rho_0]$, se obtiene que cada uno de los valores promedio de la ecuación (3.13) dependen de la densidad electrónica, por lo tanto cada uno de estos promedios es funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_\nu[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0], \quad (3.14)$$

En $E_\nu[\rho_0]$, el subíndice ν enfatiza la dependencia de E_0 de un potencial externo ν , el cual es un potencial impuesto por los núcleos sobre la nube de electrones. Considerando que la interacción núcleo-electrón está dada por:

$$V_{Ne} = \sum_{i=1}^n \nu(\vec{r}_i), \quad (3.15)$$

y

$$\nu(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{i,\alpha}|}, \quad (3.16)$$

donde $\nu(\vec{r}_i)$ es el potencial externo que depende sólo de las coordenadas electrónicas, \vec{r}_i , y n es el número de electrones. Así el operador \bar{V}_{Ne} es la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos. Con \bar{V}_{Ne} relacionado con ρ_0 :

$$\bar{V}_{Ne} = \int \rho_0(\vec{r}) \nu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.17)$$

y al introducir esta expresión en la definición de E_0 , ecuación (3.14), se obtiene:

$$E_0 = E_\nu[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) \nu(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (3.18)$$

siendo $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ una cantidad conocida y $\bar{T}_e[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ desconocidas [40,46,49]. En síntesis, el primer teorema de Hohenberg-Kohn indica que se puede conocer la energía total del estado base si se conoce ρ_0 . Sin embargo, no expone la forma en como calcular la energía y para esto se hace uso del segundo teorema. La figura 3.1 muestra la interdependencia de las variables.

Segundo Teorema: El principio variacional

Señala que la densidad electrónica obedece el principio variacional, es decir, que se puede encontrar a la energía del sistema variando la densidad de electrones hasta minimizar

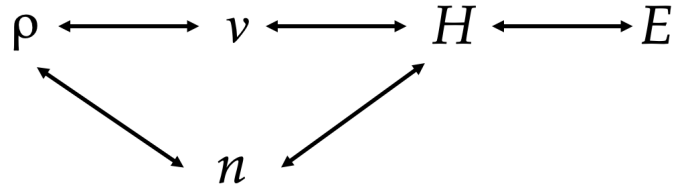


Figura 3.1: Interdependencia de las variables básicas en el Teorema de Hohenberg-Kohn[49].

la energía. Donde la energía calculada debe ser mayor o igual a la energía del estado base E_0 , a través de la siguiente expresión:

$$\bar{T}_e[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r} \geq E_0[\rho_0]. \quad (3.19)$$

La forma de calcular la energía depende de la selección de diferentes densidades electrónicas, dando como resultado un método tedioso. Esto logró solucionarse mediante un nuevo método basado en las ecuaciones de Kohn-Sham [46,49].

3.3.2 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham permiten determinar la energía del estado base. Para esto, Kohn y Sham propusieron un sistema ficticio de electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo $\nu_s(\vec{r}_i)$. El subíndice s hace referencia al sistema ficticio de Kohn-Sham. Debe cumplirse:

$$\rho_s = \rho_0, \quad (3.20)$$

con un hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}, \quad (3.21)$$

donde h_i^{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham para un electrón.

Dado que la aproximación propone un modelo de partículas independientes, es posible separar el efecto de cada partícula no interactuante. Además, mediante el principio de exclusión de Pauli puede obtenerse una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\psi_{s,0}$ escrito como un determinante de Slater de orbitales de Kohn-Sham u_i^{KS} :

$$\psi_{s,0} = |u_1, u_2, \dots, u_n|, \quad (3.22)$$

con

$$u_i = \theta_i^{KS}(\vec{r}_i)\sigma_i, \quad (3.23)$$

donde $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$, es la parte espacial de cada espín orbital y σ_i es la función de espín (α o β).

Ahora, es posible escribir la ecuación de valores propios:

$$h_i^{KS}\theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}, \quad (3.24)$$

donde ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn-Sham. Dado que la DFT es una teoría de estado base, donde ρ_0 es la ρ del estado base, a partir de las siguientes ecuaciones $\rho=\rho_0$. Definiendo las siguientes diferencias entre el sistema de referencia y el sistema real:

$$\Delta\bar{T}_e[\rho] = \bar{T}_e[\rho] - \bar{T}_s[\rho], \quad (3.25)$$

aquí, $\Delta\bar{T}_e$ es la diferencia entre la energía cinética electrónica del sistema real y del sistema de referencia. Además

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.26)$$

con $\vec{r}_{1,2}$ como la distancia entre los puntos \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . Aquí, \vec{r}_1 es un punto en el espacio de una distribución de carga con coordenadas de posición (x_1, y_1, z_1) y \vec{r}_2 es un punto con coordenadas de posición (x_2, y_2, z_2) . Mientras que $-\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ es la forma clásica de la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, al considerarlos sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica. Así, con las ecuaciones (3.25) y (3.26), se reescribe la ecuación (3.14) y se obtiene:

$$E\nu[\rho] = \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta\bar{T}_e[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho], \quad (3.27)$$

los funcionales $\Delta\bar{T}_e$ y $\Delta\bar{V}_{ee}$ al ser cantidades desconocidas pueden incluirse en un nuevo funcional denominado funcional de intercambio-correlación, E_{XC} , definido como:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta\bar{T}_e[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho], \quad (3.28)$$

E_{XC} es un funcional de efectos cuánticos sin un análogo clásico, como consecuencia de que los electrones son fermiones. El funcional de intercambio surge del principio de exclusión de Pauli, mientras que el funcional de correlación está asociado al movimiento de un electrón respecto a los otros electrones. Utilizando la definición de E_{XC} , puede escribirse la ecuación (3.27) como:

$$E\nu[\rho] = \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho], \quad (3.29)$$

para resolver esta ecuación, primero se necesita determinar la densidad electrónica del estado basal. Recordando que la densidad electrónica del sistema de referencia se define como la densidad electrónica real en su estado basal, ecuación (3.20), se obtiene la densidad electrónica para un sistema de n partículas no interactuantes.

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2, \quad (3.30)$$

con una definición del término \bar{T}_s con una función de onda ψ_s igual a un determinante de Slater de espín de orbitales de Kohn-Sham ortonormales:

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \left\langle \psi_s \left| \sum_i \nabla_i^2 \right| \psi_s \right\rangle, \quad (3.31)$$

también se puede utilizar la definición de la parte espacial de los orbitales

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle, \quad (3.32)$$

y con la siguiente expresión:

$$\int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r} = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_{1,\alpha}|} d\vec{r}_1, \quad (3.33)$$

la ecuación (3.29) se reescribe como:

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_{1,\alpha}|} d\vec{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle + \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho], \quad (3.34)$$

lo que demuestra que es posible encontrar E_0 a partir de la densidad electrónica, siempre que se determinen los orbitales de Kohn-Sham, $\theta_i^{KS}(\vec{r}_i)$ y E_{XC} . Además, puede encontrarse la energía del estado basal variacionalmente, es decir, variando los orbitales θ_i^{KS} para determinar la densidad electrónica y satisfaciendo la siguiente ecuación:

$$h^{KS}\theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}, \quad (3.35)$$

donde en el operador de Kohn-Sham, h^{KS} , el operador de intercambio es reemplazado por el potencial V_{XC}

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{i\alpha}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{1,2}|} d\vec{r}_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}, \quad (3.36)$$

V_{XC} es la variación del funcional E_{XC} , y la solución del problema recae en encontrar el valor de este funcional de intercambio-correlación [40, 42-45]

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.37)$$

3.4 Energía de intercambio-correlación E_{XC}

El funcional para la energía de intercambio y correlación, E_{XC} , es un término desconocido, por lo tanto, se han desarrollado varias aproximaciones para obtenerlo. Las siguientes subsecciones están enfocadas en explicar algunas aproximaciones que se usan para tratar el funcional de intercambio-correlación.

3.4.1 Aproximación de la densidad local (LDA)

La aproximación más sencilla es la aproximación de la densidad local (*local density approximation*, LDA), donde E_{XC} depende de la densidad local y no de sus derivadas. LDA aproxima las contribuciones del intercambio-correlación en cada punto del espacio por la contribución calculada para un gas de electrones homogéneo con densidad de carga $\rho(\vec{r})$. Se expresa como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.38)$$

donde ϵ_{XC}^{hom} es la energía de intercambio-correlación por partícula. Además, si se considera el espín, la aproximación de LDA se transforma en la aproximación de densidad de espín local (*local spin density approximation*, LSDA) con:

$$\rho(\vec{r}) = [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \quad (3.39)$$

donde ρ^\uparrow y ρ^\downarrow representan la polarización del espín, se obtiene la definición para la energía de intercambio-correlación dada por [50,51]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.40)$$

3.4.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

La aproximación LDA o LSDA utiliza un funcional que dependa únicamente de la densidad electrónica, sin considerar la inhomogeneidad de la densidad electrónica. Si se supone que la densidad electrónica ya no es constante de un punto a otro, se necesita un

gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\vec{r})$. Esta corrección recibe el nombre de aproximación del gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA) [50,52]. El funcional está definido como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int f(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) d\vec{r}. \quad (3.41)$$

Una manera de aproximar el funcional de intercambio y correlación es suponer que se puede dividir en dos contribuciones, $E_X + E_C$. Perdew *et al.* desarrollaron varias aproximaciones a estos funcionales, $E_X + E_C$, a lo largo de los años [51].

En el desarrollo de esta tesis se empleó la aproximación del gradiente generalizado, con la parametrización PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), nombrado así por las siglas de John Perdew y sus colaboradores: Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. Con el funcional E_X :

$$E_X^{PBE}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho \epsilon_X^{hom}(\rho) F_X(s) d(\vec{r}), \quad (3.42)$$

donde $F_X(s)$ es un factor de mejora que introduce el gradiente. E_C se define como:

$$E_C^{PBE}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho [\epsilon_C^{hom}(\rho) + H(\rho, \nabla\rho)] d(\vec{r}), \quad (3.43)$$

con H , que incluye los efectos del gradiente [51,53,54].

3.5 Aproximación de Hubbard o método post-DFT

La aproximación de Hubbard surge debido a que la DFT no logra describir de manera correcta los electrones fuertemente correlacionados de los metales de transición con orbitales d semillenos o elementos de tierras raras (lantánidos o actínidos) con orbitales f semillenos [55]. La corrección de Hubbard se puede agregar a las aproximaciones LDA (LDA + U) y GGA (GGA + U). El método LDA + U es más usado debido a su simple implementación en los códigos LDA existentes, haciéndolos solamente un poco más pesados computacionalmente que los cálculos DFT estándar [56]. Sin embargo, la elección final de LDA + U o GGA + U depende del buen acuerdo entre los parámetros experimentales (propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas) y teóricos [57].

3.5.1 LDA + U

La aproximación de Hubbard, DFT + U, guarda similitud con el modelo propuesto por Anderson [58] y los trabajos de Anisimov *et al.*, desarrollados en la década de los 90's

[59,60]. En la aproximación de Hubbard se agrega un término basado en el hamiltoniano de Hubbard [55]. Además, se agrega una variable básica adicional, la matriz de ocupación de los orbitales localizados \hat{n}^σ , con electrón de espín σ y donde \hat{n}^σ es independiente de la posición. Así, el nuevo funcional de energía depende de la densidad electrónica y de la matriz de ocupación:

$$E^{LSDA+U}[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E^{LDA} + E^U - E^{dc}. \quad (3.44)$$

donde E^U es la energía de la polarización del orbital en términos de V_{ee} , que es la interacción de Coulomb apantallada entre electrones no localizados. E^{dc} corrige el doble conteo de la autointeracción y cuyo funcional de intercambio-correlación es:

$$E_{XC}[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma] + \Delta E[\hat{n}^\sigma], \quad (3.45)$$

el primer término representa la energía LSDA convencional y el segundo término relaciona los estados ocupados y vacíos entre las sub-bandas [61,62].

De acuerdo con el modelo de Anderson [58], los electrones pueden separarse en dos subsistemas:

- Electrones d o f localizados, en los cuales se considera la interacción Coulómbica de los orbitales $d-d$ o $f-f$ y la degeneración del orbital.
- Electrones s y p no localizados, que puede ser tratados con la aproximación LDA estándar [59,61]

En el primer caso el hamiltoniano para el sistema degenerado con espín, se escribe como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^+ \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} \\ & + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

donde $\hat{c}_{im'\sigma}$ y $\hat{c}_{im\sigma}^+$ son operadores de aniquilación y creación de un electrón con un orbital de índice m y espín σ ($=\uparrow, \downarrow$) en el sitio i ; $t_{ij}^{m,m'}$ son las integrales de salto entre los sitios i y j y $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es el operador número de ocupación del electrón f en el sitio i , orbital m' con espín σ . El primer término de la ecuación describe el salto de electrones entre sitios i y j , el segundo y tercer término describen las interacciones entre los electrones localizados, con U

la repulsión electrostática cuando dos electrones ocupan un mismo sitio y J la interacción de intercambio en el sitio [55,61].

Además de la construcción del hamiltoniano, para los electrones d o f localizados es necesario eliminar el doble conteo de la auto-interacción. En esta aproximación las fluctuaciones alrededor de las ocupaciones promedio son despreciables debido a que se asume un potencial de intercambio-correlación como función de las densidades de carga y espín. Dentro de la aproximación de campo promedio (Mean-Field Approximation, MFA) se tiene que:

$$\hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} = \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} + \hat{n}_{m'\sigma'}\hat{n}_{m\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}\hat{n}_{m'\sigma'} \quad (3.47)$$

donde $n_{m\sigma}$ es el valor medio de $\hat{n}_{m\sigma}$ y $\hat{n}_\sigma = \sum_m n_{m\sigma}$. Considerando esta aproximación en la ecuación (3.46), se obtiene la energía potencial en la aproximación del campo medio [59,61].

$$\begin{aligned} E^{MFA} &= \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_\sigma n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - n_{im\sigma}) \\ &+ \frac{U}{2} \sum_i \sum_\sigma n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Sumado a esto, Solovyev *et al.* [63] proponen extraer una energía, E_{cor}^{LSDA} , cuya expresión puede ser obtenida de la ecuación (3.46) en un límite, donde la ocupación de la partícula individual $n_{i\sigma}$ es 0 ó 1:

$$E_{Cor}^{LSDA} = \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma}-1) + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma}. \quad (3.49)$$

Finalmente esta energía se resta a E^{MFA} para obtener la corrección a la energía total para estados localizados

$$\begin{aligned} \Delta E = E^{MFA} - E_{Cor}^{LSDA} &= \frac{U-J}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(1 - n_{im\sigma}) \\ &= \frac{U-J}{2} \sum_{im\sigma} (n_{im\sigma} - n_{im\sigma}^2). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Así, la corrección al potencial actúa sobre orbitales localizados ($m\sigma$) y se encuentra al derivar la ecuación anterior con respecto al número de ocupación $n_{im\sigma}$

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{d\Delta E}{dn_{im\sigma}} = (U-J) \left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma} \right), \quad (3.51)$$

generando un potencial de un electrón que depende de la ocupación del orbital [61].

3.6 Método autoconsistente

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuación (3.35), debe conocerse la densidad electrónica. Sin embargo, ésta también es la principal incógnita. De esta manera, la solución de las ecuaciones se obtiene al aplicarse un método autoconsistente.

El paso inicial del método consiste en proponer una densidad electrónica inicial, posteriormente se calculan V_H y V_{XC} de esta densidad de prueba. Este potencial es utilizado para encontrar los orbitales de Kohn-Sham y finalmente una nueva densidad electrónica. Si el sistema converge es posible calcular la energía, de lo contrario se repite el ciclo hasta llegar a la convergencia [40,53].

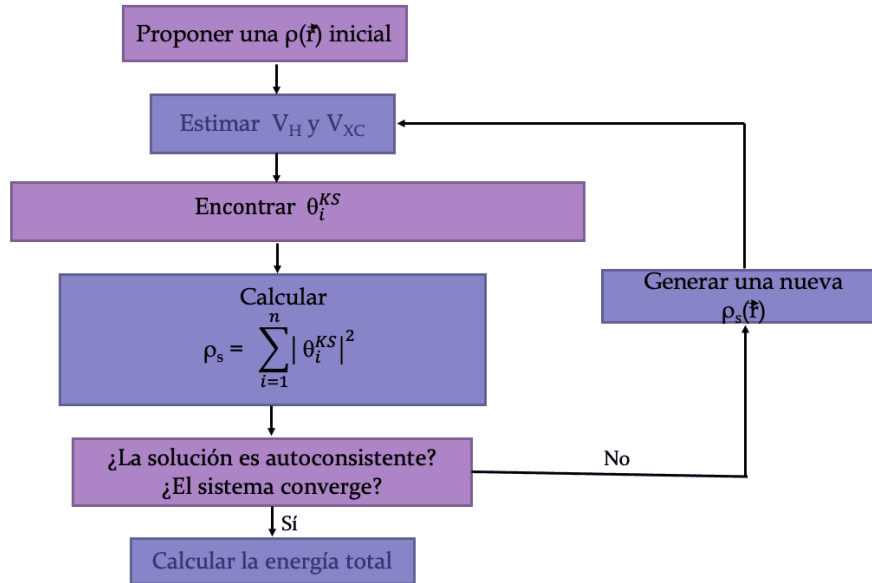


Figura 3.2: Esquema del método autoconsistente.

3.7 Método de la supercelda

Un sólido cristalino posee una estructura periódica e infinita. Sin embargo, la periodicidad del sistema se rompe debido a la presencia de defectos puntuales (vacancias o intersticios) o defectos extendidos, como es el caso de las superficies. El método de la supercelda permite estudiar estos casos, confinando a los átomos en un área de interés capaz

de repetirse en una o más regiones del espacio. En la figura 3.3, se presentan diferentes ejemplos de superceldas para diferentes sistemas. La figura 3.3a ilustra una supercelda con un defecto puntual (una vacancia), la supercelda seleccionada debe incluir a la vacancia rodeada por una región del cristal. Así, la supercelda reproduce todo el cristal. Por otro lado, cuando se construye la supercelda para una superficie (figura 3.3 b), ésta debe tener una rebanada (*slab*) del sistema de estudio y una región de espacio vacío. Finalmente, la supercelda para una molécula aislada (figura 3.3c), debe contener a la molécula y ser lo suficientemente grande como para que las interacciones entre la molécula sean insignificantes [64].

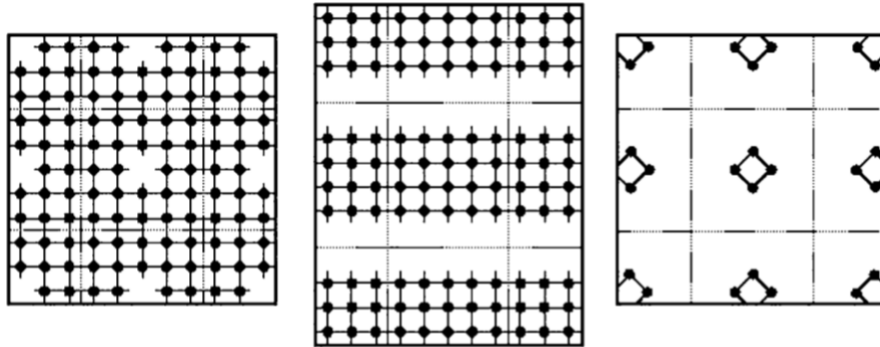


Figura 3.3: Representación esquemática de diferentes superceldas para: (a) vacancia en una red cristalina, (b) superficies y (c) moléculas aisladas. En cada ejemplo la supercelda es el área encerrada por las líneas punteadas [64].

En la metodología utilizada en la presente tesis, se usó el método de la supercelda para una superficie. La supercelda está formada por una rebanada de la superficie y un espacio vacío perpendicular a la superficie (eje c), lo que permite generar una periodicidad artificial. El espacio debe de ser lo suficientemente grande para evitar interacciones entre las réplicas de las superceldas adyacentes. La supercelda tiene un volumen porque se trata con sistemas periódicos en tres dimensiones, sin embargo, la periodicidad del sistema sólo se conserva a lo largo de los ejes a y b [53, 65]. La figura 3.4 ilustra la supercelda empleada en los cálculos de esta tesis, con una periodicidad de 2×2 (figura 3.4a) y un espacio vacío de 15 \AA (figura 3.4b) para evitar interacciones entre los átomos de las rebanadas.

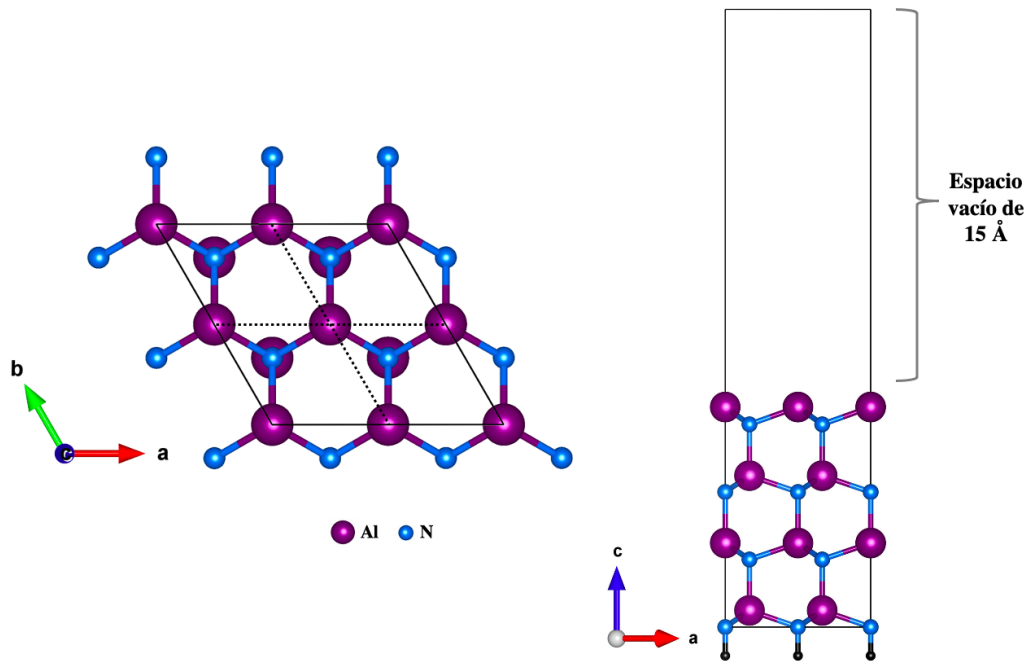


Figura 3.4: Superficie limpia de AlN a) vista superior a lo largo de los ejes a y b y b) vista lateral, ejes a y c

3.8 Teorema de Bloch

Dado que los sólidos cristalinos tienen una cantidad de átomos (una base) que se replica periódicamente a lo largo de una, dos o tres direcciones en el espacio; hay infinitas formas de caracterizarlos, dependiendo del número de átomos en la base. Así, se utiliza una celda primitiva que contenga todos los elementos de simetría y que junto con los vectores de red, brinde toda la información necesaria para reproducir la estructura cristalina infinita. Los vectores que sirven para reconstruir el sólido a partir de la celda unitaria reciben el nombre de vectores primitivos. El conjunto de puntos en el espacio correspondiente a combinaciones enteras de los vectores primitivos recibe el nombre de red de Bravais. A veces es conveniente describir al sólido en términos de una celda que contenga más átomos que la celda unidad (celda convencional) para simplificar la descripción de las propiedades de simetría. Escoger una mayor cantidad de átomos involucra un mayor número de electrones. Así, la solución a este problema llegó con el Teorema de Bloch (1928), el cual conecta las propiedades de los electrones en un sistema periódico infinito con los de los electrones en la celda unitaria [65].

El Teorema de Bloch establece que para un sólido periódico, cada función de onda electrónica puede escribirse como el producto de una onda plana, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, y una función periódica, $u_i(\vec{r})$, que contiene la periodicidad de la red cristalina:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}), \quad (3.52)$$

con \vec{k} como el vector de onda del espacio recíproco restringido a la primera zona de Brillouin y donde la función periódica puede expandirse usando un conjunto base de ondas planas cuyos vectores de onda son los vectores de la red recíproca

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (3.53)$$

Con los vectores de la red recíproca \vec{G} definidos como $\vec{G}\cdot\vec{l} = 2\pi m$ para todos los valores de l , donde l es un vector de la red del cristal y m es un entero. Cada función de onda electrónica puede escribirse como una suma de ondas planas [53,66].

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (3.54)$$

3.9 Puntos k

El Teorema de Bloch cambia el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónicas a calcular un número finito de funciones de onda electrónicas en un número infinito de puntos \mathbf{k} . Los estados ocupados en cada punto \mathbf{k} contribuyen al potencial electrónico en el sólido, por lo que se necesita un número infinito de cálculos para calcular este potencial. Sin embargo, las funciones de onda electrónica en puntos \mathbf{k} cercanos son casi idénticas. Por lo tanto, es posible representar las funciones de onda electrónicas en una región del espacio \mathbf{k} mediante las funciones de onda en un sólo punto \mathbf{k} . Se requieren los estados electrónicos en un número finito de puntos \mathbf{k} para determinar la energía total del sólido [53]. Un método muy utilizado para reducir el número de puntos \mathbf{k} fue propuesto por Monkhorst y Pack (1976). Este método permite generar un mallado de puntos \mathbf{k} mediante un conjunto de puntos especiales en la Zona de Brillouin. Los puntos \mathbf{k} generados para el muestreo se distribuyen de manera homogénea en la zona de Brillouin y se considera que los vecinos de un punto \mathbf{k} en particular son equivalentes [67].

3.10 Densidad de estados

La densidad de estados (DOS) es el número de estados diferentes en un nivel de energía particular que los electrones pueden ocupar. Los cálculos de la DOS permiten determinar la distribución general de los estados en función de la energía $D(E)$ [68]. Esta definición parte del hecho de que en el estado fundamental de un sistema de n electrones libres, los orbitales ocupados pueden representarse como puntos dentro de una esfera en el espacio \mathbf{k} (figura 3.5), cuyas superficies interior y exterior están determinadas por los contornos de energía, $E(k) = E$ y $E(k) = E + dE$.

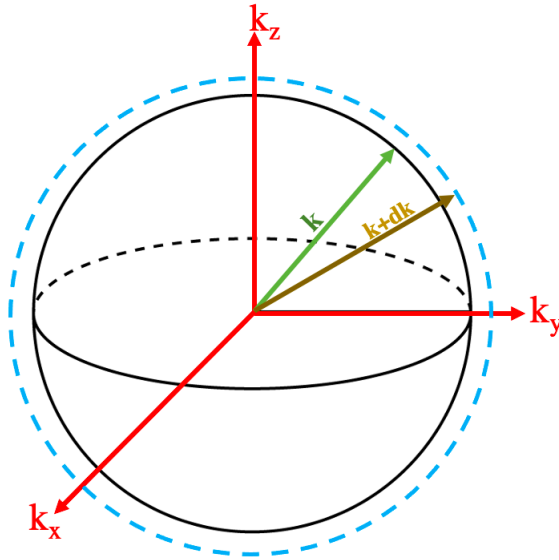


Figura 3.5: Superficie esférica en el espacio \mathbf{k} para electrones en tres dimensiones.

