



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOESTRUCTURAS DEPOSITADAS SOBRE
SUPERFICIES (111) DE ESTRUCTURA
CÚBICA"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA:

M. C. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

ASESOR:

DR. GREGORIO HERNÁNDEZ COCOLETZI

DICIEMBRE 2020

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”

Titulo

Propiedades magnéticas de nanoestructuras
depositadas sobre superficies (111) de estructura
cúbica

Presenta:

Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de
Materiales)

Dirigida por:

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi

IFUAP

22 de diciembre de 2020

Nota de Aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Puebla, Puebla, México 2020

Agradecimientos

- Al Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi por su valiosa aportación a este trabajo de tesis, así como por su valiosa amistad.
- A los Drs. José Varalda y Dante Mosca por el apoyo recibido durante la estancia de investigación en la Universidade Federal do Paraná, *Brasil*.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACyT*) por el apoyo recibido para la realización de este proyecto.
- Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021, Oficio No.VIEP/0755/2020.
- A la Dirección del *IFUAP* por las facilidades otorgadas.
- Al Centro de Cómputo del *IFUAP* por las facilidades otorgadas.
- Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (*LNS*).
- Un agradecimiento muy especial a mis padres y hermanos, ya que sin su apoyo, comprensión, paciencia y ánimo no podría haber culminado esta etapa tan importante.
- A mis amigos y compañeros les agradezco su apoyo que me han brindado durante este tiempo, su comprensión y sobre todo su compañía en los buenos y malos momentos. Gracias Oscar, Maritza, Javier, Jacob, Mario, Prihel y Marcela.
- Para finalizar, gracias a todas las personas que conocí durante el transcurso de esta etapa.

Dedicatoria

*Dedicado a:
Mis padres y
hermanos*

Resumen

En esta tesis se presentan estudios de primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de nanoestructuras formadas de metales de transición sobre superficies de dos semiconductores binarios: arseniuro de galio (GaAs) y nitruro de galio (GaN). Los estudios se realizan mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) periódica con polarización de espín implementada en el código PWscf del paquete Quantum Espresso y VASP. La interacción electrón-ion se trata con pseudopotenciales (ultrasuaves y de tipo PAW). La energía de intercambio-correlación se modela mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA *Generalized Gradient Approximation*).

Debido al comportamiento magnético de los metales de transición, el estudio se realiza considerando tres órdenes magnéticos: no-magnético, ferromagnético y antiferromagnético. Los metales de transición presentan una alta correlación electrónica en sus electrones de orbitales d por lo que se hace uso de la corrección de Hubbard, tomando en cuenta un valor optimizado para el Cr de 3 eV y 4.5 eV cuando esta interactuando con las superficies GaAs(111)-(2×2) y GaN(111)-(2×2), respectivamente. Para el caso del Mn no fue necesario hacer uso de esta corrección. Los cálculos se iniciaron con la optimización de los parámetros de red en el volumen. Mediante el método de la supercelda y con las constantes de red optimizadas se construyó la superficie (111). Posteriormente se realizó el estudio de la adsorción e incorporación de metales de transición (Cr y Mn) sobre los sitios de alta simetría de cada superficie de GaAs(111)-(2×2) y GaN(111)-(2×2).

Las energías de formación de superficie permitieron determinar las estructuras más favorables, así como la formación de nanoestructuras de CrAs, CrN y MnN. En el depósito de Cr sobre GaAs, bajo condiciones ricas en As (desde -0.65 hasta -0.12 eV) se obtiene la formación de la bicapa de CrAs, mientras que bajo condiciones ricas en Ga (desde -0.12 hasta 0 eV) se obtiene la formación de trímeros de Cr los cuales están unidos entre sí sobre la superficie de GaAs(111)A. Adicionalmente, se apreció que los átomos de Cr tienden a incorporarse en la superficie de GaAs(111)B. Las densidades de estados indican que la formación la bicapa de CrAs y trímeros de Cr sobre la superficie GaAs(111) tienen carácter metálico y anti-ferromagnético con una pequeña magnetización por celda de -0.28 y -0.22 μ_B para cada nanoestructura.

En la superficie GaN(111) con terminación N se favorece el crecimiento del compuesto CrN(111) en fase NaCl con periodicidad 2×2 bajo condiciones ricas en N (desde

-1.30 hasta -0.39 eV), mientras que la formación de una bicapa de CrN sucede bajo condiciones ricas en Ga (desde -0.37 hasta 0 eV). Por otro lado, el depósito de Mn sobre el GaN es posible la formación de una bicapa de MnN bajo condiciones ricas en N (desde -0.92 hasta -0.2 eV) y la formación de una monocapa de Ga sobre la bicapa de MnN en un pequeño intervalo del potencial químico (desde -0.2 a 0 eV), cuando se incorpora el Mn. Para la bicapa de CrN y el crecimiento epitaxial del CrN(111) en fase NaCl sobre la superficie GaN(111) se observó que tienen un comportamiento metálico y semimetálico, generado principalmente por los átomos de la superficie; además de ser ferromagnéticas, el momento magnético por celda es de 13.12 y 14.30 μ_B , respectivamente. En cuanto a la formación de la bicapa de MnN y la monocapa de Ga sobre la bicapa de MnN crecidas sobre GaN(111), estas presentan un comportamiento metálico además de ser antiferromagnéticas.

La segunda parte del trabajo corresponde al crecimiento epitaxial de películas delgadas de Mn_5Ge_3 sobre sustratos de GaAs(111)B. El crecimiento se realizó mediante la técnica MBE bajo distintas condiciones iniciales. Mediante las técnicas de RHEED y XRD se pudo determinar la estructura cristalina y reconstrucción del depósito mientras que por XPS se determinaron las componentes existentes en cada muestra. Se propusieron tres casos para depositar el compuesto Mn-Ge sobre el sustrato; el primer caso consistió en abrir primero la celda de Mn, para el segundo caso se abrió primero la celda de Ge y para el tercer caso se abrieron las dos celdas simultáneamente, nombrándolas muestras S01, S02 y S03, respectivamente. El orden en que los átomos de Mn y Ge llegan a la superficie determina la estequiometría, calidad cristalina y la estabilidad termodinámica de las películas. Para los casos 1) y 2) las superficies muestran una alta reacción química. Sin embargo, cuando se abren simultáneamente la celda de Mn y Ge, el crecimiento inhibe las posibles reacciones con la superficie GaAs(111). La relación epitaxial entre la película depositada y el sustrato es $Mn_5Ge_3(001)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ // GaAs(111)$ con $[001]_{Mn_5Ge_3} / [111]_{GaAs}$ y $[\bar{1}20]_{Mn_5Ge_3} / [2\bar{1}\bar{1}]_{GaAs}$. Mediante cálculos de primeros principios fue posible explicar el crecimiento, dado que el desajuste entre los parámetros de red de las celdas es del 2.3 %, el cual está en buen acuerdo con el valor estimado en los patrones de RHEED de 2.6 %, además se corroboró el comportamiento ferromagnético.

Abstract

In this thesis, we have conducted first-principles studies of the structural, electronic and magnetic properties of transition metals nanostructures which are formed on surfaces of two different binary semiconductors: Gallium arsenide (GaAs) as well as gallium nitride (GaN). Studies have been developed within the periodic spin-polarized density functional theory (DFT) as implemented in the PWscf code of the Quantum Espresso and VASP packages. The electron-ion interaction is treated by using pseudopotentials (ultrasoft and PAW). The exchange-correlation energy is modeled within the generalized gradient approximation (GGA). Due to the magnetic behavior of transition metals, the study takes into account three magnetic orders: non-magnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic. Furthermore, the Hubbard corrections are considered to treat the transition metals because electrons in orbitals d have a higher electronic correlation, for the Cr atom, the used optimized values were $U=3$ and $U=4.5$ eV when it interacts with GaAs(111)-(2×2) and GaN(111)-(2×2) surface, respectively. For Mn atoms, this correction was not necessary because GGA describe properly the magnetic properties.

In a first stage, the lattice parameters (in the bulk) of each binary compound are obtained. The optimized lattice constants are used to construct the (111) surface within the supercell-method. Subsequently, the transition metals (Cr and Mn) are deposited at high-symmetry sites of each surface, GaAs(111)-(2×2) and GaN(111)-(2×2). Surface formation energy (SFE) calculations indicate that the most stable nanostructures are: CrAs, CrN and MnN.

On the GaAs(111)A surface under As-rich conditions (from -0.65 to -0.12 eV) the CrAs bilayer formations is the most stable structure displaying the Cr incorporation into GaAs(111)B surface and under Ga-rich conditions (from -0.12 to 0 eV) it is possible the Cr trimers formation that are connected. The density of states (DOS) calculations indicate that the CrAs bilayer and Cr trimer formations on the GaAs(111) surface have a metallic and antiferromagnetic behavior with a small magnetization of the order of -0.28 and -0.22 μ_B , respectively.

Concerning the GaN(111) surface with N termination, under N-rich conditions (from -1.30 to 0.39 eV), this shows the epitaxial growth of the CrN(111) structure in the NaCl phase with 2×2 reconstruction and under Ga-rich conditions (from -0.37 to 0 eV) the CrN bilayer formation is obtained. The CrN bilayer and the CrN(111) epitaxial growth with NaCl structure on GaN(111) surface show metallic and half-metallic behavior caused by the atoms at the surface. Structures are ferromagnetic, the magnetic moment

per unit cell is of the order of 13.12 and 14.30 μ_B of each system.

On the other hand, when the Mn atoms are adsorbed or incorporated into the GaN structure, it is possible the MnN bilayer formation under N-rich conditions (from -0.92 to -0.2eV) and the Ga monolayer formation on MnN bilayer termination under Ga-rich conditions (from -0.2 to 0 eV). The MnN bilayer and Ga monolayer formation on the GaN(111) surface have metallic with antiferromagnetic characteristics.

The last part of the thesis is devoted to describing the Mn_5Ge_3 ultra-thin films epitaxial growth on the GaAs(111)B substrate. The epitaxial growth was made using the MBE technique under different initial conditions. It was possible to monitor in-situ the in-plane crystal structure and surface chemistry during the growth process using the reflection high energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy and for composition by X-photoelectron spectroscopy. We propose three different initial growth conditions to grow Mn-Ge films on GaAs(111) substrates: 1) the Mn effusion cell shutter was opened before the Ge shutter, 2) the Ge shutter was opened before Mn shutter and 3) both Mn and Ge shutters were opened simultaneously. The order of Mn and Ge atoms arriving onto the GaAs surface determines the interface elemental stoichiometry, crystalline quality and films thermal stability. The cases 1) and 2) allow surface strong reaction. However, when the growth starts by opening the Mn and Ge cells simultaneously, it is sufficient to inhibit the strong reactions with the GaAs(111) surface. The epitaxial relation between ultra-thin film and the substrate is $Mn_5Ge_3(001)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ // GaAs(111)$ with $[001]_{Mn_5Ge_3} / [111]_{GaAs}$ y $[\bar{1}20]_{Mn_5Ge_3} / [2\bar{1}\bar{1}]_{GaAs}$. First principles calculations show that the Mn_5Ge_3 epitaxial growth on the GaAs(111)B is feasible, provided that the lattice mismatch is 2.3% in agreement with the value of the least 2.6% estimated within the accuracy of our RHEED measurements.

Publicaciones

- S. J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, A. Ramirez-Torres, Noboru Takeuchi, Gregorio H. Coccoletzi, Zinc-blende MnN bilayer formation on the GaN(111) surface, Superlattices and Microstructures 107 (2017) 189.
- S. J. Gutierrez-Ojeda, R. Garcia-Diaz, F. Sanchez-Ochoa, J. Guerrero-Sanchez, Leonardo Morales de la Garza, J. Varalda, D. H. Mosca, Gregorio H. Coccoletzi, Chromium nanostructure formation on the GaAs(111)-(2 × 2) surface: First principles studies, Applied Surface Science 455 (2018) 1078.
- S. J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sanchez, R. Ponce-Perez, J. Varalda, D. H. Mosca, Morales de la Garza L., H. Coccoletzi Gregorio, Manganese-germanium nanostructure formation on the GaAs(111)-(1 × 1)A surface: Stability and magnetic properties, Applied Surface Science 491 (2019) 147.
- S. J. Gutiérrez-Ojeda, R. Oliveira, H. N. Fernández-Escamilla, R. Ponce-Pérez, J. Guerrero-Sánchez, D. H. Mosca, Gregorio H. Coccoletzi, J. Varalda, Ultra- thin films epitaxial growth of Mn_5Ge_3 on GaAs(111) substrates: dependence on initial growth conditions, Superlattice and Microstructures 148 (2020) 106745.
- S. J. Gutiérrez-Ojeda, R. Ponce-Pérez, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, F. Sanchez-Ochoa, D. H. Mosca, J. Varalda, Gregorio H. Coccoletzi, Adsorption and incorporation Cr on GaN(111) surface, to be published.
- Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda, Ulises Salazar Kuri, Sylvain Bernés, Aarón Pérez-Benítez, Metformin- k^2N,N' (salicylato- k^2O,O')copper(II) trihydrate, IUCrData 3 (2018).
- R. Ponce-Pérez, M. T. Romero de la Cruz, S. J. Gutiérrez-Ojeda, J. Guerrero-Sánchez, J. Varalda, Gregorio H. Coccoletzi, Initial stages of the epitaxial growth of MnN on the GaAs(001)-(2 × 2) surface: First-principle study, Applied Surface Science 489 (2019) 639.

Participaciones en congresos

- “Zinc-blende MnN bilayer formation on the GaN(111) surface”, S.J. Gutierrez-Ojeda, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, A. Ramirez-Torres, Noboru Takeuchi, Gregorio H. Coccoletzi, X International Conference on Surfaces, Materials and

Vacuum, Ciudad Juárez, Chihuahua, México (2017).

- “Ultra- thin films epitaxial growth of Mn_5Ge_3 on GaAs(111) substrates: dependence on initial growth conditions”, S.J. Gutierrez-Ojeda, R. Oliveira, R. Ponce-Pérez, J. Guerrero-Sánchez, D. H. Mosca, Gregorio H. Cocolletzi, J. Varalda, XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, San Luis Potosí, México (2019).
- “Adsorción e incorporación de Cr en la superficie de GaN(111)”, S.J. Gutierrez-Ojeda, R. Oliveira, R. Ponce-Pérez, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, D. H. Mosca, J. Varalda, Gregorio H. Cocolletzi, III Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México (2020).
- “Adsorption and incorporation of Cr atoms in the GaN(111) surface”, S.J. Gutierrez-Ojeda, R. Oliveira, R. Ponce-Pérez, J. Guerrero-Sánchez, R. Garcia-Diaz, D. H. Mosca, J. Varalda, Gregorio H. Cocolletzi, XIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Virtual conference (2020).

Estancias de investigación

- Estancia de investigación del 08 de Agosto del 2018 al 25 de Julio del 2019 en la Universidade Federal do Paraná con sede en Curitiba, Paraná, Brasil.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivo General	6
2. Formalismo	7
2.1. Teoría del funcional de la densidad	7
2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	9
2.2. Método de Kohn-Sham	11
2.3. Energías de correlación e intercambio, E_{XC}	15
2.3.1. Aproximación de la Densidad Local (LDA)	16
2.3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	17
2.4. Interacciones electrón-ion	18
2.4.1. Pseudopotenciales que conservan la norma	19
2.4.2. Pseudopotenciales ultra suaves	19
2.4.3. Ondas planas aumentadas con proyectores (PAW)	21
2.5. Teorema de Bloch	23
2.6. El espacio recíproco	24
2.7. Aproximación de Hubbard ($LDA+U$)	26
2.8. Método de la supercelda	29
2.9. Metodología computacional	30
2.10. Depósito de metales sobre estructuras tipo zinc-blenda	31
3. Nanoestructuras de metales de transición sobre superficies zinc-blenda	35
3.1. Estructura atómica de la superficie $GaAs(111)$	36
3.2. Estructura atómica de la superficie $GaN(111)$	39
3.3. Determinación del parámetro U	40
3.4. Relajación estructural	43
3.4.1. Depósito de metales de transición	44
3.4.2. Incorporación de metales de transición	48
3.5. Energía de formación de la superficie (SFE)	55
3.6. Crecimiento epitaxial de $CrN(111)$ / $GaN(111)$	67
3.7. Propiedades electrónicas de las estructuras más estables	72
3.7.1. Mapa de carga	78
3.8. Propiedades magnéticas	81

3.9. Conclusiones	85
4. Crecimiento epitaxial del Mn_5Ge_3 sobre GaAs(111)	89
4.1. Introducción	90
4.2. Técnica de crecimiento: <i>MBE</i>	91
4.3. Métodos de caracterización	94
4.3.1. Difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante RHEED (<i>In situ</i>)	94
4.3.2. Difracción de rayos-X, XRD (<i>Ex situ</i>)	97
4.3.3. Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por rayos X, XPS (In situ)	99
4.4. Condiciones de crecimiento	101
4.4.1. Modelado computacional	103
4.5. Depósito de Mn_5Ge_3 sobre GaAs(111)	103
4.5.1. Caracterización estructural	103
4.5.2. Modelo de la estructura Mn_5Ge_3 /GaAs(111)	108
4.5.3. Estequiometría de las muestras	111
4.6. Conclusiones	117
5. Conclusiones generales	119
Referencias	121

Índice de figuras

1.1.	Esquema representativo del efecto GMR, <i>a)</i> cambio en la resistencia de la multicapa magnética en función del campo magnético aplicado, <i>b)</i> configuración de la magnetización (indicada por las flechas) de las multicapas en distintos campos magnéticos: cuando la alineación de la magnetización es antiparalela el campo es cero y cuando la magnetización se encuentra alineada el campo magnético externo H es mayor que el campo de saturación H_s , <i>c)</i> Corresponde a la curva de magnetización de las multicapas [5].	2
1.2.	Esquema de un transistor de efecto de campo [132].	4
2.1.	Esquema ilustrativo del potencial y de su función de onda correspondiente para todos los electrones (línea sólida) y el pseudoelectron (línea punteada). El radio en el que coinciden todos los valores de electrones y pseudopotenciales se designa r_c	14
2.2.	Esquema ilustrativo del potencial y de su función de onda correspondiente para todos los electrones AE (línea sólida) y el pseudoelectron (línea punteada). El radio en el que coinciden todos los valores de electrones y pseudopotenciales se designa r_c	20
2.3.	Se muestra la función de onda radial del oxígeno $2p$ (línea solida) y las pseudo funciones de onda usando el método propuesto por Hamann, Schlüter y Chiang (línea punteada) y el calculado por el método ultrasuave (línea discontinua).	21
2.4.	Curva de la energía total en función de la energía de corte para el nitruro de galio en bulto usando pseudopotenciales ultra suaves tipo Vanderbilt (línea azul) y PAW (línea verde).	25
2.5.	Adsorción e incorporación de átomos de Cr en los sitios de alta simetría en la superficie GaN(111)-(2×2).	32
2.6.	Cobertura fraccionaria de la superficie de GaN(111)-(2×2) por átomos de Cr desde 1/4 hasta completar 1 monocapa.	33
2.7.	Adsorción e incorporación de átomos de Cr en los sitios de alta simetría en la superficie GaAs(111)-(2×2).	34

3.1.	En el panel <i>a</i>) se muestra la estructura cristalina del Arseniuro de galio en fase zinc-blenda, en el panel <i>b</i>) se muestra la superficie GaAs(111)A-(2 × 2) (terminación Ga) y en el <i>c</i>) se muestra la superficie GaAs(111)B-(2 × 2) (terminación As).	37
3.2.	Gráfico de la Energía de Formación de Superficie en función del potencial químico del Ga (eV) de la superficie GaAs(111) en fase zinc-blenda, límite inferior corresponde a condiciones ricas en As y el límite superior corresponde a condiciones ricas en Ga.	38
3.3.	Densidad de estados (DOS) para las superficies de GaAs(111)-(2 × 2), panel <i>a</i>) para la terminación Ga y panel <i>b</i>) para la terminación As.	38
3.4.	Características de la superficie GaN(111) en fase zinc-blenda , <i>a</i>) GaN en bulto en fase zinc-blenda, <i>b</i>) superficie GaN(111) con terminación Ga, <i>c</i>) energía de formación de la superficie GaN(111) con terminación Ga y N, <i>d</i>) Densidad de estados de la superficie con terminación Ga.	40
3.5.	Parametrización de U para la incorporación de átomos de Cr en la superficie de GaAs(111)	41
3.6.	Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de átomos de Cr en la superficie de GaN(111) sin el parámetro U, en <i>b</i>) se muestra la formación de una bicapa de CrN en vista superior y lateral.	42
3.7.	Parametrización del valor de U en función de la diferencia de energía entre el estado ferromagnético y antiferromagnético para la adsorción del Cr en la superficie GaN(111)-(2 × 2) con terminación átomos de N.	43
3.8.	Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de Cr en la superficie GaAs(111) en función del potencial químico del Ga (eV) considerando el parámetro U=3 eV. El límite inferior de $\Delta\mu$ corresponde a condiciones ricas en As y el límite superior a condiciones ricas en Ga.	57
3.9.	Vista superior y lateral de las estructuras más estables calculadas por SFE para la adsorción e incorporación de Cr en la superficie GaAs(111), en el panel <i>a</i>) se muestra la formación de un alambre atómico en zigzag de Cr sobre la superficie GaAs(111)B, panel <i>b</i>) formación de la bicapa CrAs cuando los átomos de Cr son adsorbidos en la superficie GaAs(111)B y panel <i>c</i>) la formación de trímeros de Cr como resultado de la adsorción de 1 monocapa de átomos de Cr sobre la superficie GaAs(111)A.	59
3.10.	Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge en la superficie GaAs(111) en función del potencial químico del Ga (eV). El límite superior de $\Delta\mu$ corresponde a condiciones ricas en Ga y el límite inferior a condiciones ricas en As.	60

3.11. Vista superior y lateral de las estructuras más estables calculadas por SFE para la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge en la superficie GaAs(111), en el panel <i>a</i>) se muestra la formación de una bicapa de Mn teniendo en la parte inferior y superior una monocapa de As, panel <i>b</i>) se muestra la formación de un monocapa de Ge sobre la superficie GaAs(111)A.	60
3.12. Energía de formación de superficie de la adsorción e incorporación de átomos de Cr sobre la superficie GaN(111) en función del potencial químico del Ga (eV), desde condiciones ricas en N hasta condiciones ricas en Ga considerando un parámetro de $U=4.5$ eV.	63
3.13. Vista superior y lateral de <i>a</i>) la incorporación de 1/4 de monocapa de átomos de Cr en la estructura, <i>b</i>) formación de la bicapa de CrN, esta es la estructura más favorable y <i>c</i>) adsorción de 1 monocapa de átomos de Cr en sitio T4.	64
3.14. Energía de formación en función del potencial químico del Ga (eV) para los distintos modelos con diferentes coberturas de átomos de Mn sobre la superficie GaN(111). El límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y el límite superior corresponde a condiciones ricas en Ga.	65
3.15. Modelos más estables, <i>a</i>) superficie con terminación MnN y <i>b</i>) formación de una capa de átomos de Ga sobre la bicapa de MnN.	66
3.16. Descripción de la adsorción de los átomos de N y Cr en los sitios de alta simetría, H3 T4 Top y Bridge. Tomando como referencia a la primera bicapa de CrN.	68
3.17. Energía de formación de las estructuras consideradas en las cuatro etapas para el crecimiento epitaxial del CrN sobre la superficie de GaN(111) como función del potencial químico del Ga, límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y límite superior a condiciones ricas en Ga.	69
3.18. Se muestran los posibles crecimientos de CrN sobre la superficie GaN(111), el panel <i>a</i>) exhibe la estructura más favorable calculada por SFE, CrN(111) en fase NaCl en <i>b</i>) se muestra la estructura del CrN(111), <i>c</i>) corresponde a la formación de CrN(111)/GaN(111) en fase zinc-blenda con una capa de acoplamiento (línea negra de SFE) y <i>d</i>) se muestra el crecimiento de CrN(111)/GaN(111) en fase zinc-blenda (línea amarilla de SFE), cabe mencionar que <i>c</i>) y <i>d</i>) están por arriba de la recta de la estructura más estable por 0.17 eV y 0.59 eV, respectivamente.	70
3.19. Estructuras más estables que describen el posible crecimiento de la bicapa de CrN sobre la superficie GaN(111) encontradas del cálculo de SFE, <i>a</i>) corresponde al crecimiento epitaxial de CrN(111) en la fase NaCl sobre la superficie GaN(111), <i>b</i>) exhibe la estructura de la segunda etapa de crecimiento y <i>c</i>) muestra la adsorción de átomos de Cr en la superficie de GaN(111) con terminación N.	71

3.20. Densidad de estados total DOS y proyectada PDOS de las estructuras más estables de la interacción del Cr con la superficie GaAs(111), <i>a)</i> y <i>b)</i> corresponden a la formación de la bicapa de CrAs, <i>c)</i> y <i>d)</i> corresponden a la formación de trímeros de átomos de Cr sobre la superficie, donde la mayor contribución de los estados electrónicos proviene de los átomos de Cr a nivel de Fermi.	74
3.21. Densidad de estados totales y proyectadas de las estructuras más estables, <i>a)</i> y <i>b)</i> para la la formación epitaxial de la bicapa de CrN(111) sobre la superficie GaN(111) en fase NaCl, <i>c)</i> y <i>d)</i> para la estructura de la segunda etapa de crecimiento, <i>e)</i> y <i>f)</i> para la bicapa de CrN, todas sobre la terminación N.	76
3.22. Densidad de estados total y proyectada de las estructuras más estables: <i>a)</i> y <i>b)</i> corresponde a la formación de la bicapa de MnN, en <i>c)</i> y <i>d)</i> para la monocapa de átomos de Ga sobre la bicapa de MnN, las estructuras muestran un comportamiento AFM y metálico. El nivel de Fermi es en 0 eV.	77
3.23. Densidad de estados total y proyectada de las estructuras más estables de la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge: <i>a)</i> corresponde a la superficie con terminación Ge (la línea negra corresponde a la DOS total y la línea azul a la contribución a la DOS de la monocapa de Ge) <i>b)</i> corresponde a la formación de una bicapa de Mn en la estructura (la línea roja y azul corresponde a la contribución de los Mn con espín up y espín down, la línea negra y amarilla corresponde a la contribución de DOS de la monocapa de As). La energía en 0 eV es la energía de Fermi.	78
3.24. Densidad de carga para las estructuras más estables, (<i>a</i>) la formación de trímeros, (<i>b</i>) superior y (<i>c</i>) ambos átomos de Cr del alambre atómico en zigzag.	79
3.25. Mapa de carga de la formación de la bicapa epitaxial de CrN(111) crecida sobre la superficie GaN(111) en fase NaCl, la isosuperficie tiene un valor de 0.491567.	80
3.26. Se muestra el momento magnético de cada átomo de Cr para las estructuras más estables, <i>a)</i> muestra la formación de trímeros de átomos de Cr y <i>b)</i> la formación de la bicapa de CrAs.	82
3.27. En el panel de la izquierda se muestra el momento magnético total para cada una de las formaciones (crecimiento epitaxial de la bicapa de CrN(111), segunda etapa crecimiento y la bicapa de CrN), en el panel de la derecha se grafica el momento magnético por átomo de Cr y N de las monocapas de CrN.	84
3.28. En <i>a)</i> se muestra el arreglo antiferromagnético de la bicapa de Mn, <i>b)</i> mediante esferas azules y rojas se exhibe la distribución de la densidad de espín para espín–up (3° capa) y espín–down (2° capa), respectivamente.	85
4.1. Esquema de la cámara de MBE [86].	92

4.2.	Modelo de nucleación <i>a)</i> de Volmer-Weber, <i>b)</i> Modelo de Frank-van der Merwe y <i>c)</i> Modelo mixto de Stranski-Krastanov.	94
4.3.	Esquema de la geometría de RHEED.	95
4.4.	Construcción de Ewald para una dispersión en una dimensión, <i>a)</i> vista en perspectiva de la construcción mostrando las zonas de Laue, <i>b)</i> vista lateral de la construcción [88].	96
4.5.	Relación entre las diferente topografías y estructuras de la superficie con el Patrón de RHEED [91].	97
4.6.	Patrones de RHEED de la oblea de GaAs(111), <i>a)</i> antes del tratamiento térmico, <i>b)</i> y <i>c)</i> después del tratamiento térmico, patrones característicos de la superficie GaAs(111) con reconstrucción 1×1	104
4.7.	Patrón de RHEED obtenido de la incidencia de un haz de electrones a lo largo de las direcciones azimutales $[0\bar{1}1]$ y $[2\bar{1}1]$ de la superficie GaAs(111)B-(1×1) para la muestra S01. En este caso, la apertura de la celda de Mn fue abierta primero: <i>a)</i> y <i>b)</i> muestran un patrón inmediatamente después de hacer el deposito, y para <i>c)</i> y <i>d)</i> después de hacer un tratamiento térmico a 300°C por 30 minutos.	105
4.8.	Patrones d RHEED del compuesto Mn-Ge después del tratamiento térmico a 300°C durante 30 min obtenidos de la incidencia un haz de electrones a lo largo de las direcciones azimutales $[0\bar{1}1]$ y $[2\bar{1}1]$ de la superficie GaAs(111)B-(1×1). Los paneles <i>a)</i> y <i>b)</i> corresponden a la muestra S02 para el cual se abrió primero la compuerta de la celda de efusión Ge y en los paneles <i>c)</i> y <i>d)</i> corresponden a la muestra S03 en donde las compuertas de las dos celdas se abrieron simultáneamente.	106
4.9.	Patrones de XRD de las muestras S01, S02 y S03, todas con un tratamiento térmico de 200°C por 60 minutos y después a 300°C por 30 minutos. Los picos de reflexión característicos del substrato de GaAs(111) están indicados por (*), además hay otros picos de la radiación de K_β y W_α indicados con K_β^* y W_α^* , respectivamente.	107
4.10.	Estructura de la superficie $Mn_5Ge_3(0001)$, <i>a)</i> terminación MnGe y <i>b)</i> terminación Mn. Los átomos de Ge y Mn son representados por magenta y gris, respectivamente.	109
4.11.	Se muestra la energía de formación de superficie en función del potencial químico del Mn (eV). Las superficies con terminación MnGe y Mn corresponden a las línea negra y roja, respectivamente. El potencial químico varía desde condiciones ricas en Ge hasta condiciones ricas en Mn. . . .	110
4.12.	<i>a)</i> vista superior y lateral de la superficie GaAs(111)B-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 y <i>b)</i> vista lateral y superior de la interfaz $Mn_5Ge_3(0001)-(1 \times 1)/GaAs(111)B-(\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	111
4.13.	Porcentaje de concentración de las muestras S01, S02 y S03.	112

4.14. Espectro XPS de los niveles internos recolectados vía in situ para la muestra S03 después del tratamiento térmico. Las componentes del espectro fueron ajustadas a un perfil Gaussiano (línea roja) con posiciones centrales fijas. Los picos Mn1 y Mn2 corresponden a los estados de oxidación Mn^{3+} y Mn^{2+} lo cuales son característicos del compuesto Mn_5Ge_3 . Un pico satélite se ha identificado y etiquetado en el espectro como (Sat.). Las componentes del Ge se han etiquetado como $B_{3/2}$ y $B_{5/2}$ para el Ge^0 , mientras $D_{3/2}$ y $D_{5/2}$ para la aleación de Mn-Ge. En los espectros de Ga $2p$ y As $3d$ son etiquetados como $T_{3/2}$ y $T_{5/2}$ para As^0 , $S_{3/2}$ y $S_{5/2}$ para el estado de oxidación As^{5+} . En la parte superior izquierda se han graficado los espectros de XPS para cada componente de las tres muestras.113

Índice de tablas

3.1. Energías de adsorción (en eV) de los átomos de Cr sobre la superficie GaAs(111)A-(2×2) con terminación Ga.	45
3.2. Energías de adsorción (en eV) de los átomos de Cr sobre la superficie GaN(111)-(2×2) con terminación Ga.	46
3.3. Energías relativas (en eV/átomo de Mn) para las diferentes coberturas durante la adsorción del Mn sobre la superficie GaN(111)-(2×2). La energía cero indica la estructura más favorable cuando los átomos de Mn son adsorbidos en la superficie.	47
3.4. Energías relativas (en eV) para la adsorción de Mn y Ge en los sitios de alta simetría, el sistema con 0 eV indica el más favorable.	48
3.5. Energías relativas (en eV) de la incorporación de Cr en la primera monocapa de Ga de la superficie GaAs(111). Los sitios de alta simetría explican la adsorción del átomo de Ga desplazado en la parte superior de la superficie. La energía cero corresponde a la configuración más estable para cada cobertura.	50
3.6. Energías relativas (en eV) de la incorporación de Cr en la primera monocapa de Ga de la superficie GaN(111). Los sitios de alta simetría explican la adsorción del átomo de Ga desplazado en la parte superior de la superficie. La energía cero corresponde a la configuración más estable para cada cobertura.	52
3.7. Energía relativa (en eV/átomo de Mn) de la incorporación en la primera monocapa de Ga de la superficie de GaN. Los sitios de alta simetría representan la adsorción de los átomos de Ga desplazados a la superficie. Los átomos de Mn adsorbidos en el sitio T4 son el grupo con energía cero.	53
3.8. Energías relativas (en eV) para la incorporación de Mn y Ge en los sitios de alta simetría, el sistema con 0 eV indica el más favorable.	54
3.9. Registro de la longitud de enlace de Cr–N y Ga–N clasificado por monocapas de las estructuras más favorables.	72
4.1. Distancias interplanares en las direcciones características del sustrato antes y después del crecimiento del compuesto MnGe.	107
4.2. Energía de enlace de los electrones (en eV) y porcentaje espectral de cada componente de Mn $2p_{3/2}$, Ge $3d_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$ y As $3d_{3/2}$	115

Capítulo 1

Introducción

Recientemente, el estudio de materiales que presentan un comportamiento magnético ha cobrado gran relevancia, principalmente porque se han encontrado diversas aplicaciones de los mismos en áreas como la electrónica, optoelectrónica, espintrónica, entre otras. Gracias al conocimiento de sus propiedades magnéticas ha surgido un gran interés de estudiar este tipo de estructuras en forma de películas delgadas constituidas de capas alternadas tanto ferromagnéticas como no-magnéticas, ya que los efectos que se obtienen resultan de gran interés no sólo para la ciencia básica sino también para las aplicaciones, por ejemplo, el tunelamiento electrónico [1]. El efecto que presentan este tipo de heteroestructuras es el de magnetorresistencia gigante (GMR) (por sus siglas en inglés GMR *Giant Magnetoresistance Effect*) el cual se manifiesta en forma de una reducción significativa de la resistencia eléctrica observada bajo la aplicación de un campo magnético externo. El cambio la resistencia de la multicapa surge cuando el campo aplicado alinea los momentos magnéticos de las capas ferromagnéticas sucesivas. En ausencia del campo magnético la magnetización de las películas ferromagnéticas es antiparalela, como se esquematiza en la Figura 1.1 [2, 3, 5]. Con el propósito de determinar la alineación e inyección eficiente del espín electrónico ha surgido la opción de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Estos sistemas pueden formarse con la incorporación de metales de transición en la matriz del semiconductor. Las mono-

capas de DMS con espines polarizados permiten la inyección de electrones polarizados en la interfaz metal-semiconductor, por esta razón es importante conocer la alineación de los espines en interfaces y heteroestructuras. Para este fin, se eligen principalmente semiconductores que no contengan iones magnéticos, como silicio y el arseniuro de galio (GaAs), de esta forma se asegura que sean no magnéticos o que su factor magnético sea pequeño [4, 7]. Además, si los semiconductores se usan como sustratos para el depósito de metales de transición, éstos muestran propiedades magnéticas y de transporte que son muy útiles en el área de la espintrónica [96, 19].

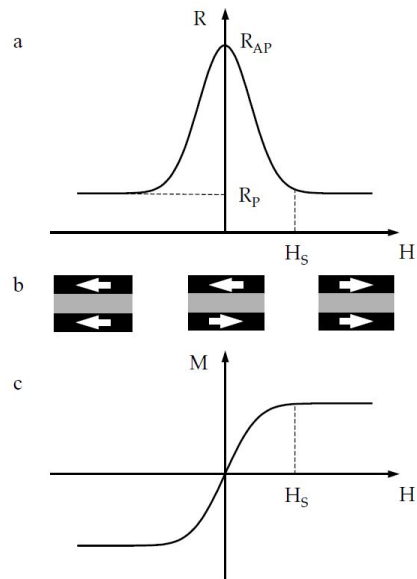


Figura 1.1: Esquema representativo del efecto GMR, *a)* cambio en la resistencia de la multicapa magnética en función del campo magnético aplicado, *b)* configuración de la magnetización (indicada por las flechas) de las multicapas en distintos campos magnéticos: cuando la alineación de la magnetización es antiparalela el campo es cero y cuando la magnetización se encuentra alineada el campo magnético externo H es mayor que el campo de saturación H_s , *c)* Corresponde a la curva de magnetización de las multicapas [5].

Por su gran impacto en el desarrollo tecnológico y sus múltiples aplicaciones, el GaAs (cuya fase cristalina es la zinc-blenda [6]) y el GaN (con fases cristalinas wurtzita y zinc-blenda [60]) resultan ser buenos candidatos para estudiar los semiconductores

diluidos [47, 48]. Estos compuestos, los cuales son semiconductores de banda directa, han sido empleados para la construcción de celdas solares, circuitos integrados, diodos emisores de luz infrarroja y en la optoelectrónica en general [125, 126, 127, 128].

Las propiedades de ambos materiales, relacionadas con la densidad de carga electrónica y la polarización de espín, han hecho posible el desarrollo de heteroestructuras basadas en MDS, en las cuales, estas propiedades son combinadas con el objetivo de mejorar el desempeño y rendimiento en dispositivos de almacenamiento de información [133].

Existe evidencia experimental sobre el crecimiento epitaxial de las fases zinc-blenda y wurzita de semiconductores de los grupos III-V mediante la técnica de haces moleculares (por sus siglas en inglés MBE *Molecular Beam Epitaxy*) [20, 96], dando así, pauta a estudios enfocados en diferentes planos cristalográficos. Por lo anterior existe un gran interés en estudiar este tipo de sistemas, en donde se simula computacionalmente la interfaz que existe entre semiconductores de los grupos III-V y los metales de transición como el Cr y Mn, con el propósito de observar el efecto de la polarización de espín en los diferentes planos cristalográficos de la fase zinc-blenda, y de esta manera proponer nuevos sistemas que sean de interés para diversas aplicaciones tecnológicas.

El GaAs ha sido siempre considerado como uno de los materiales más importantes para el desarrollo de nuevos dispositivos, debido a que es un semiconductor de banda directa con una brecha electrónica prohibida de 1.43 eV [8]. Este material ha sido empleado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos y electrónicos. También se ha usado en la fabricación de transistores de efecto de campo a partir de multicapas epitaxiales [9]. En la Figura 1.2 se muestra el esquema de un transistor de efecto de campo, el cual está conformado por dos contactos ferromagnéticos (fuente y drenaje, source and drain) y una región semiconductor que está entre estos contactos. Los contactos ferromagnéticos contienen electrones con polarización de espín y en el contacto de drenaje solo los electrones con la misma polarización de espín podrán abandonar fácilmente

el canal y contribuir con más corriente. Por lo tanto, la corriente total a través del dispositivo depende del ángulo relativo entre la dirección y polarización del espín del electrón en el extremo del canal semiconductor. Es importante destacar que la fuerza de la interacción espín-orbita en el canal dependerá del campo eléctrico efectivo y puede controlarse mediante el voltaje aplicado en la compuerta (gate) [132]. Heteroestructuras formadas por GaAs y AlGaAs se han propuesto para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos en computadoras [10]. Con respecto al área de espintrónica, se ha reportado el crecimiento de nanoalambres de Mn sobre sustratos de GaAs mediante la misma técnica, los cuales presentan propiedades magnéticas favorables [11].

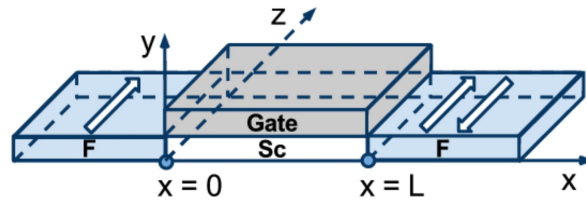


Figura 1.2: Esquema de un transistor de efecto de campo [132].

La combinación del GaAs con metales de transición magnéticos en pequeñas cantidades, puede derivar en la formación de semiconductores magnéticos diluidos, tal como el manganeso de galio (MnGa) crecido sobre GaAs mediante MBE, el cual ha resultado ser un candidato interesante para aplicaciones en espintrónica; por ejemplo como inyector de espín debido a su estabilidad termodinámica, su gran polarización de espín, la curva de histéresis cuadrada y a su gran anisotropía magnética [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. La formación de capas de Mn en la superficie de GaAs ha dado buenos resultados en ésta área. Los altos valores de saturación magnética en conjunto con bajos niveles de remanencia y coercitividad, hacen del MnGa en la fase zinc-blenda un adecuado candidato para aplicaciones en dispositivos tales como electrodos inyectores de espín [96, 19]. Además de presentar anisotropía magnética en películas delgadas del compuesto MnGa [129] y en estructuras híbridas de MnAs/InAs crecidas sobre sustratos de

GaAs(111)B a temperatura ambiente los cuales pueden ser aplicados en transistores de efecto de campo [130, 131].

Respecto al GaN, éste presenta una brecha energética prohibida de 3.4 eV para la fase Wurtzita [21] mientras que para la fase zinc-blenda su valor es de 3.18 eV [60]. A pesar de presentar una brecha energética prohibida mayor que la del GaAs, ha podido ser empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos. Experimentalmente, se ha demostrado la coexistencia de ambas fases cuando se crece mediante MBE [60]. Por ejemplo, el GaN en fase wurtzita o zinc-blenda se ha usado en aleaciones con elementos del grupo IIIA con el fin de modular ciertas propiedades, principalmente la brecha energética prohibida [60, 21, 22, 23]. Este tipo de aleaciones podrían ser claves para la construcción de diodos emisores de luz [24], láseres [25] o transistores de alta movilidad electrónica [26] para aplicaciones en la industria fotovoltaica [27], o bien en la preparación de semiconductores magnéticos diluidos sobre GaN en la fase wurtzita [28]. Otra aplicación interesante surge cuando se incorporan metales de transición magnéticos en la superficie de este semiconductor [29, 30]. Existen también estudios sobre el comportamiento magnético inducido por el manganeso, cromo, cobalto, hierro y níquel [31], estos sistemas compuestos se pueden emplear para la fabricación de dispositivos de espintrónica [134].

El gran interés en la fabricación de estos sistemas compuestos, así como sus aplicaciones en el área de la espintrónica, ha sido motivación para investigar el depósito e incorporación del Cr y Mn en la superficie (111) del GaAs y GaN en la fase cúbica (zinc-blenda). Principalmente existe el interés en estudiar los efectos de la polarización de espín en las estructuras que se puedan formar mediante el depósito de Mn y Cr en las superficies antes mencionadas. El estudio fue realizado haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad tal como se encuentra implementada en los paquetes computacionales Quantum ESPRESSO y VASP.

1.1. Objetivo General

Estudiar a partir de la teoría del funcional de la densidad con polarización de espín las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de sistemas constituidos por metales de transición depositados sobre superficies cristalinas de fase cúbica de aleaciones de los grupos III-V (GaAs y GaN).

Objetivos Específicos:

1. Optimización de los parámetros estructurales en el volumen de los compuestos binarios.
2. Investigar la incorporación del Mn y Cr en las estructuras atómicas de las superficies de GaAs y GaN.
3. Estudiar las propiedades estructurales de la formación de monocapas de metales de transición sobre las superficies y su correspondiente incorporación en las estructuras de GaAs(111) y GaN(111).
4. Investigar las propiedades magnéticas de las monocapas de Cr y Mn.
5. Para cada caso, estudiar las energías de formación de la superficie con el fin de determinar las estructuras atómicas más favorables.
6. Describir las propiedades electrónicas de la formación de nanoestructuras de Mn y Cr adsorbidas o incorporadas a la superficie GaAs(111) y GaN (111) en los sitios de alta simetría. Así mismo, calcular las densidades de estados totales y parciales de las estructuras más favorables.

Capítulo 2

Formalismo

En esta sección, se describen los fundamentos teóricos en los cuales fueron basados los estudios en esta tesis. Se realiza una descripción de la teoría del funcional de la densidad (DFT) así como de los conceptos y correcciones necesarias para estudiar los sistemas propuestos.

2.1. Teoría del funcional de la densidad

El estado de un sistema se puede describir a partir de la función de onda la cual depende de las coordenadas (q_i) de las N partículas del sistema y del tiempo (t). Dicha función contiene toda la información accesible sobre el estado del sistema.

Si la función de onda incluye explícitamente al tiempo, principalmente para describir sistemas dinámicos, se hace uso de la ecuación tipo Schrödinger dependiente del tiempo. Por otro lado, si las propiedades de las observables del sistema no cambian con el tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario. Dado que en esta tesis se calculan cantidades que no dependen del tiempo tales como, niveles de energía, longitudes de enlaces atómicos, energías de adsorción de átomos, etc., se hace uso de una ecuación similar a la de Schrödinger independiente del tiempo. En esta tesis se hace

uso de las ecuaciones de Kohn y Sham.

El cálculo mecánico cuántico de la energía total del sistema y la subsecuente minimización de la energía respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares permite predecir las propiedades electrónicas y geométricas de los sólidos. Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, $m_a \gg m_e$, los electrones se mueven más rápido que los núcleos, de esta forma se puede considerar que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos. Por lo anterior, los núcleos pueden ser tratados adiabáticamente, esto permite separar las coordenadas electrónicas y nucleares en la función de onda de muchos cuerpos, donde se desprecia la energía cinética de los núcleos, a esta aproximación se le denomina aproximación de Born-Oppenheimer [38].

A pesar de esta simplificación, el problema de muchos cuerpos aún se considera complejo de resolver si se desea obtener la energía del estado base a partir de la función de onda. Sin embargo, es posible obtener la energía total del sistema a partir de la densidad electrónica, lo cual resulta conveniente ya que ésta última es función sólo de tres coordenadas espaciales (x, y, z) y del espín, a diferencia de la función de onda que depende de $3N$ variables, o $4N$ si se toma en cuenta el espín.

Para determinar la densidad electrónica de un sistema, la primera propuesta es tratar a los electrones como partículas independientes, mientras que la interacción electrón-electrón se describe mediante el potencial electrostático de Coulomb, y la energía cinética del sistema es una función de la densidad n de un sistema de electrones no interactuantes.

Esta aproximación es válida sólo si la densidad $n(\vec{r})$ varía lentamente en el espacio de manera que un electrón en el punto \vec{r} ve un medio homogéneo con densidad $n(\vec{r})$. Sin embargo, esta teoría no describe adecuadamente al enlace en moléculas y sólidos debido a que la densidad de carga es grande en los núcleos, evitando que ésta decaiga

exponencialmente lejos del núcleo del átomo [39], sino que decae como r^6 . Además, esta teoría no toma en cuenta el intercambio y correlación electrónicos. Esta aproximación fue establecida por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi y se le conoce como modelo de Thomas-Fermi [135].

Este formalismo se mejora a partir de la formulación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen que, para los estados fundamentales, el modelo de Thomas-Fermi puede considerarse como una aproximación a una teoría exacta, la teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory). En este formalismo, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, de esta manera, la energía del estado basal E_0 es un funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

La DFT se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [35] los cuales se describen a continuación.

2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Primer teorema: La densidad como variable básica

Considerando un gas de electrones homogéneos, donde estos se mueven por efecto de un potencial externo (V_{ext}) y están sujetos a la repulsión Coulombica (V_{ee}), se establece que hay una correspondencia entre la (ρ_0) y el (V_{ext}). De esta manera, se puede decir que en su estado base la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema. La demostración de éste teorema se omite aquí, sólo se indica que se puede ver la demostración en las referencias [35, 40]. El operador correspondiente toma la siguiente forma,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} , \quad (2.1)$$

El teorema establece que el potencial externo es una función única de la $\rho(\vec{r})$ del estado base, dado que V_{ext} determina a \hat{H} , por lo tanto, se tiene que todas las propiedades del estado base de un sistema de muchas partículas son un funcional único de la $\rho(\vec{r})$ y la energía total toma la forma,

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ext}[\rho_0]. \quad (2.2)$$

Segundo teorema: El principio variacional

El segundo teorema establece que se puede encontrar la energía total de un sistema empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\hat{T}[\rho_0] + \hat{V}_{ee}[\rho] \int V(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} > E'_0[\rho_0], \quad (2.3)$$

donde $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ es la función universal, válida para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo, siempre que se cumpla

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.4)$$

Por lo tanto, la energía obtenida a partir de una densidad de prueba será siempre mayor a la energía del estado base y solamente serán iguales si $\rho = \rho_0$. Entonces,

$$T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \geq T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]. \quad (2.5)$$

En consecuencia, la densidad electrónica del estado fundamental se puede calcular de forma exacta, encontrando aquella densidad que minimice la energía del estado fundamental como sigue:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (2.6)$$

Mediante el uso de éstos teoremas se puede establecer que, dada una densidad electrónica y aplicando el formalismo de Hohenberg-Kohn, se puede resolver la ecuación para la energía total en el estado fundamental mediante el método variacional.

2.2. Método de Kohn-Sham

Con la finalidad de resolver el problema de Hohenberg y Kohn, en 1965 Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad ρ_0 y a partir de ella, la energía E_0 . Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad sólo arroja resultados aproximados, ya que opera con funcionales que son desconocidos. En este formalismo se considera un sistema de referencia ficticio (s), en el cual, los electrones no son interactuantes y experimentan un mismo potencial externo $v_s(\vec{r}_i)$ que es elegido de manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta del sistema en estudio $\rho_s = \rho_0$ [40, 41].

Considerando el sistema de referencia, se puede definir la energía cinética como,

$$\Delta T [\rho] = T [\rho] - T_s [\rho] , \quad (2.7)$$

donde ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica del sistema real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la del sistema real. La energía $T_s[\rho]$ expresada en términos de los orbitales de Kohn-Sham (los cuales se describirán más adelante) es,

$$T_s [\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle . \quad (2.8)$$

De igual forma para la interacción electrón - electrón resulta ser,

$$\Delta V_{ee} [\rho] = V_{ee} [\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 , \quad (2.9)$$

donde el segundo término corresponde a la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones considerando que están sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ . El factor $1/2$ es necesario para prevenir contar dos veces una repulsión entre los dos electrones, $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ y $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Tomando estas consideraciones, la expresión de la energía total es la siguiente,

$$E_v [\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s [\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc} [\rho] , \quad (2.10)$$

donde $E_{XC} [\rho] = \Delta T [\rho] + \Delta V_{ee} [\rho]$ es la energía de intercambio y correlación. En este término se considera la contribución de la energía cinética a la energía de correlación, la energía de intercambio (que se origina del requerimiento de anti simetría) y la contribución a la energía de correlación originada por las interacciones electrón-electrón que no pueden ser descritas a partir de la interacción electrostática clásica de Coulomb.