El primer paso para determinar la función $D(E)$, es considerar la relación de dispersión para la energía de los electrones:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (3.55)$$

dato que se considera una forma esférica, el volumen está dado por $4\pi k^2 dk$, donde k es el radio de la esfera y dk es la diferencia entre la esfera de radio k y la esfera de radio $k + dk$, como se aprecia en la figura 3.5. La masa efectiva del electrón es m^* y el número de estados,

N , está definido como:

$$N = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk. \quad (3.56)$$

Utilizando la ecuación (3.55), se puede definir al número de estados en términos de la energía como:

$$N = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE, \quad (3.57)$$

donde recordando que la DOS es el número de estados en un nivel de energía, se tiene que $D(E)$,

$$D(E) = \frac{dN}{dE}, \quad (3.58)$$

por lo tanto

$$D(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (3.59)$$

Esto muestra que $D(E) \sim E^{1/2}$, lo que significa que la curva $D(E)$ tiene forma de parábola. La función $D(E)$ aumenta con E porque a energías mayores se tienen radios mayores y en consecuencia, un mayor número de estados. La validez de la ecuación está restringida a la región del espacio \mathbf{k} en la que se satisface la relación de dispersión estándar, ecuación (3.55). Sin embargo, cuando hay superposición de las bandas de conducción y valencia se tiene una expresión que incluye esta diferencia de energía entre las bandas, E_g :

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_g - E)^{1/2}. \quad (3.60)$$

Finalmente, la densidad de estados proyecta o parcial (PDOS) da la contribución de un orbital en particular a la densidad de estados. Así, la suma de todas las proyecciones, es la densidad total de estados [68,69].

3.11 Teoría del pseudopotencial

Una estructura cristalina puede verse como un conjunto de iones fuertemente ligados (electrones del carozo) dentro de una nube electrónica formada por electrones de valencia. Dado que la mayoría de las propiedades de un sólido están determinadas por sus electrones de valencia, es conveniente reemplazar el potencial que sienten los electrones de valencia por un pseudopotencial. Lo anterior permite disminuir el costo computacional. Los pseudopotenciales son funciones que sustituyen el efecto de los electrones internos sobre los de valencia, es decir, se fijan los electrones internos para los cálculos y sólo se considera la

aportación de los electrones de valencia [70-73]. Por ejemplo, para el caso de un átomo con muchos electrones como es el caso del Pt (78 electrones), al utilizar un pseudopotencial se consideran sólo los electrones de valencia. Esto reduce el tiempo de cálculo y se alcanza la convergencia más rápidamente.

Recientemente se han desarrollado muchos pseudopotenciales capaces de reproducir los cálculos *all-electron* para átomos, moléculas y sólidos. Los dos tipos de pseudopotenciales que existen son: los ultrasuaves y los que conservan la norma. Las siguientes subsecciones están enfocadas en explicar cada caso [74-76].

3.11.1 Pseudopotenciales que conservan la norma

Los primeros pseudopotenciales que conservan la norma fueron desarrollados por Hamman, Schlüter y Chiang [77]. Para construir estos pseudopotenciales se necesita una pseudofunción de onda que no tenga nodos, y que tras la normalización sea idéntica a la función de onda real [74]. La figura 3.6 muestra la gráfica del potencial real y el pseudopotencial. El radio de corte, r_C , es el radio en el que coinciden los valores de la función de onda real y la pseudofunción de onda, así como el pseudopotencial y el potencial [78].

Las funciones de onda de los pseudopotenciales que conservan las normas están diseñadas para reproducir con precisión las funciones de onda de los potenciales reales en las regiones de valencia [74]. Sin embargo, estos pseudopotenciales requieren entre 75-100 ondas planas por átomo para reproducir los potenciales [76]. La conveniencia de este enfoque se debe a que para sistemas que contienen orbitales de valencia altamente localizados, como los átomos de metales de transición, existe la dificultad de representar las pseudofunciones de onda en las funciones base [79,80]

3.11.2 Pseudopotenciales ultrasuaves

El concepto de los pseudopotenciales ultrasuaves fue desarrollado por Vanderbilt [79] y permite generar pseudopotenciales que requieren un menor número de ondas planas (50-100 por átomo). Además estos pseudopotenciales reproducen sistemas difíciles de calcular con los pseudopotenciales que conservan la norma, como son elementos de la primera fila de la tabla periódica o metales de transición [76]. La disminución en el número de ondas planas se logra incrementando el valor del radio de corte, r_C . Sin embargo,

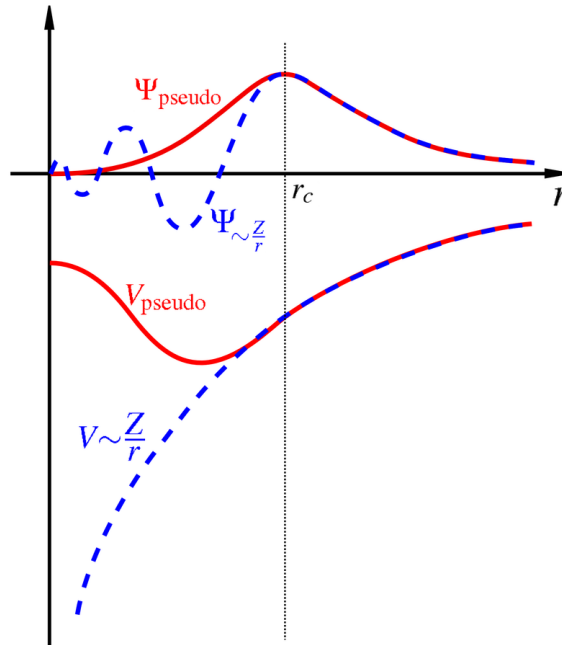


Figura 3.6: Gráfica del potencial y función de onda (línea punteada azul), y pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea continua roja) [78].

los pseudopotenciales que conservan la norma requieren que la pseudocarga total dentro del núcleo coincida con la de los cálculos *all-electron*. Para compensar la pérdida de la carga, los potenciales de Vanderbilt agregan un factor de compensación de carga y poseen una pseudofunción de onda más suave que la utilizada en pseudopotenciales que conservan la norma [79,80]. En la figura 3.7 se observan las funciones y pseudofunciones de onda, generadas por los potenciales o pseudopotenciales correspondientes. El pseudopotencial que conserva la norma genera una pseudofunción de onda (línea morada punteada) que se parece a la función de onda real (línea roja). Sin embargo, para esto se requiere de un gran número de ondas planas. Los pseudopotenciales ultrasuaves generan una pseudofunción de onda (línea azul punteada) que requiere de un menor número de ondas planas para ser representada. Es decir, una menor área bajo la curva implica un menor número de ondas planas. Con la finalidad de disminuir los tiempos de cálculo, en la presente tesis se hizo uso de los potenciales de Vanderbilt.

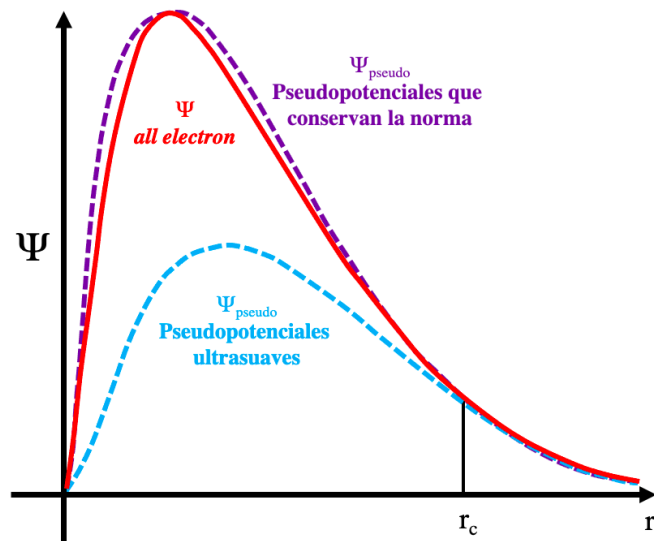


Figura 3.7: Función de onda real (línea roja), pseudofunción para un pseudopotencial que conserva la norma (línea morada punteada) y pseudofunción para un pseudopotencial ultrasuave (línea azul punteada).

3.12 Metodología computacional

Se realizaron cálculos de primeros principios dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando el código PWscf (plane-wave self-consistent field) del paquete computacional Quantum ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [81], el cual se encuentra disponible en el centro de cómputo del IFUAP. Se empleó el método de pseudopotenciales, con pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt para las interacciones electrón-ion. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para determinar la energía de intercambio-correlación con el funcional PBE. El primer paso del proyecto consistió en la optimización de los parámetros estructurales de los sistemas de interés (Ni, Co, Al, AlN y N₂). Los parámetros estructurales optimizados del AlN en la fase wurtzita fueron utilizados para construir la supercelda. La superficie AlN(0001) se modeló usando el método de la supercelda con una periodicidad 2x2, incluyendo un espacio vacío de 15 Å en la dirección perpendicular a la superficie para evitar interacciones entre las réplicas. Cada supercelda está formada por una rebanada (*slab*) que consta de 4 bicapas (BCs) de AlN, donde cada BC se forma con una monocapa (MC) de Al y 1 MC de N. Los enlaces de la parte inferior de la estructura

se saturaron con pseudo átomos de hidrógeno con una carga fraccional de $0.75e$, figura 3.8. Las coordenadas de los átomos de H se fijan para simular un entorno similar al del volumen. La literatura muestra reportes previos donde se han investigado las etapas iniciales de la adsorción e incorporación de diferentes metales de transición en las superficies (001) y (111) para diferentes semiconductores, demostrando que la periodicidad de 2×2 y la separación de 15 \AA es buena para eliminar la superposición cuántica [82-85].

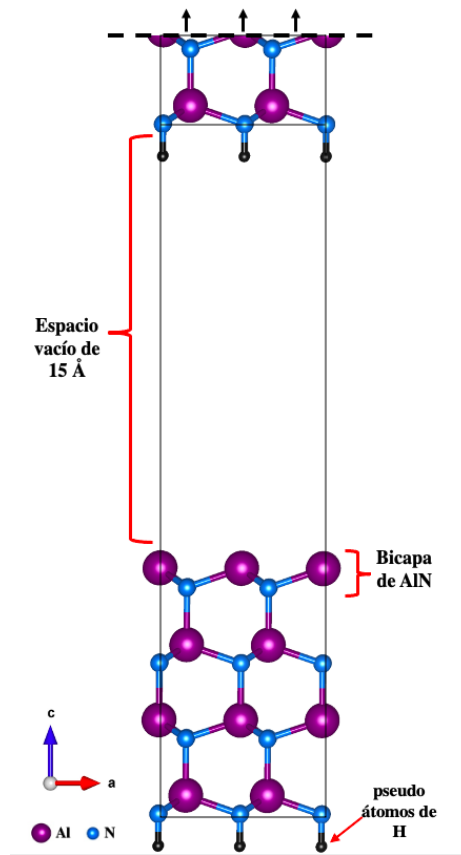


Figura 3.8: Representación parcial de dos superceldas adyacentes.

Para la integración del espacio recíproco se empleó el método de puntos especiales de Mokhorst-Pack con un mallado de $5 \times 5 \times 1$. La terna de puntos define un mallado, donde el primer número corresponde a cinco puntos en la dirección k_x , el segundo número corresponde a cinco puntos en la dirección k_y y el último número corresponde a un punto en la dirección k_z . Finalmente, para calcular la densidad de estados, el mallado de puntos k se

incrementó a $17 \times 17 \times 1$. Los estados electrónicos se expandieron en ondas planas con una energía de corte de 30 Ry y una densidad con energía de corte de 240 Ry. Para seleccionar la energía de corte, se realizó un análisis de la convergencia para diferentes energías. La figura 3.9, muestra la gráfica de convergencia de la energía de corte, en donde a partir de 30 Ry la energía se estabiliza.

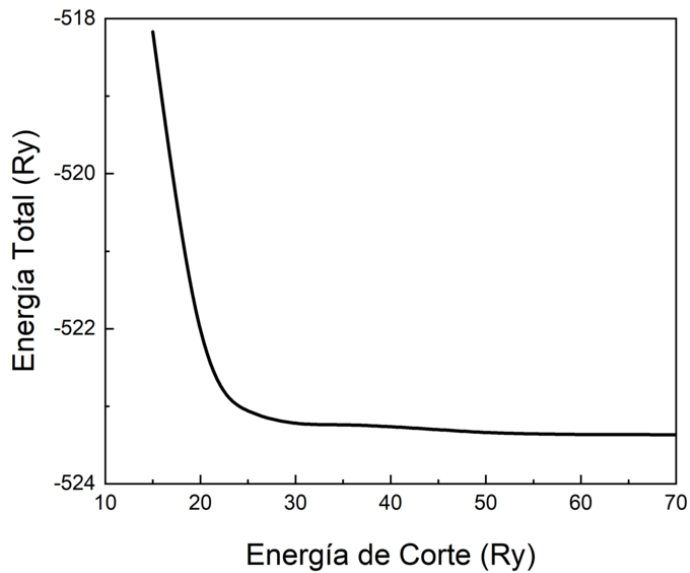


Figura 3.9: Gráfica de la convergencia para la energía de corte.

Capítulo 4

Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de níquel sobre nitruro de aluminio (0001)-(2x2)

En este capítulo se presentan los resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de níquel (Ni) en la superficie semiconductora de nitruro de aluminio, AlN, (0001)-(2x2). Inicialmente, se describen las estructuras en el volumen así como las superficies después de la relajación estructural. A continuación, se determinan las superficies más estables mediante las energías de formación de superficie (SFE). Además, se analizan los caminos de mínima energía de las estructuras más estables. Posteriormente, se describen las propiedades electrónicas mediante la densidad de estados (DOS) y densidad de estados proyectada (PDOS). Por último, se presentan las conclusiones del proyecto.

4.1 Estructuras en el volumen

4.1.1 AlN

Este semiconductor puede cristalizar en tres diferentes fases. El AlN en fase hexagonal wurzita es la estructura más estable a temperatura y presión ambiente. Además, posee una fase metaestable tipo zinc blenda y bajo altas presiones ($\sim 13\text{--}23$ GPa) puede presentarse la fase tipo cloruro de sodio o roca de sal (NaCl) [11,12,24,86,87]. En nuestro estudio consideramos la fase wurzita. La figura 4.1 muestra la estructura relajada de AlN en fase hexagonal.

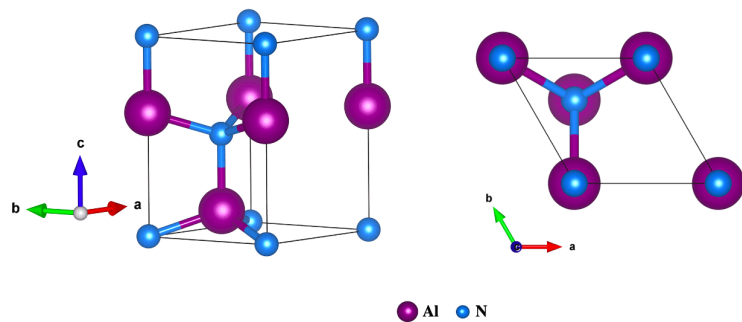


Figura 4.1: AlN en fase hexagonal, vista lateral y superior.

Para optimizar los parámetros de red de la estructura hexagonal de AlN, se varió el parámetro de red a dejando fijo el parámetro de red c . De este análisis se obtiene el parámetro a con menor energía permitiendo ahora dejar constante a y variar c para determinar la estructura de AlN con los parámetros de red más estables, figura 4.2.

Los parámetros de red experimentales del AlN hexagonal son $a=b=3.11$ Å y $c=4.98$ Å [88,89]. Nuestros resultados $a=b=3.13$ Å y $c=4.97$ Å se encuentran en buen acuerdo con lo reportado en la literatura.

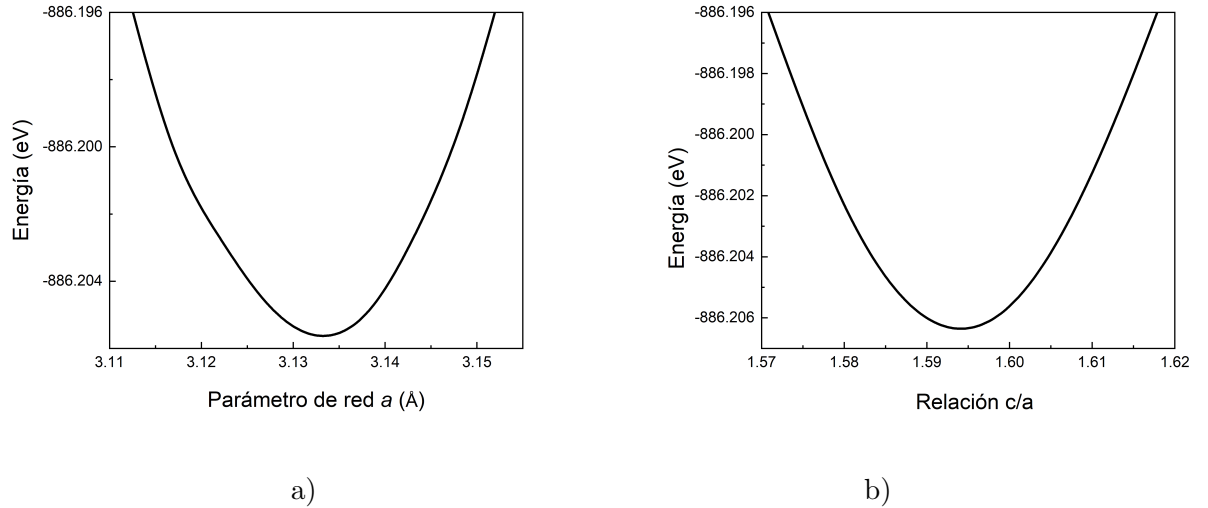


Figura 4.2: a) Energía total como función del parámetro de red a , b) energía total como función de la relación de los parámetros c/a para determinar la estructura de AlN más estable.

4.1.2 Níquel

Este elemento cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) como se puede observar en la figura 4.3. El parámetro de red experimental es $a=3.524$ Å, con un alineamiento ferromagnético y momento magnético de 0.6 Bohr [27]. Nuestros resultados indican un parámetro de red de $a=3.52$ Å y un momento magnético de 0.6 Bohr. Es importante mencionar que no fue necesaria la corrección de Hubbard para alcanzar un buen acuerdo con lo reportado en la literatura. La figura 4.4 muestra la gráfica de energía total donde se aprecia la optimización del parámetro de red a , para Ni en estructura FCC.

Una vez optimizadas las estructuras en el volumen, son tomadas como base para la construcción de las superficies.

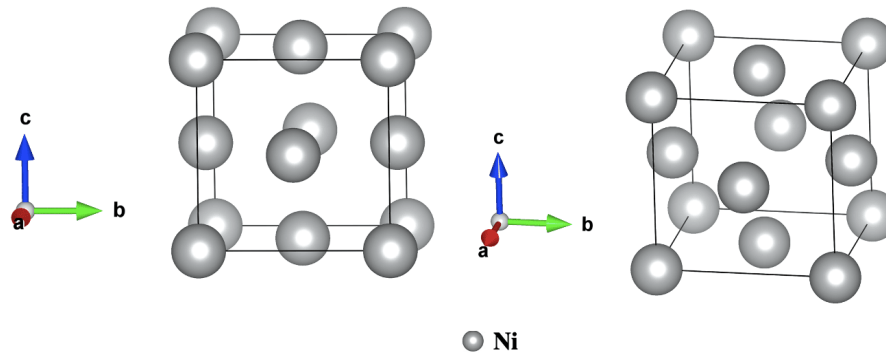


Figura 4.3: Estructura de Ni en el volumen, diferentes vistas.

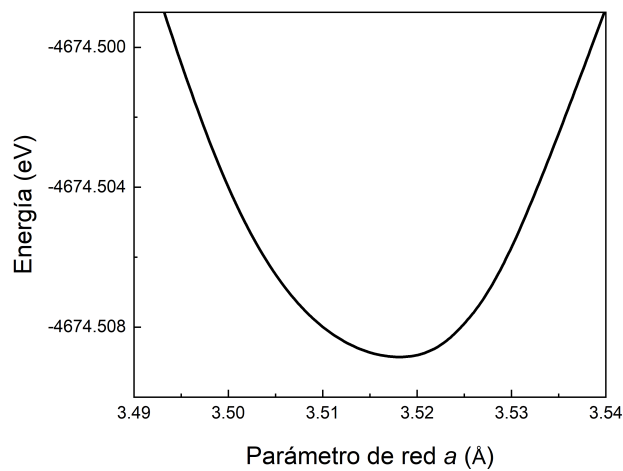


Figura 4.4: Energía total como función del parámetro de red a , para determinar el parámetro de red más estable.

4.2 Estabilidad de las superficies

Debido a que el número de átomos por celda unitaria en las superficies con adsorción, incorporación y sustitución de Ni o Co es diferente, no es posible aplicar el criterio de mínima energía para estudiar la estabilidad de las superficies. Por lo tanto, se hace uso del formalismo de energía de formación de superficie (SFE por sus siglas en inglés) para realizar la comparación entre las estructuras [90-94]. La SFE es función del potencial químico (μ) y no depende del número de átomos presentes en la estructura.

Para aplicar el formalismo de SFE es necesario tomar en cuenta un equilibrio termodinámico entre la estructura en el volumen y la superficie, así:

$$\mu_{Al}^{volumen} + \mu_N^{molécula} - \Delta H_{AlN}^f = \mu_{AlN}^{volumen} = \mu_{Al} + \mu_N, \quad (4.1)$$

en donde μ_{Al} y μ_N se interpretan como variables que dependen de las condiciones de crecimiento de la superficie, con el potencial químico del aluminio:

$$\mu_{Al} \leq \mu_{Al}^{volumen}, \quad (4.2)$$

y el potencial químico del nitrógeno:

$$\mu_N \leq \mu_N^{molécula}, \quad (4.3)$$

donde ΔH_{AlN}^f es la entalpía de formación del AlN (valor necesario para encontrar los límites de la variación del potencial químico) y μ_N y μ_{Al} son los potenciales químicos del nitrógeno y aluminio. Algunos reportes han incluido un término vibracional [95,96] para considerar la dependencia de la temperatura. Sin embargo, debido a que las etapas iniciales del dopaje de níquel en la superficie de AlN (0001) son un poco conocidas, $T = 0 K$ en una primera aproximación es suficientemente buena para los cálculos del estado fundamental.

La SFE está determinada a partir de la energía libre de Gibbs ($G = U + PV - TS$) [92]. Donde el término PV puede despreciarse al considerar una presión constante. Además, dado que los cálculos se realizan a $T = 0 K$, la energía libre de Gibbs para un sistema abierto es:

$$G = U - \sum \mu_i n_i, \quad (4.4)$$

Con μ_i como el potencial químico de la i -ésima especie atómica y n_i como el número de átomos. En nuestros cálculos, podemos aproximar la energía interna como la energía total. Por consiguiente, el formalismo SFE puede escribirse como:

$$E_{form} = E_{slab} - E_{ref} - \sum \mu_i \Delta n_i, \quad (4.5)$$

donde E_{form} es la energía de la superficie, E_{slab} es la energía del sistema a estudiar (superficies de AlN con adsorción, incorporación o sustitución del metal), E_{ref} es la energía de la superficie limpia (AlN) tomada como referencia, μ_i es el potencial químico y Δn_i es el número de átomos en exceso o déficit entre el sistema de estudio y la referencia. El

potencial químico de la especie pura se obtiene al calcular la energía total de la estructura más estable y dividirla por el número (n) de átomos en la celda unitaria:

$$\mu_i = E_{total}/n. \quad (4.6)$$

Para el caso del AlN con Ni tenemos la siguiente ecuación:

$$E_{form} = E_{slab} - E_{ref} - \mu_{Al}\Delta n_{Al} - \mu_N\Delta n_N - \mu_{Ni}\Delta n_{Ni}. \quad (4.7)$$

Los límites del potencial químico se obtienen a partir de la ecuación (4.1). Un límite inferior (condiciones ricas en N) con:

$$\mu_N = \mu_N^{molécula} \quad (4.8)$$

$$\mu_{Al} = \mu_{AlN} - \mu_N^{molécula}, \quad (4.9)$$

y un límite superior (condiciones ricas en Al):

$$\mu_{Al} = \mu_{Al}^{volumen} \quad (4.10)$$

$$\mu_N = \mu_{AlN} - \mu_{Al}^{volumen}, \quad (4.11)$$

La ΔH_{AlN}^f calculada es de -2.8 eV y está en buen acuerdo con lo reportado en trabajos previos [97]. Además, se varió el potencial químico del Ni, μ_{Ni} , desde condiciones ricas en Ni ($\mu_{Ni} = \mu_{Ni}^{volumen}$) hasta condiciones pobres en Ni ($\mu_{Ni}^{volumen} - \mu_{Ni} \leq 0$). Para obtener el potencial químico del nitrógeno se considera una molécula de N₂ aislada. El aluminio y el níquel cristalizan en una estructura cúbica centrada en la caras (FCC), por lo que esta fase es utilizada para calcular el potencial químico [12,27].

4.3 Adsorción de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2)

En la primera etapa del proyecto se estudió la adsorción de Ni sobre la superficie de AlN (0001)-(2x2) terminada en Al considerando cuatro diferentes recubrimientos: $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y 1 monocapa (MC). El recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC es la adsorción de un átomo de Ni sobre la superficie. Los recubrimientos de $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de MC corresponden a la adsorción de dos y tres átomos de Ni, respectivamente. Finalmente el recubrimiento de 1 MC completa se forma tras la adsorción de cuatro átomos de Ni. Además, se tomaron en cuenta cuatro sitios

de alta simetría: Bridge, H3, Top y T4. En la figura 4.5 se muestra una representación esquemática de la superficie de AlN y los sitios de alta simetría. En el sitio Bridge, el adátomo se enlaza a dos átomos de Al de la primera MC. El sitio H3 es un sitio hueco, el Ni se une a tres átomos de Al de la primera MC. Mientras que para el sitio Top, el adátomo es colocado sobre un átomo de Al de la primera MC. Finalmente, en el sitio T4, el Ni se posiciona sobre un átomo de N de la segunda MC y el adátomo se enlaza a tres átomos de Al de la primera MC. Para cada adsorción (Ni Ads) se investigaron las propiedades magnéticas de los átomos de Ni considerando tres casos diferentes: alineamiento no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM).

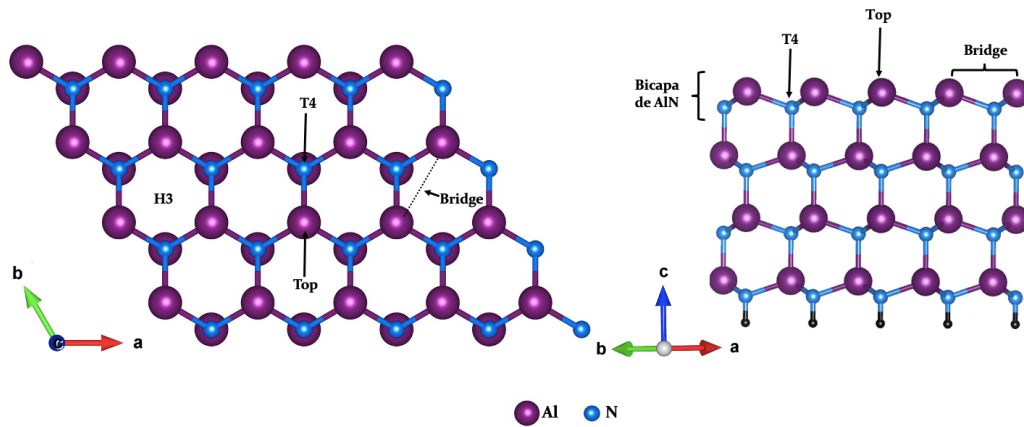


Figura 4.5: Estructura esquemática de la superficie de AlN (0001)-(2x2), los sitios de alta simetría están indicados para la adsorción de Ni, vista superior y lateral.