En la ecuación 2.10, el primer término corresponde al potencial de interacción núcleo-electrón (V_{Ne}), el segundo término es la energía cinética del sistema no interactuante (obtenida a partir del operador $-\frac{1}{2}\nabla^2$ actuado sobre los orbitales de Kohn-Sham descritos a continuación) y el tercer término corresponde al potencial de interacción electrón-electrón conocido también como termino de Hartree (J).

Una vez establecida la expresión para la energía del sistema, se utiliza el método variacional para obtener la energía del estado base en función de la densidad electrónica a partir de,

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

De la condición anterior es posible encontrar la densidad electrónica del estado base resolviendo un sistema de ecuaciones denominadas ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} , \quad (2.12)$$

de cuya solución se obtienen de los orbitales de Kohn-Sham y a partir de ellos la densidad electrónica del estado base,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 . \quad (2.13)$$

El potencial de Kohn-Sham de la ecuación 2.12 está definido por,

$$V_{KS} = V_{Ne} + J + V_{XC} . \quad (2.14)$$

El potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{XC} = \delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})$. De esta manera es posible determinar la E_0 a partir de la densidad electrónica, siempre que puedan calcularse los orbitales de Kohn-Sham y se conozca el funcional E_{XC} ; sin embargo, no existe una expresión analítica exacta para $E_{XC}[\rho]$. Es por ello que se han desarrollado varias aproximaciones para el cálculo de $E_{XC}[\rho]$ y de esta manera obtener la energía del estado fundamental.

Es importante señalar que, los potenciales $V_{Ne} + J + V_{XC}$ dependen de la densidad electrónica, la cual se debe obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham resolviendo la ecuación de valores propios 2.12, que a su vez requiere que V_{KS} esté definido. Para salir este bucle y poder calcular los orbitales de Kohn-Sham la ecuación 2.12 debe ser resuelta mediante un ciclo auto-consistente. El cual es un método iterativo donde al comienzo del ciclo se propone una densidad electrónica inicial o de prueba (ρ_0) con la

cual se construyen los potenciales de KS y se resuelven las ecuaciones diferenciales de KS para obtener una nueva densidad electrónica de salida (ρ_1) la cual se compara con la densidad electrónica inicial, si satisface un criterio de convergencia $|\rho_1 - \rho_0| \approx 0$ el problema está resuelto sino se vuelve a iniciar el ciclo con $\rho_{(n+1)}$. Este proceso se repite hasta satisfacer dicho criterio [38]. En la Figura 2.1 se muestra el ciclo auto-consistente para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

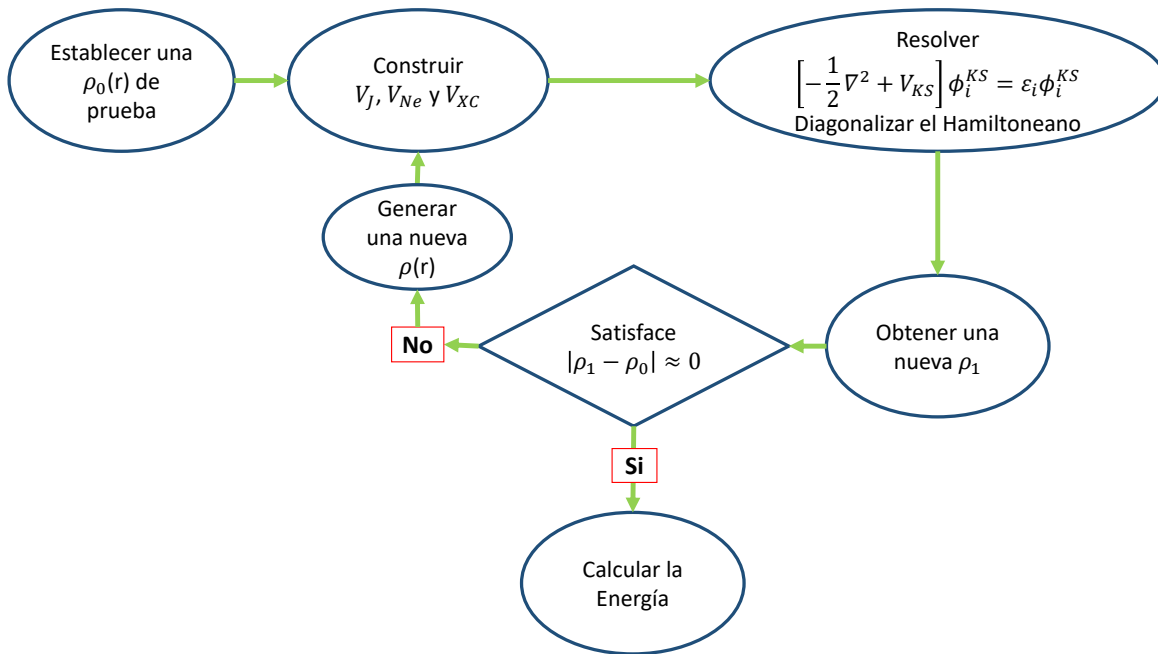


Figura 2.1: Esquema ilustrativo del potencial y de su función de onda correspondiente para todos los electrones (línea sólida) y el pseudoelectron (línea punteada). El radio en el que coinciden todos los valores de electrones y pseudopotenciales se designa r_c .

Hasta ahora se han descrito las ecuaciones de Kohn-Sham sin considerar la polarización de espín. Para sistemas que toman en cuenta la polarización de espín Von Barth propuso generalizar las ecuaciones de Hohenberg, Kohn y Sham. En esta aproximación se propone sustituir el potencial externo V_{ext} y la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ por un potencial externo y densidad electrónica dependiente del espín ($V_{ext}^{\alpha\beta}$) y $\rho(\vec{r})^{\alpha\beta}$, donde

la matriz de densidad está definida por,

$$\rho(\vec{r})^{\alpha\beta} = \langle \Psi | \theta_\beta^\dagger(\vec{r}) \theta_\alpha(\vec{r}) | \Psi \rangle . \quad (2.15)$$

Siguiendo con lo propuesto por Kohn-Sham, Von Barth considera una función universal dependiente del espín $F[\rho^{\alpha\beta}]$ [42], de esta forma la energía del sistema está dada por,

$$E[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] = T[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] + J[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] + E_{XC}[\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})] . \quad (2.16)$$

La energía del estado base se determina mediante el principio variacional bajo la condición de que se conserva el número de electrones $N = \sum_\alpha \rho^{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}$, lo cual resulta en dos ecuaciones unielectronicas acopladas de Kohn-Sham,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_C[\rho^\alpha] + V_{Ne}[\rho^\alpha] + V_{XC}[\rho^{\alpha\beta}] \right\} \theta_i^\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_i^\alpha \theta_i^\alpha(\vec{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^\alpha , \quad (2.17)$$

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

donde el potencial de intercambio y correlación V_{XC} no se conoce con exactitud, como sucede para el caso sin polarización de espín, por lo cual se recurre a aproximaciones.

2.3. Energías de correlación e intercambio, E_{XC}

Dado que no existe una fórmula analítica exacta para la energía de intercambio-correlación se recurre a aproximaciones, de esta manera, los resultados obtenidos a partir de la teoría del funcional de la densidad dependerán de la elección de la aproximación más apropiada de acuerdo al sistema de estudio y de las propiedades que se deseen

determinar.

2.3.1. Aproximación de la Densidad Local (*LDA*)

En la aproximación de la densidad local Hohenberg y Kohn demostraron que, si la densidad electrónica varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía de intercambio y correlación se puede expresar como,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.19)$$

donde la integral corre sobre todo el espacio y $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho(\vec{r}))$ es la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad $\rho(\vec{r})$ [36]. Si se considera la densidad de espín, la energía de intercambio-correlación se escribe como,

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.20)$$

El gas de electrones homogéneo es eléctricamente neutro, no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme. Dentro de esta aproximación, la E_{XC} se expresa como la suma de la parte de intercambio y la de correlación,

$$\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})). \quad (2.21)$$

La parte de intercambio $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$, representa la energía de intercambio en un gas de electrones uniforme de una densidad particular, originalmente fue descrita por Bloch y Dirac en 1920,

$$\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.22)$$

Mientras que la parte de correlación $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$ ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función ε_C^{VWN} [43].

2.3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (*GGA*)

Con la finalidad de mejorar la aproximación *LDA*, la cual está basada en el modelo de un gas uniforme de electrones, se considera la variación de la densidad electrónica con la posición mediante el gradiente de la densidad electrónica en cada punto en el espacio, para así considerar el carácter no ideal de la densidad electrónica, en otras palabras, un gas de electrones no homogéneo [44]. La E_{XC} con polarización de espín se describe como,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

En los estudios se utiliza la aproximación del gradiente generalizado en la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), porque la parametrización de los términos utilizados son constantes fundamentales [45]. En esta aproximación la energía de correlación se expresa como,

$$E_C^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d(\vec{r})\rho \left[\varepsilon_C^{unif}(\rho) + H(\rho, \nabla\rho) \right], \quad (2.24)$$

donde el término H incluye los efectos del gradiente y $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$. El término de intercambio está dado por,

$$E_X^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d(\vec{r})\rho\varepsilon_X^{unif}(\rho)F_X(s), \quad (2.25)$$

donde $F_X(s)$ es un factor de mejora que introduce el efecto del gradiente y que corres-

ponde al caso del gas de electrones no interactuantes uniforme cuando $F_X(0) = 1$.

2.4. Interacciones electrón-ion

Usualmente nos interesamos por los electrones de valencia de un átomo, porque desempeñan el papel dominante de la formación del enlace químico y de las propiedades físicas-químicas que se derivan. Por lo contrario, los electrones más cercanos al núcleo son menos afectados o perturbados por el ambiente que rodea al átomo. Por esa razón se considera de forma explícita solo a los electrones de valencia y se toma al núcleo y a los electrones más cercanos al núcleo (electrones del *corozo*) como un solo elemento. Si se emplearán ondas planas para la expansión de los orbitales mono-electrónicos correspondientes a los electrones de valencia surge una desventaja, cerca del núcleo atómico las funciones de los electrones de valencia presentan oscilaciones muy rápidas ya que estas deben ser ortogonales a aquellas de los electrones cerca del núcleo.

Al considerar a los electrones más cercanos al núcleo y al núcleo como un solo elemento, esta interacción se reemplaza por un potencial más débil llamado pseudopotencial [38]. La función de un pseudopotencial consiste en imitar la manera en que los electrones de valencia ven la combinación neta del núcleo más los electrones internos. Ya que el pseudopotencial elimina el problema de los estados del ion, las pseudofunciones de onda solamente necesitan reproducir las funciones de onda verdaderas de los electrones en la región de valencia dejando con menor cantidad de nodos para las funciones cerca del núcleo.

Reduciendo el número de ondas planas requeridas en la expansión de los orbitales mono-electrónicos ayuda a simplificar los cálculos de la estructura cristalina. De esta forma el uso de pseudopotenciales reduce el tiempo computacional generando precisio-

nes comparables a las obtenidas con cálculos donde se consideran todos los electrones.

Dos tipos de pseudopotenciales son los más utilizados en cálculos de primeros principios, estos se describen a continuación.

2.4.1. Pseudopotenciales que conservan la norma

Las propiedades de los pseudopotenciales que conservan la norma es que sus eigenvalores del potencial con todos los electrones y el pseudopotencial deben ser los mismos dentro del radio de corte (r_c), es decir, la función de onda y la pseudofunción de onda tienen la misma densidad de carga dentro del *carozo* $|\Psi_{pseudo}|^2=|\Psi|^2$ [118].

Después de un cierto radio de corte la función de onda calculada con todos los electrones y la pseudofunción de onda deben ser iguales ($\Psi = \Psi_{pseudo}$), de esta forma el pseudopotencial debe reproducir el comportamiento de todos los electrones fuera del *carozo*. Además, las pseudofunciones de valencia deben contener la menor cantidad de nodos para el rango de $0 \leq r \leq r_c$ con el fin de facilitar su expansión en conjuntos base [119, 120, 121]. En la Figura 2.2 se ilustra el potencial de los electrones en el *carozo* (AE, *all-electron*) y un pseudopotencial.

2.4.2. Pseudopotenciales ultra suaves

Dado que los pseudopotenciales que conservan la norma requieren de una gran cantidad de ondas planas para describir los estados de valencia que oscilan cerca del *carozo*, una posible solución es incrementar el radio de corte, pero a costa de que el pseudopotencial pierda transferibilidad, esto restringe su uso en diferentes ambientes químicos.

En este trabajo se utilizarán pseudopotenciales ultrasuaves [122], los cuales reducen la cantidad de ondas planas para la expansión de los estados electrónicos de valencia.

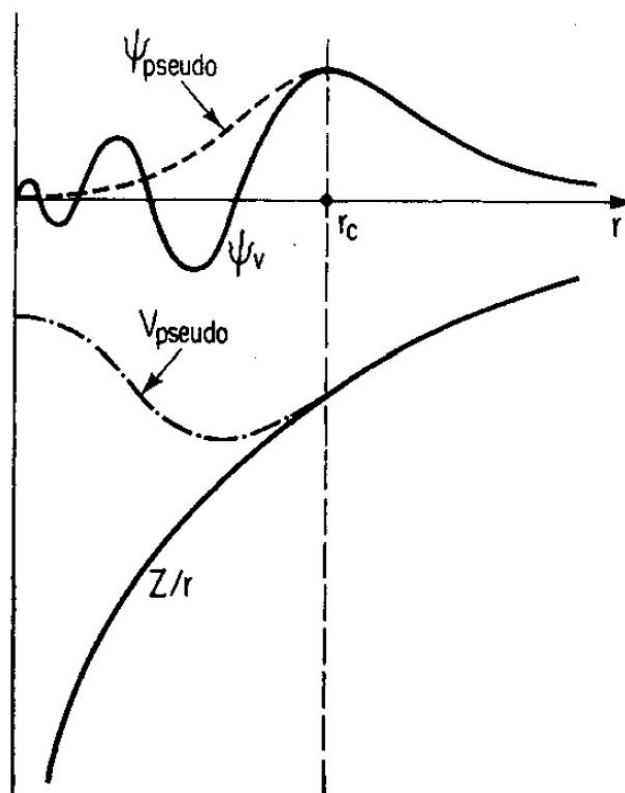


Figura 2.2: Esquema ilustrativo del potencial y de su función de onda correspondiente para todos los electrones AE (línea sólida) y el pseudoelectrón (línea punteada). El radio en el que coinciden todos los valores de electrones y pseudopotenciales se designa r_c .

Los pseudopotenciales de Vanderbilt son una buena alternativa, porque relaja la condición de la conservación de la norma, generando así pseudopotenciales que presentan la menor cantidad de nodos en las pseudofunciones de onda dentro de la región del *carozo*, facilitando la expansión en una cantidad menor de funciones base. Esta aproximación permite el uso de pseudopotenciales en una mayor cantidad de ambientes químicos sin necesidad de incrementar el radio de corte. Para compensar la carga perdida al relajar la conservación de la norma se hace un aumento de esta en la región del *carozo*. Entonces, este tipo de pseudopotenciales se divide en una parte localizada dentro del *carozo* y otra parte suave que se extiende hacia afuera [122].

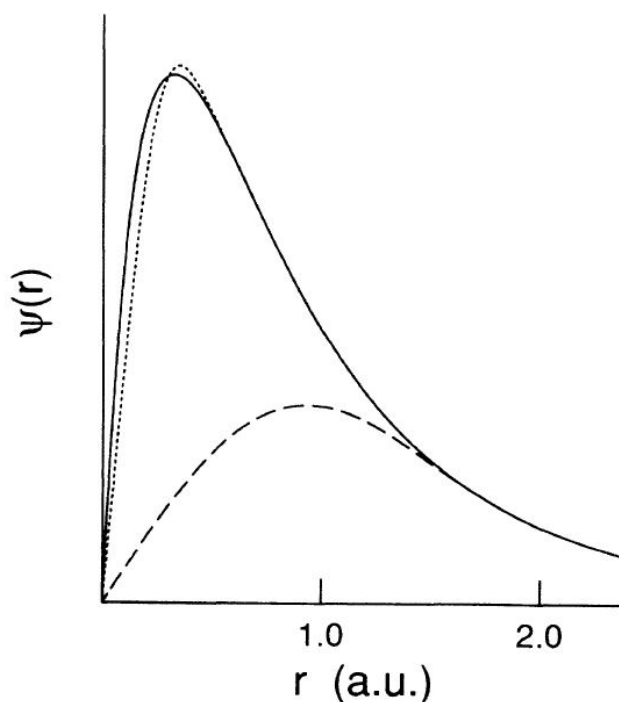


Figura 2.3: Se muestra la función de onda radial del oxígeno $2p$ (línea sólida) y las pseudo funciones de onda usando el método propuesto por Hamann, Schlüter y Chiang (línea punteada) y el calculado por el método ultrasuave (línea discontinua).

2.4.3. Ondas planas aumentadas con proyectores (*PAW*)

Como se ha descrito antes, las ecuaciones de KS son resueltas para los electrones de valencia. De esta forma los pseudopotenciales son construidos de tal forma que el potencial de dispersión es posible obtenerlo a partir de un cierto radio desde el *carozo*, el inconveniente de este método es que se pierde toda la información sobre la función de onda completa cerca de los núcleos. Una aproximación diferente fue propuesta por Blöchl en 1994 [123] conocido como el método de ondas planas aumentadas (*APW*, *augmented-plane-wave method*), en donde el espacio se reemplaza por una función de onda electrónica (dentro de cierto radio que se considera como núcleo atómico) por una pseudofunción de onda (expresada con una base de ondas planas radiales alrededor de cada átomo) más suave mediante una transformación lineal [46].

Tanto el pseudopotencial Vanderbilt y el método PAW, las funciones de onda no conservan la norma y generalizan pseudopotenciales separables, lo que es una extensión de los potenciales de Kleinman-Bylander [123]. Los ingredientes principales de estos pseudopotenciales ultrasuaves y los del método de PAW son similares; sin embargo, el método PAW trabaja directamente con las funciones de onda y los potenciales completos e incluye los estados centrales. Esto permite que las ondas aumentadas se descompongan en varias partes, principalmente en funciones parciales y funciones parciales suaves, que se manejan convenientemente en su propia representación.

Por otro lado, el método PAW permite ir de una función de onda AE a una pseudofunción del espacio de Hilbert (*PS*), mediante $|\psi_n\rangle = \hat{\tau}|\hat{\psi}_n\rangle$, donde $\hat{\tau}$ es el operador lineal de transformación [123]. Este método es más riguroso para la reconstrucción de las funciones de onda porque todas las funciones de onda toman lugar en el proceso de apantallamiento. Mientras los pseudopotenciales ultra suaves introducen el operador de superposición y la carga local para recuperar las propiedades de dispersión del pseudopotencial cuando la condición de conservación de norma es relajada con la finalidad de obtener funciones de onda PS suaves, en el método de PAW la no conservación de la norma de las funciones de onda PS es natural.

Si se analiza desde el punto computacional, el método PAW y los pseudopotenciales ultrasuaves son equivalentes respecto a la convergencia de las ondas planas si se considera una construcción de no conservación de la norma de las funciones PS. Sin embargo, el método PAW muestra una ligera eficiencia al tratar la expansión de un centro en un mallado radial, lo que reduce el costo computacional a comparación con la representación de ondas planas. Además, el corte de las ondas planas para la densidad de carga puede ser substancialmente baja en el método PAW porque el aumento de la densidad no es directamente añadido al mallado de densidad. El método PAW se empleó para realizar el estudio de la interacción del Cr en la superficie GaN(111) implementado en

el programa VASP.

2.5. Teorema de Bloch

Para el cálculo de la estructura electrónica de sistemas periódicos es conveniente aplicar el teorema de Bloch. De esta forma un orbital mono-electrónico de Kohn-Sham puede ser escrito como el producto de una parte ondulatoria, $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, con una función $u(\vec{r})$, que es periódica con la red cristalina,

$$\psi_i^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u(\vec{r}) , \quad (2.26)$$

donde \vec{k} es el vector de onda restringido a la primera zona de Brillouin. La función $u(\vec{r})$ es la suma de un conjunto infinito pero discreto de ondas planas, está en términos de los vectores \vec{G} que pertenecen a la red recíproca.

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{G})\vec{r}} . \quad (2.27)$$

Con la aplicación del teorema de Bloch se trata el problema de calcular un número infinito de orbitales mono-electrónicos, con solo calcular los orbitales mono-electrónicos de los electrones contenidos en la celda unitaria. En donde la expansión de cada uno de los orbitales pasa a ser sobre un conjunto discreto de vectores \vec{G} , que son exclusivos de la red recíproca y son de cierta forma infinitos, así los orbitales mono-electrónicos se escriben como la suma de todos los orbitales mediante,

$$\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} . \quad (2.28)$$

Dado que en un sistema de muchos electrones el cálculo de la energía se dificultaría

porque se deberían calcular las funciones de onda para cada número de electrones en el sistema y cada función de onda electrónica se extendería en todo el sólido, el teorema de Bloch para un sólido periódico cada función de onda electrónica puede ser escrita como el producto de una celda periódica. Adicionalmente se requiere establecer un parámetro máximo $\left(\frac{1}{2}(k + G)^2 \leq E_{cut}\right)$ para truncar la expansión, ya que las componentes de los coeficientes de Fourier de menor energía cinética son más significativas. Sin embargo, el truncamiento de la base genera un error en la energía total, para reducir este error de una forma sistemática se debe aumentar la energía de corte hasta que la energía total calculada converja dentro de la tolerancia requerida [38]. La energía de corte para un pseudopotencial que conserva la norma es del orden de 75 Ry, generalmente es el valor donde se empieza a observar una tendencia lineal. En nuestro caso, con los pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt y PAW, se evita el uso de energías de corte tan altas lo que reduce el costo computacional. En la Figura 2.4 se muestra la optimización de la energía de corte para el nitruro de galio con pseudopotenciales Vanderbilt y PAW, se puede observar que con el método PAW a menor energía de corte se estabiliza la energía total, alrededor de los 20 Ry; sin embargo, para tener compatibilidad con el pseudopotencial Vanderbilt se ha considerado truncar la expansión en ondas planas desde 30 Ry reduciendo el costo computacional.

2.6. El espacio recíproco

Muchos de los cálculos de un cristal o sistema periódico involucran la integración de las funciones periódicas de un vector de onda de Bloch sobre toda la primera zona de Brillouin. Ya que en esta zona la densidad de puntos k es proporcional al volumen del sólido, donde el número grande de electrones implica un número infinito de puntos k que será evaluado para cada punto de ese conjunto infinito. Para optimizar los cálculos,

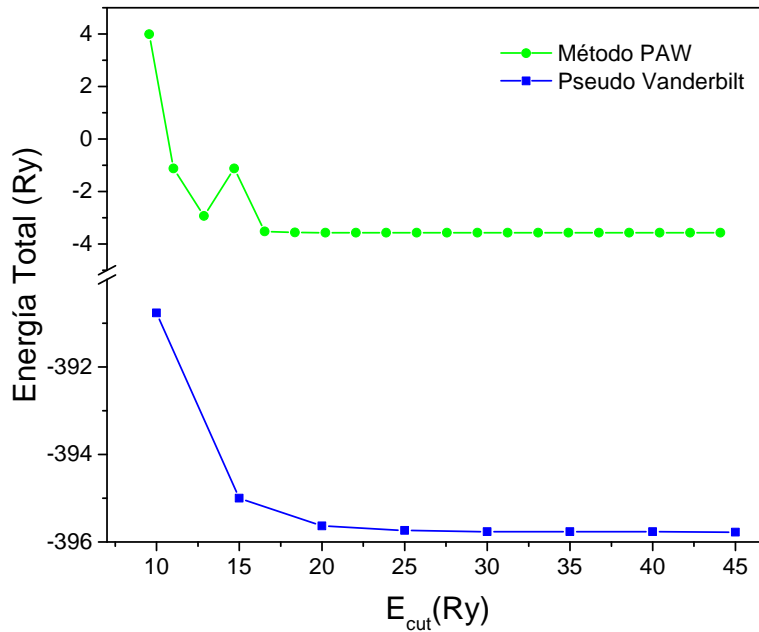


Figura 2.4: Curva de la energía total en función de la energía de corte para el nitruro de galio en bulto usando pseudopotenciales ultra suaves tipo Vanderbilt (línea azul) y PAW (línea verde).

es útil calcular estas funciones en un conjunto de puntos cuidadosamente seleccionados en la zona de Brillouin. Para abordar esta problemática se han desarrollado varios métodos para muestrear el espacio recíproco. El método propuesto por H.J. Monkhorst y J. D. Pack resulta ser uno de los más eficientes para generar el conjunto de puntos especiales en la zona de Brillouin [124]. Ya que consiste en generar conjuntos de puntos igualmente espaciados, que permiten muestrear de mejor forma el espacio recíproco. Una característica importante de este método es que en el mallado de puntos k en el espacio recíproco toma en cuenta que, hasta una cierta distancia, los vecinos del punto en cuestión son equivalentes a dicho punto. Esta consideración reduce el número de puntos necesarios para la generación del mallado de puntos k . En esta tesis se emplea este método ya que es el más usado para el muestreo de la primera zona de Brillouin en metales y semiconductores.

2.7. Aproximación de Hubbard ($LDA+U$)

A pesar de los esfuerzos que la aproximación de la densidad local hace para describir sistemas con alta correlación electrónica, el estado base de estos sistemas no se describen adecuadamente, principalmente donde se implican a los orbitales d y f . Por ejemplo, los aislantes Mott-Hubbard que son caracterizados por bandas estrechas de orbitales $3d$ y $4f$ cercanas al nivel de Fermi [136]. Para describir adecuadamente estos sistemas se ha agregado un término a esta aproximación. La corrección más conocida es la de Hubbard ($LDA+U$) que es similar al modelo de impurezas de Anderson [138], la cual se basa en el trabajo de Anisimov que fue desarrollado en la década de los 90s [139, 140, 141].

Esta corrección incluye un potencial dependiente de la ocupación orbital, de esta forma se trata directamente la repulsión de Coulomb entre los electrones d o f y se corrige la contribución del campo medio de la interacción $d-d$ y $f-f$ con una correlación-atómica. Los niveles de correlación electrónica se pueden clasificar en sistemas débilmente correlacionados, donde no hay gran repercusión en las propiedades de los sistemas con orbitales s y p ; mientras los sistemas medianamente correlacionados son lo que contienen electrones d , estos tienen un mayor peso de dicho efecto en las propiedades del sistema y los sistemas fuertemente correlacionados son aquellos que tienen electrones $4f$ y $5f$, característico de sistemas que contienen iones de lantánido y actínidos [137].

Dado que la correlación electrónica se produce por el movimiento de las partículas, en donde se tiene en cuenta que dichas interacciones son cuasi-instantáneas, el concepto de correlación fuerte se usa para describir condiciones cuando la repulsión Coulombica entre electrones inhibe en gran manera su movimiento, produciendo los electrones localizados. Esta inhibición de movimiento es la responsable de que no se tenga un comportamiento fácil de describir [137].

La aproximación LDA+U toma en cuenta la matriz de ocupación de los orbitales

localizados $n_m^{(\sigma)}$ de sitio m con un electrón de spin σ ; el principio de exclusión de Pauli restringe la ocupación de un orbital con dos espines idénticos [142]. De esta forma el funcional de la energía total es dependiente de la densidad electrónica, de la matriz de ocupación del orbital y del espín, la expresión de este funcional es,

$$E^{SLDA+U} = E^{LDA} + E^U - E^{dc}, \quad (2.29)$$

donde E^U describe la polarización del orbital en términos del potencial V_{ee} , la cual representa el potencial de interacción Coulombica apantallada entre electrones no localizados. El doble conteo de la auto-interacción se representa por E_{dc} , la cual está en función de los parámetros de interacción Coulombica e intercambio apantalladas en el orbital y cuyo funcional de intercambio-correlación es de la forma $E_{XC}[\rho^\sigma, \hat{n}^\sigma] = E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma] + \Delta E[\hat{n}^\sigma]$ [143]. El primer término representa la energía LSDA convencional y el segundo término relaciona los estados ocupados y desocupados entre las sub-bandas mediante el parámetro de interacción de Coulomb (U). Anderson [138] propone separar los electrones en dos subsistemas,

- Los electrones delocalizados (itinerantes) s y p se describen usando el potencial de un electrón independiente del orbital ($V_{XC}[\rho]$) tipo LDA [143].
- Electrones localizados d o f para los cuales la interacción $d-d$ ($f-f$) de Coulomb y la degeneración se toma en cuenta. Considerando esta interacción el Hamiltoniano modelo es [142, 144],

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{i,j}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} \hat{n}_{im\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \hat{n}_{im'\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}, \quad (2.30)$$

donde $\hat{c}_{im\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{im'\sigma}$ son los operadores de creación y aniquilación de un electrón con un orbital de índice m y espín ($\sigma = \uparrow \downarrow$) en el sitio i . Cuando los electrones están fuertemente

localizados se describen por un proceso llamado “salto” entre los sitios de la red i y j , desde un sitio atómico hacia sus vecinos, cuya amplitud t es proporcional a la dispersión de los estados electrónicos de valencia y representa el término de una sola partícula de la energía total. El segundo y tercer término de la ecuación describen la interacción de los electrones localizados, donde U y J representan la interacción de Coulomb e intercambio en el sitio, de esta forma son dependientes solo de la posición i , pero independiente del número cuántico azimutal m , el cual se considera como una simplificación de la teoría de Hartree-Fock por un promedio esférico. Estos términos son considerados como un parámetro ajustable [145].

Al realizar la corrección al funcional LSDA para electrones localizados, se debe evitar el doble conteo. En donde las fluctuaciones alrededor de las ocupaciones promedio se desprecian, porque se asume que el potencial de intercambio-correlación es función de las densidades de carga y espín. Bajo la aproximación del campo medio (*MFA*) se puede escribir como,

$$\widehat{n}_{m\sigma}\widehat{n}_{m'\sigma'} = \widehat{n}_{m\sigma}\widehat{n}_{m'\sigma'} + \widehat{n}_{m'\sigma'}\widehat{n}_{m\sigma} - n_{m\sigma}n_{m'\sigma'} , \quad (2.31)$$

donde $n_{m\sigma}$ es el valor medio de $\widehat{n}_{m\sigma}$ y $n_{\sigma} = \sum_m n_{m\sigma}$. Tomando en cuenta esta aproximación en la ecuación 2.30, la expresión para la energía potencial en la aproximación MFA es,

$$E^U = \frac{U}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{i-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma}n_{im'\sigma} . \quad (2.32)$$

Existen diversas teorías para la corrección de energía de doble conteo. Solovyev *et al.* [145, 146] hace referencia a la aproximación MFA, en la cual se propone extraer una energía como función únicamente del número de electrones localizados por el espín $n_{i\sigma}$, donde la ocupación de la partícula individual $n_{i\sigma}$ es 0 ó 1, entonces,

$$E^{dc} = \frac{U}{2} \sum_i (n_{i\sigma}n_{i\sigma}n_{i-\sigma}) + \frac{(U-J)}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) . \quad (2.33)$$

Esta energía se resta a E^U para obtener la corrección a la energía total para estados localizados,

$$\Delta E = E^U - E^{dc} = \frac{(U - J)}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}(1 - n_{i\sigma}) = \frac{(U - J)}{2} \sum_{im\sigma} (n_{im\sigma}^2). \quad (2.34)$$

De esta forma, la corrección al potencial para un electrón actúa sobre orbitales localizados, se obtiene mediante la derivada de la energía respecto al número de ocupación $n_{im\sigma}$,

$$\Delta V_{im\sigma} = \frac{\partial \Delta E}{\partial n_{im\sigma}} = (U - J) \left(\frac{1}{2} - n_{im\sigma} \right). \quad (2.35)$$

Siendo así, dependiente de la ocupación del orbital y describe la interacción entre dos orbitales.

2.8. Método de la supercelda

Dado que nuestro interés es estudiar la formación de nanoestructuras de metales de transición sobre las superficies semiconductoras, requerimos usar del método de supercelda porque hay un rompimiento de simetría de translación en alguna de las direcciones y mediante este método podemos recobrar la periodicidad. Este método considera una periodicidad artificial producto de incluir un espacio vacío en una o más coordenadas dependiendo del sistema que se desea tratar. Comúnmente se recomienda tener un espacio vacío del orden de 10 Å para sistemas $2D$, esto con la finalidad de evitar las interacciones entre rebanadas adyacentes, además se requiere de aumentar la periodicidad del plano $x-y$. En nuestros sistemas $2D$ el espacio vacío es del orden de 15 Å. Para el caso de simular moléculas o cúmulos (clusters) se necesitará aislarlos dentro de un espacio vacío en sus tres direcciones, ya que estos son $0D$.

2.9. Metodología computacional

Se han realizado cálculos de primeros principios usando la teoría del funcional de la densidad. Para el caso de la adsorción e incorporación del Cr y Mn sobre la superficie de GaAs(111) y Mn sobre GaN(111) se utilizó el código PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) del paquete *Quantum ESPRESSO* (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization (GNU General Public License)) que usa como base ondas planas y pseudopotenciales. Para el caso de la adsorción de Cr sobre la superficie de GaN(111) se utilizó el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW, projector-augmented wave) del paquete *VASP* (Vienna Ab-initio Simulation Package), los cuales se encuentra en el centro de supercomputo de la universidad.

- Se emplearon pseudopotenciales para tratar las interacciones electrón-ion y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para describir las energías de correlación-intercambio.
- El primer paso fue optimizar los parámetros de red del GaAs en el volumen. Después, la superficie se modeló mediante el método de la supercelda. Se consideró la periodicidad 1×1 para la adsorción e incorporación de Mn en la superficie GaN(111) y 2×2 para la adsorción e incorporación de Cr en las superficies GaN(111) y GaAs(111).
- La supercelda de la superficie GaAs(111) está compuesta de una rebanada de GaAs del orden de 10 \AA , la cual tiene cuatro bicapas de GaAs. Para la superficie de GaN(111) está compuesta de cuatro bicapas de GaN, del orden de 8.57 \AA . Para ambas superficies los enlaces sueltos en la parte inferior de las rebanadas se enlazaron con pseudoátomos de hidrogeno. Para simular el volumen del material, la optimización de la superficie se hizo dejando en un inicio las cuatro bicapas de la rebanada (GaAs o GaN) fijas y los átomos de H libres. Posteriormente se

dejaron los átomos de H fijos junto con la bicapa inferior de la rebanada, mientras las posiciones de las demás bicapas de la superficie se dejan en libertad para la relajación estructural.

- Para evitar la transferencia de carga entre dos rebanadas consecutivas, se utilizó un espacio vacío con un espesor del orden de 10 Å.
- El muestreo de la primera zona de Brillouin para la integración en el espacio recíproco se realizó con el método de puntos especiales de Monkhorst-Pack. El mallado de puntos K es de $5 \times 5 \times 1$ para la periodicidad 2×2 .
- Para la adsorción e incorporación del Mn en la superficie de GaAs(111) los estados de Kohn-Sham se expanden en ondas planas, para la paquetería de *Quantum ESPRESSO* se usó una energía de corte de 30 Ry, con una densidad con energía de corte de 240 Ry.
- En la adsorción e incorporación del Cr en la superficie GaN(111), la representación de los núcleos y iones se hizo mediante el método de ondas planas aumentadas con proyectores PAW, resolviendo explícitamente para los siguientes electrones: Ga $s2$ y $p1$ ($13e^-$); N $s2$ y $p3$ ($5e^-$); Cr $p6$ $d5$ y $s1$ ($12e^-$). Las funciones de onda electrónica se representaron en una base de onda plana truncada a 400 eV.

2.10. Depósito de metales sobre estructuras tipo zinc-blenda

Para el estudio de la adsorción e incorporación de los metales de transición en las superficies semiconductoras de fase zinc-blenda se realizó en los sitios de alta simetría

dejando sus coordenadas libres durante la relajación para poder tener un comportamiento similar al que sucede en un experimento.

Estos sitios para la superficie de GaN son descritos como: H3 es el sitio donde los átomos adsorbidos están encima de los átomos de N de la segunda bicapa. Para el sitio T4, los adatomos son colocados sobre los átomos de N de la primera bicapa. El sitio Top, los adatomos están sobre los átomos de Ga de la primera monocapa y para el sitio Br los adatomos están enlazados con dos átomos de Ga de la primera monocapa.

Se ha considerado la superficie con terminación N para estudiar la incorporación del Cr en la superficie. La incorporación del Cr en la estructura del GaN(111)-(2 × 2) genera que los átomos de Cr reemplacen a los átomos de Ga, siendo estos los nuevos adatomos. En la Figura 2.5 muestra el método de adsorción e incorporación del Cr en la superficie de GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga.

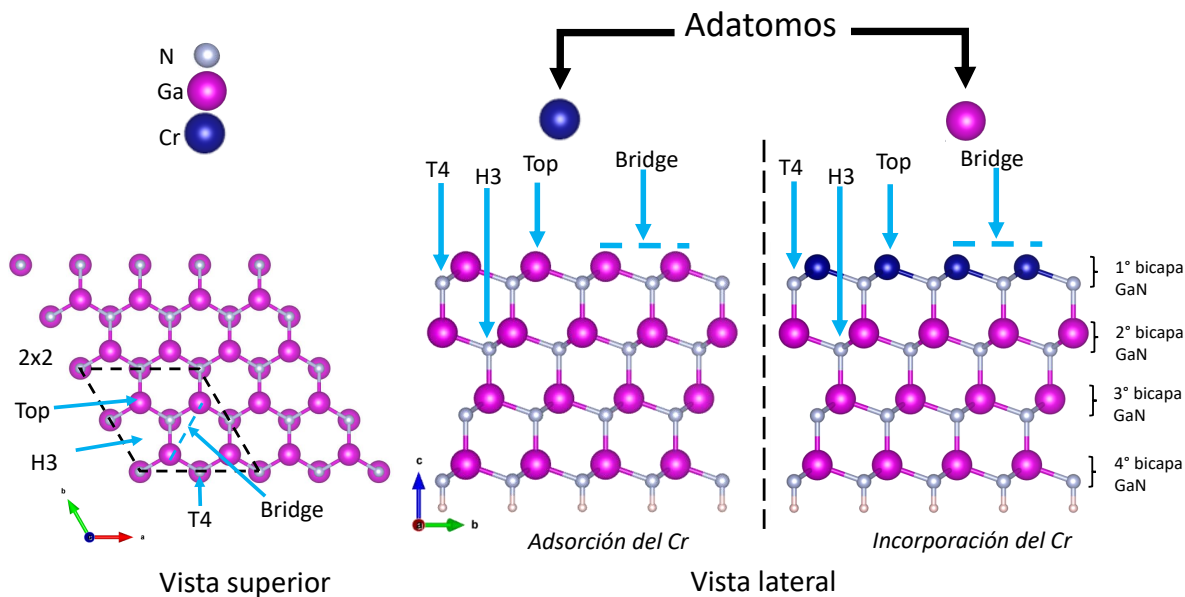


Figura 2.5: Adsorción e incorporación de átomos de Cr en los sitios de alta simetría en la superficie GaN(111)-(2 × 2).

También se tomó en cuenta la variación de la cobertura de la superficie, partiendo desde 1/4 hasta completar 1 monocapa para todos los sitios de alta simetría, como

se muestra en la Figura 2.6. El mismo procedimiento se realizó para la superficie de GaAs(111) con periodicidad (2×2) , ver Figura 2.7.

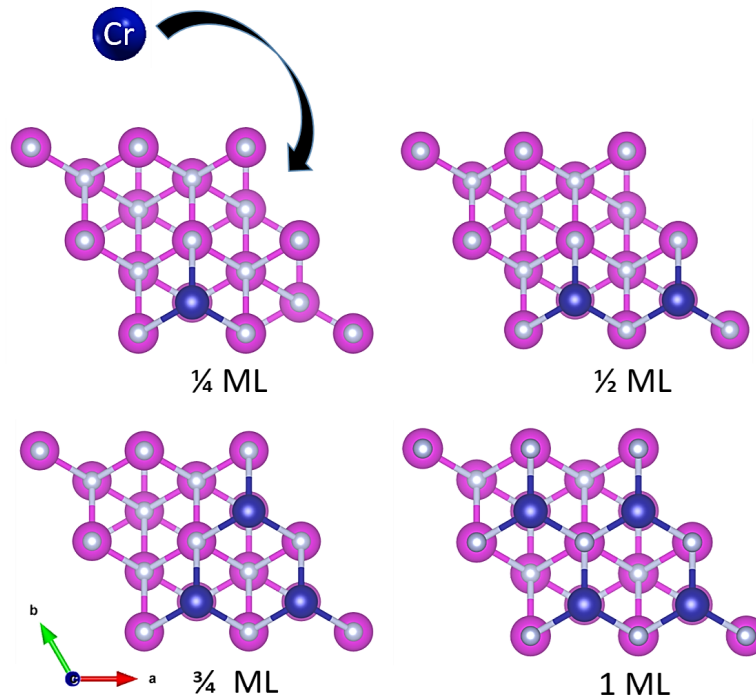


Figura 2.6: Cobertura fraccionaria de la superficie de GaN(111)- (2×2) por átomos de Cr desde 1/4 hasta completar 1 monocapa.

Comparar las energías de todos los sistemas no es apropiado, porque en ellas hay una variación en el número de átomos, no se podría determinar cuál es más favorable. Por esta razón se hizo el cálculo de la energía de formación de superficie [115, 116] (*SFE*, *surface formation energy*) que es independiente del número de átomos en la estructura. El formalismo asume el equilibrio termodinámico entre las estructuras en bulto y de superficie, asumiendo una presión constante y temperatura cero, la ecuación de SFE para el caso general es,

$$E_{\text{formación}} = E_{\text{modelo}} - E_{\text{referencia}} - \sum_i \mu_i n_i, \quad (2.36)$$

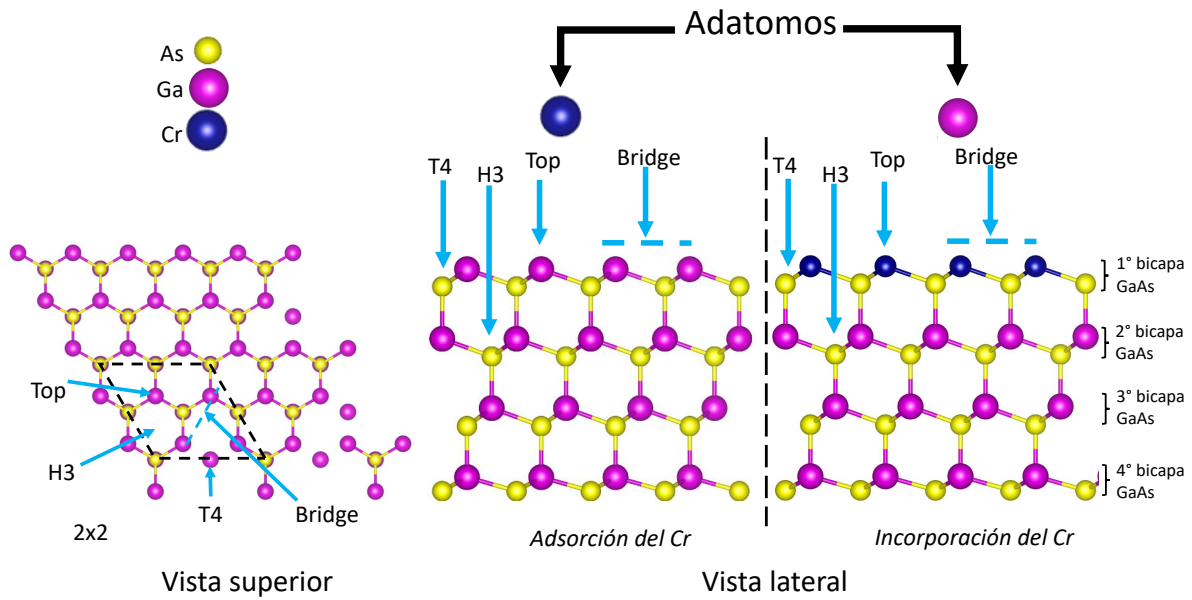


Figura 2.7: Adsorción e incorporación de átomos de Cr en los sitios de alta simetría en la superficie GaAs(111)-(2×2).

donde E_{modelo} es la energía del modelo corresponde a la energía de la superficie a analizar, la $E_{referencia}$ es la energía de la superficie limpia, el término μ_j corresponde a los potenciales químicos de las especies involucradas y n_i es el número de átomos en exceso o déficit de la especie i . La SFE se graficará en función del potencial químico contemplando dos límites determinados por las especies de la superficie, para el GaAs(111) se tomarán en cuenta condiciones ricas en Ga y ricas en As, mientras que para el GaN(111) condiciones ricas en Ga y ricas en N, esto se describirá más adelante.

Capítulo 3

Nanoestructuras de metales de transición sobre superficies zinc-blenda

En este capítulo se presenta el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de átomos de Mn y Cr sobre las superficies de GaN(111) y GaAs(111) con periodicidad (2×2).

Para el caso de la adsorción e incorporación del Cr y Mn sobre las superficies GaAs(111) y GaN(111) se hizo con Quantum ESPRESSO. Mientras que la adsorción e incorporación átomos de Cr en la superficie de GaN(111) el cálculo se realizó con VASP.

Para todos los casos se hizo uso del modelo de supercelda. Los enlaces sueltos en la parte inferior de las bicapas se saturaron con pseudopotenciales de H para poder simular el ambiente de volumen. La adsorción e incorporación de los átomos de metales de transición se hace en los sitios de alta simetría, H3, T4, Top y Br. El movimiento no se restringe durante la relajación de los átomos de Cr sobre la superficie GaN(111) para poder tener un comportamiento similar al que sucede en un experimento. También se

ha considerado que la cobertura sea por fracciones desde 1/4 hasta 1 monocapa (*ML*, *monolayer*).

3.1. Estructura atómica de la superficie *GaAs*(111)

La estructura más estable del arseniuro de galio (*GaAs*) es la zinc-blenda, por ~ 12 meV/átomo de la fase wurtzita [50], caracterizada por el grupo espacial $F-43m$ (space group *216*) con parámetro de red medido experimentalmente de $a=b=c= 5.653$ Å [50], ver Figura 3.1 *a*). Este parámetro se utilizó para la optimización estructural, el parámetro de red calculado es de $a=b=c= 5.748$ Å, estando en buen acuerdo con trabajos previos experimentales y teóricos [50, 51].

Para la construcción de la superficie se hizo uso del método de supercelda. Una vez que se optimizó el parámetro de red en bulto del GaAs en fase zinc-blenda se trazó la celda unitaria de la superficie en la dirección [111] con periodicidad 2×2 , constituida por cuatro bicapas de GaAs, ver Figura 3.1 *b*) y *c*). Se ha escogido esta periodicidad porque es la que mejor interpretación de la superficie ha dado en cálculos anteriores. La celda unitaria a lo largo de esta dirección es hexagonal con parámetro de red $a=b= 8.118$ Å, indicada por la línea de color negro en las Figura 3.1 *b*) y *c*) en vista superior. Los átomos en color magenta corresponden al Ga y los de color amarillo a los As. Con la finalidad de evitar la interacción con la celda superior vecina, se incluyó un espacio vacío mayor 10 Å además de poder simular el ambiente de volumen del GaAs, los enlaces libres de los As en la parte inferior de la superficie se saturaron con pseudoátomos de H con carga de 1.25 eV. El espacio vacío en la parte superior es del orden de 10 Å. Después de optimizar la superficie, la longitud de enlace entre el Ga-As es del orden de 2.41 Å.

En la Figura 3.2 se muestra el gráfico de la SFE de ambas superficies, donde se

puede observar que la terminación Ga es más favorable para todo el rango del potencial químico, desde condiciones ricas en As hasta condiciones ricas en Ga. Sin embargo, se ha reportado que experimentalmente es más factible tener la terminación As [52, 53]. Esto es posible porque la energía de la superficie con terminación As no es mayor a 1.27 eV del cálculo de la energía de formación (*SFE*, *Surface formation energy*). Por esta razón idealmente se estudió la adsorción del Cr en ambas terminaciones, la nomenclatura para la terminación Ga es GaAs(111)A-(2 × 2) y terminación As es GaAs(111)B-(2 × 2).

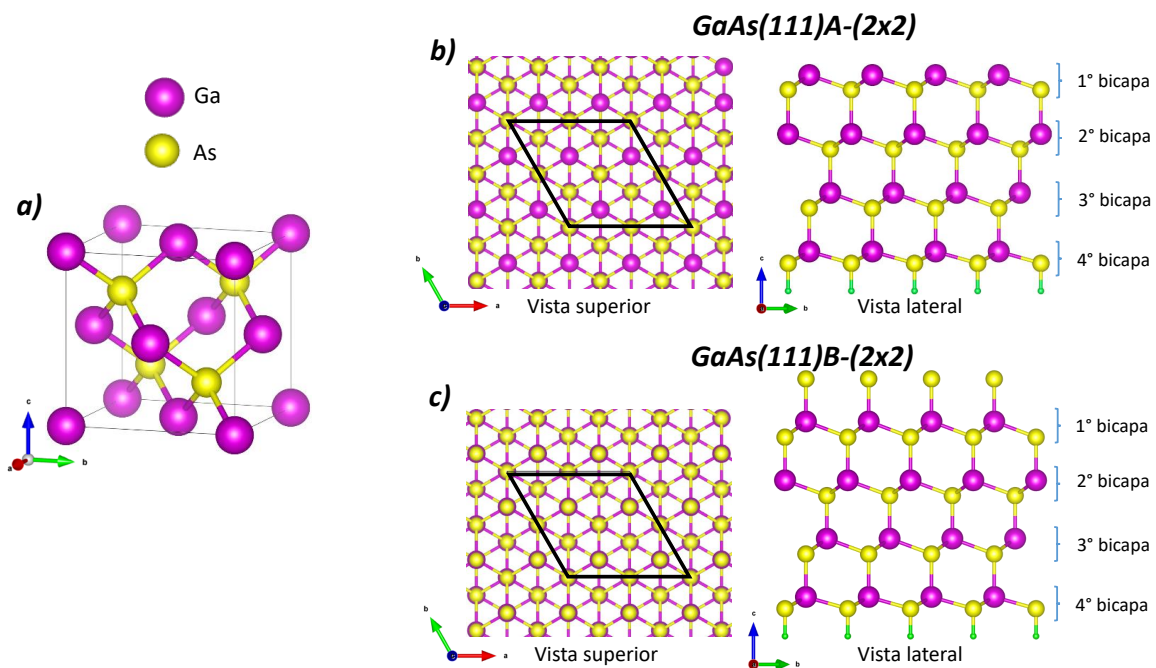


Figura 3.1: En el panel *a*) se muestra la estructura cristalina del Arseniuro de galio en fase zinc-blenda, en el panel *b*) se muestra la superficie GaAs(111)A-(2 × 2) (terminación Ga) y en el *c*) se muestra la superficie GaAs(111)B-(2 × 2) (terminación As).