Para el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC, el sitio H3 es el más estable, seguido por los sitios T4, Bridge y Top ($H3 < T4 < Bridge < Top$). La longitud de enlace entre el Ni y los átomos de Al es 2.42 Å. Para la adsorción de dos átomos de Ni ($\frac{1}{2}$ de MC), el sitio H3 forma la estructura más estable, seguido por los sitios Top, T4 y Bridge ($H3 < Top < T4 < Bridge$). En este recubrimiento se observa la formación de dímeros de Ni con una longitud de enlace de 2.42 Å. Cada átomo de Ni interactúa con tres átomos de Al de la primera MC formando tres enlaces de Al-Ni con una longitud de enlace promedio de 2.59 Å. Para el recubrimiento de $\frac{3}{4}$ de MC, el H3 es el sitio más favorable, seguido por los sitios T4, Bridge y Top ($H3 < T4 < Bridge < Top$). Además, se observa la formación de trímeros. Los átomos de Ni poseen una longitud de enlace de 2.36 Å y cada átomo de Ni se enlaza a tres átomos de Al de la primera MC con una longitud de enlace promedio de 2.67

Å. Finalmente, para el recubrimiento de una MC completa, el sitio H3 corresponde a la estructura más estable, seguido por los sitios Top, T4 y Bridge ($H3 < Top < T4 < Bridge$). En este caso se observa la formación de cadenas de tetrámeros de Ni con una longitud de enlace promedio entre los átomos de Ni de 2.33 Å. La figura 4.6 muestra las estructuras más estables para la adsorciones de Ni y la tabla 4.1 resume las energías relativas en eV para todos los recubrimientos. En el apéndice, figura A.1, se presenta la vista lateral de estas adsorciones.

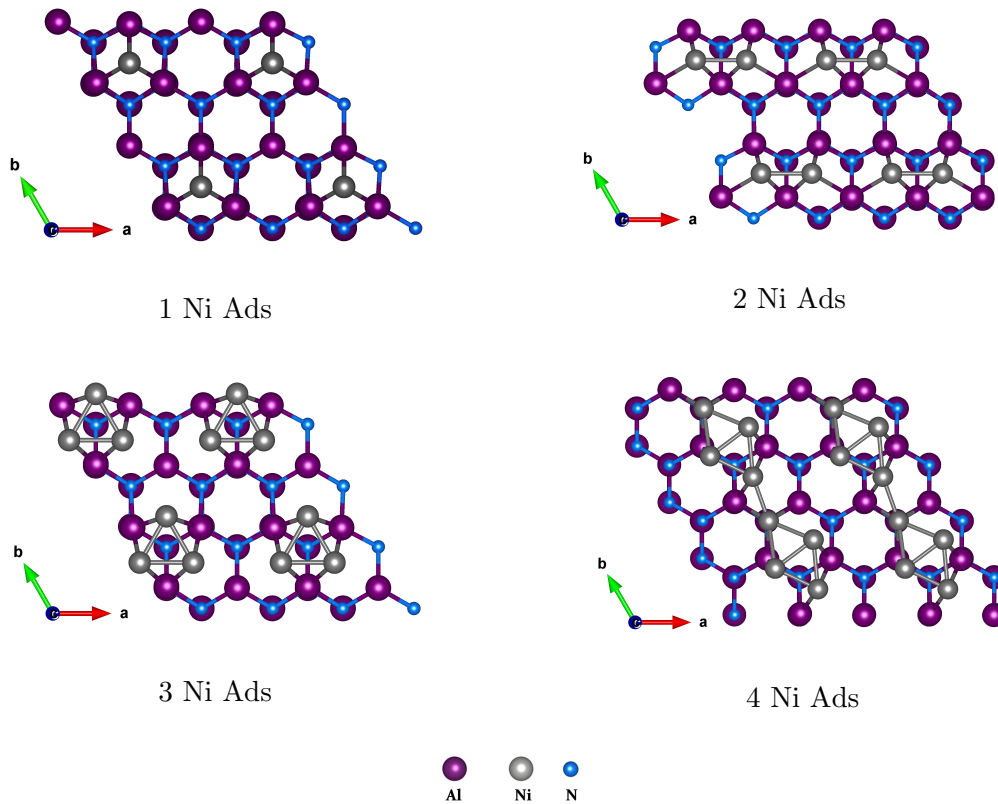


Figura 4.6: Modelos estructurales más estables para las adsorciones de Ni sobre la superficie de AlN (2x2), se presentan los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC.

Como se observa en la tabla 4.1, las estructuras más estables son las que tienen energías de 0 eV. Los sitios Top y Bridge son inestables y tienden a transformarse en sitios T4 o H3. Así, por ejemplo, para el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC se probó la adsorción de Ni en cada uno de los cuatro sitios de alta simetría hasta que las superficies alcanzaron la relajación estructural. Además, el movimiento del átomo de Ni no se restringe durante

Tabla 4.1: Energías relativas, en eV, para la adsorción de Ni en diferentes sitios de alta simetría considerando recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC. La energía cero corresponde a la adsorción de Ni en el sitio H3 para cada caso.

Adsorción de Ni				
Recubrimiento	$\frac{1}{4}$ MC	$\frac{1}{2}$ MC	$\frac{3}{4}$ MC	1 MC
Sitio de alta simetría	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)
Bridge	0.365	0.295	0.876	0.876
H3	0.000	0.000	0.000	0.000
Top	1.532	0.117	0.982	0.028
T4	0.074	0.160	0.098	0.469

la relajación estructural, por lo tanto, una comparación entre las energías totales permite identificar al sitio más estable por recubrimiento. Este procedimiento se repitió para los recubrimientos mayores. Las superficies con las energías más bajas en cada recubrimiento corresponden a la adsorción de Ni en el sitio H3.

4.4 Incorporación de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2): Al como adátomo

Esta sección está dedicada a explicar la incorporación de Ni (Ni Inc) en la superficie de AlN. En la incorporación de $\frac{1}{4}$ de MC de Ni en la superficie de AlN, un átomo de Al de la primera MC es reemplazado por el átomo de Ni. El átomo de Al desplazado se convierte ahora en el nuevo adátomo y puede colocarse en alguno de los cuatro sitios de alta simetría. Es posible generar dos conjuntos de sitios de alta simetría: en el primer conjunto (Bridge-1, H3-1, Top-1 y T4-1), el adátomo de Al se enlaza a átomos de Al y Ni de la primera MC y en el segundo conjunto (Bridge-2, H3-2, Top-2 y T4-2), el adátomo de Al recién creado se une sólo a átomos de Al de la primera MC. La figura 4.7 muestra los dos conjuntos de sitios de alta simetría para la incorporación de Ni.

Para el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC, la configuración más favorable es el sitio T4-1, seguido de los sitios H3-1, Top-1, Bridge-1, T4-2, Bridge-2, H3-2 y Top-2 ($T4-1 < H3-1 < Top-1 < Bridge-1 < T4-2 < Bridge-2 < H3-2 < Top-2$). Para el recubrimiento de $\frac{1}{2}$ de MC, el sitio T4-1 es la estructura más favorable, el Top-1 y H3-1 son menos estables debido a

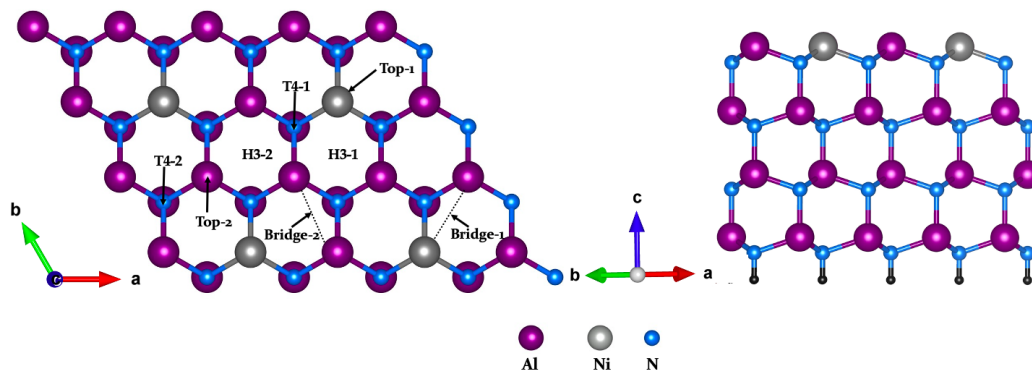
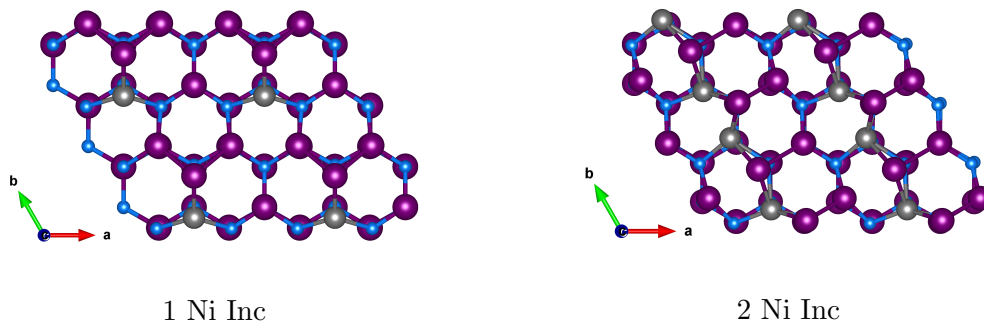


Figura 4.7: Superficie de AlN (0001)-(2×2) con un átomo de Al reemplazado por un átomo de Ni, vista superior y vista lateral. Los sitios de alta simetría se indican con las etiquetas 1 y 2.

que el adátomo se posiciona sobre un átomo de N de la segunda MC (sitio T4-1). Mientras que el sitio Bridge-1 es menos estable ($T4-1 = \text{Top-1} = H3-1 < \text{Bridge-1}$). En $\frac{3}{4}$ de MC, T4-1 es el sitio más favorable, siendo Bridge-1, H3-1 y Top-1 las estructuras menos estables ($T4-1 < \text{Bridge-1} < H3-1 < \text{Top-1}$). En 1 MC completa el T4-1 es el sitio más favorable; Bridge-1, H3-1 y Top-1 son menos estables ($T4-1 < \text{Bridge-1} < H3-1 < \text{Top-1}$). La tabla 4.2 resume las energías relativas en eV de la incorporación de Ni. La comparación entre las tabla 4.1 y 4.2, muestran que la adsorción de Ni es más favorable que la incorporación de Ni en la estructura. La figura 4.8 muestra la vista superior de los modelos estructurales más estables, mientras que en la figura A.2 se presentan las vistas laterales.



1 Ni Inc

2 Ni Inc

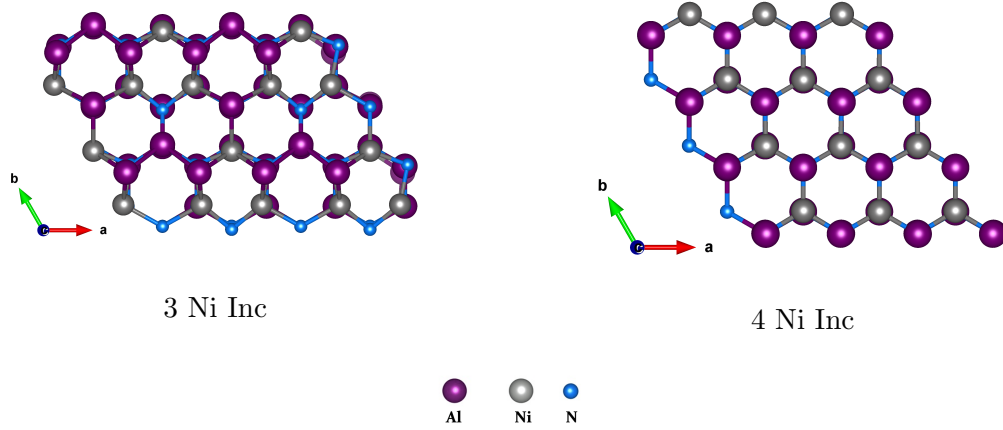


Figura 4.8: Superficies más estables de la incorporación de Ni en AlN (2X2)-(0001). Se muestran los recubrimientos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y 1 MC.

Tabla 4.2: Energías relativas, en eV, para la incorporación de Ni en conjuntos 1 y 2 considerando recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC. La energía cero corresponde a la adsorción de Ni en el sitio H3 para cada caso.

Incorporación de Ni				
Recubrimiento	$\frac{1}{4}$ MC	$\frac{1}{2}$ MC	$\frac{3}{4}$ MC	1 MC
Sitio de alta simetría	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)
H3-1	2.567	3.579	6.158	7.712
Bridge-1	2.601	4.420	5.313	7.068
Top-1	2.570	3.579	6.158	8.433
T4-1	2.261	3.579	5.167	6.589
H3-2	3.162	-	-	-
Bridge-2	2.783	-	-	-
Top-2	3.527	-	-	-
T4-2	2.706	-	-	-

Las superficies con la incorporación de Ni más estables son aquellas que necesitan menor energía para alcanzar la convergencia en los cálculos. En la tabla 4.2 se observa que la menor energía corresponde al sitio T4-1 para cada uno de los recubrimientos en la incorporación. En el caso del recubrimiento de $\frac{1}{2}$ de MC, los sitios H3-1 y Top-1 se transformaron en el sitio T4-1 y por eso presentan el mismo valor de energía relativa.

4.5 Incorporación de Ni en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2) sin la formación de adátomos.

Además de la incorporación de Ni, con la consecuente formación de adátomos de Al, también se consideró la incorporación de Ni sin la formación de adátomos. La figura 4.9 muestra las estructuras tras la relajación estructural considerando los diferentes recubrimientos. La figura A.3 del apéndice contiene la vista lateral de estas estructuras. En el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC (1 Ni Incorporado No Adátomo - 1 Ni Inc NA) sólo se tiene un átomo de Ni por celda unitaria, el átomo de Ni se une a tres átomos de N, con una longitud de enlace de 1.99 Å, mientras que la longitud de enlace Al - N es de 1.85 Å. En $\frac{1}{2}$ de MC (2 Ni Inc NA) se produce la formación de MC alternadas de AlN y NiN, con una longitud de enlace promedio de 1.81 Å y 1.90 Å, respectivamente. Para 3 Ni Inc NA la longitud de enlace promedio entre los átomos de Ni y N es de 1.94 Å y el enlace Al-N es de 1.84 Å. Finalmente, en 1 MC (4 Ni Inc NA) no se observa ninguna modificación de la superficie, la longitud promedio del enlace Ni-N es 1.89 Å .

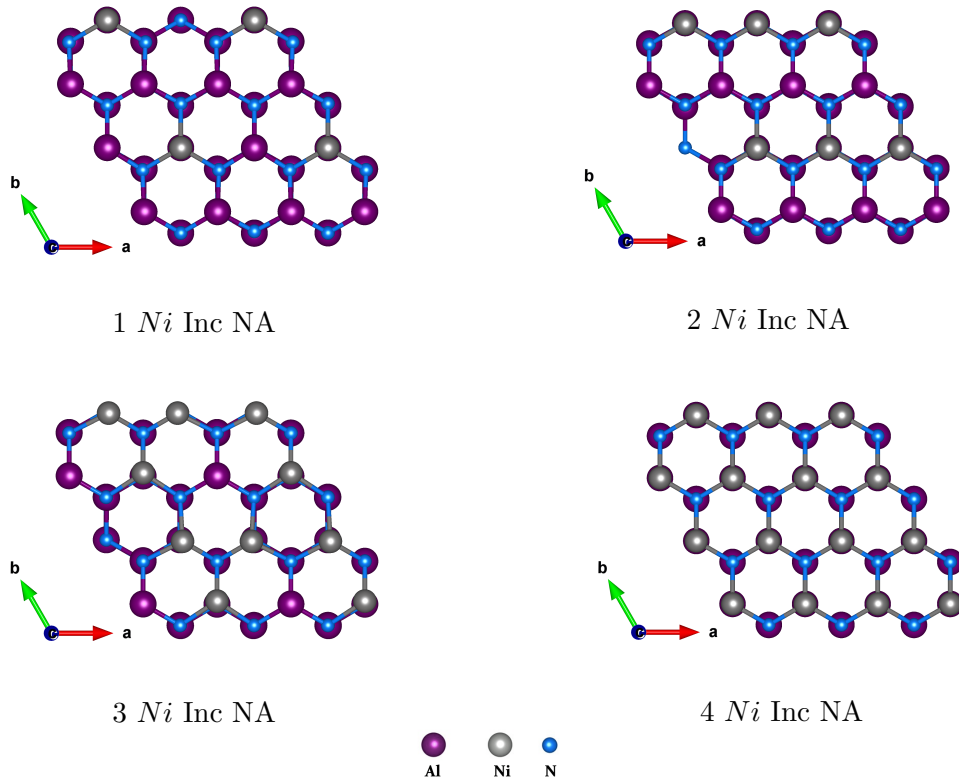


Figura 4.9: Modelos estructurales para la sustitución de átomos de Al por átomos de Ni.

Para la sustituciones de uno, dos, tres y cuatro átomos de Al por átomos de Ni, respectivamente, se relajaron las estructuras considerando los diferentes comportamientos magnéticos (NM, FM y AFM). Las estructuras más estables son aquellas que requirieron menor energía para alcanzar la convergencia.

4.6 Caminos de mínima energía

En la figura 4.10 se presentan los caminos de mínima energía para la adsorción e incorporación de Ni. La figura 4.10a corresponde a la adsorción de Ni. Se observa que H3 es la configuración más estable, el sitio T4 es metaestable y el sitio Bridge es inestable. El camino posee una gran barrera de energía del orden de 1.53 eV (Sitio Top), además, la energía de activación entre los sitios H3 y T4 es de 0.36 eV. El camino de mínima energía de la incorporación de Ni se muestra en la figura 4.10b. El sitio T4-1 es estable, mientras que, los sitios H3-1 y Bridge-2 son inestables y están en el camino desde T4-1 hasta Top-2 y T4-1 a H3-2, respectivamente. Top-1 y H3-2 son sitios metaestables; el camino muestra una barrera de energía de 1.26 eV (Top-2), la energía de activación para mover el átomo desde el T4-1 a otro sitio equivalente es 0.90 eV.

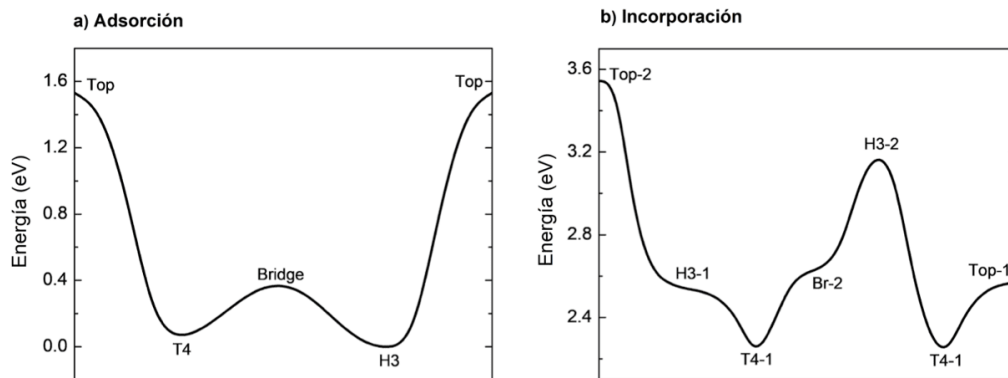


Figura 4.10: Caminos de mínima energía para la adsorción e incorporación de Ni.

Para la adsorción, el resultado de la energía total indica que el sitio con más baja energía es el H3, por que lo este se considera como el sitio más favorable. Mientras que para la incorporación, el sitio con menor energía total corresponde al T4-1.

4.7 Propiedades magnéticas

En esta sección se describen las propiedades magnéticas de las estructuras más estables. La tabla 4.3 y 4.4 resumen los alineamientos magnéticos más favorables para las superficies estudiadas, así como los valores de los momentos magnéticos observados. Para la adsorción, el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC presenta un comportamiento NM, mientras que recubrimientos superiores presentan un alineamiento FM. El momento magnético aumenta en recubrimientos más grandes. Para la incorporación de Ni, ninguno de los sistemas presenta magnetización apreciable. Mientras que en la incorporación de Ni sin la formación de adátomos en el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC, el Ni muestra un momento magnético de $0.83 \mu_B/\text{átomo}$. En $\frac{1}{2}$ de MC, el NiN es AFM con momento magnético de $\pm 0.69 \mu_B/\text{átomo}$, los átomos de N tienen un acoplamiento FM con los átomos de Ni más cercanos. En este recubrimiento no se manifiesta magnetización inducida en los átomos de Al. Los recubrimientos de $\frac{3}{4}$ y 1 MC son NM.

Tabla 4.3: Propiedades magnéticas de las estructuras más estables para la adsorción de Ni. Originalmente, los átomos de Ni se colocaron en el sitio H3.

Recubrimiento	Estructura formada	Comportamiento magnético	Magnetización		
			Total (μ_B/celda)	Absoluta (μ_B/celda)	Ni (μ_B/celda)
$\frac{1}{4}$ MC	Adátomo	NM	0.00	0.00	0.00
$\frac{1}{2}$ MC	Dímeros	FM	0.80	1.31	0.49
$\frac{3}{4}$ MC	Trímeros	FM	1.62	2.16	0.59
1 MC	Cadenas	FM	2.33	2.95	0.62

Para cada recubrimiento a los cálculos iniciales se les asignaron espines en las direcciones FM o AFM, o bien, sin espín para el caso NM. El cálculo AFM se realizó asignando espines antiparalelos y en el caso FM, los espines están alineados en la misma dirección. Los sistemas son relajados estructuralmente, lo que permite determinar el comportamiento magnético más favorable para cada uno de los cuatro posibles sitios de alta simetría. El alineamiento más estable por sitio (y por recubrimiento) es aquel que

presenta la menor energía total.

Tabla 4.4: Propiedades magnéticas de las estructuras más estables para la sustitución de Ni.

Recubrimiento	Comportamiento magnético	Magnetización		
		Total (μ_B /celda)	Absoluta (μ_B /celda)	Ni (μ_B /celda)
$\frac{1}{4}$ MC	FM	0.55	1.54	0.83
$\frac{1}{2}$ MC	AFM	0.00	1.85	± 0.69
$\frac{3}{4}$ MC	NM	0.00	0.00	0.00
1 MC	NM	0.00	0.00	0.00

4.8 Análisis de la energía de formación de superficie (SFE)

Para estudiar la SFE se presenta el potencial químico, desde condiciones ricas en Al (Al-rich, $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{volumen}$) a condiciones ricas en N (N-rich, $\mu_N = \mu_N^{molécula}$). Mientras que en el régimen del potencial químico del Ni, el potencial se varió desde condiciones ricas en Ni (Ni-rich, $\mu_{Ni} = \mu_{Ni}^{volumen}$) a condiciones pobres en Ni (Ni-poor, $\mu_{Ni}^{volumen} - \mu_{Ni} \leq 0$). Cada línea de las gráficas representa una estructura estudiada y el análisis se enfoca en las de menor energía ya que ellas representan las estructuras más favorables.

La figura 4.11, ilustra las superficies más estables en el régimen del potencial químico del Al. Bajo condiciones ricas en N, en el rango de $-2.8 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq -2.3$ eV, la estructura más estable es 4 Ni Inc NA; mientras que en el rango de $-2.3 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq -1.9$ eV, el modelo más estable corresponde a 2 Ni Inc NA. En un potencial químico intermedio y a condiciones ricas en Al, $-1.87 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq 0.00$ eV, la superficie más estable es la adsorción de 1 átomo de Ni en el sitio H3.

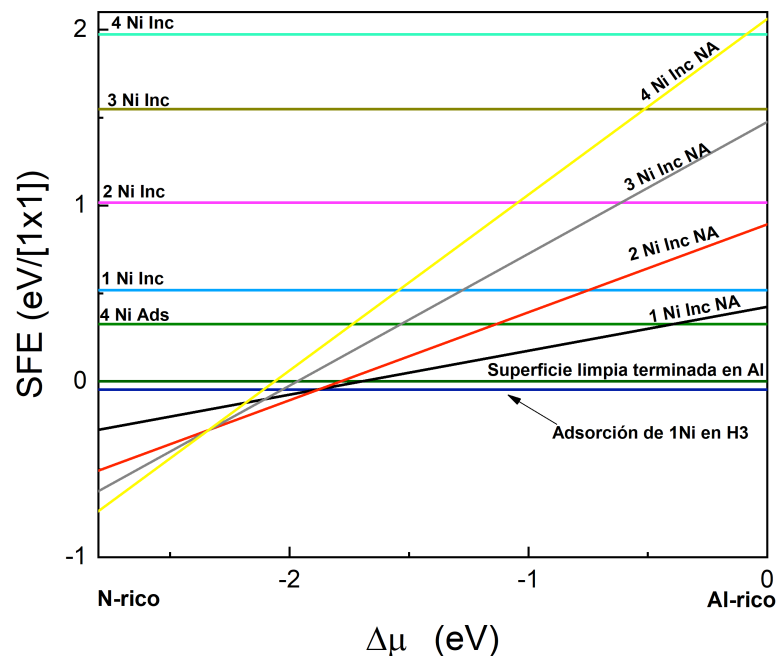


Figura 4.11: SFE como función del potencial químico del Al. Las condiciones ricas en N se encuentran en el lado izquierdo y las condiciones ricas en Al en el lado derecho.

Las figuras 4.12 y 4.13, muestran las superficies más estables para el potencial químico del Ni. La figura 4.12, muestra el potencial químico del Ni en condiciones ricas en Al. Mientras que la figura 4.13, las condiciones ricas en N. En la figura 4.12, se aprecia que la superficie limpia es la estructura más estable en prácticamente todo el potencial químico, excepto en $-0.15 \leq \Delta\mu_{Ni} \leq 0.0$ eV, donde la estructura más favorable corresponde a la adsorción de un átomo de Ni en el sitio H3. En la figura 4.13, se observa que a potenciales menores (condiciones pobres en Ni) predomina la superficie limpia por su estabilidad. A potenciales mayores (condiciones ricas en Ni), en el rango de $-1.1 \leq \Delta\mu_{Ni} \leq -1$ eV, la estructura más favorable es 1 Ni Inc NA. En $-1 \leq \Delta\mu_{Ni} \leq -0.5$ eV, 2 Ni Inc NA es el modelo más estable. Finalmente, en $-0.5 \leq \Delta\mu_{Ni} \leq 0.00$ eV, 4 Ni Inc NA se vuelve la estructura más estable. En el Apéndice, figura A.4, se observa un gráfico en 3D con las superficies más estables en todos los regímenes de los potenciales químicos. Además se presenta diagrama de fases (figura 4.14), donde se observa una proyección de los planos de las estructuras más estables en una representación en 2D.