Para el estudio de las propiedades electrónicas de la superficie GaAs(111), se calcularon las Densidades de Estados (DOS) de las superficies GaAs(111)A-(2 × 2) y GaAs(111)B-(2 × 2), ver Figura 3.3. La referencia de energía para la DOS es la energía de Fermi; se puede apreciar que no se tiene una brecha energética prohibida alrededor de la energía de Fermi (línea de color rojo) para ambas superficies, lo que nos indica

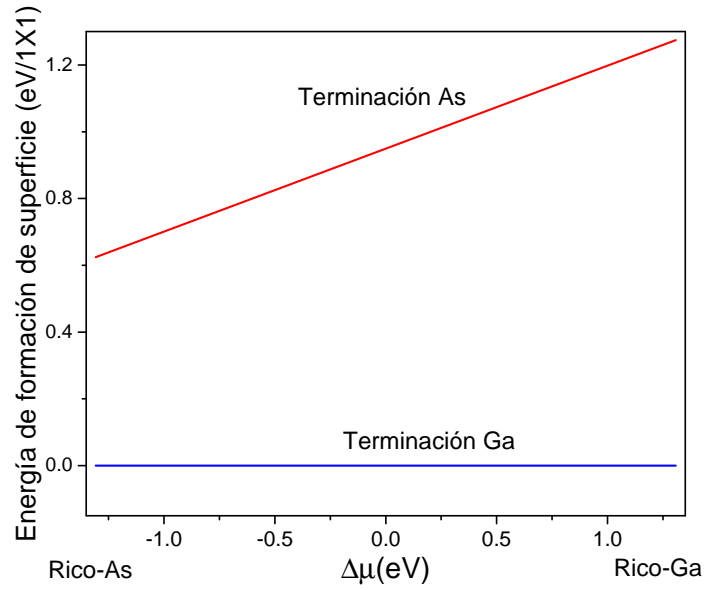


Figura 3.2: Gráfico de la Energía de Formación de Superficie en función del potencial químico del Ga (eV) de la superficie GaAs(111) en fase zinc-blenda, límite inferior corresponde a condiciones ricas en As y el límite superior corresponde a condiciones ricas en Ga.

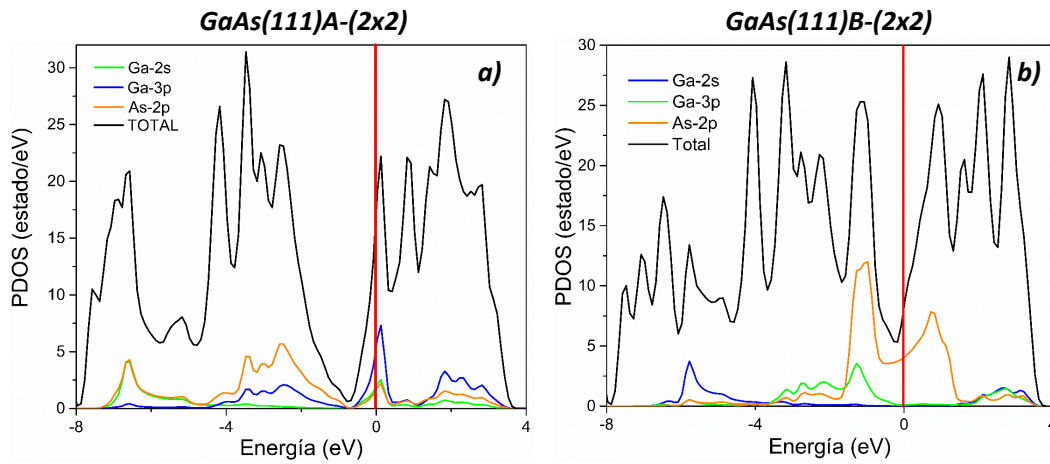


Figura 3.3: Densidad de estados (DOS) para las superficies de GaAs(111)-(2x2), panel a) para la terminación Ga y panel b) para la terminación As.

que tiene un comportamiento metálico. Por debajo y por arriba de la energía de Fermi (en un rango de energías desde -1 eV hasta 0 eV y desde 0 eV hasta 0.5 eV) la mayor contribución a la DOS viene de los orbitales p del Ga, para la superficie GaAs(111)A-(2x2). Mientras para la superficie GaAs(111)B-(2x2) por debajo y arriba de la energía

de Fermi (en un rango de energías desde -1 eV hasta 0 eV y de 0 eV hasta 1 eV) la mayor contribución a la DOS viene de los orbitales p del As.

3.2. Estructura atómica de la superficie GaN (111)

El nitruro de galio (GaN) es un semiconductor que tiene como fase más estable la hexagonal y como meta estable la fase zinc-blenda; sin embargo, se ha podido observar la coexistencia de ambas fases experimentalmente por diversos métodos de crecimiento [58, 57]. Esto se debe a que la diferencia de la energía de cohesión es de 5.6 meV/átomo [59].

Por cuestiones de compatibilidad de propiedades electrónicas y de aplicación en la espintrónica del GaN nos enfocaremos en la fase meta estable. Sus parámetros de red tienen un valor experimental $a= 4.51 \text{ \AA}$, comparándolo con nuestros resultados $a= 4.55 \text{ \AA}$ podemos ver que están en muy buen acuerdo con la literatura [58, 60]. Partiendo de la optimización de los parámetros de red en el volumen se construyó la superficie en la dirección [111], donde la longitud de enlace entre los Ga-N es del orden de 1.97 \AA . En la Figura 3.4 *a)* se muestra la estructura cristalina del GaN en la fase zinc-blenda, en el panel *b)* se muestra la superficie del GaN(111) en vista superior y lateral. La línea negra representa la celda unitaria con una periodicidad de 2×2 . Los átomos en color magenta corresponden al Ga y los de color gris a los N, se puede observar que en esta dirección se tiene una celda hexagonal con parámetro de red $a=b= 6.43 \text{ \AA}$. A partir de los cálculos de la energía de formación (*SFE, Surface formation energy*) se pudo determinar que la superficie con terminación Ga es la más favorable, esta terminación se tomó como referencia para hacer la adsorción e incorporación del Cr en los sitios de alta simetría. En la Figura 3.4 en el panel *c)* se muestra el gráfico de la SFE y en *d)* la densidad de estados (DOS) de la superficie con terminación Ga. La referencia para

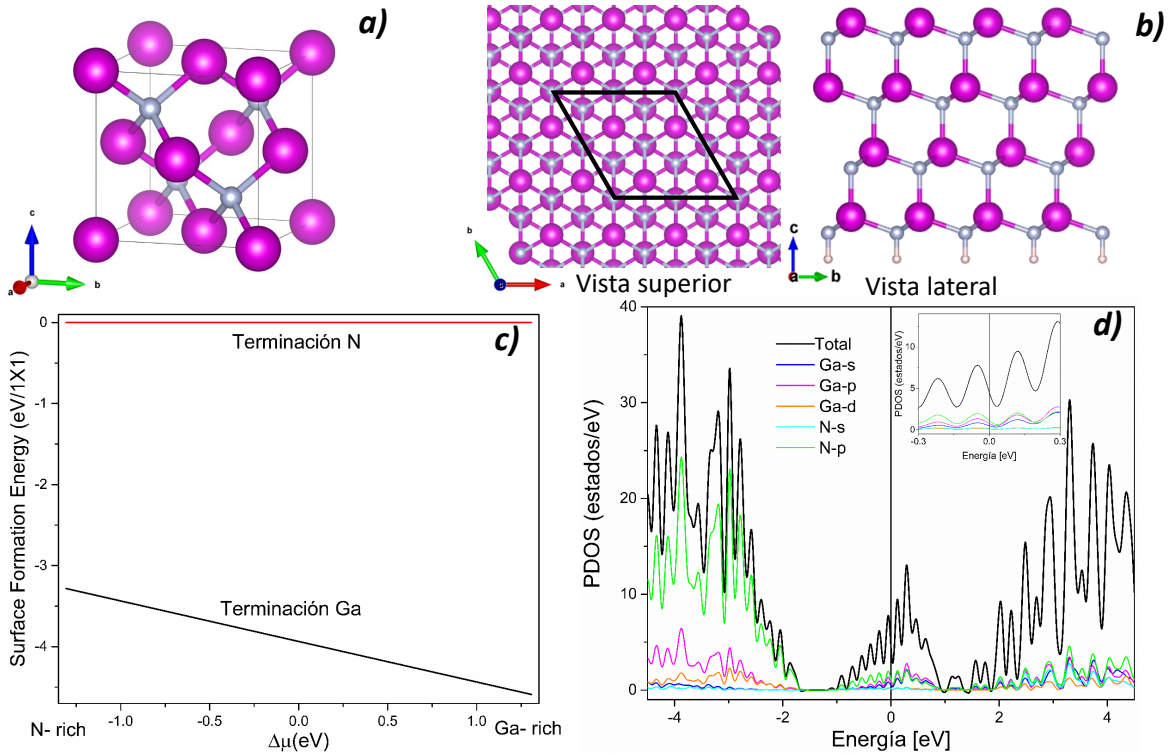


Figura 3.4: Características de la superficie GaN(111) en fase zinc-blenda , *a*) GaN en bulto en fase zinc-blenda, *b*) superficie GaN(111) con terminación Ga, *c*) energía de formación de la superficie GaN(111) con terminación Ga y N, *d*) Densidad de estados de la superficie con terminación Ga.

la DOS es la energía de Fermi; donde no se observa una brecha energética alrededor de la energía de Fermi, característico de un comportamiento metálico. Tanto por debajo y arriba de la energía de Fermi (rango de energías desde -0.3 eV hasta 0.3 eV) la mayor contribución a la DOS proviene de los orbitales *p* del N y Ga.

3.3. Determinación del parámetro U

Dado que estamos trabajando con metales de transición, donde se tiene una alta correlación electrónica de sus electrones en los orbitales *d*, se hizo uso de la corrección de Hubbard para poder describir adecuadamente las propiedades físicas del sistema, princi-

palmente las magnéticas. A diferencia del Mn ($[\text{Ar}]4s^2 3d^5$) la configuración electrónica del Cr ($[\text{Ar}]4s^1 3d^5$) facilita la hibridación de los orbitales s y d haciendo que DFT no describa adecuadamente esta interacción, incluso cuando se considera la polarización de espín.

Para la incorporación de 3/4 de ML de átomos de Cr en el sitio H3 en la superficie GaAs(111)A, la parametrización de U se hizo en un intervalo de $1\text{eV} < U < 5\text{eV}$, considerando el caso ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En la Figura 3.5 se ha graficado la diferencia de energías entre el estado AFM y FM para cada valor de U , donde se observa que conforme se aumenta el parámetro U , este tiende a ser mayor la diferencia hasta un punto crítico, $U=3$ eV, pasando ese valor la diferencia tiende a disminuir. Con $U=3$ eV se describe adecuadamente el comportamiento magnético para esa configuración, favoreciendo el estado FM para la cobertura de 3/4 ML. A partir de esta parametrización se hizo el estudio de la adsorción e incorporación del Cr en la superficie de GaAs(111)-(2 × 2) en sitios de alta simetría con $U=3$ eV.

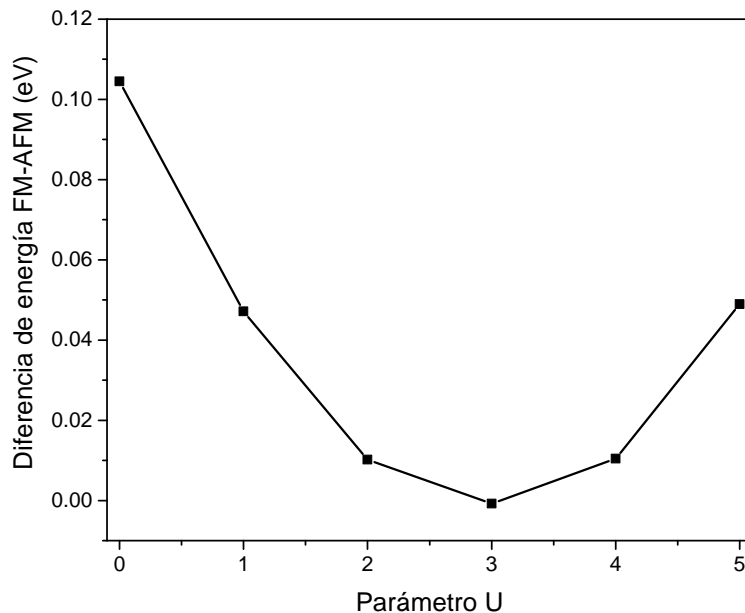


Figura 3.5: Parametrización de U para la incorporación de átomos de Cr en la superficie de GaAs(111)

Para el caso de la adsorción e incorporación del Cr en la superficie GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga se inició el estudio considerando la polarización de espín sin la corrección de U para identificar que formación es la más estable y verificar que las propiedades magnéticas son correctas para los sitios de alta simetría; H3, T4, Top y Bridge. Del cálculo de SFE sin U se determinó que la formación de una bicapa de CrN es la estructura más favorable como se puede ver en Figura 3.6. Dado que para la formación de bicapas aisladas y en el volumen del CrN se requiere de la corrección de Hubbard para describir adecuadamente sus propiedades magnéticas y electrónicas [63], nosotros hemos parametrizado este valor en un rango de $1\text{eV} < U < 7\text{eV}$.

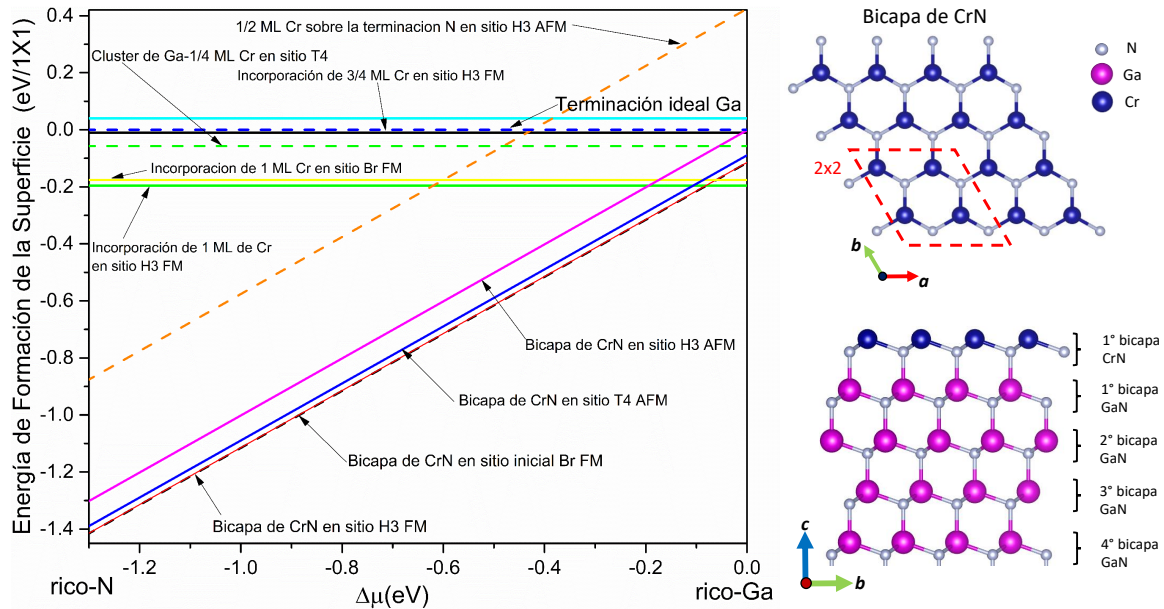


Figura 3.6: Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de átomos de Cr en la superficie de GaN(111) sin el parámetro U , en b) se muestra la formación de una bicapa de CrN en vista superior y lateral.

Se sabe que la bicapa de CrN tiene un comportamiento FM [49], de esta forma nuestro objetivo es poder identificar que valor de U nos da una mayor diferencia de energía entre el comportamiento FM y AFM. En la Figura 3.7 se observa que $U=4.5$ eV genera la mayor diferencia entre estos estados, siendo de 0.911 eV, el cual está en el orden

de magnitud con lo reportado para la formación de una bicapa de CrN, 0.632 eV [49]. Para valores menores y mayores de U la diferencia tiende a reducirse. Con este valor se procedió a realizar el estudio de la adsorción e incorporación del Cr en la superficie de GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga.

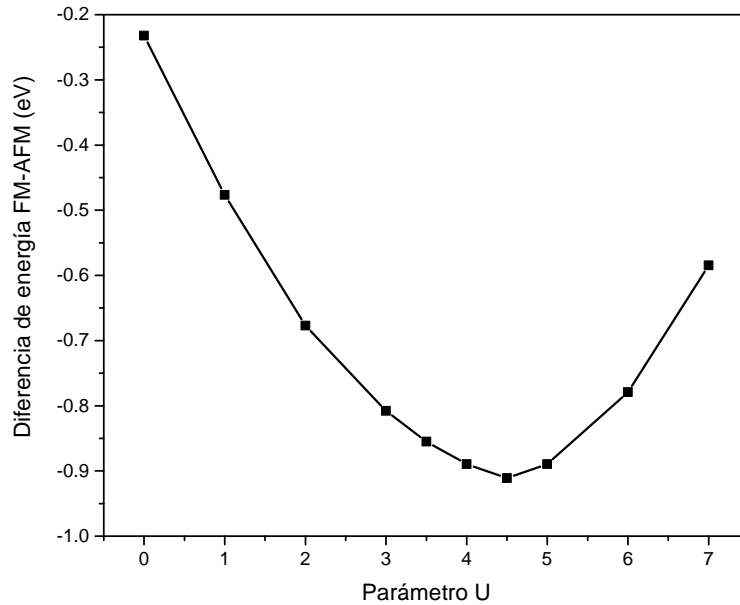


Figura 3.7: Parametrización del valor de U en función de la diferencia de energía entre el estado ferromagnético y antiferromagnético para la adsorción del Cr en la superficie GaN(111)-(2 × 2) con terminación átomos de N.

3.4. Relajación estructural

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos de la adsorción e incorporación de átomos de Cr y Mn en los sitios de alta simetría, H3, T4, Top y Bridge sobre las superficies GaAs(111)-(2 × 2)A y GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga. Se ha considerado variar la cobertura de la superficie, desde 1/4 a 1 monocapa (ML).

Además, se estudió la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge sobre

la superficie GaAs(111)-(2 × 2)A en los sitios de alta simetría, esto con la finalidad de comprender las primeras etapas de formación del compuesto MnGe.

3.4.1. Depósito de metales de transición

Los resultados de la energía relativa de la adsorción del Cr sobre la superficie GaAs(111)A con $U=3$ eV se mostrarán a continuación. Dado que el sitio Bridge tiende a ser una configuración inestable se han congelado sus coordenadas laterales (x y y) y se ha dejado libre solo la coordenada vertical, en dirección del eje z . De acuerdo con la Tabla 3.1, las configuraciones más favorables son las que tienen energía 0 eV. Siendo así las coberturas de 1/4 y 3/4 ML con comportamiento FM en el sitio H3, y para las coberturas de 1/2 y 1 ML en el sitio Top con características AFM.

En la cobertura de 1/4 ML se observa que los adatomos de Ga tienen un desplazamiento hacia la bicapa inferior para los sitios T4 y Top; sin embargo, son menos favorables, tienen una energía de 0.11 eV y 0.34 eV, respectivamente. Para la cobertura de 1/2 ML el sitio Top es la configuración más favorable, los Cr forman dímeros y los átomos de Ga presentan un desplazamiento hacia las bicapas inferiores con comportamiento FM. Para los sitios T4 y H3 con características AFM y FM muestran una mayor energía de 0.65 eV 0.77 eV, respectivamente. La formación de trímeros de Ga y el desplazamiento de los átomos de Cr hacia la bicapa inferior es resultado de la cobertura de 3/4 ML en sitio H3 con comportamiento FM, es la configuración más favorable. Siendo menos favorables, los sitios T4 y Top con energía de 0.38 eV y 0.95 eV, respectivamente, estos dan paso a la formación de trímeros de átomos de Cr. Para la cobertura de 1 ML se tiene como configuración más estable el sitio inicial Top propiciando la formación de trímeros de Cr conectados entre sí por el cuarto átomo. Esta configuración resulta ser una de las más favorables del cálculo de la SFE bajo condiciones ricas en As, donde el 50% de los adatomos de Cr son desplazados hacia abajo de su posición inicial, el

desplazamiento es del orden de 2.58 Å. Con energía de 0.22 eV en sitio H3 con comportamiento AFM induce a la formación de trímeros conectados por un cuarto átomo. Tanto el sitio T4 y Bridge son menos estables.

Tabla 3.1: Energías de adsorción (en eV) de los átomos de Cr sobre la superficie GaAs(111)A-(2×2)con terminación Ga.

Sitio	Alineación magnética inicial	1/4 ML	1/2 ML	3/4 ML	1 ML
H3	FM	0.00	1.04	0.00	0.85
	AFM	-	0.77	0.23	0.22
T4	FM	0.11	0.88	0.38	0.73
	AFM	-	0.65	0.19	0.24
Br	FM	0.04	0.91	0.70	0.84
	AFM	-	1.07	0.69	0.81
Top	FM	0.34	1.34	0.95	0.06
	AFM	-	0.00	0.71	0.00

Los resultados de la adsorción de átomos de Cr en la superficie GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga y U=4.5 eV se muestran en la Tabla 3.2. A pesar de que el sitio Bridge es inestable, porque suele transformarse en los sitios T4 o H3, se ha dejado libre movimiento a los átomos de Cr en las coordenadas (x y y). Se puede observar que las estructuras más favorables para 1/4 y 1 ML son el sitio T4 con propiedades ferromagnéticas (FM) mientras para 1/2 y 3/4 ML el sitio Bridge se transforma en otra simetría siendo la más favorable con comportamiento antiferromagnético (AFM).

Para 1/4 ML la geometría más favorable es el sitio T4, siendo menos favorables el sitio Bridge, Top y H3, con una energía de 0.24 eV, 0.83 eV y 2.28 eV, respectivamente. Para la cobertura de 1/2 ML, el sitio Bridge es inestable transformándose en sitio T4, siendo la simetría más favorable con comportamiento AFM. Los átomos de Cr se desplazan hacia arriba 2.11 Å de los átomos de Ga. Esta configuración muestra la formación de alambres atómicos, la longitud de enlace entre los Cr es del orden de

3.25 Å. Sin embargo, para la fase FM exhibe una energía mayor de 3.38 eV. Siendo menos favorable los sitios Top y H3, los cuales tienen una energía de 0.02 eV y 0.07 eV, respectivamente, con comportamiento FM. Para la cobertura de 3/4 ML el sitio inicial Bridge es inestable transformándose en el sitio T4, siendo esta la geometría más favorable con comportamiento AFM. La distancia entre los Cr-Cr y Ga-Cr es del orden de 3.15 Å y 2.9 Å, respectivamente. La fase FM tiene una mayor energía relativa de 4.40 eV. Los sitios Top-AFM y H3-FM son menos favorables porque tienen una energía de 0.20 eV y 0.28 eV, respectivamente. Para 1ML la geometría más favorable es el sitio T4 donde los átomos de Cr son desplazados hacia arriba de los átomos de Ga por 2.14 Å, mostrando un comportamiento FM. La fase AFM tiene una mayor energía de 9.31 eV. El sitio Bridge es inestable transformándose al sitio T4 con características FM. Los sitios H3-FM y Top-AFM son menos favorables, presentan energías de 0.29 eV y 1.22 eV.

Tabla 3.2: Energías de adsorción (en eV) de los átomos de Cr sobre la superficie GaN(111)-(2×2) con terminación Ga.

Site	Alineación magnética inicial	1/4 ML	1/2 ML	3/4 ML	1 ML
T4	FM	0.00	0.33	0.11	0.00
	AFM	-	0.00	0.00	9.31
Br	FM	0.24	3.38	4.40	0.00
	AFM	-	0.00	0.00	8.61
Top	FM	0.83	0.81	1.21	1.78
	AFM	-	0.02	0.20	1.22
H3	FM	2.28	0.07	0.28	0.29
	AFM	-	7.35	4.65	5.32

Dado que la adsorción del Mn sobre la superficie GaN(111) con reconstrucción (2×2), el sitio Top y Bridge son inestables, tienden a transformarse a un sitio T4 o H3, se optó por congelar sus coordenadas laterales (x y y) y se ha dejado libre solo la

coordenada vertical, en dirección del eje z . También se ha variado de la cobertura de la superficie, desde 1/4 hasta 1 ML. Para la cobertura de 1/4 ML adsorbida en la superficie de GaN(111) con terminación Ga, se han considerado dos posibles configuraciones: no-magnético (NM) y ferromagnético (FM). Después de la relajación estructural se puede notar que el sitio T4 con comportamiento FM es la geometría más favorable, ver Tabla 3.3.

Por otro lado, conforme la cobertura aumenta se deben considerar más alineaciones magnéticas: no-magnético, ferromagnético y antiferromagnético. La adsorción de 1/2 ML muestra que el sitio T4 con comportamiento AFM es la estructura atómica más favorable. Con mayor energía se tiene la fase FM y el sitio H3 con fase AFM. La cobertura de 3/4 ML en el sitio T4 es el modelo con menor energía. Para la cobertura de 1ML, el sitio inicial Bridge, con libertad de movimiento, tiende a la formación de un alambre atómico en sitio T4 con comportamiento AFM, siendo la geometría con menor energía. En la Tabla 3.3 se resumen las energías relativas para cada cobertura.