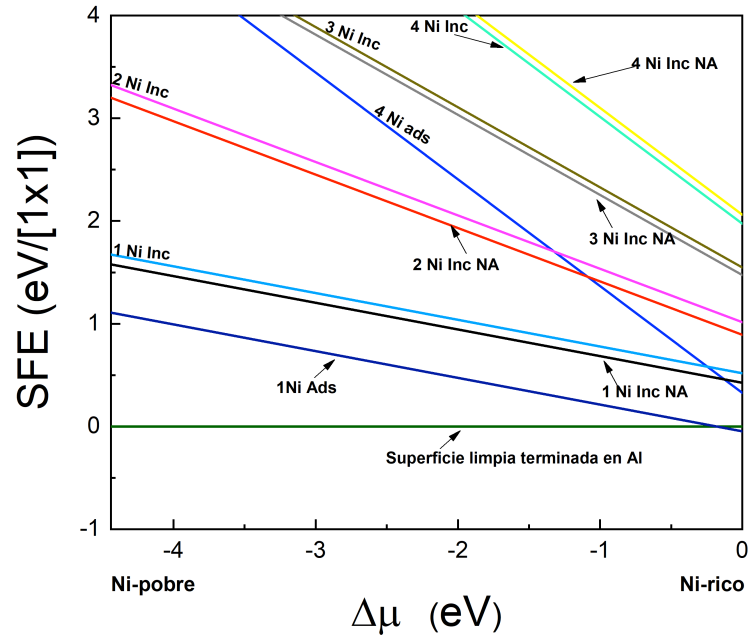


Figura 4.12: SFE como función del potencial químico del Ni en condiciones ricas en Al.

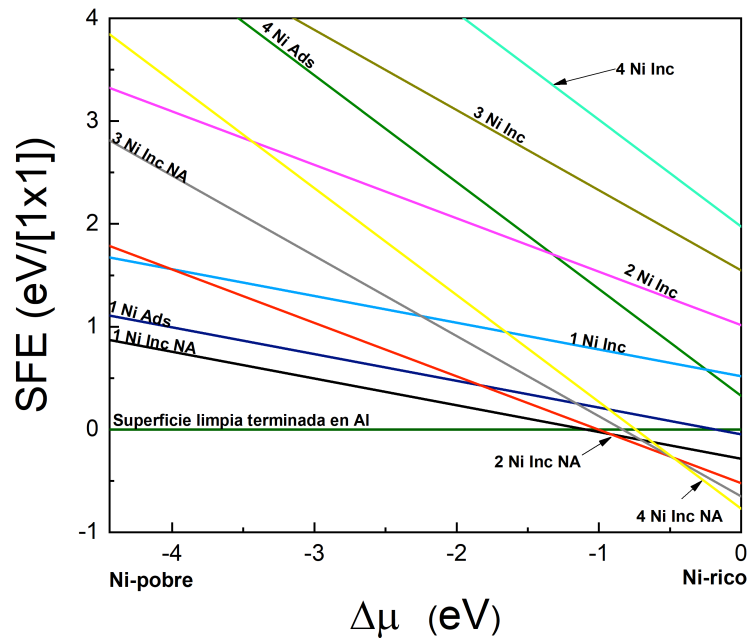


Figura 4.13: SFE como función del potencial químico del Ni en condiciones ricas en N.

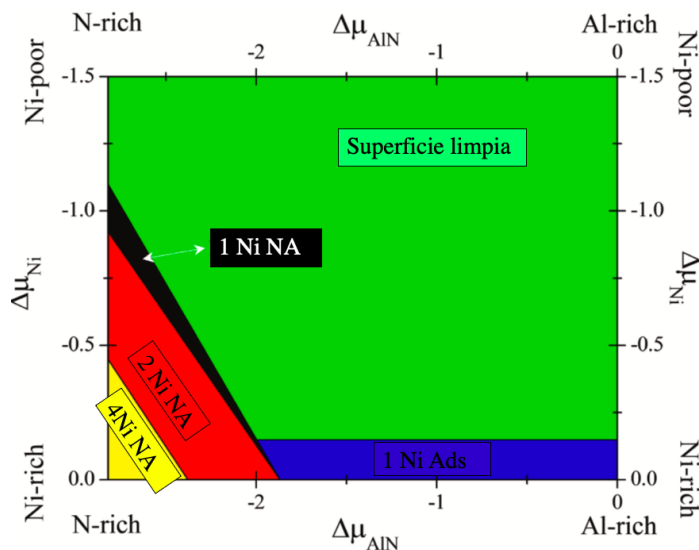


Figura 4.14: Diagrama de fases para los sistema AlN-Ni.

Dado que la SFE es independiente del número de átomos en los sistemas de estudio, la comparación entre las superficies se realizó al observar las rectas de las gráficas de la SFE. Las rectas con más baja energía, indican cuales son las estructuras más favorables. Además el diagrama de fases presenta una proyección de las estructuras más favorables en las diferentes regiones de los potenciales utilizados.

4.9 Propiedades electrónicas

Esta sección está dedicada a la descripción del comportamiento electrónico de los sistemas más estables establecidos en las secciones anteriores. En todos los casos, el nivel de Fermi es la energía de referencia. Los valores positivos y negativos a lo largo del eje vertical representan los espines apuntando hacia arriba y los espines apuntando hacia abajo, respectivamente. En primer lugar, se determina la densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS) de la referencia. En la figura 4.15a se presenta la DOS (líneas negras) de la superficie limpia. Se observa un comportamiento metálico con características no magnéticas. La PDOS indica que el carácter metálico de la primera bicapa (BC) es una consecuencia de la baja coordinación de los átomos cercanos a la superficie, un estado cuántico asociado con un enlace de Al roto está localizado en la brecha energética, debajo de la banda de conducción [98]. La figura 4.15b muestra la PDOS de la primera BC, a

energías desde -5 eV a -3 eV, la PDOS está formada principalmente por los orbitales N-p (líneas rojas) con una pequeña contribución de los orbitales Al-p (líneas azules). Cerca del nivel de Fermi, en energías desde -1 eV a 4 eV, las contribuciones se invierten, ahora la principal contribución de la PDOS viene dada por los orbitales Al-p con un pequeño aporte de los orbitales N-p. La segunda y tercera BCs del AlN son semiconductoras, donde la banda de valencia está formada principalmente por orbitales N-p y la banda de conducción por orbitales Al-p.

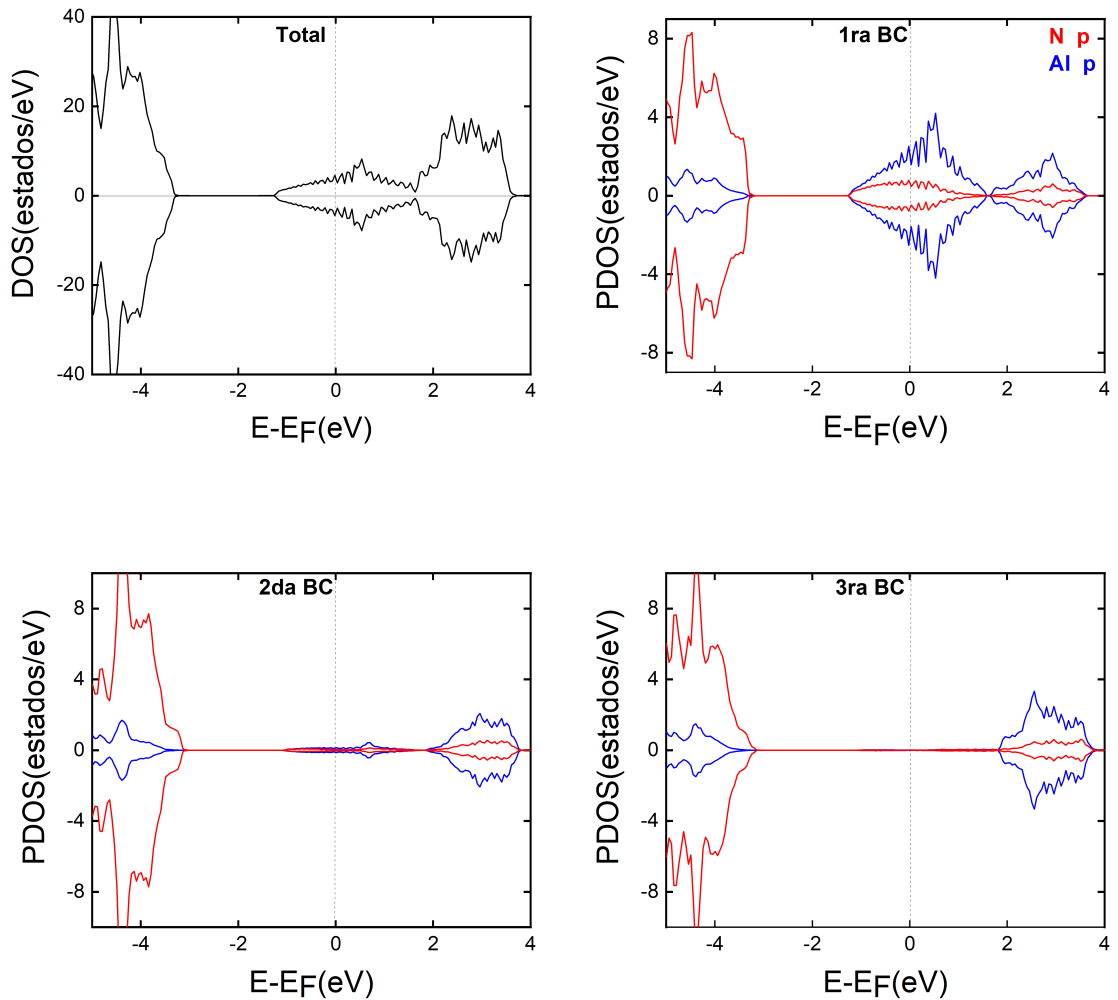


Figura 4.15: DOS y PDOS de la superficie limpia.

La figura 4.16 muestra la DOS y PDOS de la adsorción de un átomo de Ni en el sitio H3. La DOS presenta un comportamiento metálico y no magnético. En la primera

BC se aprecian las contribuciones de los orbitales N-p, Al-p y Ni-d. En energías por debajo del nivel del Fermi, -5 eV a -2 eV, la principal contribución de la PDOS está dado por los orbitales N-p. En valores cercanos a -1.5 y hasta -0.75 eV se aprecia la contribución de los orbitales Ni-d (líneas grises). Desde -0.25 hasta valores por encima del nivel de Fermi se observa que la PDOS está formada principalmente por los orbitales Al-p. La metalicidad del sistema se debe a la primera BC. La segunda y tercera BCs son similares a la superficie.

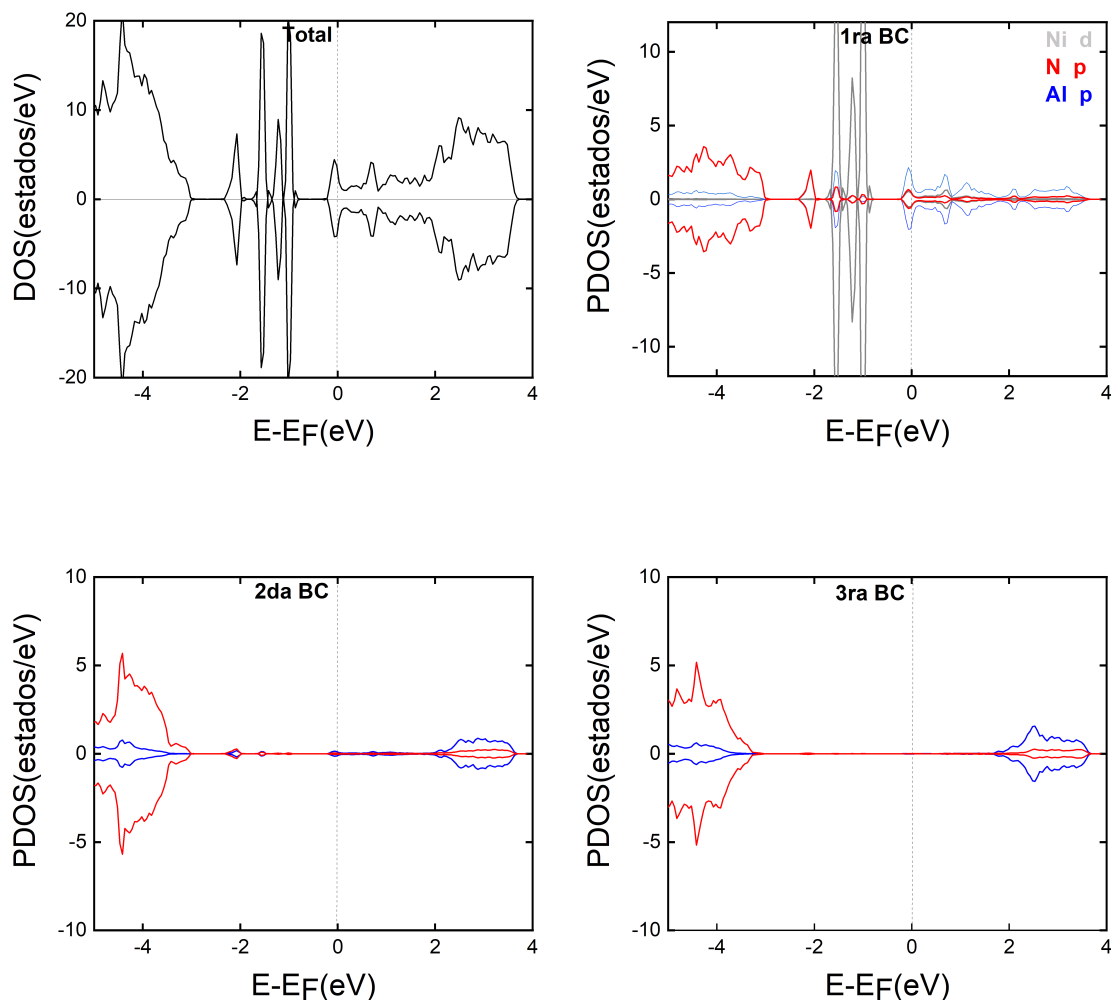


Figura 4.16: DOS y PDOS de la adsorción de un átomo de Ni (1 Ni Ads).

Respecto a la DOS para modelo 1 Ni Inc NA (figura 4.17), nuevamente la primera BC es metálica. Los estados a la izquierda del nivel de Fermi están dados por los orbitales N-p (-5 a -3eV) y por los orbitales Ni-d (-2 eV a 0 eV). Los estados a la derecha del nivel

de Fermi vienen dados por los orbitales Al-p. El sistema presenta un comportamiento FM. La segunda y tercera BCs son semiconductoras como la superficie.

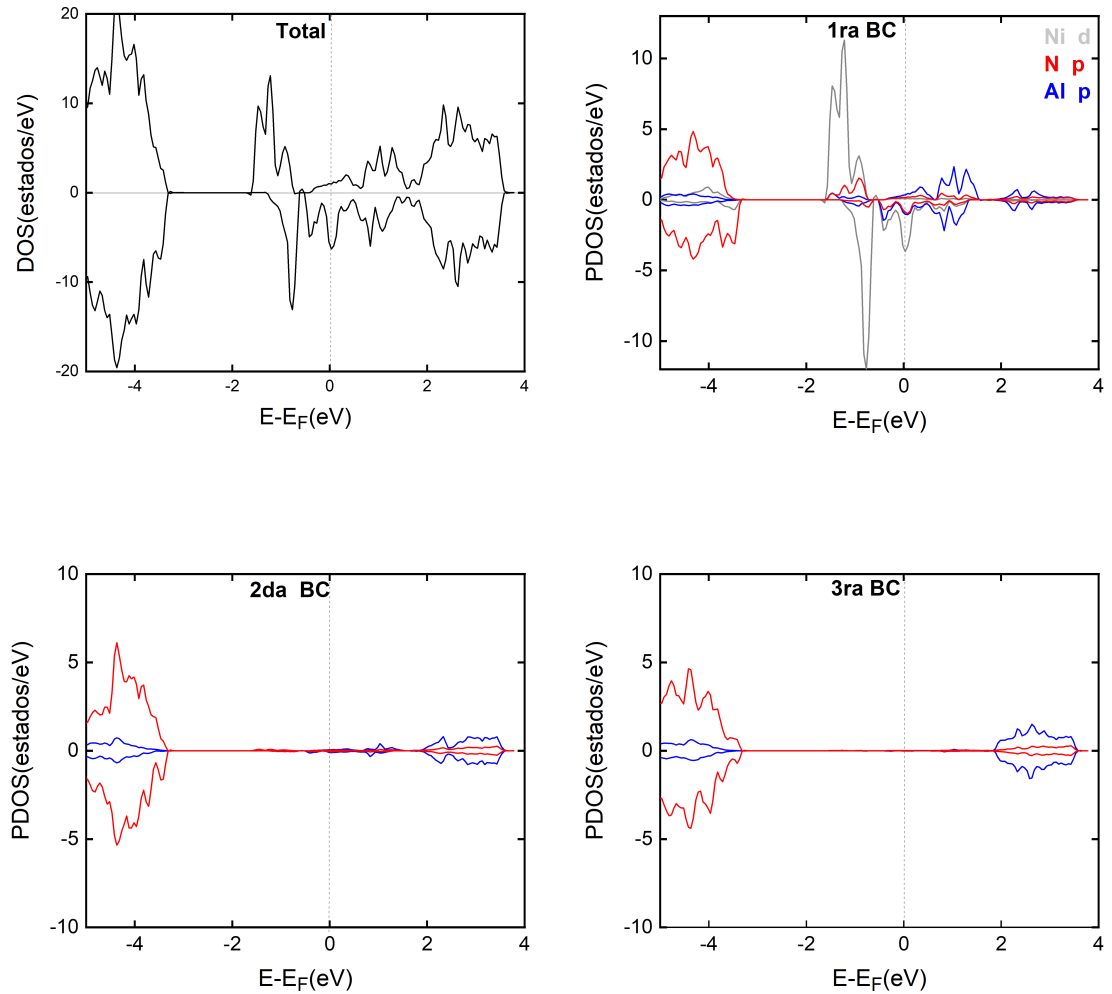


Figura 4.17: DOS y PDOS de la sustitución de un átomo de Ni (1 Ni Inc NA).

La figura 4.18 muestra la DOS para 2 Ni Inc NA, con un comportamiento AFM dado por los orbitales Ni-d en energías de -2 eV a 1 eV. A bajas energías se observa la contribución de los orbitales N-p. Las BCs inferiores muestran la misma tendencia que la superficies previas.

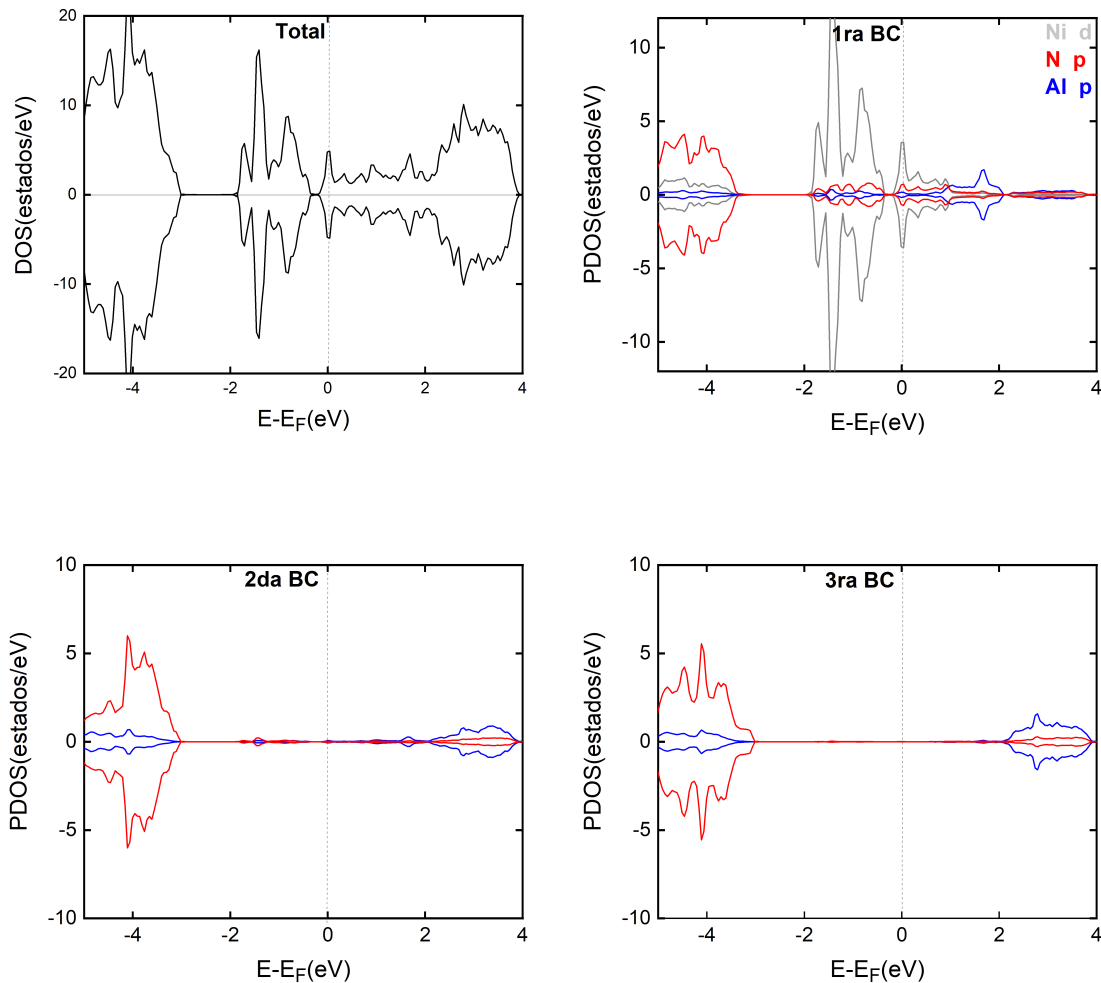


Figura 4.18: DOS y PDOS de la sustitución de dos átomos de Ni (2 Ni Inc NA).

Finalmente, se presentan las propiedades electrónicas de 4 Ni Inc NA (figura 4.19). La principal diferencia entre ésta y las superficies anteriores está dada por la ausencia de orbitales Al-p de la primera BC. El comportamiento metálico de la superficie se debe a los orbitales Ni-d. En energías entre 5 eV y -2.5 eV la principal contribución de la pDOS corresponde a los orbitales N-p; mientras que en energías que van desde -2.5 a 1.5 eV se aprecia la contribución de los orbitales Ni-d. La segunda y tercera BC son semiconductores; las bandas de valencia y conducción están formadas principalmente por los orbitales N-p y Al-p, respectivamente.

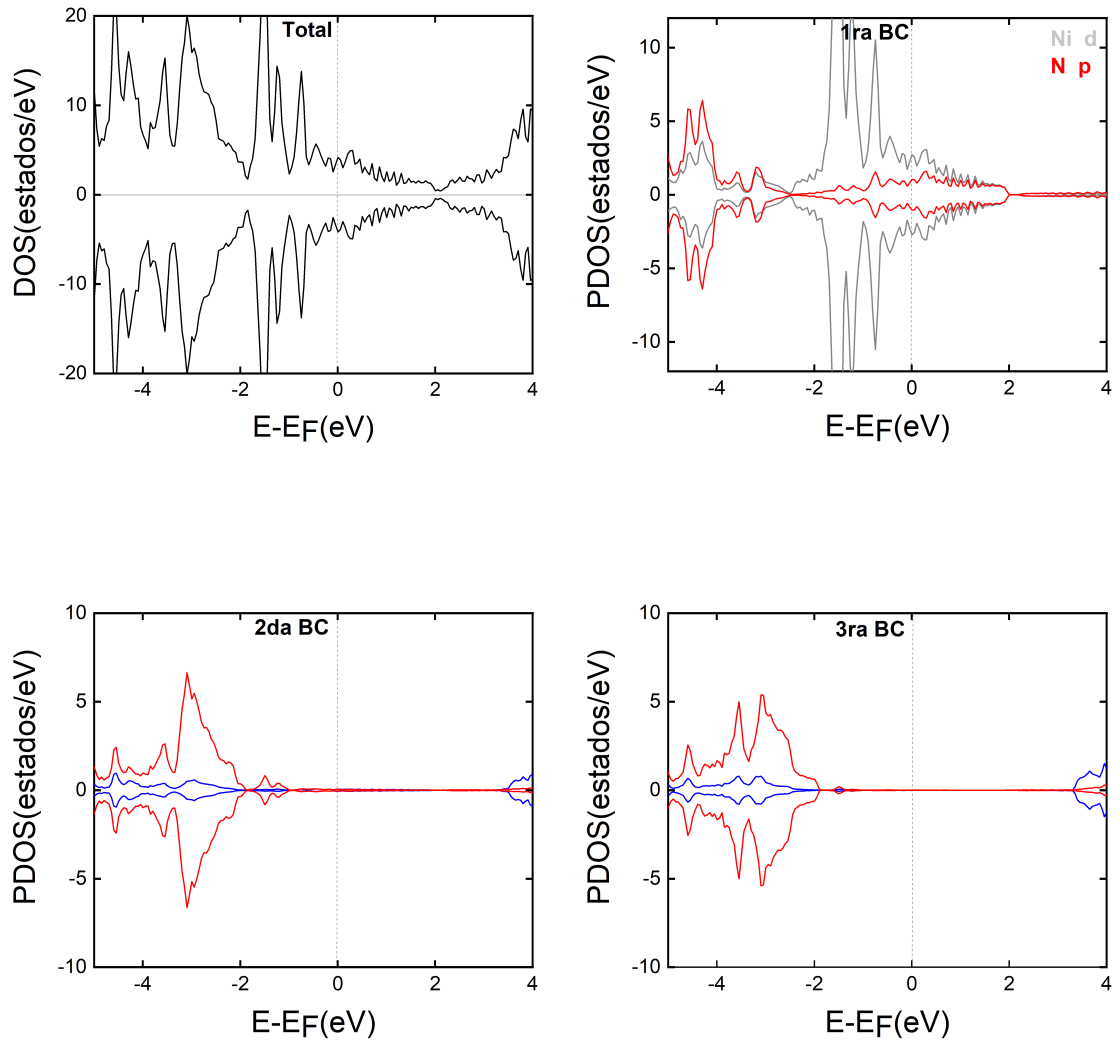


Figura 4.19: DOS y PDOS de la sustitución de cuatro átomos de Ni (4 Ni Inc NA).

El cálculo de la PDOS indica que la primera BC tiene un comportamiento metálico y las BCs inferiores un comportamiento semiconductor. Sin embargo, la DOS determina el comportamiento global de la superficie, el cual es metálico para todos los sistemas reportados.

Todos los resultados incluidos en este capítulo se encuentran publicados en el artículo *Theoretical investigation of the AlN (0 0 0 1)-(2 × 2) surface doped with nickel : Structural, electronic and magnetic properties* [99] de A.C. Martínez-Olguín *et.al.*

4.10 Conclusiones

De acuerdo con los resultados presentados en este capítulo; para la adsorción, el sitio H3 es el más estable para los diferentes recubrimientos reportados. El recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC presenta un comportamiento NM y los recubrimientos superiores poseen un comportamiento FM. Es decir, en la adsorción, a mayores recubrimientos aumenta el momento magnético. Por otro lado, para los sistemas con la incorporación de Ni con Al como adátomo no se observa magnetismo. En la sustitución (incorporación de Ni sin la formación de adátomos) se presenta magnetismo en los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ de MC. El depósito de Ni sugiere la posibilidad de que el NiN crezca epitaxialmente. La SFE demuestra que el depósito de Ni es favorable en condiciones ricas en Ni en todo el rango de potencial químico. Las superficies de AlN dopadas con Ni, más estables son: 1Ni Ads y 4Ni Inc NA, con características NM; la estructura de 1 Ni Inc NA es FM y 2Ni Inc NA es AFM. Por lo tanto, se puede concluir que a altas concentraciones de Ni se induce un comportamiento no magnético y bajas concentraciones se muestran propiedades magnéticas, siempre que los átomos de Ni ocupen sitios de sustitución. La DOS y PDOS muestran que sólo la primera BC de las superficies es metálica, mientras que las BC inferiores son semiconductoras, con las bandas de valencia y conducción formadas por los orbitales N-p y Al-p, respectivamente. De esta manera, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante los cálculos de DFT, se sugiere fabricar superficies de AlN (0001) dopadas con Ni, las cuales presentarán propiedades magnéticas adecuadas para desarrollar semiconductores magnéticos diluidos para aplicaciones en la espintrónica.

Capítulo 5

Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de cobalto sobre nitruro de aluminio (0001)-(2x2)

En este capítulo se analizan los resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de cobalto (Co) en la superficie de AlN. Se presenta el análisis de las energías de formación de superficie (SFE), los caminos de mínima energía, las propiedades electrónicas mediante la densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados proyectada (PDOS) de las estructuras más estables. Se indica el comportamiento magnético: no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM) de los modelos más favorables. Finalmente, se presentan las conclusiones del proyecto.

5.1 Cobalto

El Co en su forma más estable cristaliza en una estructura hexagonal (fase α) con un comportamiento FM [30]. Para el estudio, dado que el Co es un metal de transición que

contiene electrones con efectos de correlación; es necesario considerar la teoría de Hubbard (GGA + U) para realizar una buena descripción de las propiedades electrónicas y magnéticas de las diferentes estructuras [58-61]. Estudios previos han reportado valores de $U = 6.1$ eV para investigar las propiedades de CoO [100], $U = 4.08$ eV para explorar estructuras de SnO₂ dopadas con Co [101] y $U = 2.4$ eV en estudios de Co a alta presión [102]. Otros trabajos han presentado valores de $U = 1.8$ o 3 eV para determinar los parámetros de cobalto en el volumen [30]. Debido a que en los informes de los valores de U difieren de un sistema a otro, se variaron los valores de U desde 1 hasta 6 eV. Nuestros resultados muestran que con $U = 1$ eV, los parámetros de red ($a=2.49$ Å, $c=4.05$ Å), el momento magnético ($1.72 \mu_B$) e incluso la energía de cohesión (4.49 eV / átomo) están en buen acuerdo con los datos experimentales [30, 102-104]. La figura 5.1 muestra la estructura relajada de Co en fase hexagonal y la figura 5.2 la gráfica de la variación del parámetro optimizado. La tabla 5.1 indica los datos experimentales de cobalto [30,102,104,105] y la tabla 5.2 resume los resultados con diferentes correcciones de Hubbard calculadas en este trabajo. Sólo se presentan los valores más representativos de las correcciones de Hubbard. Nuestros resultados indican que los valores de U superiores a 1 eV subestiman el momento magnético y la energía de cohesión; mientras que los valores de U inferiores a 1 eV sobreestiman el momento magnético y la energía de cohesión.

Para calcular la energía de cohesión se utiliza la siguiente expresión

$$E_{coh} = E_{iso} - E_{volumen}/n, \quad (5.1)$$

donde E_{iso} y $E_{volumen}$ son las energías totales del átomo aislado de Co y de Co en el volumen, respectivamente. Por otro lado, n representa el número de átomos en la celda unitaria, en este caso dos para la estructura hexagonal. Según esta definición, la energía de cohesión es positiva para cualquier cristal estable [105-108].

Tabla 5.1: Datos experimentales de Co en el volumen [30,102,104,105].

Parámetros de la red (Å)			Momento magnético	Energía de Cohesión
a	c	c/a	μ_B / átomo	eV/ átomo
2.50	4.06	1.62	1.72	4.39

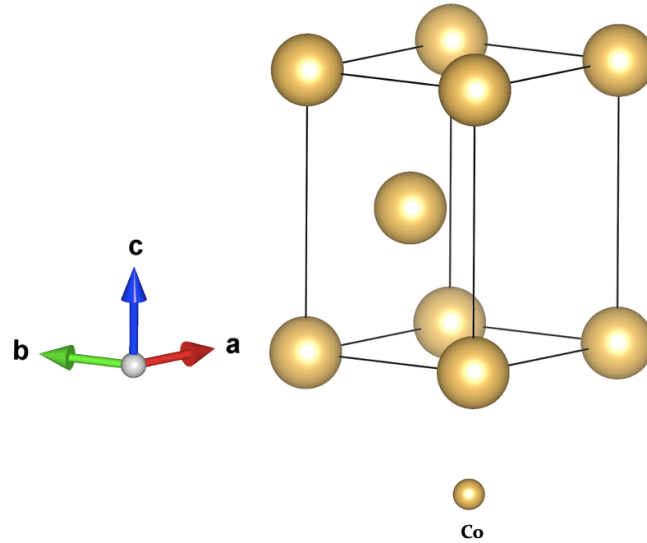


Figura 5.1: Estructura de Co en el volumen.

Tabla 5.2: Parámetros de red, momento magnético y energía de cohesión calculados en este trabajo.

Hubbard (eV)	Parámetros de la red (Å)			Momento magnético μ_B / átomo	Energía de Cohesión eV/ átomo
	a	c	c/a		
U=0.0	2.5	4.06	1.625	1.743	5.07
U=0.5	2.49	4.05	1.625	1.730	4.78
U=1.0	2.49	4.05	1.625	1.721	4.49
U=1.5	2.49	4.05	1.625	1.712	4.21
U=2.0	2.49	4.05	1.63	1.710	3.49
U=3.0	2.49	4.05	1.63	1.701	3.38

La optimización de la estructura de AlN está descrita en la sección 4.1.1. Una vez optimizadas las estructuras en el volumen, son tomadas como base para la construcción de las superficies.

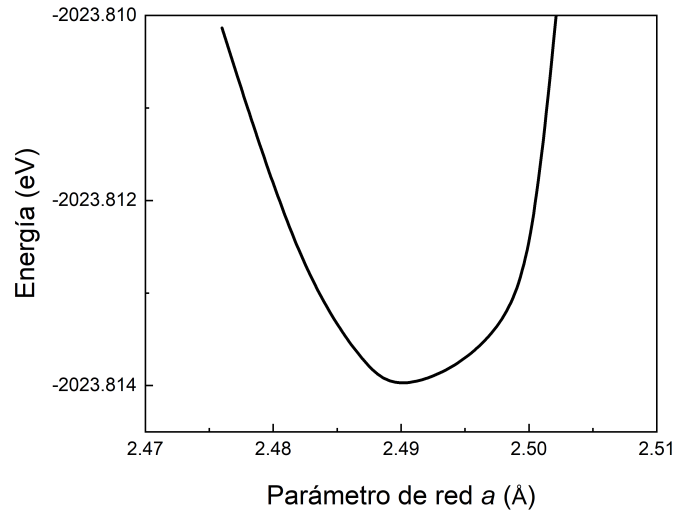


Figura 5.2: Energía total como función del parámetro de red a , para determinar la estructura de Co hexagonal más estable .

5.2 Adsorción de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2)

El objetivo de esta sección es describir la adsorción de Co (Co Ads) en la superficie de AlN (0001) - (2x2) considerando los sitios de alta simetría (Bridge, H3, Top y T4) y los recubrimientos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y 1 monocapa (MC) completa. Además, se consideraron tres diferentes configuraciones: NM, FM y AFM.

En esta sección se describe la adsorción de 1 Co ($\frac{1}{4}$ de MC), 2 Co ($\frac{1}{2}$ de MC), 3 Co ($\frac{3}{4}$ de MC) y 4 Co (1 MC). Según los cálculos, en los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ de MC y $\frac{1}{2}$ de MC, el sitio más estable corresponde al T4. En $\frac{1}{4}$ de MC, el sitio T4 es seguido por el sitio H3, el sitio Bridge y el sitio Top (T4 < H3 < Bridge < Top). En $\frac{1}{2}$ de MC, los resultados muestran que el sitio T4 es seguido por el sitio H3, el sitio Top y el sitio Bridge (T4 < H3 < Top < Bridge). En $\frac{1}{4}$ de MC, la longitud de enlace entre el adátomo de Co y el aluminio (Al) de la primera MC es 2.40 Å; mientras que en $\frac{1}{2}$ de MC, la longitud de enlace entre el Co y el Al es de 2.54 Å. Para el recubrimiento de $\frac{3}{4}$ de MC, la configuración más estable corresponde al sitio T4, seguida por el sitio H3, el sitio Bridge y el sitio Top (T4 < H3 < Bridge < Top). Es importante resaltar que cuando se adsorben tres átomos de Co, la

posición original de T4 conlleva a la formación de trímeros de Co en la superficie de AlN. La longitud de enlace entre estos Co corresponde a 2.53 Å. Finalmente, para la adsorción de una MC completa en el sitio H3 es el más favorable seguido por el sitio T4, el sitio Bridge y el sitio Top (H3 < T4 < Bridge < Top). Después de la relajación estructural, se forman cadenas de tetrámeros cuando se adsorben cuatro átomos de Co, con una longitud de enlace promedio entre Co-Co de 2.40 Å. La longitud del enlace entre los átomos de Co y la superficie (Al de la primera MC) es de 2.53 Å. La figura 5.3 muestra las geometrías más favorables y la tabla 5.3 resume todas las energías relativas, con el sitio T4 como referencia para los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC y H3 para 1 MC. En la figura A.5 del apéndice se presentan las vistas laterales de los diferentes recubrimientos para la adsorción.

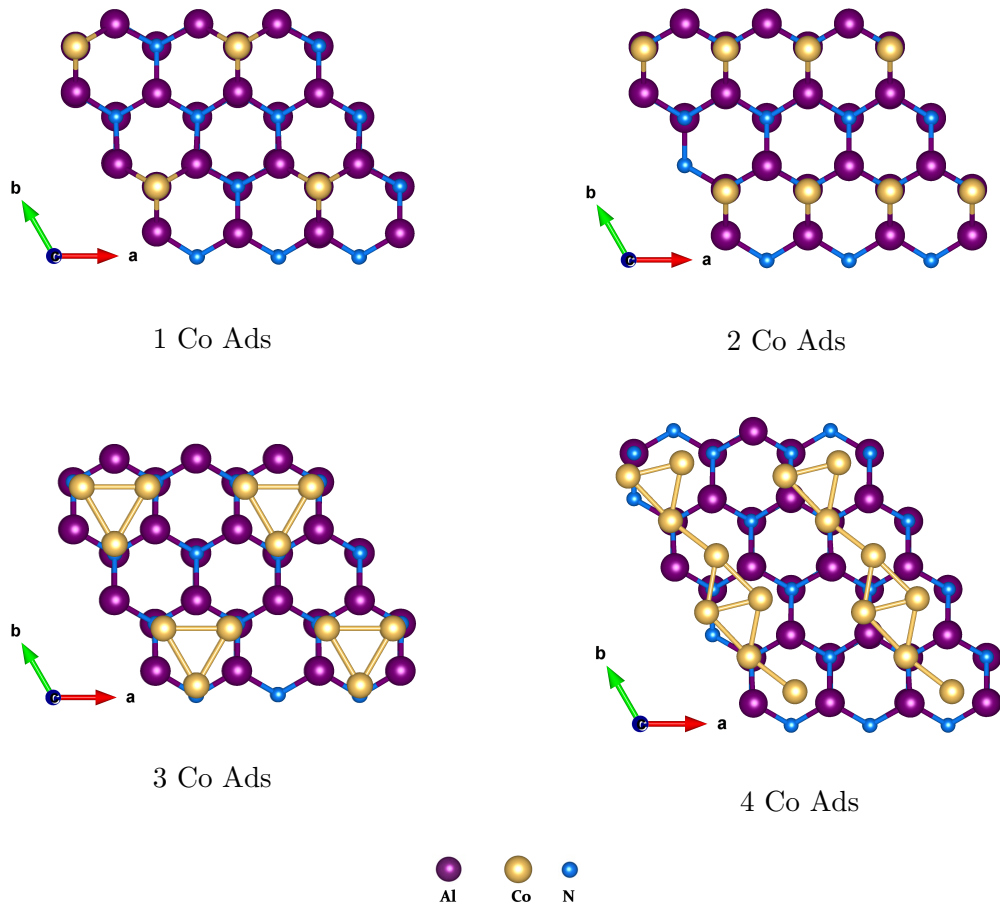


Figura 5.3: Modelos estructurales para las adsorciones de Co en la superficie de AlN.

Tabla 5.3: Energías relativas de las superficies más estables para la adsorción de Co en los diferentes recubrimientos. La energía cero corresponde a la adsorción de Co en el sitio más estable (T4 para los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC y al sitio H3 para 1 MC).

Recubrimiento	Adsorción de Co			
	$\frac{1}{4}$ MC	$\frac{1}{2}$ MC	$\frac{3}{4}$ MC	1 MC
Sitio de alta simetría	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)
T4	0.00	0.00	0.00	0.02
H3	0.20	0.23	0.39	0.00
Bridge	0.37	0.40	0.80	0.57
Top	1.04	0.35	1.45	2.19

La comparación de las energías totales por recubrimiento permite determinar los sitios más estables. Las energías más bajas corresponden al sitio T4 para $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de MC, por lo tanto este sitio es el más favorable. Mientras que para 1 MC, la menor energía corresponde al sitio H3.

5.3 Incorporación de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2): Al como adátomo

Para la incorporación de Co (Co Inc), se observa una construcción similar a la desarrollada en la sección 4.4, incorporando ahora átomos de Co. Así, en la incorporación de un átomo de Co, el metal reemplaza a un átomo de Al de la primera MC, convirtiéndose ahora el Al en el nuevo adátomo. La incorporación de los átomos de Co genera dos conjuntos de sitios de alta simetría (figura 5.4). En el conjunto 1 el nuevo adátomo de Al forma enlaces con átomos de Co y Al de la primera MC, mientras que en el conjunto 2 el adátomo forma enlaces únicamente con átomos de Al de la primera MC.

En el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC, el sitio T4-1 presenta la energía total más baja, la longitud del enlace entre el adátomo de Al y los átomos de Al de la primera MC es 2.58 Å, mientras que la longitud del enlace entre el adátomo y el Co es menor, con un valor de 2.41 Å. La estabilidad de las estructuras es la siguiente: T4-1 < Top-1 < Top-2 < Bridge-1 < H3-1 < Bridge-2 < T4-2 < H3-2. En el recubrimiento de $\frac{1}{2}$ de MC, el sistema más estable corresponde al sitio T4-1: T4-1 < Top-1 < Bridge-1 < H3-1 < Bridge-2 < Top-2. La longitud del enlace entre el adátomo y el átomo de Al de la primera MC es de 2.58 Å y la longitud del enlace entre el adátomo de Al y los átomos de Co incorporados es 2.46 Å. Con

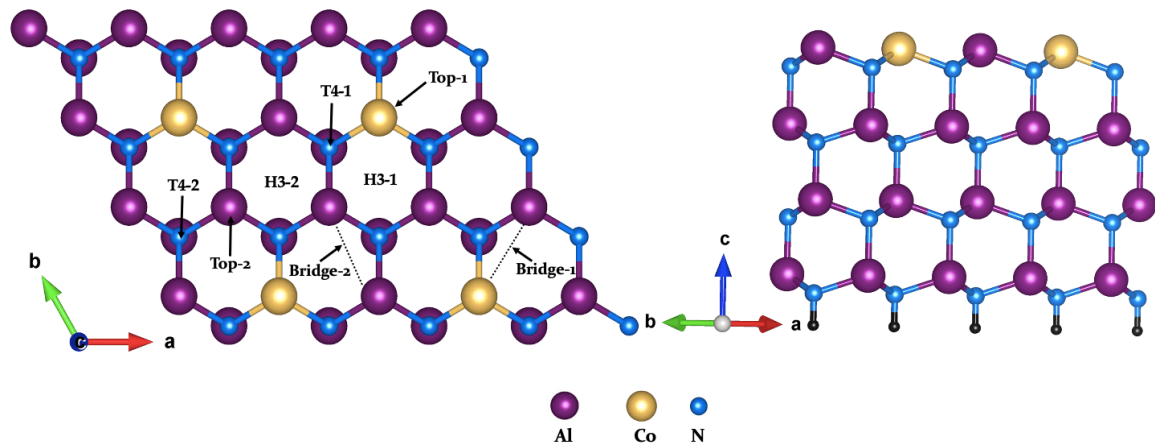
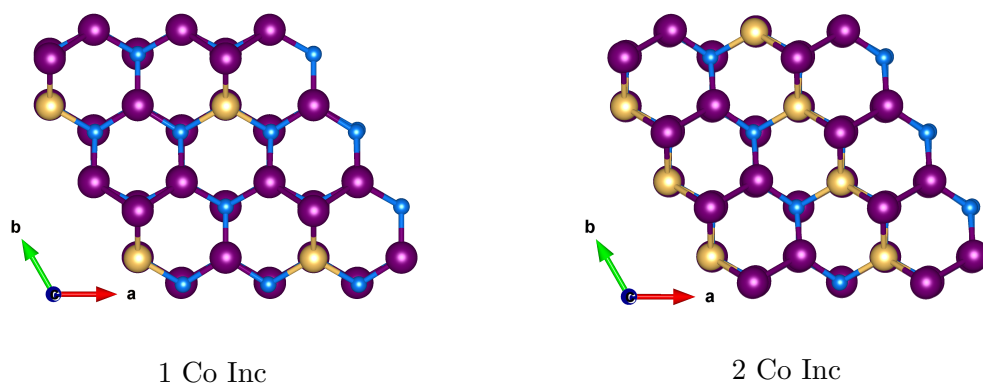


Figura 5.4: Conjuntos de sitios de alta simetría para la superficie de AlN (0001)-(2×2) con un átomo de Al reemplazado por un átomo de Co, vista superior y vista lateral.

respecto al recubrimiento de $\frac{3}{4}$ de MC, el sitio más estable es el T4-1, la estabilidad de los otros sitios de alta simetría es la siguiente: T4-1 < Bridge-1 < Top-1 < H3-1. La longitud del enlace entre el adátomo de Al y el átomo de Al de la primera MC es 2.60 Å y la longitud del enlace entre el adátomo y los átomos de Co incorporados es 2.45 Å. Finalmente, en el recubrimiento de una MC completa, nuevamente T4-1 es la estructura más estable (T4-1 < Bridge-1 < Top-1 < H3-1). La longitud del enlace entre los átomos adsorbidos de Al y los átomos de Co incorporados es 2.49 Å. La figura 5.5 muestra las geometrías más favorables y la tabla 5.4 resume las energías relativas de las estructuras más estables en la incorporación de Co, donde la referencia es la misma que la indicada en la tabla 5.3. Para observar la vista lateral de los diferentes recubrimientos para la incorporación ir a la figura A.6 del apéndice.



1 Co Inc

2 Co Inc

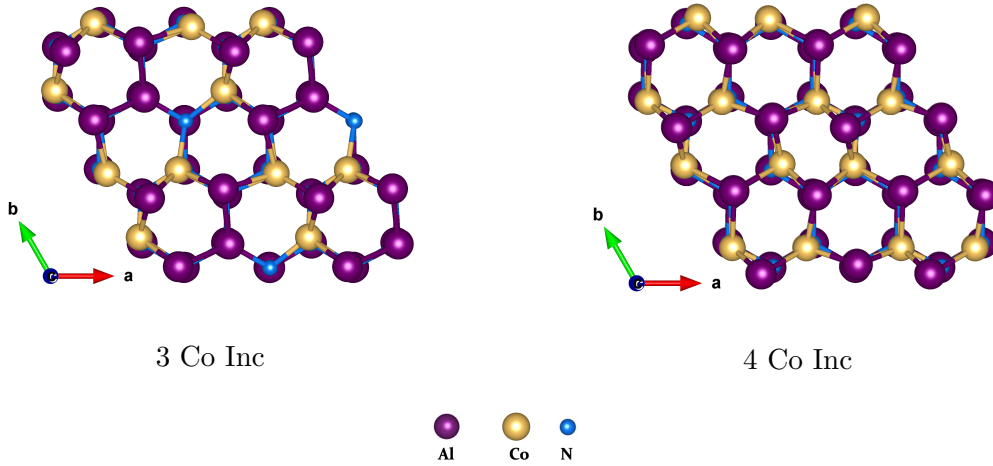


Figura 5.5: Estructuras más estables para la incorporación de átomos de Co en la superficie de AlN, donde el sitio más estable corresponde a T4-1.

Tabla 5.4: Energías relativas, en eV, para la incorporación de Co. La energía cero corresponde a la adsorción de Co en el sitio T4 para $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ de MC y H3 para 1 MC.

Recubrimiento	Incorporación de Co			
	$\frac{1}{4}$ MC	$\frac{1}{2}$ MC	$\frac{3}{4}$ MC	1 MC
Sitio de alta simetría	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)	Energía (eV)
T4-1	1.63	3.14	4.46	4.97
Bridge-1	1.96	3.78	4.69	5.56
H3-1	1.97	4.08	5.17	5.97
Top-1	1.66	3.27	4.84	6.65
T4-2	2.34	-	-	-
Bridge-2	2.06	4.69	-	-
H3-2	2.37	-	-	-
Top-2	1.85	5.36	-	-

Al comparar las energías totales de los diferentes sitios por recubrimiento, se observó que el sitio T4-1 presenta la menor energía en todos los casos. Mientras que la relajación estructural para los otros sitios es más energética.

5.4 Incorporación de Co en la superficie de nitruro de aluminio (0001)-(2x2) sin la formación de adátomos.

En esta sección describe la sustitución de átomos de Al de la primera MC por átomos de Co sin formación de adátomos (Co Inc NA). La figura 5.6 muestra las estructuras relajadas considerando los diferentes recubrimientos tras la relajación estructural. En $\frac{1}{4}$ de MC, el átomo se une a tres átomos de N con una longitud de enlace Co-N de 1.97 Å y una longitud de enlace Al-N de 1.84 Å. Para $\frac{1}{2}$ de MC, los átomos de Co se unen con los átomos de N con una longitud de enlace de 1.90 Å y la distancia de enlace Al-N es de 1.81 Å. Para los recubrimientos de $\frac{3}{4}$ y 1 MC, la longitud del enlace $Co-N$ es 1.92 Å y 1.88 Å, respectivamente. En la figura A.7 se presenta la vista lateral de las diferentes sustituciones.

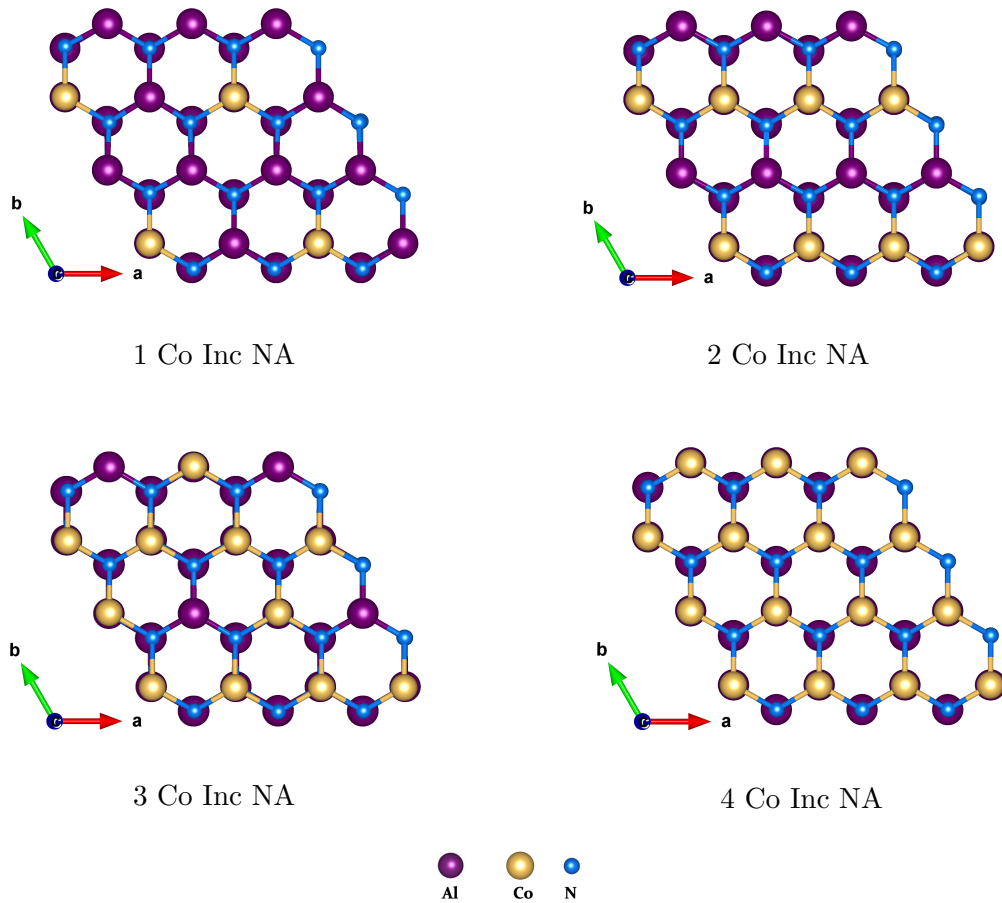


Figura 5.6: Modelos estructurales para la sustitución de átomo de Al por átomo de Co en la superficie de AlN.

Las sustituciones desde uno hasta cuatro átomos de Al por átomos de Co, se relajaron estructuralmente considerando diferentes comportamientos magnéticos (NM, FM y AFM). Las estructuras más estables son aquellas que requirieron menor energía para alcanzar la convergencia.

5.5 CoN y nanoalambres de Co

Debido a que en la literatura se presenta un interés en el estudio de CoN y los nanoalambres de Co por sus potenciales aplicaciones en la grabación magnética [31-36], se estudió la formación de CoN y nanoalambres de Co sobre la superficie de AlN (2x2). Sin embargo, se encontró que la formación de CoN sobre la superficie no logra estabilizarse, los enlaces de Co-N se rompen, por lo que el CoN no puede formarse sobre la superficie de AlN. Mientras que, las SFE para los nanoalambres (sección 5.8) no son tan favorables como otros sistemas. La distancia de enlace de los átomos de Co-Co en los nanoalambres es de 2.19 Å. La figura 5.7 ilustra la formación de nanoalambre de Co sobre la superficie de AlN.

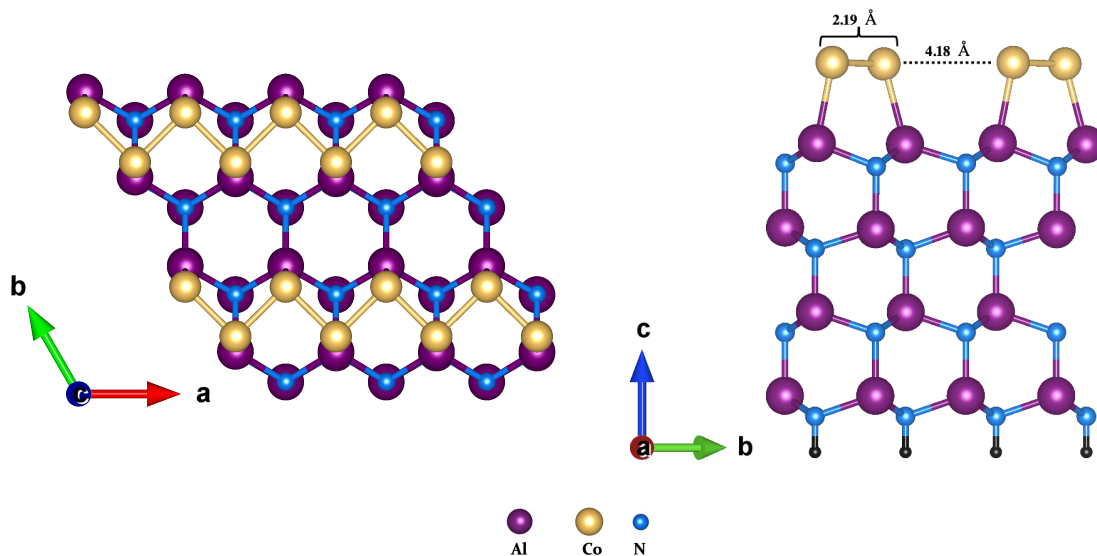


Figura 5.7: Nanoalambres de Co formado sobre la superficie de AlN, vista superior y lateral.