Tabla 3.3: Energías relativas (en $eV/\text{átomo}$ de Mn) para las diferentes coberturas durante la adsorción del Mn sobre la superficie GaN(111)-(2 \times 2). La energía cero indica la estructura más favorable cuando los átomos de Mn son adsorbidos en la superficie.

Sitio	Alineación magnética inicial	1/4 ML	1/2 ML	3/4 ML	1 ML
H3	NM	2.264	1.426	1.316	0.993
	FM	0.058	0.22	0.158	0.158
	AFM		0.137	0.118	0.114
T4	NM	2.163	2.228	1.349	0.992
	FM	0	0.063	0.027	0.003
	AFM		0	0	0
Top	NM	4.407	3.62	3.041	2.613
	FM	1.361	0.875	0.649	0.488
	AFM		0.829	0.563	0.343

Adicionalmente se estudiaron las etapas iniciales de la formación de nanoestructuras

de MnGe sobre la superficie de GaAs(111) considerando los posibles casos para la formación de la monocapa de *Mn/Ge*. Como primer caso se estudió la adsorción de una monocapa de Ge sobre la superficie de GaAs(111)-(2x2) en los sitios de alta simetría, los mismos que se describieron antes. Analizando la energía relativa de la Tabla 3.4 se identificó que la estructura más estable es cuando la monocapa de Ge es depositada en el sitio Top. Siendo menos estables los sitios T4, H3 y Bridge por 0.45, 0.55 y 0.56 eV por átomo de Ge, respectivamente. A pesar de que el sitio Top tiende a ser inestable, este no se transforma en otro sitio de alta simetría, da paso a la formación de trímeros de Ge sobre la superficie con terminación Ga. De igual forma se hizo el estudio de la adsorción de una monocapa de Mn sobre la superficie con terminación Ga, siendo el sitio H3 la formación más estable. En este caso el sitio T4, Bridge y Top son menos estables, tienen una energía mayor de 0.37, 0.85 y 0.67 eV por átomo de Mn, respectivamente. Se nota que el modelo muestra una formación de una monocapa de AsMnGa, los átomos de Mn están ligeramente sumergidos en la primera monocapa de átomos de Ga.

Tabla 3.4: Energías relativas (en eV) para la adsorción de Mn y Ge en los sitios de alta simetría, el sistema con 0 eV indica el más favorable.

Sitio	Energía relativa (eV)	Sitio	Energía relativa (eV)
Ge-Top	0	Mn-Top	1.03
Ge-H3	0.55	Mn-H3	0.36
Ge-T4	0.45	Mn-T4	0.73
Ge-Bridge	0.56	Mn-Bridge	1.21

3.4.2. Incorporación de metales de transición

Para la incorporación de los metales de transición en la superficie GaAs(111)A-(2 × 2) y GaN(111)-(2 × 2), los átomos de Ga son reemplazados haciendo que sean los

nuevos adatomos. Estos nuevos adatomos son adsorbidos en los sitios de alta simetría. Para este caso hay dos grupos, grupo 1: sitio T4-1, H3-1, Top-1 y Br-1, para el grupo 2: T4-2, H3-2, Top-2, Br-2 y Br-3. Para el primer grupo los adatomos de Ga son enlazados solo con átomos de N o As (aniones) de la primera ML y para el grupo 2 los adatomos de Ga son enlazados con átomos de Cr y N o As (los aniones) de la primera ML. El análisis consiste en identificar las estructuras más favorables al comparar la energía relativa, siendo 0 eV la referencia.

De acuerdo con la Tabla 3.5, la incorporación de átomos de Cr en la estructura de GaAs(111)A, el sitio inicial Top-1 para 1/4 ML y el sitio inicial H3-1 para 3/4 ML resultan ser las geometrías más favorables con fase FM; sin embargo, el sitio Top-1 y H3-1 son las simetrías más favorables para las coberturas 1/2 y 1 ML con comportamiento AFM. Para la cobertura 1/2 ML el sitio inicial Top-1 se transforma en una geometría no definida con fase FM. Con energías de 0.42 eV y 0.44 eV se tienen las configuraciones H3-1 y T4-1, respectivamente, ambas con comportamiento FM. Para la cobertura de 1/2 ML el sitio inicial Top-1 no se conserva, pero da paso a una geometría estable con comportamiento AFM. El sitio inicial H3-1 también se destruye, esta configuración junto con la T4-1 son menos estables, tienen una energía de 0.50 eV y 0.95 eV, respectivamente, ambas con características AFM. Para 3/4 ML el sitio inicial H3-1 es la configuración más favorable, da paso a la formación de trímeros de Ga con comportamiento FM. El sitio inicial T4-1 también se transforma propiciando la formación de trímeros de Ga con una energía mayor de 0.14 eV, y como simetría menos favorable se tiene el sitio Top-1 con una energía de 0.82 eV, ambas configuraciones tienen comportamiento FM.

Para la cobertura de 1ML el sitio H3-1 se transforma induciendo a la formación de una estructura no bien definida con características AFM, el sitio inicial Top-1 también se destruye dando paso a la formación de trímeros de Cr que quedan debajo de la primera

ML de átomos de Ga, teniendo una energía mayor de 0.78 eV, y como estructura menos favorable es el sitio T4-1 con una energía mayor de 1.80 eV, la cual no muestra alguna alteración en su simetría.

Tabla 3.5: Energías relativas (en eV) de la incorporación de Cr en la primera monocapa de Ga de la superficie GaAs(111). Los sitios de alta simetría explican la adsorción del átomo de Ga desplazado en la parte superior de la superficie. La energía cero corresponde a la configuración más estable para cada cobertura.

Sitio	Alineación magnética inicial	1/4 ML	1/2 ML	3/4 ML	1 ML
H3-1	FM-1	0.42	0.62	0.00	1.11
	AFM-1	-	0.50	0.00	0.00
H3-2	FM-2	0.37	0.66	0.00	-
	AFM-2	-	0.61	0.08	-
T4-1	FM-1	0.44	0.52	0.14	1.66
	AFM-1	-	0.95	0.14	1.80
T4-2	FM-2	0.44	0.61	0.24	-
	AFM-2	-	1.17	0.30	-
Br-1	FM-1	0.61	1.41	0.76	1.93
	AFM-1	-	0.88		1.23
Br-2	FM-2	0.66	1.24	0.56	-
	AFM-2	-	1.02		-
Top-1	FM-1	0.00	0.11	0.82	1.75
	AFM-1	-	0.00	0.15	0.78
Top-2	FM-2	0.84	0.15	0.38	-
	AFM-2	-	0.07	0.26	-
Top-3	FM-3	-	0.02		-
	AFM-3	-	0.08		-

Los resultados de las energías relativas de la incorporación del Cr en la superficie GaN(111)-(2X2) se recopilan en la Tabla 3.6, se puede observar que los átomos de Ga prefieren enlazarse con los átomos de Ga de la primera ML y se alejan del átomo de Cr que sustituye a los Ga de la primera ML.

Para la cobertura de 1/4 ML la nanoestructura más favorable es la formación de pirámides de Ga en el sitio T4-1 con comportamiento FM, donde la longitud de enlace

entre el Ga-Ga es de 2.52 Å. Mientras que el sitio T4-2 da paso a la formación de pirámides de Ga-Cr donde la longitud de enlace entre Ga-Ga es de 2.52 Å y Cr-Cr es de 2.76 Å, esta nanoestructura es menos estable, tiene una energía de 0.42 eV. El sitio H3-1 y H3-2 son aún menos estables a pesar de presentar la formación de pirámides similares a las anteriores, tienen una energía de 0.36 eV y 0.56 eV, respectivamente. Como es de esperarse los sitios Br-1 y Br-2 son una simetría inestable, la cual tiende a la formación de pirámides de Ga y Ga-Cr en el sitio T4; sin embargo, tienen una energía superior de 0.41 eV y 0.45 eV, respectivamente. Y las geometrías Top-1 y Top-2 son aún menos favorables, tienen una energía de 1.12 eV y 1.58 eV, respectivamente.

Para la cobertura de 1/2 ML se observa que los sitios Top-2 y Br-2 se transforman en el sitio H3-2, siendo la geometría más favorable con características FM. Esta geometría muestra la formación de clusters de Ga-Cr, donde la longitud de enlace entre los Ga de la primera monocapa y los adatomos es del orden de 2.75 Å y 2.65 Å, para el enlace Ga-Ga de los adatomos es de 2.52 Å, mientras para Cr-Ga es del orden de 3.03 Å y 2.94 Å. La fase AFM es menos favorable, tiene una energía de 0.05 eV, 1.31 eV y 0.02 eV para los sitios Top-2, Br-2 y H3-2, respectivamente. En cuanto a los sitios Top-1 FM, H3-1 FM y Br-1 FM son los menos favorables, tienen una energía de 0.30 eV, 0.49 eV y 0.16 eV, respectivamente.

Para la cobertura de 3/4 ML se tiene como configuración más favorable la formación de clusters de Ga-Cr en sitio T4-1 y T4-2 con comportamiento FM, donde la longitud de enlace entre los tres adatomos de Ga-Ga es del orden de 2.94 Å y 2.69 Å. La diferencia de energía entre las configuraciones es de 5.4×10^{-3} eV. Mientras la fase AFM es menos estable con energía de 0.34 eV y 0.44 eV para cada sitio. Los demás sitios tienen una mayor energía, por lo tanto, son menos estables, en orden ascendente el sitio H3-1 AFM, Br-1 FM y Top-1 AFM con energías de 0.22 eV, 0.25 eV y 0.28 eV, respectivamente.

Para la cobertura de 1ML el sitio inicial Br-1 se transforma en sitio H3-1 con com-

portamiento FM, es la configuración más favorable. En esta geometría se puede apreciar que hay repulsión entre los Ga y Cr, la longitud de enlace es de 3.15 Å. La fase AFM es menos favorable, tiene una energía de 0.85 eV. Los demás sitios tienden a ser menos favorables, con una energía de 0.13 eV y 0.41 eV para los sitios T4-1 FM y Top-1 FM, respectivamente.

Tabla 3.6: Energías relativas (en eV) de la incorporación de Cr en la primera monocapa de Ga de la superficie GaN(111). Los sitios de alta simetría explican la adsorción del átomo de Ga desplazado en la parte superior de la superficie. La energía cero corresponde a la configuración más estable para cada cobertura.

Site	Alineación magnética inicial	1/4 ML	1/2 ML	3/4 ML	1 ML
T4-1	FM	0.00	5.28	0.00	0.14
	AFM	-	1.21	0.34	0.13
T4-2	FM	0.42	2.29	0.01	-
	AFM	-	0.10	0.44	-
Br-1	FM	0.41	0.16	0.27	0.00
	AFM	-	0.53	0.25	1.64
Br-2	FM	0.45	0.00	-	-
	AFM	-	1.31	-	-
Top-1	FM	1.12	0.30	0.60	0.42
	AFM	-	0.54	0.28	1.04
Top-2	FM	1.58	0.00	0.64	-
	AFM	-	0.05	1.06	-
H3-1	FM	0.36	0.49	0.46	0.00
	AFM	-	0.83	0.22	0.85
H3-2	FM	0.56	0.00	0.47	-
	AFM	-	0.02	0.36	-

Para el caso de la incorporación de un átomo de Mn en la estructura de GaN(111), el sitio T4-2 con comportamiento FM es la geometría con menor energía. En la Tabla 3.7 se resumen las energías de todas las configuraciones. Cuando la cobertura aumenta hasta 1 ML, se puede apreciar la formación de un alambre atómico de átomos de Ga sobre la terminación de la bicapa de MnN con comportamiento AFM con reconstrucción

2×2 , como estructura más favorable.

Tabla 3.7: Energía relativa (en $eV/\text{átomo}$ de Mn) de la incorporación en la primera monocapa de Ga de la superficie de GaN. Los sitios de alta simetría representan la adsorción de los átomos de Ga desplazados a la superficie. Los átomos de Mn adsorbidos en el sitio T4 son el grupo con energía cero.

Sitio	Alineación magnética inicial	Energía relativa
H3-1	NM	0.495
	FM	-0.584
T4-1	NM	0.304
	FM	-0.725
Top-1	NM	0.869
	FM	0.275
H3-2	NM	-0.005
	FM	-0.859
T4-2	NM	0.374
	FM	-1.166
Top-2	NM	0.001
	FM	0.042

Como se puede apreciar, la interacción de los átomos Cr y Mn tienden a tener menor repulsión con los aniones de las estructuras, lo que propicia la formación de nanoestructuras de los átomos de Ga en la superficie cuando los átomos de Cr se introducen en la estructura.

En cuanto al estudio de las primeras etapas de crecimiento del MnGe sobre la superficie de GaAs(111), la incorporación de átomos de Ge o Mn en la estructura es importante, en donde se consideró el posible intercambio de Ga por Ge y Ga por Mn. Cuando el Ge o Mn sustituyen a los átomos de Ga de la estructura estos se convierten en los nuevos adatomos que se adsorberán en la superficie en los distintos sitios de alta simetría [147]. Primero abordaremos la incorporación de átomos de Ge dejando a los Ga como los nuevos adatomos, la configuración más favorable es el sitio T4. Los sitios H3, Top y Br son menos estables, muestran una energía mayor de 0.07, 0.04 y 0.03 eV por

átomos de Ge, respectivamente. Hay que hacer notar que la diferencia en energía entre estos sitios y el más estable no difiere en gran medida, lo que da idea de que podrían adsorberse en cualquier sitio. Además, los Ge muestran tener buena afinidad con los As. Dado que el número de átomos en el sistema es invariante cuando se incorpora y se adsorbe una monocapa de Ge se pueden comparar las energías, en la Tabla 3.8 se resumen las energías de los sistemas. El mínimo de energía relativa es la formación de trímeros de Ge, siendo la formación más favorable.

Tabla 3.8: Energías relativas (en eV) para la incorporación de Mn y Ge en los sitios de alta simetría, el sistema con 0 eV indica el más favorable.

Sitio	Energía relativa (eV)	Sitio	Energía relativa (eV)
Ge-2° capa /Ga-T4	0.27	Mn-2° capa /Ga-T4	0.36
Ge-2° capa /Ga-H3	0.34	Mn-2°capa /Ga-H3	0
Ge-2° capa /Ga-Top	0.31	Mn-2° capa /Ga-Top	0.54
Ge-2° capa /Ga-Bridge	0.3	Mn-2° capa /Ga-Bridge	0.15

Para el caso de la incorporación del Mn, la formación más estable es el sitio H3, y los sitios T4, Top y Br son menos estables, tienen una energía de 0.36, 0.54 y 0.15 eV por átomo de Mn, respectivamente. Dado que la adsorción e incorporación de una monocapa de Mn tiene el mismo número de átomos, se pueden comparar sus energías, ver Tabla 3.8. De las energías relativas, se observa que la incorporación de Mn en el sitio H3 es la configuración más estable. A diferencia del caso de Ge, el Mn prefiere incorporarse en la estructura del GaAs, ya que los átomos tienden a acomodarse en la segunda capa de As dando paso a la formación de una tricapa de AsMnGa. Con estos resultados podemos identificar que es posible que la superficie tenga terminación *Mn/Ge*, lo que indica que la estructura idealmente no termina con una monocapa de Ga sino con una monocapa de Mn o Ge. Partiendo de esto se propusieron otros posibles casos de crecimiento del compuesto MnGe, el primero es la construcción de una monocapa de MnGe añadiendo

una monocapa de Mn o Ge en sitios de alta simetría sobre las estructuras más favorables antes mencionadas, es decir, se añadió una monocapa de Mn sobre la terminación con trímeros de Ge y se añadió una monocapa de Ge sobre la terminación de bicapa de GaMn en el sitio H3. Como segundo caso, se trata la adsorción de una monocapa de Mn sobre la superficie con terminación Ge. Dado que el número de átomos en los sistemas tienden a ser diferentes, no sería adecuado comparar sus energías relativas.

3.5. Energía de formación de la superficie (SFE)

Para determinar la estabilidad de todos los modelos considerados se calculó la energía de formación de la superficie SFE, que es independiente del número de átomos en el sistema. Como se mencionó antes, este método considera el equilibrio térmico entre la estructura en bulto y la superficie, esto es correcto si se asume que

$$\mu_{GaAs(bulto)} = \mu_{Ga(bulto)} + \mu_{As(bulto)} - \Delta H_f^{GaAs}. \quad (3.1)$$

Esto para la superficie de GaAs(111). El rango permitido del potencial químico de Ga es $-0.65 \leq \mu_{Ga} - \mu_{Ga(bulto)} \leq 0$ y la entalpía de formación para la estructura del GaAs es $\Delta H_f^{GaAs} = -0.65$ eV. Considerando presión constante y temperatura cero, la expresión para la energía de formación para la interacción de la superficie con los átomos de Cr es,

$$E_f^{GaAs} = E_{modelo} - E_{referencia} - \mu_{Ga}n_{Ga} - \mu_{As}n_{As} - \mu_{Cr}n_{Cr}, \quad (3.2)$$

y para la interacción del MnGe es,

$$E_f^{GaAs} = E_{modelo} - E_{referencia} - \mu_{Ga}n_{Ga} - \mu_{As}n_{As} - \mu_{Ge}n_{Ge} - \mu_{Mn}n_{Mn}, \quad (3.3)$$

donde E_{modelo} es la energía del modelo a estudiar, $E_{referencia}$ es la energía de la superficie

de referencia, en este caso la terminación en As de la superficie GaAs(111)B-(2×2). Los potenciales químicos del Ga, As, Cr, Mn y Ge están representados por μ_{Ga} , μ_{As} , μ_{Cr} , μ_{Mn} y μ_{Ge} , el número de átomos en exceso o en déficit respecto a la superficie limpia por n_{Ga} , n_{As} , n_{Cr} , n_{Mn} y n_{Ge} . De esta manera se podrá determinar la estructura más favorable. En el estudio se consideró las coberturas fraccionaras de la superficie por átomos de Cr, 1/4, 1/2, 3/4 y 1 ML tanto para la adsorción como para la incorporación. Mientras para el MnGe se consideró la adsorción e incorporación de monocapas de Mn o Ge sobre la superficie.

Para determinar el potencial químico del As se ha modelado el As con estructura cristalina trigonal, para el Ga en estructura cristalina ortorrómbica, para el Cr se ha calculado la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con configuración AFM considerando la aproximación $LDA+U$ con $U=3$ eV y para el Ga la celda unitaria es ortorrómbica. Para determinar el potencial químico del Mn (μ_{Mn}), se calculó la energía de la celda unitaria del manganeso en fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con configuración AFM. Para este sistema no fue necesario considerar la corrección Hubbard dado que las propiedades magnéticas son descritas correctamente.

Los resultados de la SFE se grafican como función del potencial químico del Ga cuando se tiene Cr interactuando con la superficie, ver Figura 3.8, desde condiciones ricas en As ($\Delta\mu - \Delta H_f^{GaAs}$) con ($\mu_{As} = \mu_{As}^{bulto}$) y ($\mu_{Ga} = \mu_{GaAs}^{bulto} - \mu_{As}^{bulto}$) hasta condiciones ricas en Ga ($\Delta\mu + \Delta H_f^{GaAs}$) con ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulto}$) y ($\mu_{As} = \mu_{GaAs}^{bulto} - \mu_{Ga}^{bulto}$). Se han graficado las energías de los sistemas más representativos; sin embargo, nos enfocaremos a los que presenten menor energía, estos serán los más estables.

En la Figura 3.8 se observa que la estructura más estable es el depósito de átomos de Cr en el sitio Top lo que propicia la formación de una bicapa de CrAs con comportamiento AFM, esto sobre la superficie con terminación de As (GaAs(111)B-(2×2)), desde condiciones ricas en As (-0.65 eV) hasta condiciones ricas en Ga (-0.12 eV) (línea

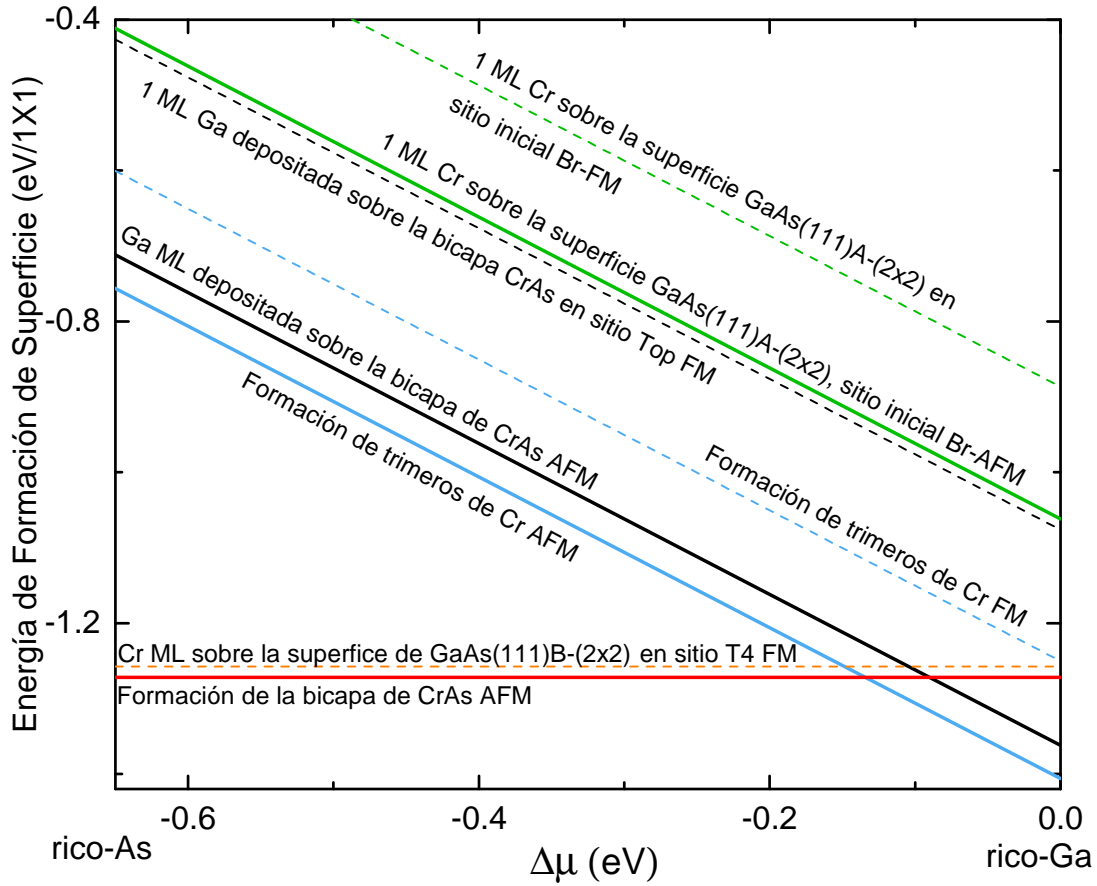


Figura 3.8: Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de Cr en la superficie GaAs(111) en función del potencial químico del Ga (eV) considerando el parámetro $U=3$ eV. El límite inferior de $\Delta\mu$ corresponde a condiciones ricas en As y el límite superior a condiciones ricas en Ga.

roja). La formación de los átomos de Cr representa a un alambre atómico en zigzag (Figura 3.9 a). Con mayor energía a la simetría en el sitio Top AFM, bajo condiciones ricas en As se observa que el sitio inicial T4 se transforma en una estructura donde los átomos de Cr son desplazados hacia abajo, Figura 3.9 b), con comportamiento FM (línea naranja). En cuanto a la superficie con terminación Ga, GaAs(111)A-(2 × 2), desde condiciones intermedias del potencial químico (0.12 eV) hasta condiciones ricas en Ga (0 eV) se favorece la formación de trímeros de Cr los cuales están unidos por un cuarto átomo de Cr (línea azul), con comportamiento AFM, esto como resultado de la

absorción del Cr en la superficie (ver Figura 3.9 *c*). Para el caso de la incorporación de los átomos de Cr en la estructura de GaAs, dejando a los átomos de Ga como los nuevos adatomos, en el sitio Br resulta ser menos favorable para todo el rango del potencial químico. Para esta simetría se han congelado las coordenadas laterales para conservar el sitio ideal, debido a que después de la relajación la simetría se destruye, dejando una geometría no bien definida, esta configuración tiene característica AFM (línea verde). En la Figura 3.8 se han graficado otras estructuras que son menos estables, estas corresponden al depósito de 1ML de átomos de Ga sobre la superficie con terminación de la bicapa de CrAs (línea negra). Bajo condiciones ricas en Ga, a energías mayores la incorporación de átomos de Cr en la estructura de GaAs desplaza a los átomos de Ga al sitio H3 donde después de la relajación forman una estructura con simetría no definida con características AFM (línea negra, ver Figura 3.9).

En cuanto a la gráfica de la SFE de la interacción del MnGe con la superficie de GaAs(111), ver Figura 3.10, se observa que bajo condiciones ricas en As es posible tener la formación de una bicapa de Mn con una monocapa de As encima, es decir As-Mn-Mn-As. Pero conforme decrece el potencial químico de Ga hasta llegar a condiciones intermedias ricas en Ga la superficie con terminación Ge es la más estable. En la Figura 3.11 se muestran las estructuras más estables. Estos resultados sugieren que es posible la formación de monocapas de Ge y bicapas de Mn durante el crecimiento del MnGe sobre la superficie de GaAs(111).