5.6 Caminos de mínima energía

Para la adsorción e incorporación, se investigaron los caminos de mínima energía para la difusión de los adátomos. La figura 5.8a muestra los resultados de la adsorción en el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC. Como se puede observar, el sitio T4 es la configuración más estable, el sitio H3 es metaestable, el sitio Bridge resulta inestable y el sitio Top posee una gran barrera de energía (1.04 eV) en el proceso de difusión. La figura 5.8b muestra los caminos de mínima energía para la incorporación de Co (Al como adátomo) para el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC. El sitio T4-1 es la configuración más estable; Top-2 y H3-1 son metaestables, mientras que Bridge-2 (B-2), Bridge-1 (B-1) y T4-2 son sitios inestables. El sitio H3-2 posee la barrera de energía más alta (0.74 eV).

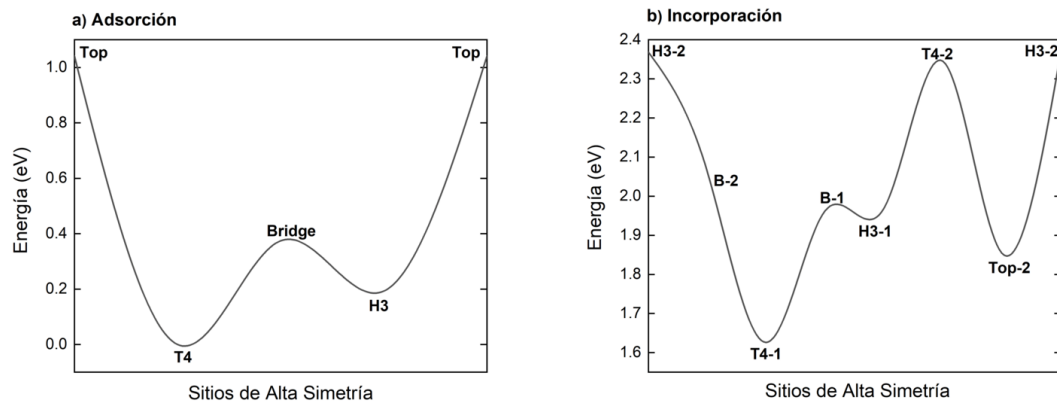


Figura 5.8: Caminos de mínima energía para la adsorción e incorporación de Co.

Para la adsorción, el sitio con más baja energía total es el T4, por que lo este se considera como el sitio más estable. Para la incorporación, el sitio con menor energía total corresponde al T4-1.

5.7 Propiedades magnéticas

En esta sección se analizan las propiedades magnéticas de las estructuras más estables. En el caso de la adsorción, todas las estructuras presentan un comportamiento FM. En el recubrimiento de $\frac{1}{4}$ de MC se muestra un momento magnético de $1.33 \mu_B/\text{átomo}$. En $\frac{1}{2}$ de MC, los átomos de Co tienen un momento magnético de $1.60 \mu_B/\text{átomo}$. En el

recubrimiento de $\frac{3}{4}$ de MC, los Co poseen una magnetización de $1.65 \mu_B/\text{átomo}$. Finalmente, en 1 MC completa, el Co muestra una magnetización de $1.77 \mu_B/\text{átomo}$, ligeramente mayor que en los recubrimientos anteriores. Para la incorporación con y sin formación de adátomos se obtienen diferentes comportamientos magnéticos. La tabla 5.5 resume las propiedades magnéticas de cada superficie. Es importante mencionar que el momento magnético para la incorporación de Co sin formación de adátomos es mayor que en la incorporación de Co con la formación de adátomos. Finalmente, es posible la formación de nanoalambres de Co en la superficie de AlN, sin embargo, las SFE demuestran que estos sistemas son menos estables que las adsorciones e incorporaciones de Co. Los nanoalambres tiene un comportamiento de FM con una magnetización de $1.78 \mu_B/\text{átomo}$.

Tabla 5.5: Propiedades magnéticas de las superficies más estables para la adsorción, incorporación, sustitución y nanoalambres de Co.

Recubrimiento	Estructura formada	Comportamiento magnético	Magnetización		
			Total	Absoluta	Co
			μ_B/celda	μ_B/celda	$\mu_B/\text{átomo}$
Adsorción (Co como adátomo)					
$\frac{1}{4}$ MC	T4	FM	1.22	1.99	1.33
$\frac{1}{2}$ MC	T4	FM	2.94	4.16	1.60
$\frac{3}{4}$ MC	Trímeros	FM	4.85	5.91	1.65
1 MC	Cadenas	FM	6.98	8.25	1.77
Incorporación (Co como adátomo)					
$\frac{1}{4}$ MC	T4	FM	2.05	2.62	1.75
$\frac{1}{2}$ MC	T4	AFM	0	4.25	\pm 1.59
$\frac{3}{4}$ MC	T4	AFM	0.01	1.35	-0.50,0.25,0.25
1 MC	T4	NM	0	0	0
Sustitución (Incorporación NA)					
$\frac{1}{4}$ MC	-	FM	1.85	2.77	\pm 1.83
$\frac{1}{2}$ MC	-	AFM	0	4.35	\pm 1.70
$\frac{3}{4}$ MC	T4	FM	2.22	6.53	1.78,-1.75,1.78
$\frac{1}{4}$ MC	T4	AFM	0	7.42	\pm 1.55
Nanoalambre					
-	-	FM	6.79	8.36	1.78

5.8 Análisis de las energía de formación de superficie (SFE)

Como se mencionó previamente, dado que la adsorción e incorporación de átomos de Co involucran diferentes números de átomos y especies químicas, es necesario emplear el formalismo SFE para determinar la estabilidad termodinámica de las diferentes superficies, siendo las superficies más estables aquellas con la menor energía. Se realizaron cálculos de energía de formación de superficie variando el potencial químico de condiciones ricas en Al (rico-Al, $\mu_{Al} = \mu_{Al}^{volumen}$) a condiciones ricas en N (rico-N, $\mu_N = \mu_N^{molécula}$). Además, se varió sistemáticamente el potencial químico de Co desde condiciones ricas en Co (rico-Co, $\mu_{Co} = \mu_{Co}^{volumen}$) a condiciones pobres en Co (pobre-Co, $\mu_{Co}^{volumen} - \mu_{Co} \leq 0$).

La figura 5.9 muestra las estructuras más estables en el regimen del potencial químico del Al. Bajo condiciones ricas en N, en el rango de $-2.8 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq -2.3$ eV, la estructura más estable corresponde a 4 Co Inc NA; en tanto que en el rango de $-2.3 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq -1.8$ eV, la superficie más estable es 2 Co Inc NA. En un potencial químico intermedio, en el rango de $-1.8 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq -1.7$ eV, el modelo más estable corresponde a 1 Co Inc NA. En condiciones ricas en Al, en $-1.7 \leq \Delta\mu_{AlN} \leq 0.00$ eV, la estructura más estable es la superficie limpia.

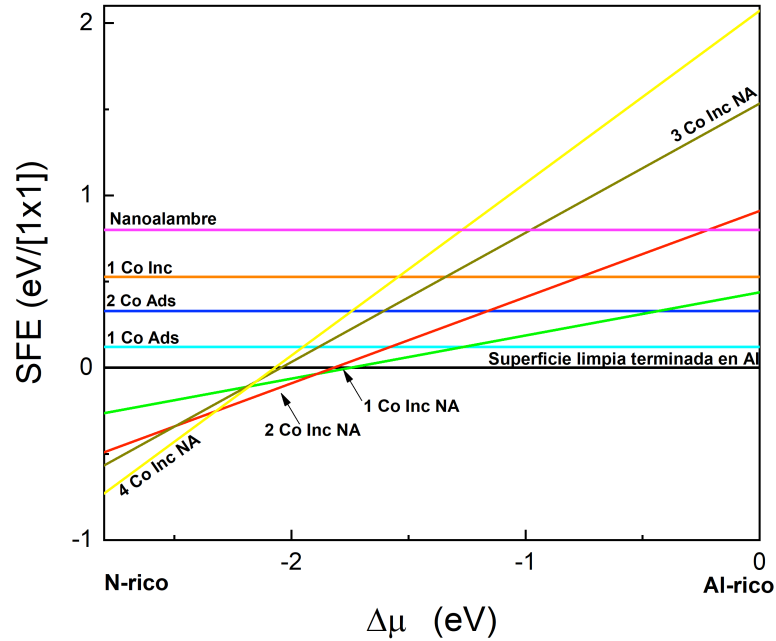


Figura 5.9: SFE como función del potencial químico del Al.

La figura 5.10 muestra las superficies más estables para el potencial químico del Co en condiciones ricas en Al; donde la superficie limpia es la estructura más estable en todo el potencial químico. La figura 5.11 ilustra las superficies más estables para el potencial químico del Co en condiciones ricas en N. En condiciones pobres en Co (pobre-Co) y potenciales intermedios, la superficie limpia es la estructura más estable. En condiciones ricas en Co (rico-Co) en un rango de $-1.05 \leq \Delta\mu_{Co} \leq -0.9$ eV, el modelo de 1 Co Inc NA es el más estable. A potenciales mayores en $-0.9 \leq \Delta\mu_{Co} \leq -0.5$ eV, el sistema más estable es 2 Co Inc NA. Finalmente en $-0.5 \leq \Delta\mu_{Co} \leq 0.00$ eV, la superficie de 4 Co Inc NA presenta la mayor estabilidad. De manera complementaria se proyectó un gráfico 2D con el diagrama de fases, figura 5.12. En el Apéndice, figura A.8, se presenta el gráfico en 3D con las superficies más estables en todos los regímenes de los potenciales químicos.

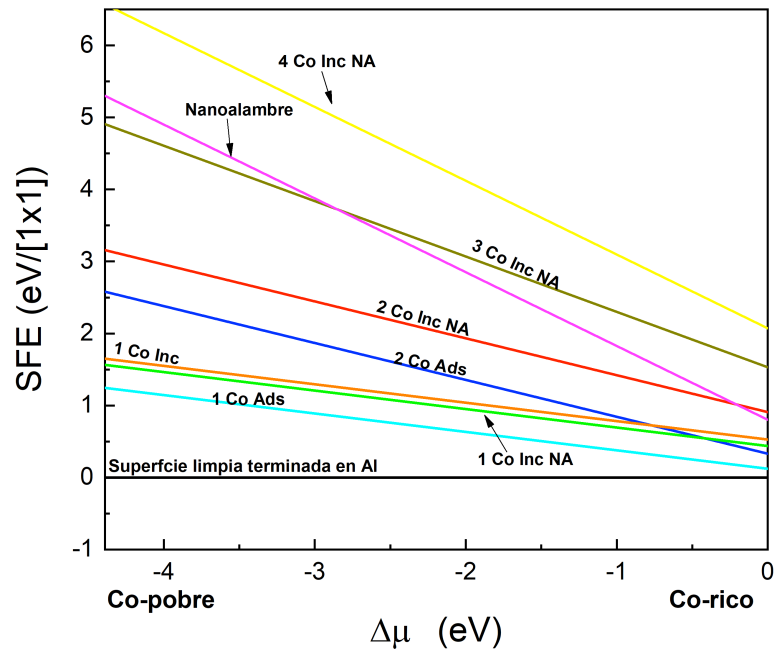


Figura 5.10: SFE como función del potencial químico del Co en condiciones ricas en Al.

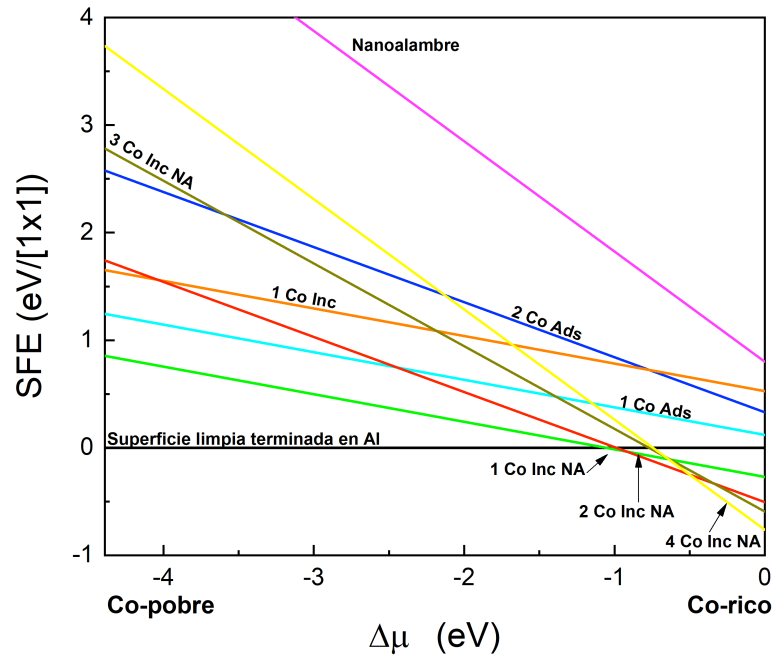


Figura 5.11: SFE como función del potencial químico del Co en condiciones ricas en N.

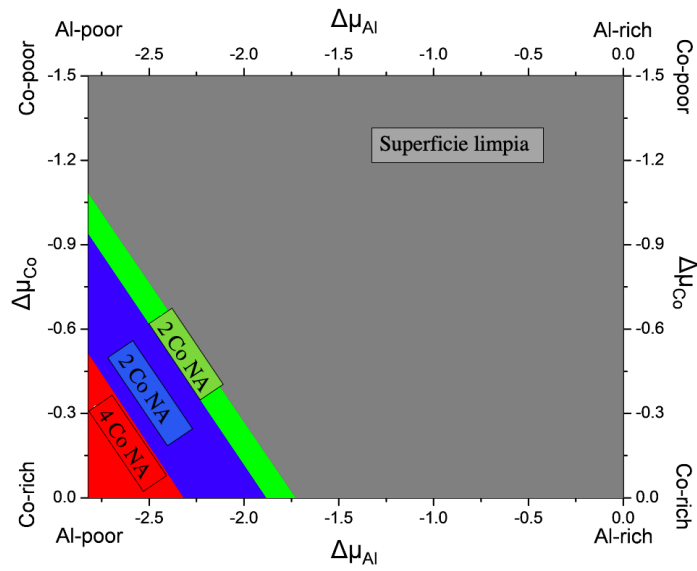
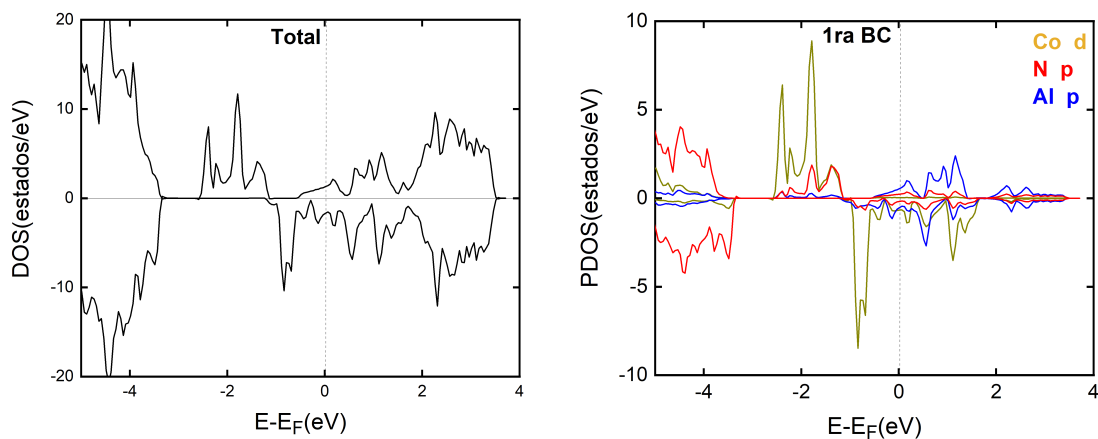


Figura 5.12: Diagrama de fases para los sistema AlN-Co.

5.9 Propiedades electrónicas

Para investigar las propiedades electrónicas, se calcularon la densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS). Donde el nivel de Fermi es la energía de referencia, los valores positivos y negativos a lo largo del eje vertical corresponden a los espines hacia arriba y los espines hacia abajo, respectivamente. La DOS y PDOS de la referencia se presenta en la sección 4.9, en la figura 4.15. Nótese que el comportamiento metálico proviene de la primera MC de Al como consecuencia de la baja coordinación de los átomos más expuestos; en una bicapa (BC) inferior aparece el comportamiento semiconductor de los materiales.

La figura 5.13 muestra la DOS y PDOS del modelo 1 Co Inc NA. La primera BC de la superficie presenta un comportamiento metálico con propiedades FM. En el rango de energía de -4.5 eV a -2.3 eV y a valores mayores que 3.5 eV, la DOS está formada principalmente por los orbitales N-p (líneas rojas) con una pequeña contribución de los orbitales Al-p (líneas azules) y Co-d (líneas amarillas). En energías de -3.5 eV al nivel de Fermi, la contribución más importante está dada por los orbitales de Co-d. Sin embargo, a energías desde el nivel de Fermi hasta 3.5 eV, la DOS está formada principalmente por los orbitales Al-p. El comportamiento de la estructura en la segunda y tercera BC es similar al comportamiento de la superficie limpia.



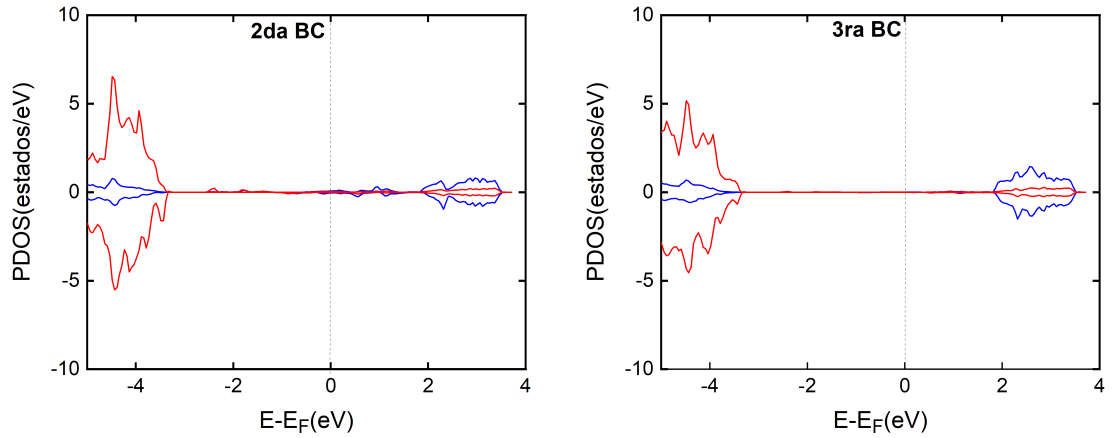
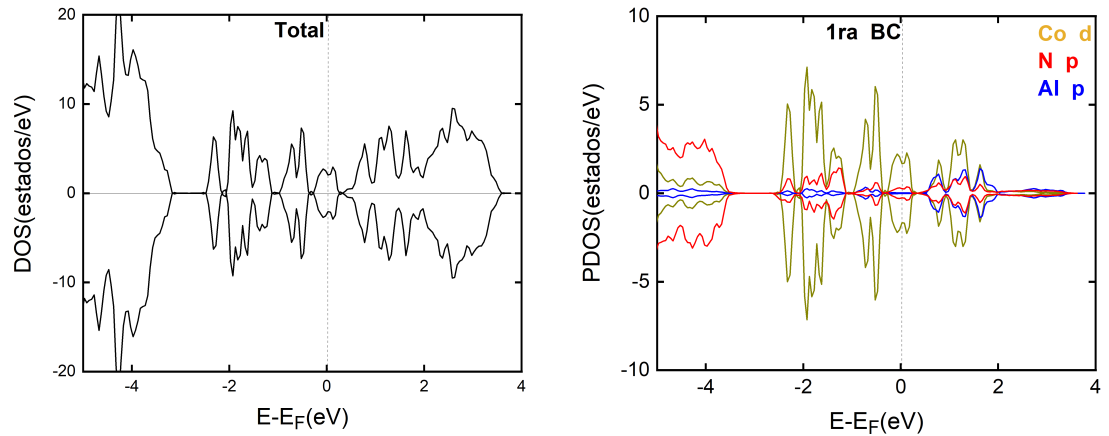


Figura 5.13: DOS y PDOS de la sustitución de un átomo de Co (1 Co Inc NA).

En la figura 5.14 se presentan la DOS y PDOS de la estructura 2 Co Inc NA. La primera BC es metálica con un claro comportamiento AFM. En energías por debajo de -4.5 eV y a -2.5 eV, la contribución más importante de la DOS está dada por los orbitales N-p. En energías de -2.5 eV a 2.5 eV, los orbitales de Co-d realizan la contribución más notoria. En energías de 2.5 eV a 2 eV, la DOS es inducida por los orbitales Al-p. Al igual que en los casos anteriores, la segunda y tercera BC son semiconductores, con bandas de valencia y conducción formadas por los orbitales Al-p y orbitales N-p.



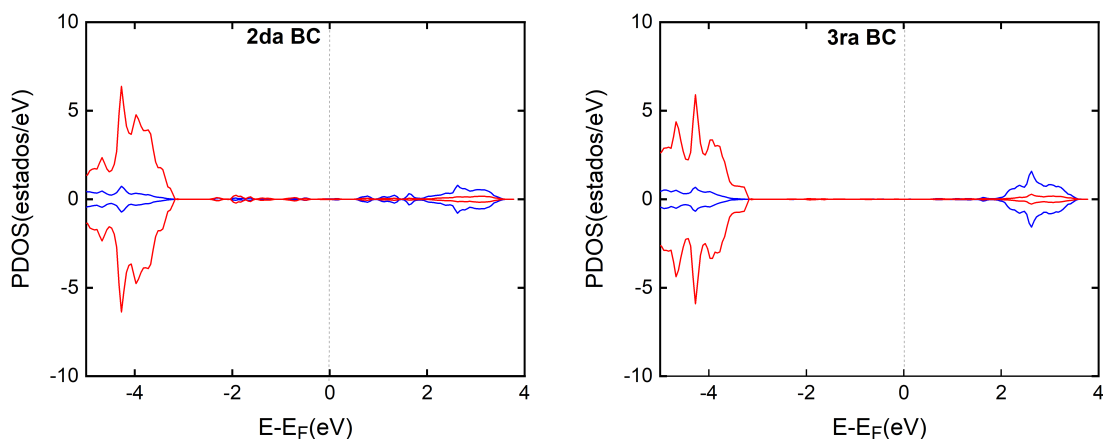
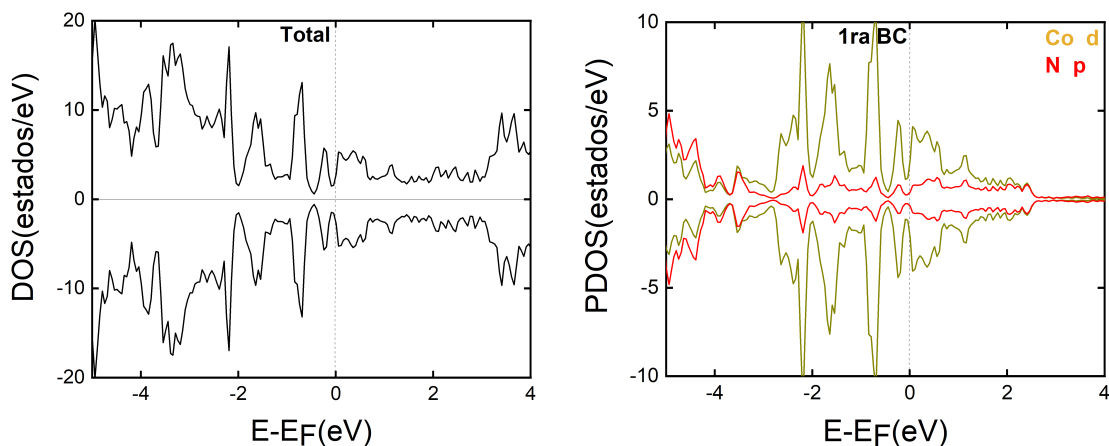


Figura 5.14: DOS y PDOS de la sustitución de dos átomos de Co (2 Co Inc NA).

Finalmente, en el modelo 4 Co Inc NA (figura 5.15), nuevamente la primera BC es metálica con características AFM. En energías de -3.5 eV a 2.5 eV, se observa la contribución de los orbitales Co-d. Sin embargo, en energías de -4.5 a -3.5 eV y en valores superiores a 2.5 eV, la principal contribución proviene de los orbitales N-p. La segunda y tercera BC son similares a la superficie limpia, donde las contribuciones de las bandas de valencia y conducción están formadas principalmente por los orbitales N-p y Al-p, respectivamente.



Los resultados de las propiedades electrónicas indican que las superficies son metálicas. Las PDOS nos permiten observar el comportamiento de la primera, segunda y tercera BC, pero dado que el sistema no es un sistema aislado debe prestarse atención a la

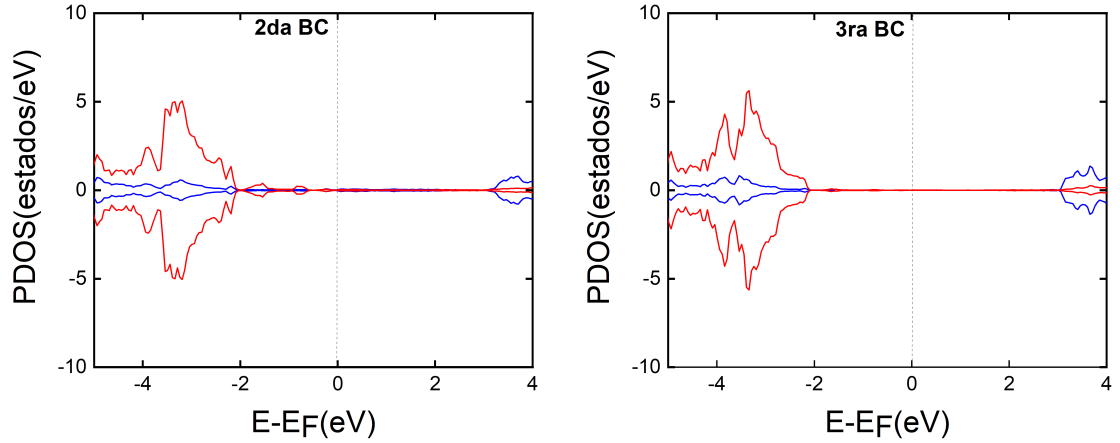


Figura 5.15: DOS y PDOS de la sustitución de cuatro átomos de Co (4 Co Inc NA).

DOS para definir su comportamiento metálico o semiconductor.

Los resultados incluidos en este capítulo están publicados en el artículo *Modeling the cobalt deposit on the AlN (0001)-(2×2) surface: Density functional theory studies* [108].

5.10 Conclusiones

Para la adsorción de Co, todos los recubrimientos presentan un comportamiento FM. Los recubrimientos más bajos tienen al sitio T4 como el sitio más estable, mientras que el recubrimiento de 1 MC completa posee al sitio H3 como el más estable. Se observa que al aumentar el recubrimiento, las estructuras presentan un mayor momento magnético por átomo de Co. La adsorción de Co (Co como adátomo) es más estable que la incorporación (Al como adátomo), de acuerdo con los valores de las energías relativas reportadas. Para la sustitución de Co, los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de MC presentan un comportamiento de FM, con magnetizaciones de $1.83 \mu_B / \text{átomo}$ y $1.78, -1.75, 1.78 \mu_B / \text{átomo}$, respectivamente. Los recubrimientos de $\frac{1}{2}$ y 1 MC presentan un comportamiento de AFM con magnetizaciones de $\pm 1.70 \mu_B / \text{átomo}$ ($\frac{1}{2}$ de MC) y $\pm 1.55 \mu_B / \text{átomo}$ (1 MC). Siendo los modelos 1 Co Inc NA, 2 Co Inc NA, 4 Co Inc NA y la superficie limpia las estructuras más estables de acuerdo con la SFE. De esta manera, el Co se deposita sobre la superficie de AlN (0001) en un rango de potencial químico desde condiciones pobres en Al hasta condiciones intermedias en Al y desde condiciones ricas en Co hasta condiciones intermedias del potencial del Co.

Considerando los límites de condiciones ricas en Al-condiciones ricas en Co, condiciones ricas en Al-condiciones pobres en Co y condiciones pobres en Al-condiciones pobres en Co la superficie limpia es la estructura más estable. En condiciones de un potencial químico intermedio de Al y de un potencial químico intermedio de Co, la estructura 1 Co Inc NA es la superficie más estable. En la región entre un potencial químico intermedio de Al-condiciones pobres en Al y la región de un potencial químico intermedio de Co, la superficie de 2 Co Inc NA es la más favorable. Finalmente, en condiciones pobres de Al y condiciones ricas en Co la superficie 4 Co Inc NA es el modelo más estable. Además, las superficies son metálicas y las BC inferiores son semiconductoras. Las contribuciones al DOS vienen dadas por los orbitales N-p, Al-p y Co-d. Los resultados indican que estos sistemas poseen interesantes propiedades electrónicas y magnéticas útiles para la elaboración de SMD con potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos.

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas

6.1 Conclusiones generales

Se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas para la adsorción, incorporación y sustitución de los metales de transición níquel (Ni) y cobalto (Co) sobre la superficie semiconductora de AlN en su fase hexagonal. Los resultados indican que es posible la formación de capas de los metales Ni y Co (mediante la adsorción). Así como la incorporación de los elementos magnéticos (con la incorporación y sustitución) en la primera bicapa (BC) de la superficie. Por otro lado, aunque es posible la formación de nanoalambres de Co sobre la superficie de AlN, este sistema, de acuerdo con la SFE es menos estable que las adsorciones e incorporaciones de Co. De acuerdo con los resultados, los sistemas con adsorción e incorporación de Co presentan una mayor magnetización que sus análogos con Ni. Además, la corrección de Hubbard no fue necesaria para reproducir datos experimentales en los sistemas con Ni. En los sistemas de estudio con cobalto los cálculos demostraron la necesidad de utilizar la corrección de Hubbard ($U=1$ eV) para reproducir adecuadamente datos experimentales como son los parámetros de red, momento magnético y energía de cohesión. Los cálculos de primeros principios mediante el análisis de la energía de formación de superficie (SFE) mostraron que es favorable termodinámicamente la superficie limpia y la sustitución de átomos de aluminio (Al) por átomos de los elementos magnéticos en la superficie. Donde los modelos más estables se enlistan a continuación.

Sistemas con Ni:

- La superficie limpia en condiciones pobres en Ni/condiciones ricas en nitrógeno (N) y condiciones ricas en Al/condiciones pobres en Ni.
- La adsorción de 1 Ni (1 Ni Ads) en el régimen de condiciones ricas en Ni/condiciones ricas en Al.
- La sustitución de 1 átomo de Ni (1 Ni Inc NA) en valores intermedias de condiciones pobres en Ni/condiciones ricas en N.
- La sustitución de 2 átomos de Ni (2 Ni Inc NA) en valores intermedios de condiciones pobres en Ni a condiciones ricas en N.
- Y finalmente, la sustitución de 4 átomos de Ni (4 Ni Inc NA) en condiciones ricas en Ni/condiciones ricas en N.

Mientras que para Co, las estructuras más estables son:

- La superficie limpia en los regímenes de condiciones pobres en Co/condiciones ricas en N/, condiciones ricas en Al/condiciones pobres en Co y condiciones ricas en Co/condiciones ricas en Al.
- La sustitución de 1 y 2 átomo de Co (1 Co Inc NA y 2 Co Inc NA) en valores intermedias de condiciones pobres en Co a condiciones ricas en N.
- La sustitución de 4 átomos de Co (4 Co Inc NA) en el regimen de condiciones ricas en Co/condiciones ricas en N.

Además el análisis de la densidad de estados total (DOS) y proyectadas muestra que la primera BC de la superficie es metálica debido a la terminación en Al, Ni y/o Co; mientras que las BCs inferiores son semiconductoras. El tipo de enlace formado entre los metales y la superficie de AlN es iónico. Así, debido a que las propiedades de la superficie de AlN pueden modificarse, estos sistemas son de interés para aplicaciones espintrónica mediante la fabricación de semiconductores magnéticos diluidos (SMD).

6.2 Perspectivas

Finalmente, como parte de la tesis, se realizó una estancia de investigación en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid-Consejo Superior de Investigaciones bajo la supervisión del Dr. Jorge Iribas Cerdá. El trabajo se enfocó en el estudio de cálculos DFT con el programa computacional GREEN-SIESTA para la adsorción e incorporación de Ni y Co en la superficie de AlN en fase cúbica (111). Los resultados iniciales muestran que es posible adsorber e incorporar estos metales en esta nueva superficie, generando superficies con propiedades magnéticas y termodinámicamente favorables. Las perspectivas del proyecto actual son relajar estructuralmente la superficie y estudiar sus propiedades electrónicas y magnéticas con el paquete computacional Quantum-ESPRESSO.

Apéndice A

Material complementario

En este apéndice se muestran las figuras de las vistas laterales para las adsorciones, incorporaciones y sustituciones para los recubrimientos de $\frac{1}{4}$ a 1 MC. Además se incluyen los gráficos en 3D para las energías de formación de superficie (SFE). Se presentan los resultados para los sistemas de níquel y cobalto.

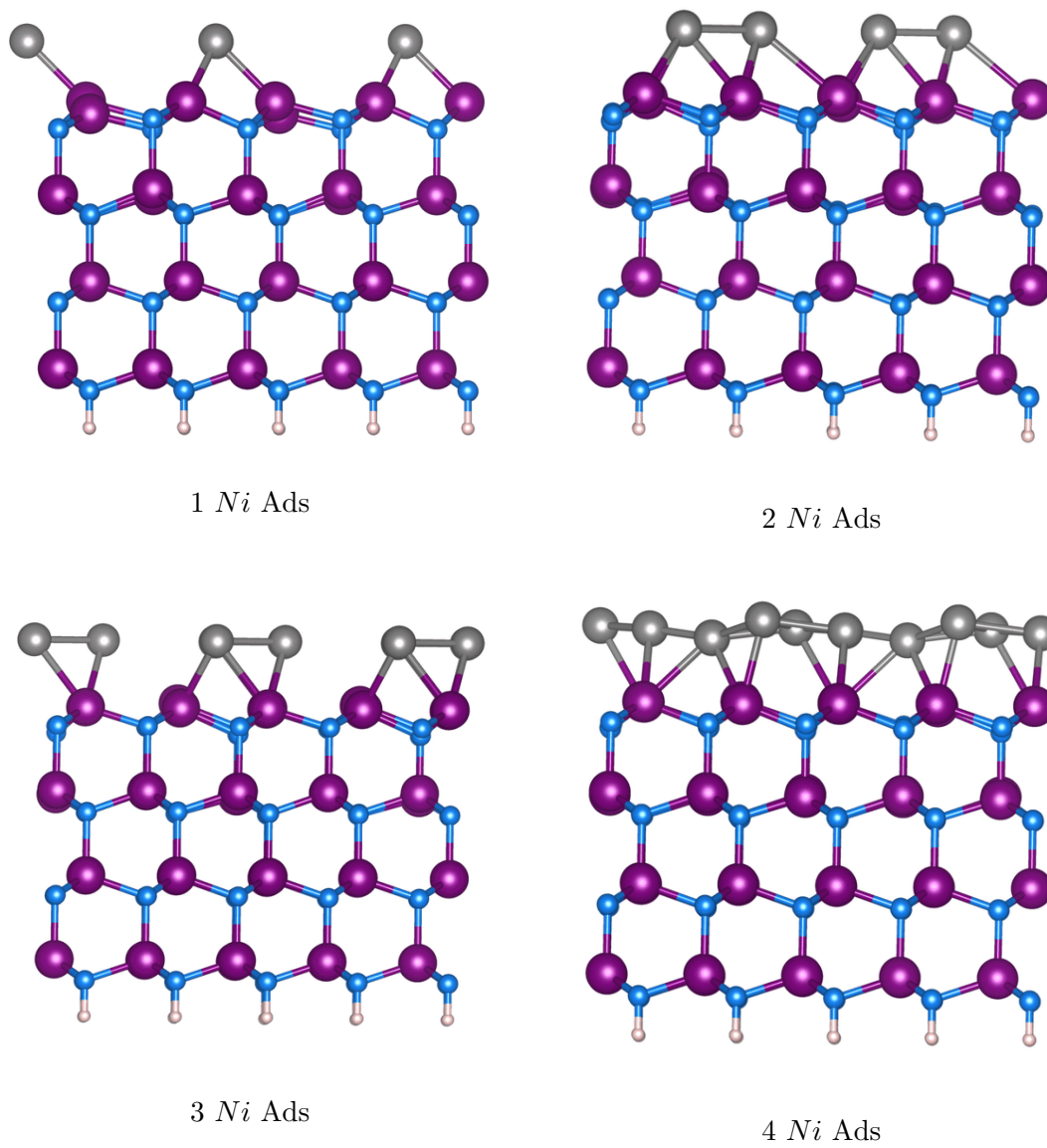
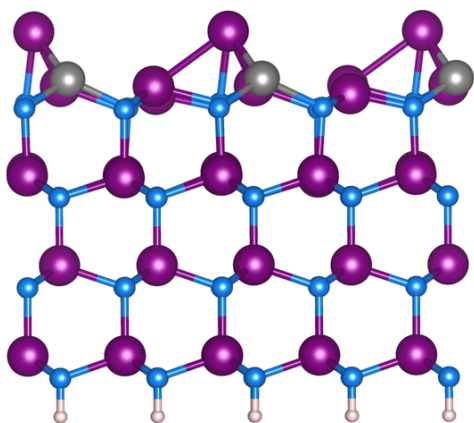
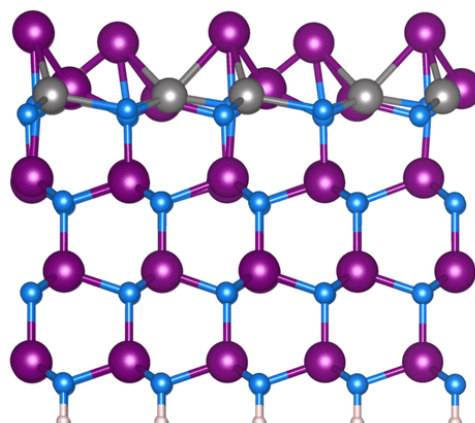


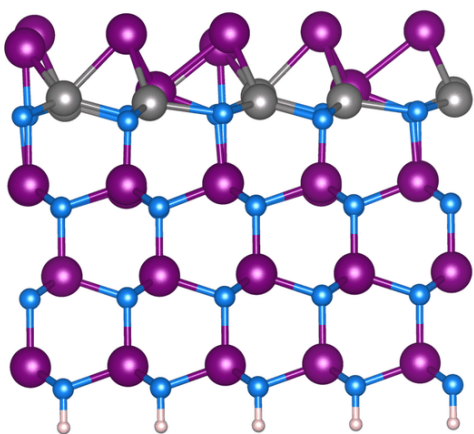
Figura A.1: Modelos estructurales para las adsorciones de Ni más estables, vista lateral.



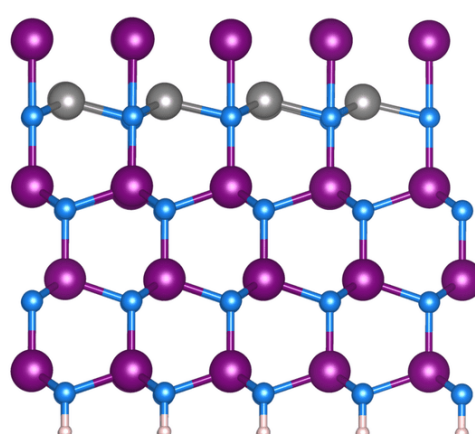
1 Ni Inc



2 Ni Inc

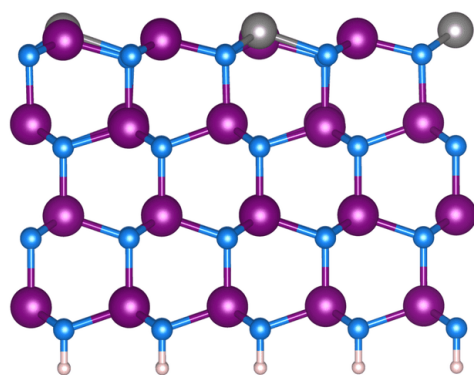


3 Ni Inc

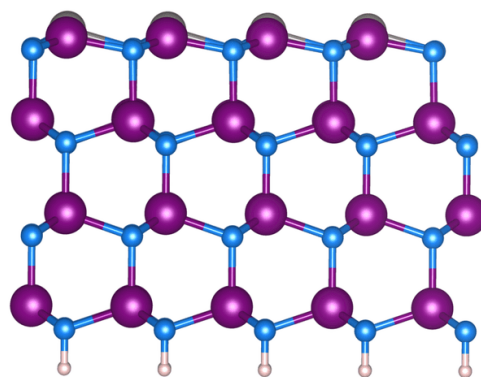


4 Ni Inc

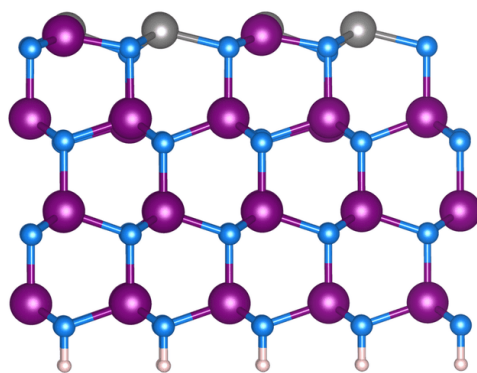
Figura A.2: Superficies más estables para la incorporación de Ni, vista lateral.



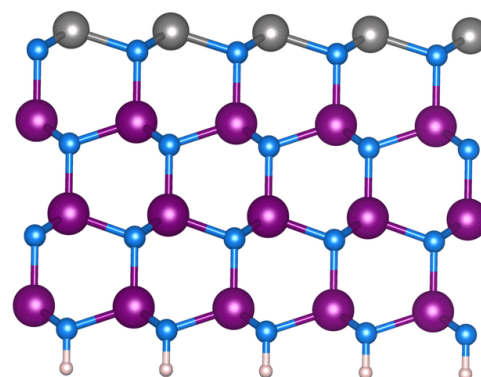
1 Ni Inc NA



2 Ni Inc NA



3 Ni Inc NA



4 Ni Inc NA

Figura A.3: Modelos estructurales para la incorporación de Ni sin la formación de adátomos, vista lateral.

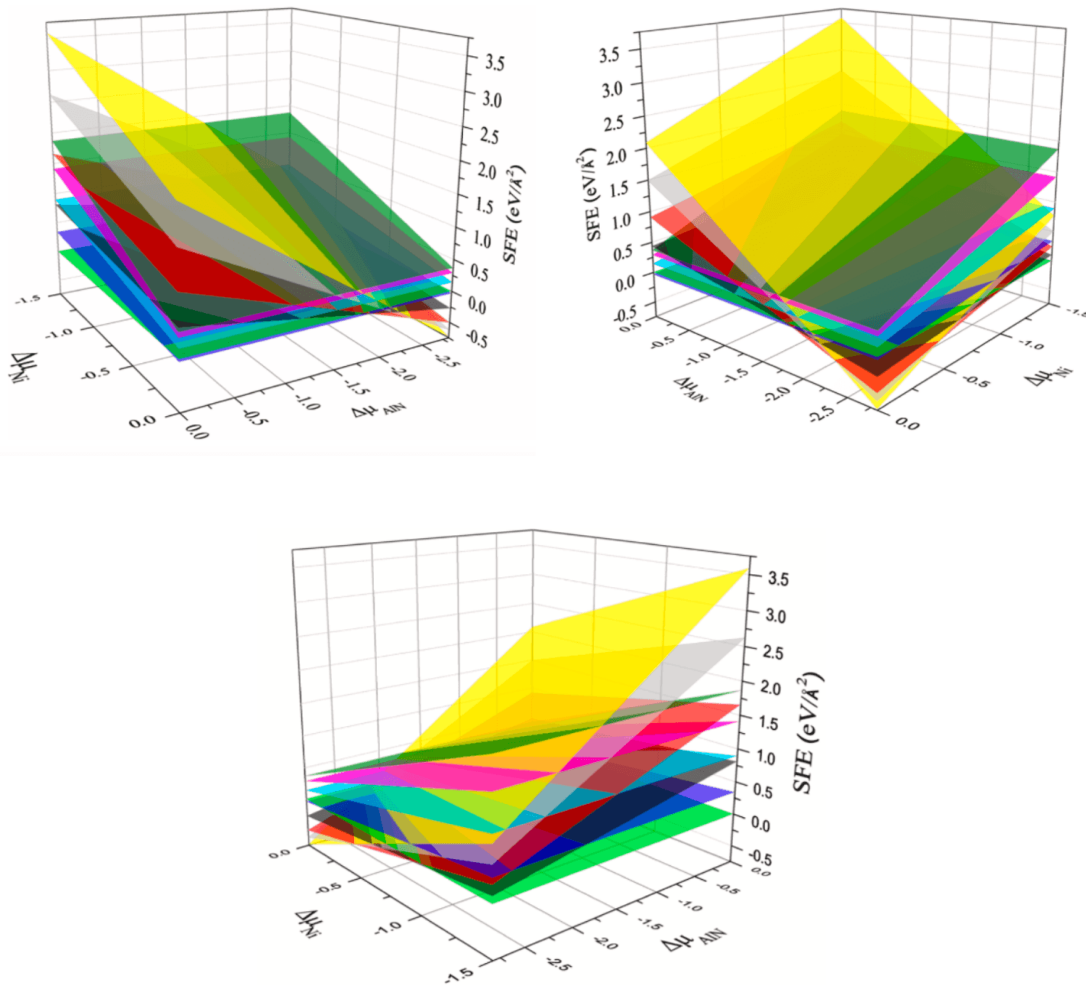
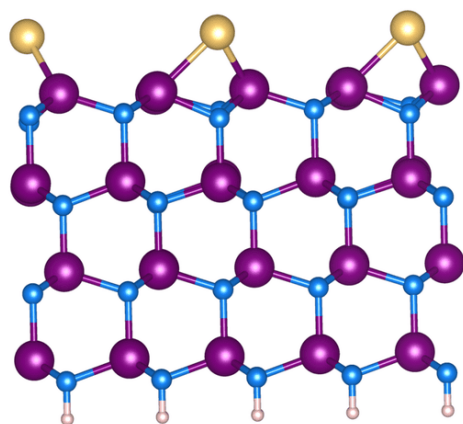
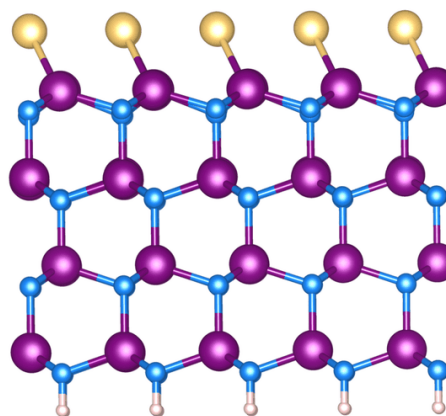


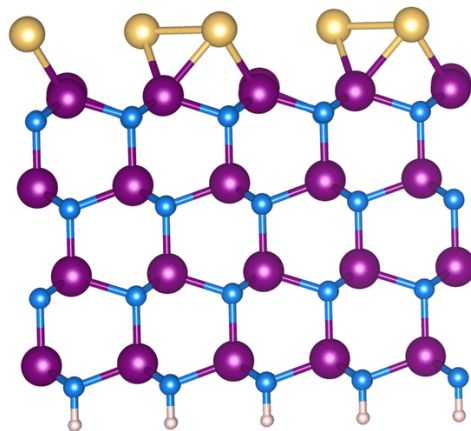
Figura A.4: Gráfico 3D de la SFE para la adsorción e incorporación de Ni considerando diferentes perspectivas. Cada plano representa una superficie diferente. Los colores verde, azul, cian, magenta, oliva, negro, rojo, gris y amarillo representan las superficie limpia, 1Ni Ads, 2Ni Ads, 3Ni Ads, 4Ni Ads, 1Ni Inc NA, 2 Ni Inc NA, 3 Ni Inc NA y 4 Ni Inc NA, respectivamente.



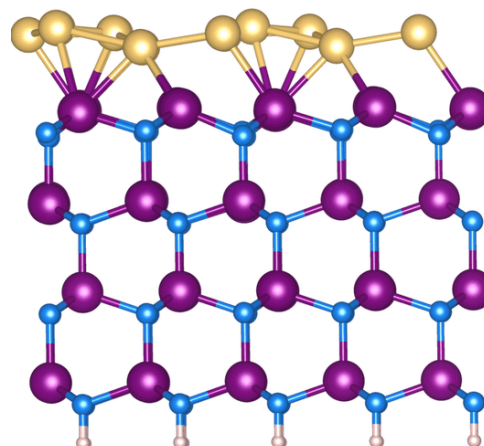
1 *Co* Ads



2 *Co* Ads

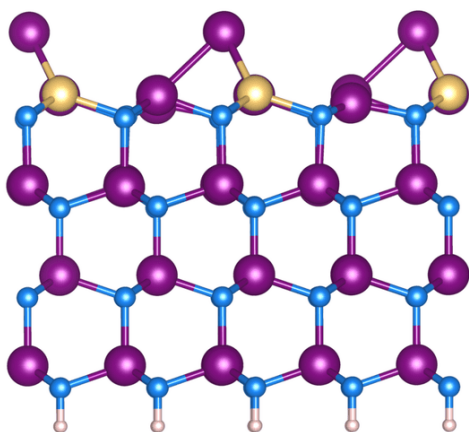


3 *Co* Ads

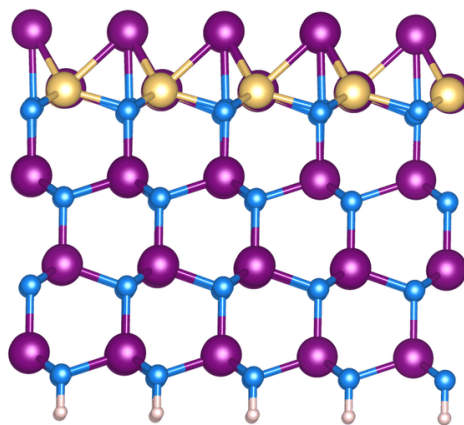


4 *Co* Ads

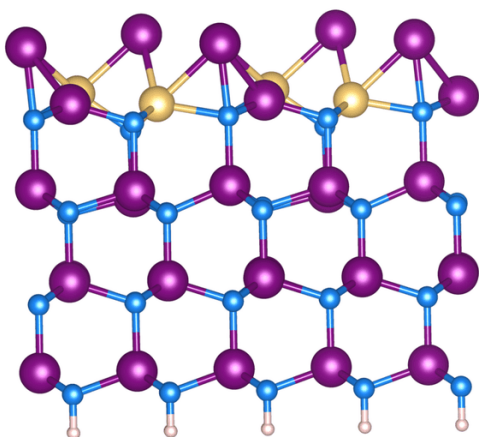
Figura A.5: Estructuras más estables para la adsorción de Co, vista lateral.



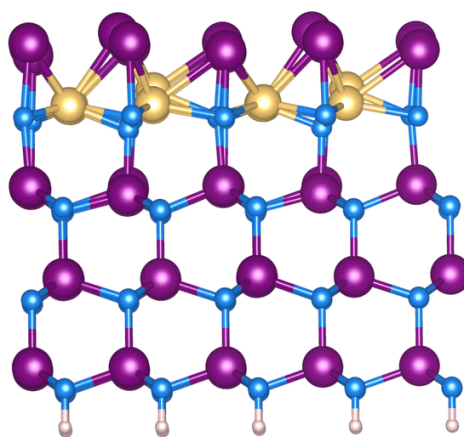
1 Co Inc



2 Co Inc

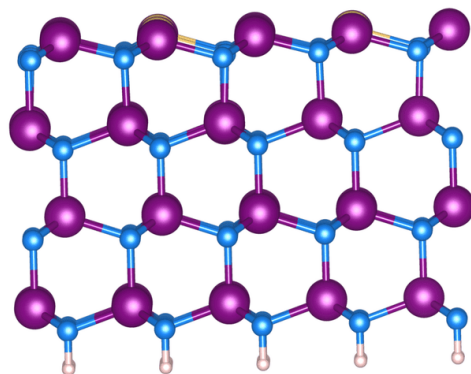


3 Co Inc

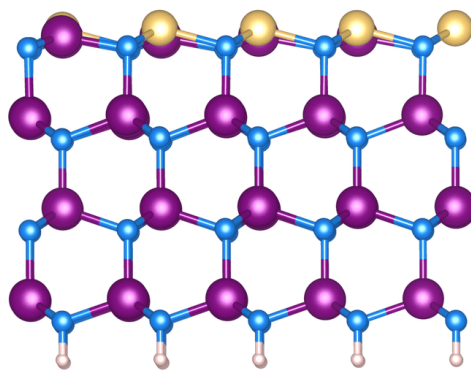


4 Co Inc

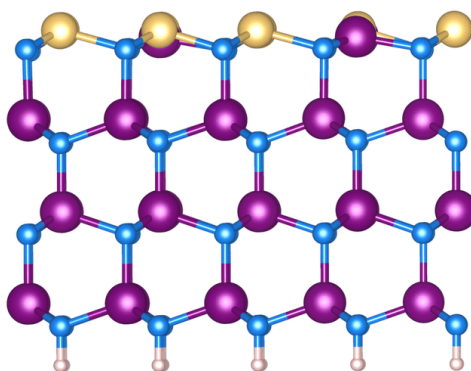
Figura A.6: Superficies más estables para la incorporación de Co, vista lateral.