Para la superficie de GaN(111) en el equilibrio térmico entre la superficie y el bulbo, se debe asumir que,

$$\mu_{\text{GaN}(\text{bulbo})} = \mu_{\text{Ga}(\text{bulbo})} + \mu_{\text{N}_2(\text{molécula})} - \Delta H_f^{\text{GaN}}, \quad (3.4)$$

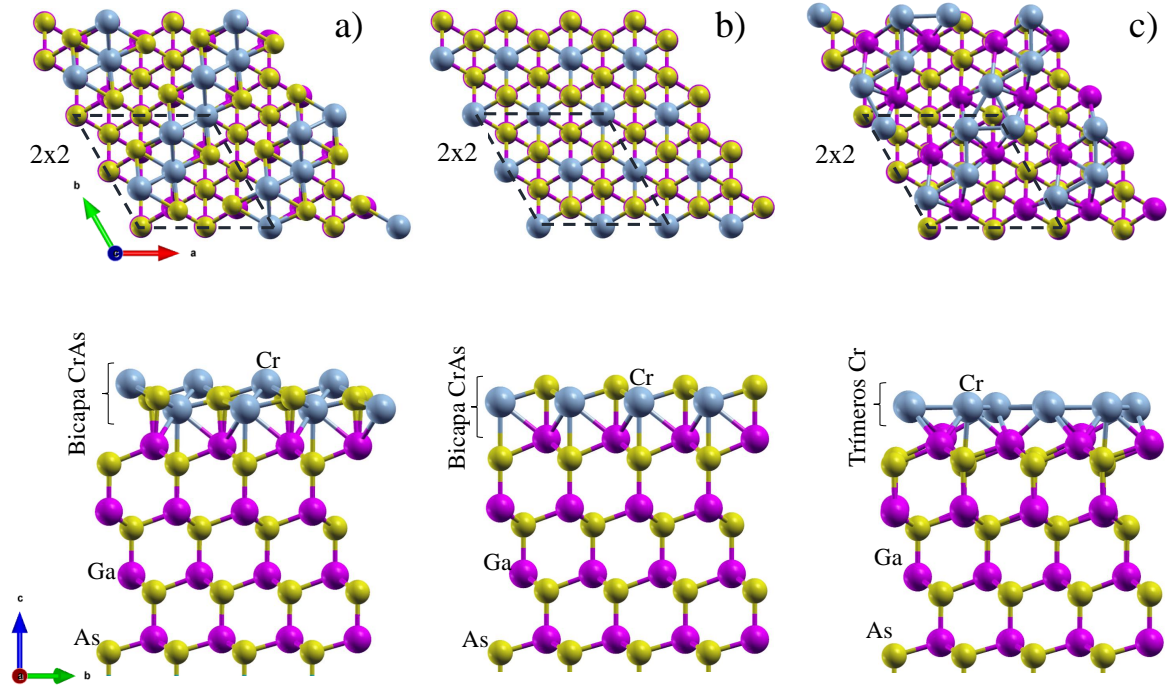


Figura 3.9: Vista superior y lateral de las estructuras más estables calculadas por SFE para la adsorción e incorporación de Cr en la superficie GaAs(111), en el panel *a*) se muestra la formación de un alambre atómico en zigzag de Cr sobre la superficie GaAs(111)B, panel *b*) formación de la bicapa CrAs cuando los átomos de Cr son adsorbidos en la superficie GaAs(111)B y panel *c*) la formación de trímeros de Cr como resultado de la adsorción de 1 monocapa de átomos de Cr sobre la superficie GaAs(111)A.

con

$$\mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{bulto}, \quad (3.5)$$

$$\mu_N \leq \mu_N^{molécula}, \quad (3.6)$$

donde el rango permitido para el potencial químico calculado por VASP es desde $-1.30 \leq \mu_{Ga} - \mu_{Ga(bulto)} \leq 0$ (eV) y el valor de la entalpía de formación para el GaN en bulto es de $\Delta H_f^{GaN} = -1.30$ eV. El calculado por Quantum es desde $-0.97\mu_{Ga} - \mu_{Ga(bulto)} \leq 0$ (eV), donde $\Delta H_f^{GaN} = -0.97$ eV es la entalpía de formación del GaN. Ya que nosotros estamos trabajando a presión constante y la $T=0$, la energía de formación E_f , puede

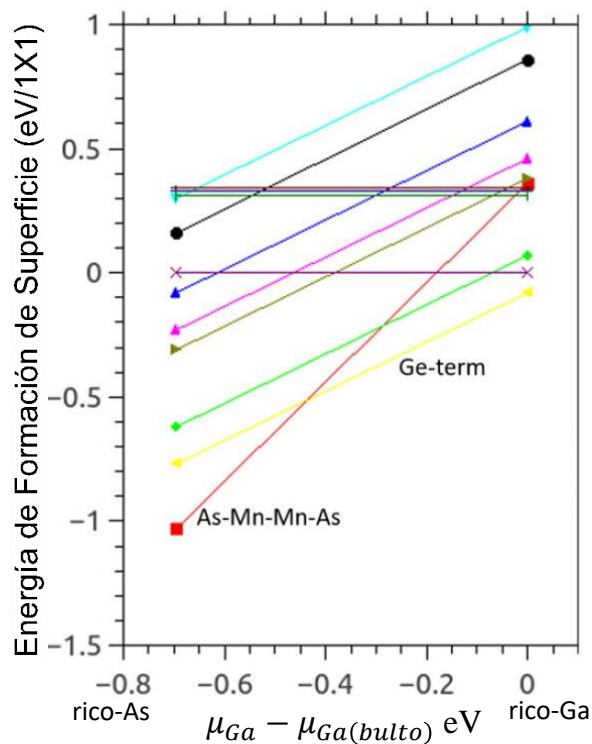


Figura 3.10: Energía de formación de superficie para la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge en la superficie GaAs(111) en función del potencial químico del Ga (eV). El límite superior de $\Delta\mu$ corresponde a condiciones ricas en Ga y el límite inferior a condiciones ricas en As.

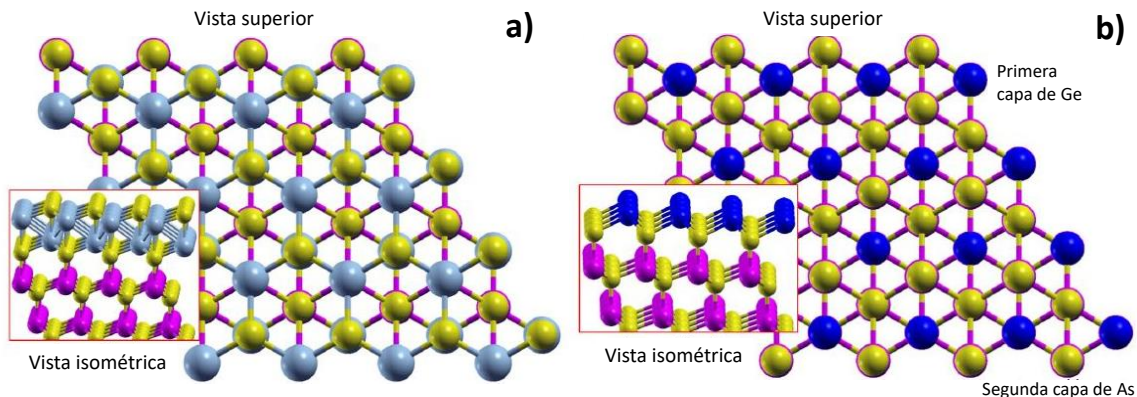


Figura 3.11: Vista superior y lateral de las estructuras más estables calculadas por SFE para la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge en la superficie GaAs(111), en el panel a) se muestra la formación de una bicapa de Mn teniendo en la parte inferior y superior una monocapa de As, panel b) se muestra la formación de un monolayer de Ge sobre la superficie GaAs(111)A.

estar escrita como,

$$E_f^{GaN} = E_{modelo} - E_{referencia} - \mu_{Ga}n_{Ga} - \mu_N n_N - \mu_{Cr}n_{Cr} . \quad (3.7)$$

Para la adsorción e incorporación del Mn la expresión es,

$$E_f^{GaN} = E_{modelo} - E_{referencia} - \mu_{Ga}n_{Ga} - \mu_N n_N - \mu_{Mn}n_{Mn} , \quad (3.8)$$

donde E_{modelo} es la energía de la estructura a analizar, $E_{referencia}$ es la energía de la superficie limpia de GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga. Los potenciales químicos del Ga, As, Cr y Mn están representados por μ_{Ga} , μ_{As} , μ_{Cr} μ_{Mn} , el número de átomos en exceso o en déficit respecto a la superficie limpia por n_{Ga} , n_{As} , n_{Cr} y n_{Mn} .

Se graficará la energía de formación en función del potencial químico desde condiciones ricas en N ($\Delta\mu - \Delta H_f^{GaN}$) con ($\mu_N = \mu_N^{molécula}$) y ($\mu_{Ga} = \mu_{GaN}^{bulto} - \mu_N^{molécula}$) hasta condiciones ricas en Ga ($\Delta\mu + \Delta H_f^{GaN}$) con ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulto}$) y ($\mu_N = \mu_{GaN}^{bulto} - \mu_{Ga}^{bulto}$).

Para determinar el potencial químico del N se ha modelado la molécula de N_2 aislada en un cubo de 20 Å por lado, para el Ga en fase ortorrómbica, para el Cr se ha calculado la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con configuración AFM considerando la aproximación $LDA+U$ con $U=4.5$ eV y para el Ga la celda unitaria es ortorrómbica. Para determinar el potencial químico del Mn (μ_{Mn}), se calculó la energía de la celda unitaria del manganeso en fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con configuración AFM. Para este sistema no fue necesario considerar la corrección Hubbard dado que las propiedades magnéticas son descritas correctamente.

La dependencia de la cobertura con respecto al sitio de incorporación de átomos de Cr en la superficie GaN(111) con terminación Ga se obtuvo al incrementarla hasta 1 ML de Cr. Los resultados muestran que para 1/4 de ML el sitio T4-1 tienen una energía de -0.19 eV, para 1/2 de ML el sitio Top-2 tiene una energía de -0.06 eV, para 3/4 ML

el sitio T4-1 tiene una energía de -0.08 eV, y para 1ML el sitio Br tienen una energía de -0.22 eV, todas configuraciones muestran un comportamiento FM.

En la Figura 3.12 se reporta la SFE en función del potencial químico, variando desde condiciones ricas en N ($\mu_N = \mu_N^{molecula}$) hasta condiciones ricas en Ga ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulto}$). Se ha graficado la energía de referencia de la superficie GaN(111)-(2 × 2) con terminación Ga (línea azul punteada). La menor energía de formación define las estructuras más estables, por esta razón solo nos enfocaremos a las rectas de menor energía. Para todo el rango del potencial químico, desde condiciones ricas en N hasta condiciones ricas en Ga, se tiene la formación de una bicapa de CrN en el sitio H3. Cabe señalar que esta formación es el resultado de la transformación del sitio Br, ya que este sitio es inestable y tiende a transformarse en otras simetrías, de esta forma la diferencia de energías entre las dos rectas es del orden de 1.4 meV (línea negra y roja punteada, respectivamente). También se han graficado las rectas para la formación de aglomerados (clusters) y trímeros de Ga después de la adsorción e incorporación de los átomos de Cr en la estructura. Sin embargo, son estructuras menos estables que la bicapa de CrN, están por arriba de esta formación. Bajo condiciones ricas en N, la cobertura de 1/2 ML de átomos de Cr sobre la terminación N en sitio inicial Br con comportamiento FM tienen una energía de -0.31 eV (línea verde continua). Con mayor energía, de -0.19 eV se tiene la cobertura de 1/4 de ML de átomos de Ga en sitio T4 con características FM (línea amarilla). Siendo menos estables, con energías de -0.08 eV y 0.06 eV, se tiene la formación de clusters de átomos de Ga y Cr al adsorberse 3/4 de ML en el sitio T4 y Br, ambas formaciones con características FM (línea azul claro y naranja, respectivamente). Conforme se reduce el potencial químico hacia condiciones ricas en Ga, la incorporación de 1ML de átomos de Cr en el sitio H3 con comportamiento FM tiene una energía de -0.22 eV (línea verde punteada). Por arriba de ésta recta, con energía de -0.21 eV, se tiene la formación de la bicapa de CrN en el sitio T4 con características AFM (línea

azul) y con mayor energía, la cobertura de 3/4 ML de átomos de Cr al adsorberse en la superficie con terminación N en los sitios H3 y T4 con características FM (línea magenta y negra, respectivamente).

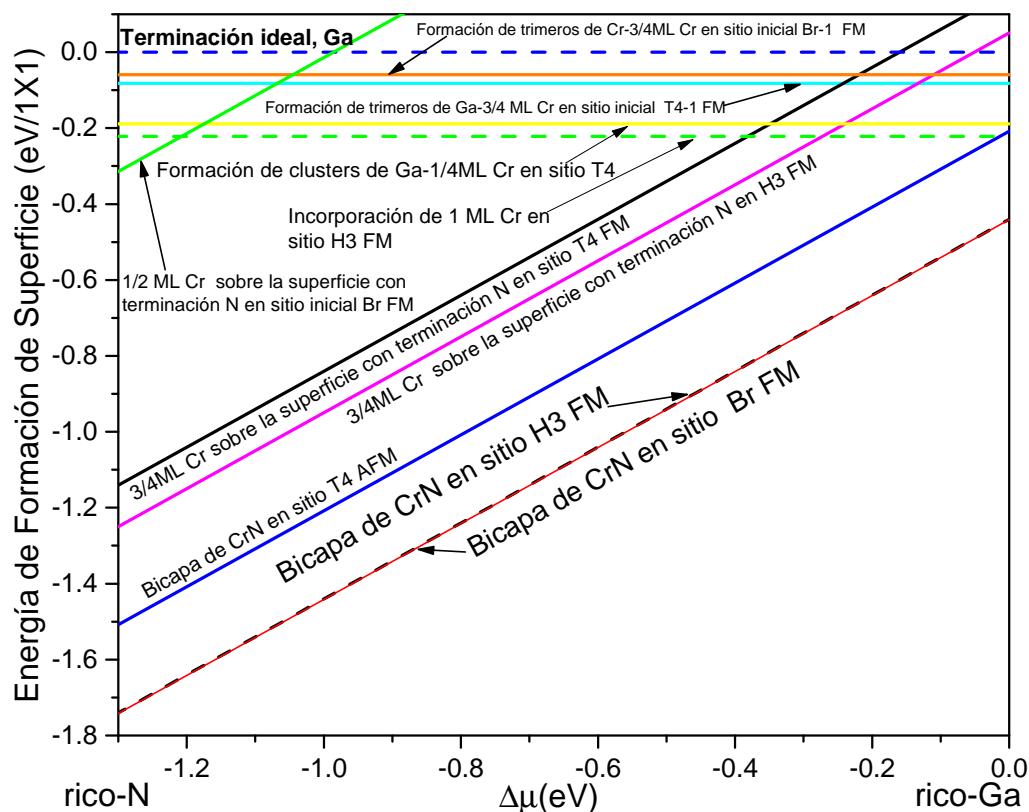


Figura 3.12: Energía de formación de superficie de la adsorción e incorporación de átomos de Cr sobre la superficie GaN(111) en función del potencial químico del Ga (eV), desde condiciones ricas en N hasta condiciones ricas en Ga considerando un parámetro de $U=4.5$ eV.

En la Figura 3.13 se esquematizan tres nanoestructuras encontradas del cálculo de SFE previamente descrito; una es la formación más estable en todo el rango de potencial químico y dos estructuras menos estables para cada limite. En el panel *a*) se muestra la incorporación de 1/4 ML de átomos Cr en la estructura de GaN(111), se puede observar que los adatomos de Ga tienden a enlazarse con los Ga de la primera monocapa del GaN(111) y el átomo de Cr tiene más afinidad para enlazarse con los N de la primera

monocapa de GaN(111). Esto permite la formación de pirámides de átomos de Ga, donde la longitud de enlace entre los Ga-Ga es del orden de 2.53 Å y de los Cr-N es de 2.01 Å. En el panel *b*) se muestra la formación de la bicapa de CrN siendo la estructura más estable, esta formación es atractiva ya que conserva la geometría de fase zinc-blenda del sustrato además de guardar similitud con las monocapas de CrN en fase NaCl. La longitud de enlace entre los Cr-N es del orden de 1.973 Å, semejante al de Ga-N de 1.967 Å. En el panel *c*) se muestra la adsorción de 1 ML de átomos de Cr en sitio T4 con comportamiento AFM.

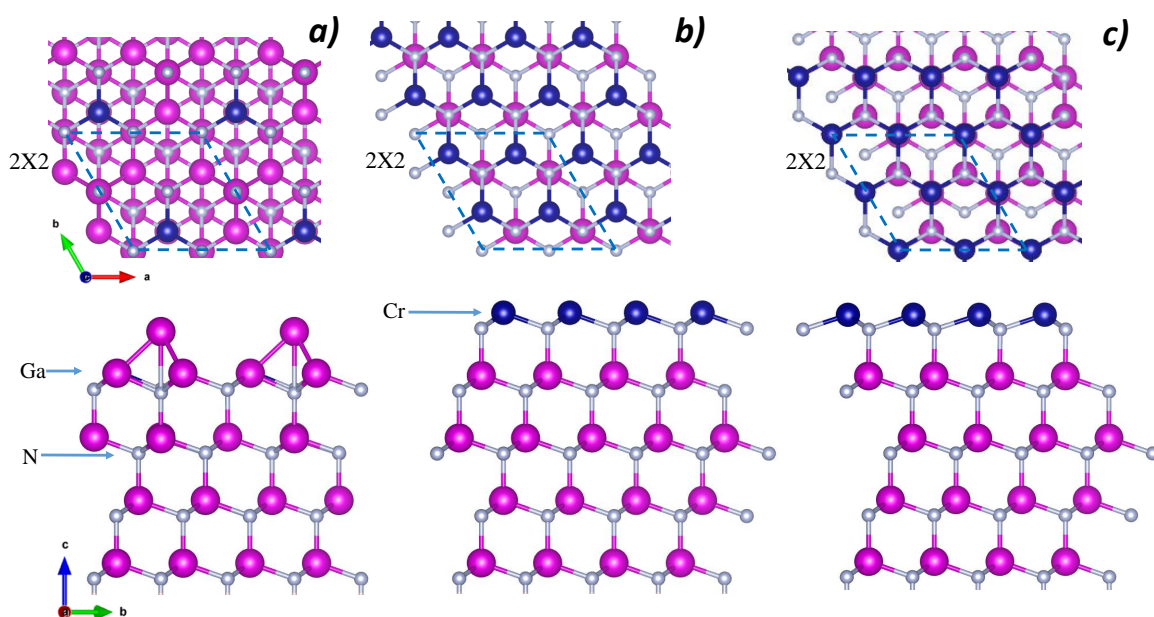


Figura 3.13: Vista superior y lateral de *a*) la incorporación de 1/4 de monocapa de átomos de Cr en la estructura, *b*) formación de la bicapa de CrN, esta es la estructura más favorable y *c*) adsorción de 1 monocapa de átomos de Cr en sitio T4.

Para la adsorción e incorporación del Mn en la superficie GaN(111)-(2×2) solo se han graficado los sistemas más representativos. En la Figura 3.14 se tienen las coberturas de 1/4, 1/2, 3/4 y 1 ML de átomos de Mn sobre la superficie de GaN(111), además de la formación de la monocapa de átomos de Ga sobre la terminación de la bicapa de MnN cuando el Mn es incorporado en la estructura y la formación de la bicapa de MnN

cuando el Mn es adsorbido en la superficie. Se puede observar que la cobertura de 3/4 ML en el sitio T4 es la estructura menos favorable. La cobertura de 1/2 ML en sitio T4 es más estable que la cobertura de 3/4 ML pero aún sigue siendo más energética. Para la cobertura de 1/4 ML en sitio T4 tiene aún menor energía que las anteriores coberturas, pero sigue siendo menos estable. Sin embargo, bajo condiciones ricas en Ga, desde -0.05 eV hasta 0 eV, la formación de una ML de átomos de Ga sobre la terminación de la bicapa de MnN es aún más favorable (línea de color rojo). Conforme disminuye el potencial químico del Ga, desde -0.05 eV hasta condiciones ricas en N, -0.9 eV, se observa que la bicapa de MnN formada en la superficie de GaN(111) es la configuración atómica más favorable (línea de color azul). En la Figura 3.15 se muestran las estructuras más favorables.

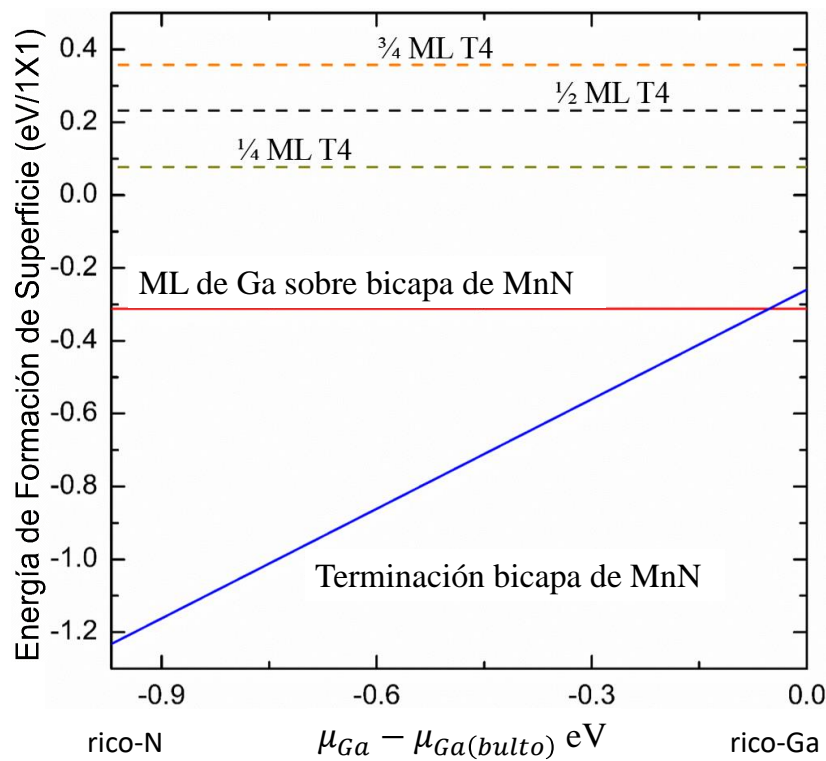


Figura 3.14: Energía de formación en función del potencial químico del Ga (eV) para los distintos modelos con diferentes coberturas de átomos de Mn sobre la superficie GaN(111). El límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y el límite superior corresponde a condiciones ricas en Ga.

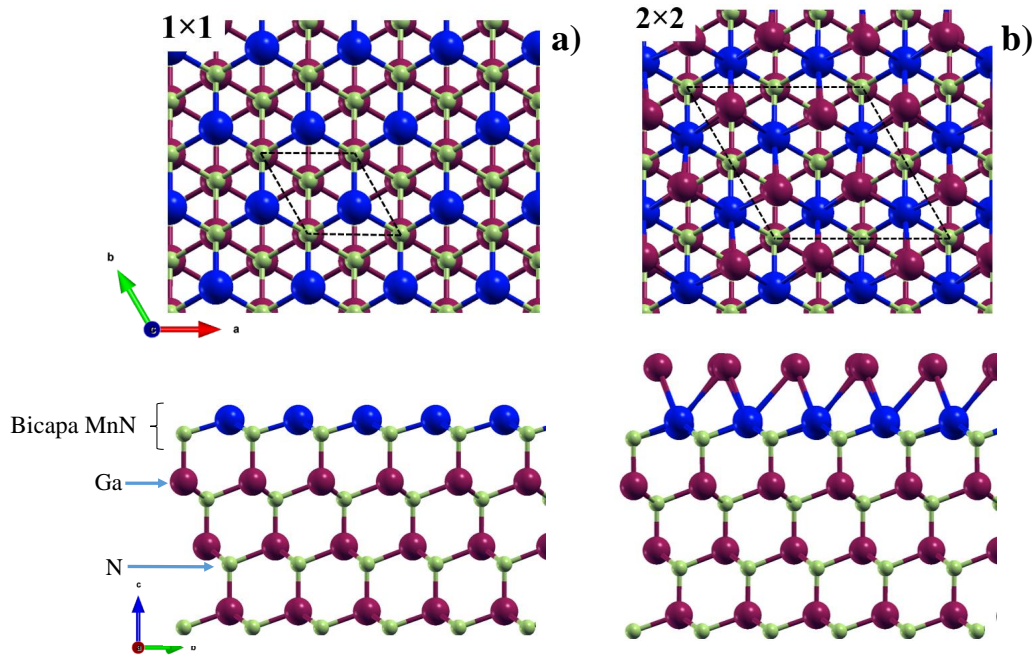


Figura 3.15: Modelos más estables, *a*) superficie con terminación MnN y *b*) formación de una capa de átomos de Ga sobre la bicapa de MnN.

La formación de las nanoestructuras descritas están en concordancia con el comportamiento natural de los metales de transición cuando interaccionan con semiconductores del grupo III-V [47, 61], donde típicamente ocupan los sitios de los cationes de la red, por ello tienden a repelerse de los Ga y tener mayor afinidad con los aniones de la estructura. Es de interés el comportamiento del Mn y Cr sobre la superficie GaN(111) con terminación N, porque conservan la geometría del sustrato, hexagonal en la dirección [111]. Esta formación podría propiciar el crecimiento epitaxial de los compuestos MnN y CrN en fase zinc-blenda. De esta forma se podría inducir un cambio en su comportamiento magnético y electrónico, al modificar las interacciones de los Mn o Cr en la estructura [73, 117]. Para esto solo nos enfocaremos a estudiar el crecimiento del CrN sobre la superficie GaN(111), en la siguiente sección se describirá el sistema.