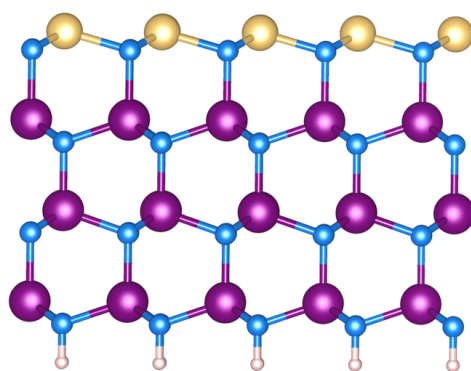
1 Co Inc NA



2 Co Inc NA



3 Co Inc NA



4 Co Inc NA

Figura A.7: Estructuras más estables para la sustitución de Co, vista lateral.

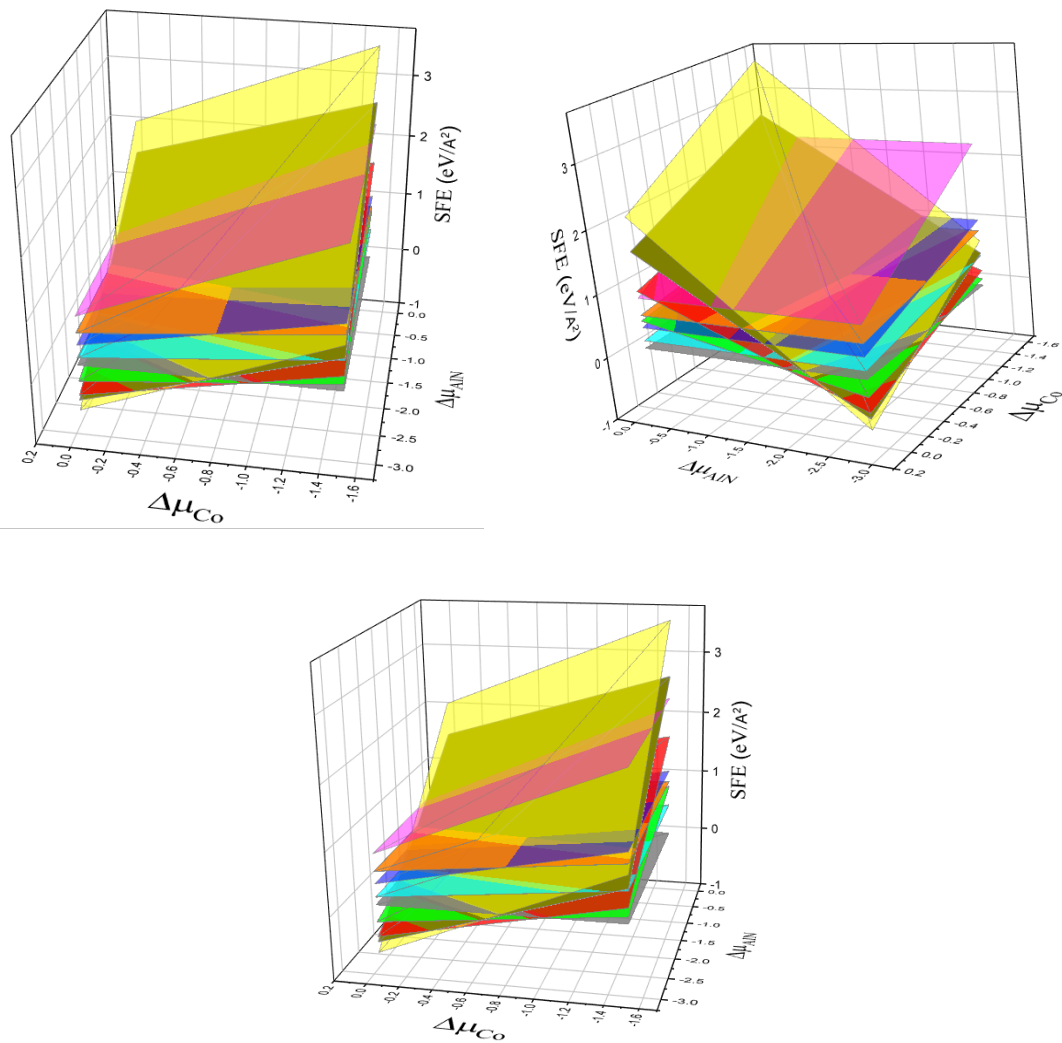


Figura A.8: Gráfico 3D de la SFE para la adsorción e incorporación de Co considerando diferentes perspectivas. Los colores gris, cian, azul, naranja, verde, rojo, mostaza, amarillo y magenta representan la superficie limpia, 1 Co Ads, 2 Co Ads, 1 Co Inc, 1 Co Inc NA, 2 Co Inc NA, 3 Co Inc NA, 4 Co Inc NA y el nanoalambre de Co, respectivamente.

Bibliografía

- [1] S.M. Yakout, Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33** (2020) 2557.
- [2] A. Hirohata, K. Yamada, Y.Nakatani, I. Prejbeanu, B. Diény, P.Pirro, B. Hillebrands, Review on spintronics: Principles and device applications, *J. Magn. Mater.* **509** (2020) 166711.
- [3] H. Ohno, Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, *Science.* **281** (1998) 951.
- [4] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science* **1488** (2001) 294.
- [5] Gary A. Prinz, Magnetoelectronics, *Science* **282** (1998) 1660.
- [6] J. Xiong, P.Guo , Y. Cai , B. Stradel , J. Brumek, Y. He, H. Gu. Structural, magnetic and nanomechanical properties in Ni-doped AlN films. *J. Alloys Compd.* **606** (2014) 55.
- [7] S. Wang, Y. An, C. Xie, H. Zhang, Q. Zeng, First-principles prediction of ferromagnetism in transition-metal doped monolayer AlN. *Superlattice Microstruct.* **122** (2018) 171.
- [8] W. W. Lei, D. Liu, P. W. Zhu, X. H. Chen, Q. Zhao, G. H. Wen, Q. L. Cui, G. T. Zou, Ferromagnetic Sc-doped AlN sixfold-symmetrical hierarchical nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 162501.
- [9] Y. Bai, K. Deng, E. Kan, Electronic and magnetic properties of an AlN monolayer doped with first-row elements: a first-principles study. *RSC Adv.* **5** (2015) 18352.
- [10] O. Ambacher, Growth and applications of Group III-nitrides. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) 2653.

- [11] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, III-nitrides: Growth, characterization, and properties. *J. Appl. Phys.* **965** (2000) 87.
- [12] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature* **441** (2006) 325.
- [13] J. Li, K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang, P. Carrier, S.H. Wei, Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 5163.
- [14] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, Optical bandgap energy of wurtzite InN, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1246.
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5815.
- [16] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science* **287** (2000) 1019.
- [17] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **40** (2001) L485.
- [18] D. Kumar, J. Antifakos, M.G. Blamire, Z.H. Barber, High Curie temperatures in ferromagnetic Cr-doped AlN thin films, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5004.
- [19] F.Y. Ran, M. Subramanian, M. Tanemura, Y. Hayashi, T. Hihara, Ferromagnetism in Cu-doped AlN films, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 112111.
- [20] Y. Wang, N. Song, X. Song, T. Zhang, D. Yang, M. Li, A first-principles study of gas adsorption on monolayer AlN sheet. *Vacuum* **147** (2018) 18.
- [21] H. Li, H.Q. Bao, B. Song, W.J. Wang, X.L. Chen, Observation of ferromagnetic ordering in Ni-doped AlN polycrystalline powders. *Solid State Commun.* **148** (2008) 406.
- [22] D. Pan, J. K. Jian, A. Ablat, J. Li, Y. F. Sun, R. Wu, Structure and magnetic properties of Ni-doped AlN films. *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 053911.
- [23] H. Hu, Z. Wu, W. Zhang, H. Li, R. Zhuo, D. Yan, J. Wang, P. Yan, Temperature-dependent growth, photoluminescence and ferromagnetic properties of Co-doped AlN hexagonal nanostructures. *Mater Lett.* **142** (2015) 106.
- [24] G.A. Jeffrey, G.S. Parry, Crystal structure of aluminum nitride, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 406.

- [25] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi, P. Ruterana, The electronic structure of wurtzite and zincblende AlN: An ab initio comparative study, *New J. Phys.* **4** (2002) 64.
- [26] P.A. E. Ruiz, S. Alvarez, Electronic structure and properties of AlN, *Phys. Rev. B.* **49** (1994) 7115.
- [27] P. D. Johnson, *Physics of Solid Surfaces. Electronic structure studies of Ni (nickel)*. Springer (2018) Cap. 109.
- [28] D. Pan, J. K. Jian, A. Ablat, J. Li, Y. F. Sun, R. Wu. Structure and magnetic properties of Ni-doped AlN films. *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 053911.
- [29] B. Monemar, O. Lagerstedt, Properties of VPE grown GaN doped with Al and some iron group metals. *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 6480.
- [30] V.A. de la Peña O'Shea, I. de P. R. Moreira, A. Roldán, F. Illas, Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ε -phases from density functional theory calculations, *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 024701.
- [31] X. Wang, H. Jia, W.T. Zheng, Y. Chen, S. Feng, Structural and magnetic properties of Co-N thin films synthesized by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4419.
- [32] X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, G. Yang, H. Ni, K. Zhao, The preparation and antiferromagnetic properties of epitaxial rocksalt-type CoN films, *J. Alloys Compd.* **582** (2014) 75.
- [33] J. Korobova, D. Bazhanov, I. Kamynina, Oxygen effect on magnetic anisotropy energy of Co nanowires on Cu(210) surface – An ab initio study, *Solid State Phenom.* **233–234** (2015) 530.
- [34] J. Shen, J. Kirschner, Tailoring magnetism in artificially structured materials: The new frontier, *Surf. Sci.* **500** (2002) 300.
- [35] H. Xu, X. Gao, Y.Y. Sun, A.T.S. Wee, Cobalt nanowire fabrication on activated nitrogen-templated Cu(210) surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 2106.
- [36] H. Zhang, W. Jia, H. Sun, L. Guo, J. Sun, Growth mechanism and magnetic properties of Co nanowire arrays by AC electrodeposition, *J. Magn. Mater.* **468** (2018) 188.
- [37] D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, A. Garriz, *Estructura atómica: Un enfoque Químico*. Fondo Educativo Interamericano (1986) Cap. 2, 3 y 6.

- [38] I. N Levine, Química cuántica, 5ta edición. Prentice Hall (2001) Cap.1, 13 y 15.
- [39] V. Staemmler, Introduction to Hartree-Fock and CI Methods. John von Neumann Institute for Computing (2006) pp 1-3.
- [40] G. Cuevas, F. Cortés, Introducción a la Química Computacional, 1ra Edición. Fondo de cultura económica (2003) pp 48-49, 103-111.
- [41] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Physik. **84** (1927) 457.
- [42] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2da. Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH (2001) pp. 8-13.
- [43] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory. Oxford University Press (1989) Cap. 3, 4.
- [44] C.Fiolhais F.Nogueira M.Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer (2003) Cap. 1.
- [45] K. Burke, The ABC of DFT. Department of Chemistry, University of California (2007) Cap.6.
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [47] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A. **140** (1965) 1133.
- [48] D.S. Scholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction. John Wiley & Sons (2009) Cap 1.
- [49] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, Chem. Rev. **103** (2003) 1973.
- [50] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B **46** (1993) 6671.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. B, **77** (1997) 3865.
- [52] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 146401.

- [53] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045 (1992).
- [54] G. K. H. Madsen, Functional form of the generalized gradient approximation for exchange: The PBE α functional, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195108.
- [55] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands. Proceedings of the Royal Society of London, **276** (1963) 238.
- [56] M. Cococcioni, The LDA+U approach: A simple hubbard correction for correlated ground states: From Models to Materials Modeling and Simulation Vol. 2. Forschungszentrum Jülich (2012) pp. 1-4.
- [57] S.A. Tolbar, K.M. Gameel, B.A. Ali, H.A. Almossalami, N. K Allam, The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. Intech Open (2018) Cap. 1.
- [58] P. W. Anderson, Localized magnetic states in metals, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [59] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of stoner I, *Phys. Rev. B.* **44** (1991) 943.
- [60] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 767.
- [61] E. Chigo Anota, J.F. Rivas Silva, La aproximación LDA+U en la teoría DFT. *Revista Mexicana de Fisica E. Publicacion de Ensenanza, Historia y Filosofia de la Sociedad Mexicana de Fisica*, **50** (2004) 88.
- [62] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, M.Cococcioni, Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, **114** (2014)14.
- [63]] I. V Solovyev, P. H. Dederichs , V. I. Anisimov, Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 16861.
- [64] D.A. Drabold, S.K. Estreicher. Theory of defects in semiconductors. Springer Berlin Heidelberg (2007) pp.29-35.
- [65] J. Kohanoff, J. In *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge: Cambridge University Press (2006) pp. 128,129,139,140.
- [66] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8va Edición. John Wiley and Sons

- (1995) pp. 137-141, 167-168.
- [67] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [68] M. Sachs, *Solid State Theory*, 1ra. Edición. McGraw-Hill Book Company (1963) pp. 159-160, 238-242.
- [69] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics Principles and Applications*, Addison-Wesley publishing company (1993) pp. 213-215.
- [70] J.C Phillips, L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *The Physical review*, **116** (1959)287.
- [71] M.T. Yin, M.L.Cohen, Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical review. B, Condensed matter*, **25**(1982) 7403.
- [72] L Kleinman, & D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1425.
- [73] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, Optimized pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 1227.
- [74] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical review. B, Condensed matter*, **26** (1982), 4199.
- [75] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review. B, Condensed Matter*, **43** (1991) 1993.
- [76] G. Kresse, J. Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, **6** (1994) 8245.
- [77] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical review letters*, **43** (1979), 1494.
- [78] Wolfram Quester, *Imagen de dominio público* (2006)
- [79] D. Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review. B, Condensed Matter*, **32** (1985), 8412–8415
- [80] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review. B, Condensed Matter*, **41** (1990) 7892.
- [81] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, 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. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari y R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.*, **21** (2009) 395502.
- [82] J. Guerrero-Sanchez, J. Castro-Medina, J.F. Rivas-Silva, Noboru Takeuchi, L. Morales-de la Garza, J. Varalda, D.H. Mosca, Gregorio H. Coccoletzi, Mn adsorption on the GaAs(111)-(2×2)B surface: first principles studies, *Z. Phys. Chem.* **230** (2016) 943.
- [83] S.J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, A. Ramirez-Torres, N. Takeuchi, G.H. Coccoletzi, Zinc-blende MnN bilayer formation on the GaN(111) surface, *Superlattice Microst.* **107** (2017) 189.
- [84] R. Ponce-Pérez, K. Alam, G. H. Coccoletzi, N- Takeuchi, A. R. Smith. Structural, electronic, and magnetic properties of the CrN (0 0 1) surface: First-principles studies. *Appl. Surf. Sci.* **454** (2018) 250.
- [85] J.C. Moreno, J.H. Camacho-Garcia, R. Ponce-Pérez, F. Sánchez-Ochoa, M.T. Romero de la Cruz, G.H. Coccoletzi, Initial stages of the epitaxial growth of AlN on GaN (1 1 1)-(2 × 2) surface: Ab-initio studies, *J. Crystal Growth* **507** (2019) 370.
- [86] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 4397-4415.
- [87] M. Bartosik, M. Todt, D. Holec, J. Todt, L. Zhou, H. Riedl, H. J. Böhm, F. G. Rammerstorfer, and P. H. Mayrhofer, Thermal expansion of rock-salt cubic AlN, *Applied Physics Letters* **107** (2015) 071602.
- [88] D. Vogel, Peter Krüger, J. Pollmann. Structural and electronic properties of group-III nitrides. *Phys. Rev. B.* **55** (1997) 12836.
- [89] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides*, EMIS Datareviews Series, London, 1994.
- [90] N. Takeuchi, S. Ulloa. First-principles calculations of the structural and electronic properties of the ScN(001) surface. *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 235307.
- [91] N. Takeuchi, Surface properties of YN (001): a first-principles calculation, *Phys. Rev. B.* **66** (2002) 153405.
- [92] G.X. Qian, R.M. Martin, D.J. Chadi. First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs (100) surfaces. *Phys. Rev. B.* **38** (1998) 7649.

- [93] R. Ponce-Pérez, M.T.R. de la Cruz, S.J. Gutiérrez-Ojeda, J. Guerrero-Sánchez, J. Varalda, G.H. Coccoletzi, Initial stages of the epitaxial growth of MnN on the GaAs (001)-(2 × 2) surface: first-principle study, *Appl. Surf. Sci.* **489** (2019) 639.
- [94] S.J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sanchez, R.Ponce-Perez, J.Varalda, D.H.Mosca, Leonardo Morales de la Garza, G.H. Coccoletzi, Manganese-germanium nanostructure formation on the GaAs(111)-(1 × 1) A surface: stability and magnetic properties, *Appl. Surf. Sci.* **491** (2019) 147.
- [95] P. Kempisty, P. Strak, K. Sakowski, Y. Kangawa, S. Krukowski. Thermodynamic foundations of applications of ab initio methods for determination of the adsorbate equilibria: hydrogen at the GaN(0001) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 29676.
- [96] P. Kempisty, Y. Kangawa. Evolution of the free energy of the GaN(0001) surface based on first-principles phonon calculations. *Phys. Rev. B.* **100** (2019) 085304.
- [97] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 045208.
- [98] P. Strak, K. Sakowski, P.L. Kempisty, S. Krukowski, Structural and electronic properties of AlN(0001) surface under partial N coverage as determined by ab initio approach, *J. Appl. Phys.* **118** (2015) 095705.
- [99] A.C. Martínez-Olguín , R. Ponce-Pérez , C.A. Corona-García , D.M. Hoat , Leonardo Morales de la Garza , María G. Moreno-Armenta, Gregorio H. Coccoletzi, Theoretical investigation of the AlN (0 0 0 1)-(2 × 2) surface doped with nickel: Structural, electronic and magnetic properties, *Journal of Crystal Growth*, **551** (2020) 125907.
- [100] U.D. Wdowik, K. Parlinski, Lattice dynamics of Fe-doped CoO from first principles, *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 125601.
- [101] H. Wang, Y. Yan, Y.S. Mohammed, X. Du, K. Li, H. Jin, The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped SnO₂: GGA and GGA+U studies, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 3114.
- [102] Y. S. Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, X. Du, Stability of Ferromagnetism in Fe, Co, and Ni Metals under High Pressure with GGA and GGA+U, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 653–657. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.10.033>.

- [103] C. Li, A.J. Freeman, C.L. Fu, Electronic structure and magnetic properties of the hcp Co(0001) surface, *J. Magn. Magn. Mater.* **94** (1991) 134.
- [104] F. Ono, H. Maeta, Determination of lattice parameters in hcp cobalt by using X-Ray bond's method, *J. Phys. Colloq.* **49** (1988) C8.63.
- [105] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8va Edición. John Wiley and Sons (1995) pp. 167-168.
- [106] D. Nabok, P. Puschnig, Ambrosch-Draxl, Cohesive and surface energies of π -conjugated organic molecular crystals, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 245316.
- [107] D. Nabok, Cohesive properties of organic crystals and organic/metal interfaces A density-functional study including vdW interactions. *Disertación* (2009) pp.45-47.
- [108] A.C. Martínez-Olguín , R. Ponce-Pérez, Leonardo Morales de la Garza , María G. Moreno-Armenta, Gregorio H. Coccoletzi, Modeling the cobalt deposit on the AlN (0001)-(2 \times 2) surface: Density functional theory studies, *J. Magn. Magn. Mater.* **549** (2022) 169005.

Contribuciones

Journal of Crystal Growth 551 (2020) 125907



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgro



Theoretical investigation of the AlN (0 0 0 1)-(2 × 2) surface doped with nickel: Structural, electronic and magnetic properties

A.C. Martínez-Olguín^a, R. Ponce-Pérez^{b,*}, C.A. Corona-García^a, D.M. Hoat^{c,d},
Leonardo Morales de la Garza^b, María G. Moreno-Armenta^b, Gregorio H. Coccoletzi^a

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

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

^c Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi 100000, Vietnam

^d Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam

ARTICLE INFO

Communicated by Elke Meissner

Keywords:

- A1. Computer simulation
- A1. Surface structure
- B1. Nitrides
- B2. Magnetic materials
- A1. Growth models

ABSTRACT

Structural, electronic and magnetic properties of the nickel doped AlN (0 0 0 1)-(2 × 2) surfaces are investigated by spin-polarized first-principle total-energy calculations. The exchange-correlation potential energies are treated within the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) functional. Electron-ion interactions are dealt with the pseudopotential approach. According to results the H3 site is the most favorable structure in the adsorption of Ni at different coverage from ¼ to 1 monolayer (ML). When coverage is in the range from ½ to 1 ML, we found ferromagnetic (FM) behavior as a consequence of the Ni presence with magnetic moment (>0.7 μ_B/atom). Also, we found the formation of dimers, trimers and atomic chains in the ½, ¾ and 1ML coverage, respectively. The minimum energy pathways in the Ni adsorption and incorporation show activation energies of 1.53 and 1.26 eV, respectively. The deposit of Ni into substitutional sites suggests the possibility of growing NiN epitaxially. We employed the surface formation energy formalism to investigate the different structures stability. Results indicate that the Ni doping is favorable under Ni-rich conditions in all the range of chemical potential Δμ_{AlN}, finding four AlN surfaces with different magnetic properties: the 1Ni ads and 4Ni subs models are non-magnetic, however the 1Ni subs model is FM and the 2Ni subs model is antiferromagnetic (AFM) with magnetic moments of the order of 0.8 μ_B/atom. Therefore, we can conclude that high concentrations of Ni induce a non-magnetic behavior, and low concentrations favor the magnetic properties, provided that the Ni atoms occupy substitutional sites. The density of states shows that only the 1st ML of surfaces is metallic, in contrast layers beneath the first layer are semiconductor, where the valence and conduction bands are mainly formed by the N-p and Al-p orbitals, respectively.

1. Introduction

Current nano technology indicates that spintronics is an emerging nano device industry, where the electrons spin carries the information. Therefore, the storage devices investigation has attracted the attention of the scientific community provided that this is demanded by technology. Spintronic devices are faster and use less energy than conventional electronic devices. These new devices may be fabricated with transition metal elements (e.g. Fe, Mn, Ni or Co) deposited and/or incorporated into semiconductor surfaces, which may also yield diluted

alloys to form diluted magnetic semiconductors (DMS) [1,2].

Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors depend not only on the dopant but also in the concentration. Theoretical and experimental studies on doped oxides and nitrides have been reported to discuss magnetic properties of systems such as ZnO, TiO₂, SnO₂, GaN and AlN [3–6]. Investigations on nitrides have demonstrated that these may be used as coatings, corrosion and abrasion resistant layers or in electronic devices [7]. These works show how the III-V nonmagnetic semiconductors may transform into magnetic semiconductors by the presence of magnetic elements with specific concentrations. III-V

* Corresponding author.

E-mail addresses: amartinez@ifuap.buap.mx (A.C. Martínez-Olguín), rponce@cny.unam.mx (R. Ponce-Pérez), cacorona@ifuap.buap.mx (C.A. Corona-García), dominhhoat@duytan.edu.vn (D.M. Hoat), leonardo@cny.unam.mx (L.M. de la Garza), moreno@cny.unam.mx (M.G. Moreno-Armenta), coccoletzi@ifuap.buap.mx (G.H. Coccoletzi).

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125907>

Received 2 July 2020; Received in revised form 1 September 2020; Accepted 2 October 2020

Available online 8 October 2020

0022-0248/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Modeling the cobalt deposit on the AlN (0001)-(2 × 2) surface: Density functional theory studies

A.C. Martínez-Olguín^{a,*}, R. Ponce-Pérez^b, Leonardo Morales de la Garza^b,
María G. Moreno-Armenta^b, Gregorio H. Coccoletzi^a

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

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

ARTICLE INFO

Keywords:
Ab-initio calculations
Density functional theory
Aluminum nitride
Magnetic materials

ABSTRACT

Structural, electronic and magnetic properties of the cobalt (Co) adsorption and incorporation on the AlN (0001)-(2 × 2) surface have been investigated using spin-polarized first-principle total-energy calculations. The exchange-correlation energies are treated within the generalized gradient approximation. Provided that Co is a transition metal with highly correlated electrons, the Hubbard correction is considered with $U = 1$ eV. The magnetic properties have been investigated considering different magnetic configurations and different coverages. In the Co adsorption, a ferromagnetic (FM) behavior is obtained for coverages from $\frac{1}{4}$ monolayer (ML) to 1 ML. Concerning the Co incorporation, we observed: FM, antiferromagnetic (AFM) and non-magnetic (NM) behavior at low, intermediate and high coverages, respectively. In the Co substitution, the $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ ML of coverage are FM and the $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ ML of coverage are AFM. We employed the surface formation energy formalism to investigate the thermodynamic stability of the different surfaces. According to the formalism, Co deposit takes place at Co-rich and Al-poor conditions. The DOS and PDOS indicate that the 1st ML of the surfaces is metallic and the lower layers are semiconductor.

1. Introduction

Spintronics and magnetoelectronics are recent technologies of great interest in materials science. They focus on the development of a new generation of materials called diluted magnetic semiconductors (DMS), which are useful to store and record information [1]. Since spin is an electron intrinsic property, spintronic devices employ the electrons to transport information [2]. Besides, in the DMS the principal aim is the coexistence of ferromagnetism (FM) and semiconducting properties. For this reason, DMS shall be fabricated with the magnetic element incorporation into a non-magnetic semiconductor [2,3]. Materials such as Co, Ni, Fe and their alloys are adequate to develop DMS materials for electronic devices provided that in transition metals, the 3d orbitals are incomplete and contain electrons with unpaired spins, consequently, they may induce magnetism [1].

Furthermore, it shall be mentioned that the III-V semiconductors are important in the fabrication of DMS because of their chemical properties [2]. However, their Curie temperature (T_c) is desirable to be higher than

room temperature [4]. The nitrides of the III-V family have a wide and direct band-gap: 1.9 eV, 3.4 eV and 6.0 eV for InN, GaN and AlN, respectively [5-7]. They may exhibit ionic-covalent bond with high strength. Several reports have appeared in the literature about the doped III-N semiconductors with T_c exceeding the room temperature [4,8]. Theoretical studies have been reported that deal with Mn-doped GaAs [9] or GaN-based DMS using 3d transition metal such as V, Cr, Mn, Fe, Co or Ni [10]. On the other hand, in experimental studies, ferromagnetism has been observed in Cr-doped AlN films with a T_c higher than 900 K [11] and in Cu-doped AlN films with $T_c = 360$ K [12].

Within the nitrides of the III-V family, aluminum nitride (AlN) is important because it displays the largest band gap [5,6]. In addition, its metastable phase, zinc blende, has a bandgap of 4.9 eV [13]. Also, AlN has a high thermal conductivity (~ 320 W/mK), a small thermal-expansion coefficient and a high melting point (2770 K) [14]. These properties make it suitable for high-temperature electronic devices [14-16]. On other hand, Co has been considered in the fabrication of DMS, because of the relatively small ionic radius, which facility the

* Corresponding author.

E-mail addresses: amartinez@ifuap.buap.mx (A.C. Martínez-Olguín), rponce@cny.unam.mx (R. Ponce-Pérez), leonardo@cny.unam.mx (L. Morales de la Garza), moreno@cny.unam.mx (M.G. Moreno-Armenta), coccoletzi@ifuap.buap.mx (G.H. Coccoletzi).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.169005>

Received 19 July 2021; Received in revised form 6 November 2021; Accepted 30 December 2021

Available online 5 January 2022

0304-8853/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.