3.6. Crecimiento epitaxial de CrN(111) / GaN(111)

Dado que la formación de la bicapa de CrN sobre la superficie GaN(111) conserva una geometría hexagonal, similar a la superficie de GaN(111) en fase zinc-blenda y al CrN(111) en fase de NaCl [62], se procedió a estudiar el crecimiento epitaxial de CrN. Para ello se propusieron cuatro etapas de crecimiento considerando los sitios de alta simetría, H3, T4, Top y Bridge. En la Figura 3.16 se esquematizan estos sitios. La primera etapa consiste en depositar una capa de átomos de N sobre los átomos de Cr de la primera bicapa de CrN, para la segunda etapa se depositará una capa de Cr sobre la configuración más favorable encontrada en la etapa anterior. El procedimiento se repite para la tercera y cuarta etapa. Además, se consideraron otros tres posibles crecimientos de CrN(111); el primer caso es en la fase zinc-blenda, un segundo caso es el crecimiento en fase zinc-blenda con una capa de acoplamiento y un tercer caso es el crecimiento en fase NaCl. Para cada configuración se calculará la SFE mediante la ecuación 3.7 para determinar las estructuras más favorables.

En la Figura 3.17 se grafican las SFE de las cuatro etapas de crecimiento y los tres casos especiales. La energía de la superficie GaN(111) con terminación Ga está representada por la línea azul punteada. Al igual que en la SFE anterior, el potencial químico varía desde condiciones ricas en N ($\mu_N = \mu_N^{molécula}$) hasta condiciones ricas en Ga ($\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulto}$). Solo nos enfocaremos en las rectas que presenten menor energía. En todo el intervalo del potencial químico se pueden identificar tres estructuras estables. Bajo condiciones ricas en N, en un intervalo de potencial químico de -1.30 eV to -0.39 eV, se observa la formación del compuesto CrN sobre la superficie de GaN(111)-(2 × 2) (línea verde oscura). El crecimiento epitaxial de CrN corresponde a la fase NaCl, la cual muestra una reconstrucción CrN(111)-(2 × 2)//GaN(111)-(2 × 2) con comportamiento FM. La estructura presenta una pequeña deformación debido a la diferencia

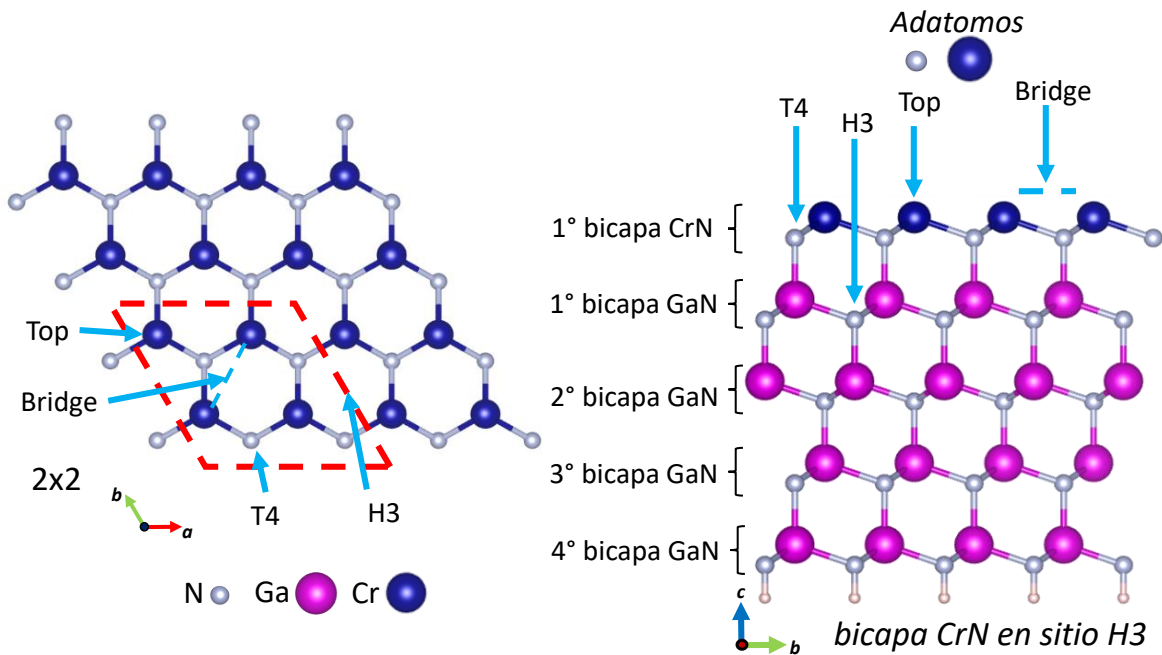


Figura 3.16: Descripción de la adsorción de los átomos de N y Cr en los sitios de alta simetría, H3 T4 Top y Bridge. Tomando como referencia a la primera bicapa de CrN.

entre los parámetros de red de las dos estructuras $a_{\text{GaN}(111)} = 6.43 \text{ \AA}$ y $a_{\text{CrN}(111)} = 5.87 \text{ \AA}$. Este desacople es del orden de 9.70 %, en la Figura 3.18 a) y b) se comparan estas estructuras. Por encima de esta recta se tienen dos formaciones que podrían tenerse durante el crecimiento de CrN, sus energías solo difieren como máximo 0.59 eV de la estructura más estable. Estas son la formación de CrN(111) en fase zinc-blenda con una capa de acoplamiento entre la superficie de GaN(111) y el CrN(111) (línea negra). La otra estructura es la formación de CrN(111) en fase zinc-blenda (línea amarilla), ambas formaciones presentan una reconstrucción CrN(111)-(2 × 2)//GaN(111)-(2 × 2) con comportamiento FM, en la Figura 3.18 c) y d) se muestran estas estructuras. Conforme el potencial químico aumenta, desde -0.39 eV hasta -0.37 eV, se tiene la estructura formada de la segunda etapa de crecimiento (línea magenta), esta configuración es similar a la bicapa de CrN(111) en la fase NaCl. Para un potencial químico mayor, bajo condiciones ricas en Ga, desde -0.37 eV hasta 0 eV, se tiene formación de la bicapa de CrN

como resultado de la incorporación de los átomos de Cr en la estructura de GaN(111) (línea roja).

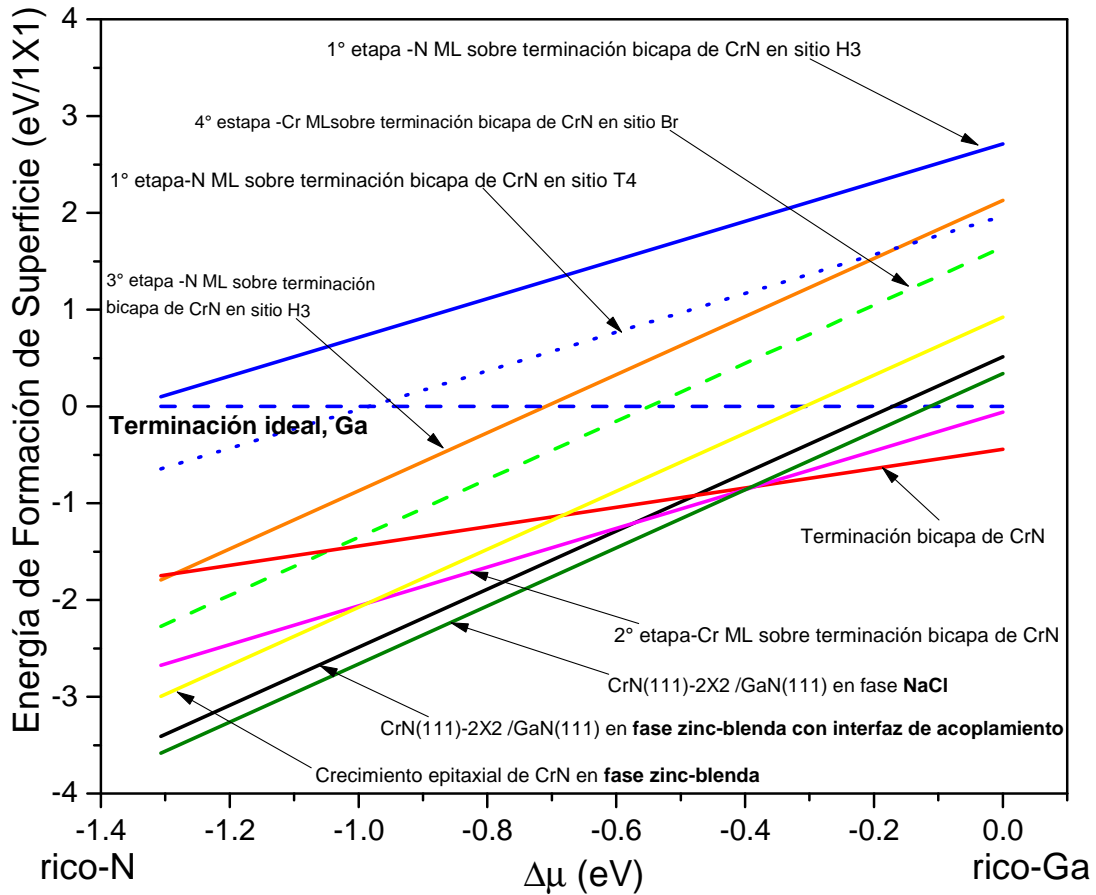


Figura 3.17: Energía de formación de las estructuras consideradas en las cuatro etapas para el crecimiento epitaxial del CrN sobre la superficie de GaN(111) como función del potencial químico del Ga, límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y límite superior a condiciones ricas en Ga.

Las estructuras más favorables de acuerdo con la SFE se resumen en la Figura 3.19. Estas estructuras describen el proceso del crecimiento epitaxial de CrN sobre la superficie GaN(111). En el panel *a*) se muestra el crecimiento epitaxial de CrN(111) en fase NaCl. En el panel *b*) se reporta el depósito de dos monocapas de CrN obtenidas de la segunda etapa de crecimiento. Finalmente, el panel *c*) se muestra la formación de la bicapa de CrN después de la incorporación de 1 ML de átomos de Cr en la estructura de

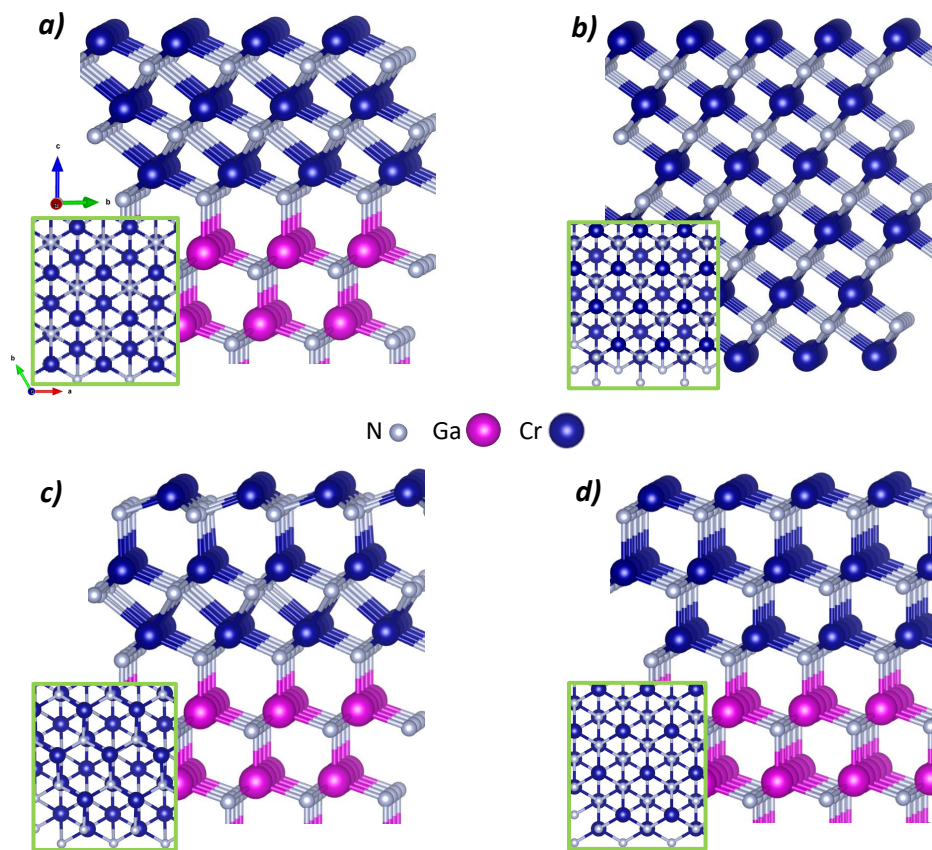


Figura 3.18: Se muestran los posibles crecimientos de CrN sobre la superficie GaN(111), el panel *a*) exhibe la estructura más favorable calculada por SFE, CrN(111) en fase NaCl en *b*) se muestra la estructura del CrN(111), *c*) corresponde a la formación de CrN(111)/GaN(111) en fase zinc-blenda con una capa de acoplamiento (línea negra de SFE) y *d*) se muestra el crecimiento de CrN(111)/GaN(111) en fase zinc-blenda (línea amarilla de SFE), cabe mencionar que *c*) y *d*) están por arriba de la recta de la estructura más estable por 0.17 eV y 0.59 eV, respectivamente.

GaN(111) con terminación N, de esta estructura se partió para estudiar el crecimiento epitaxial.

En la Tabla 3.9 se reportan las longitudes de enlace de Cr-N, CrN-CrN y Ga-N de cada una de las estructuras más estables. Se puede notar que la longitud de enlace de Cr-N en el crecimiento epitaxial de CrN(111) en la fase NaCl es del orden de 2.06 Å. Este enlace es un poco mayor al que se observa en la estructura de la segunda etapa de crecimiento y la bicapa de CrN, donde la longitud de enlace es del orden de 2.02 Å

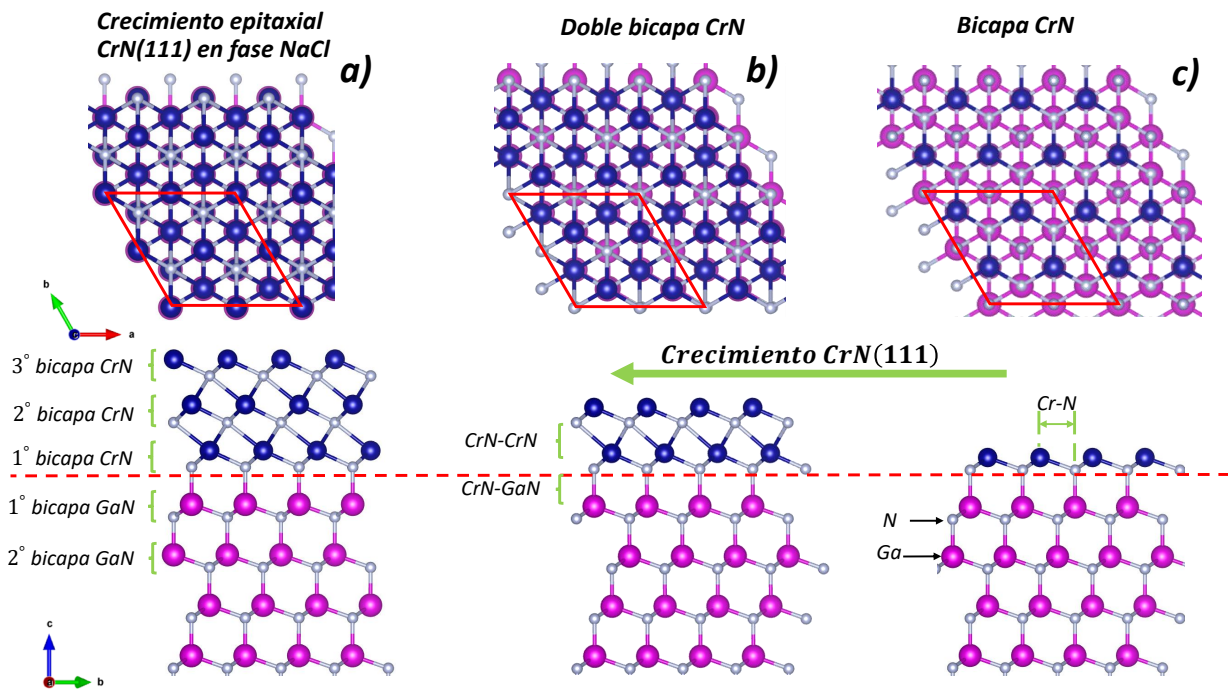


Figura 3.19: Estructuras más estables que describen el posible crecimiento de la bicapa de CrN sobre la superficie GaN(111) encontradas del cálculo de SFE, *a*) corresponde al crecimiento epitaxial de CrN(111) en la fase NaCl sobre la superficie GaN(111), *b*) exhibe la estructura de la segunda etapa de crecimiento y *c*) muestra la adsorción de átomos de Cr en la superficie de GaN(111) con terminación N.

y 1.97 Å, respectivamente. Comparando estos valores con la longitud de enlace Cr-N del CrN en bulto (del orden de 2.07 Å) podemos ver que la diferencia entre ellos se reduce conforme se tienen más bicapas de CrN apiladas, mostrando una tendencia a la formación de este compuesto sobre la superficie GaN(111), a pesar de que en un inicio se presentó una pequeña deformación en sus enlaces debido al desacople entre las dos redes. En la Figura 3.18 *a*) y *b*) se compara el crecimiento epitaxial y el CrN(111) en fase NaCl.

En cuanto a los enlaces de la superficie GaN(111), se observa que las longitudes de los enlaces de la primera bicapa de GaN no se modifican; sin embargo, el enlace Ga-N de la interface se reduce conforme aumentan las bicapas de CrN para dar paso a la formación de CrN(111) en fase NaCl, cambia de 1.97 Å a 1.94 Å. La tensión entre

Tabla 3.9: Registro de la longitud de enlace de Cr–N y Ga–N clasificado por monocapas de las estructuras más favorables.

Bicapa	Enlace	Longitud de enlace [Å]		
		Bicapa de CrN	Segunda etapa de crecimiento de CrN	CrN en fase NaCl
1° bicapa CrN	Cr-N	1.97	2.04	2.05
2° bicapa CrN	Cr-N	-	2	2.08
	CrN-CrN	-	2.43	2.37
3° bicapa CrN	Cr-N	-	-	2.05
	CrN-CrN	-	-	2.38
1° bicapa GaN	Ga-N	1.97	1.97	1.97
	CrN-GaN	1.97	1.95	1.94

las dos estructuras modificará las propiedades electrónicas y magnéticas [64] como se mostrará en la siguiente sección.

3.7. Propiedades electrónicas de las estructuras más estables

Para la descripción de las propiedades electrónicas se ha calculado la densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS) de las estructuras más estables de acuerdo con la SFE en la sección anterior. Para las gráficas de DOS y PDOS, el nivel de Fermi es la energía de referencia. Los valores positivos de la DOS y PDOS corresponden a espín-up, mientras que los negativos representan a los valores de espín-down.

En la Figura 3.20 *a)* se grafica la DOS y en la Figura 3.20 *b)* la PDOS de la estructura de la bicapa de CrAs depositada sobre la superficie GaAs(111)B-(2 × 2).

Se aprecia que a los alrededores de la energía de Fermi no se muestra una brecha prohibida, característico de un material metálico, además sus curvas son casi simétricas, indicando una característica AFM con una pequeña magnetización. Es importante notar que la mayor contribución a la propiedad metálica es de los orbitales $2p$ del As de la superficie con terminación As, seguido por el orbital $5d$ del Cr, estos orbitales tienen una hibridación. En cuanto a la propiedad magnética, los orbitales $5d$ del Cr son los que generan el comportamiento AFM. En la Figura 3.20 *c)* se grafica la densidad de estados de la formación de trímeros de átomos de Cr en la superficie de GaAs(111)A-(2×2), donde al igual que para la formación de la bicapa de CrAs se observa que las curvas son casi simétricas, indicando que se tiene un comportamiento AFM con una pequeña magnetización. Alrededor de la energía de Fermi no se observa una brecha prohibida, lo que indica un comportamiento metálico. La Densidad de estados proyectada, Figura 3.20 *d)*, nos permite identificar que los átomos de la superficie son los que inducen al comportamiento metálico. Parte de esta característica proviene de la superficie de GaAs(111)A-(2×2) como se pudo observar en la Figura 3.3. Los orbitales $5d$ y $4d$ del Cr además de aportar al comportamiento metálico (alrededor de la energía de Fermi, -0.5 eV a 0.8 eV) son los que dan la propiedad AFM a la estructura.

En cuanto a las estructuras más estables de la interacción del Cr con la superficie GaN(111) la densidad de estados total y proyectada se muestran en la Figura 3.21(*a*, *c* y *e*) y (*b*, *d* y *f*), respectivamente. Los paneles *a)* y *b)* corresponde a la estructura del crecimiento epitaxial de CrN(111) en fase NaCl, *c)* y *d)* para la estructura de la segunda etapa de crecimiento de CrN y los paneles *e)* y *f)* se exhibe para la formación de la bicapa de CrN. Se puede observar que en la DOS no hay presencia de una brecha energética a la altura de la energía de Fermi para el crecimiento epitaxial de CrN(111) en fase NaCl y la formación de la bicapa de CrN y; sin embargo, para la estructura de la segunda etapa de crecimiento se tiene una brecha energética en la población de espín-

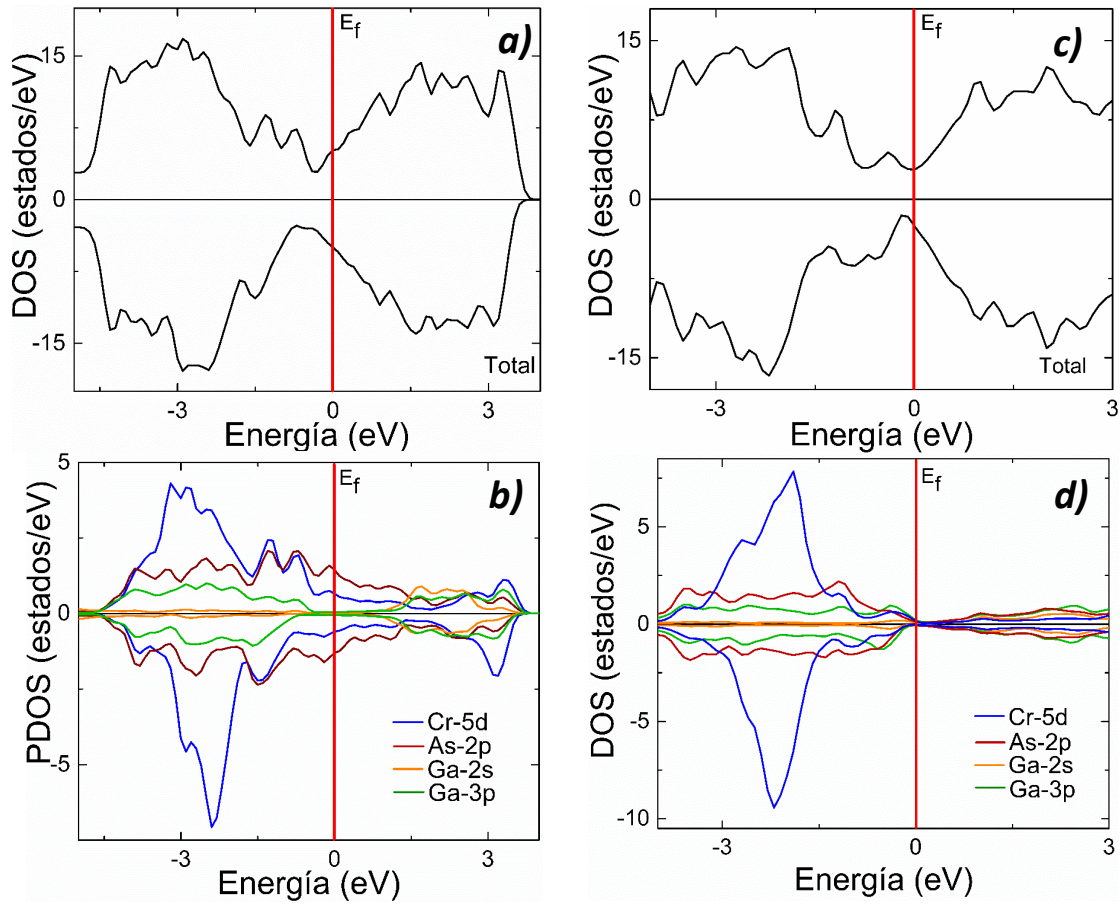


Figura 3.20: Densidad de estados total DOS y proyectada PDOS de las estructuras más estables de la interacción del Cr con la superficie GaAs(111), *a)* y *b)* corresponden a la formación de la bicapa de CrAs, *c)* y *d)* corresponden a la formación de trímeros de átomos de Cr sobre la superficie, donde la mayor contribución de los estados electrónicos proviene de los átomos de Cr a nivel de Fermi.

up, desde -0.2 eV hasta 0.3 eV, pero no para la población de espín-down, lo que nos indica que tiene un comportamiento semimetálico. Además, para todas las estructuras las curvas son asimétricas, característico de un comportamiento FM.

En la DOS proyectada se puede identificar que orbitales tienen mayor contribución al efecto metálico y ferromagnético en las estructuras más estables. Es apreciable que todos los átomos de la superficie inducen al comportamiento semimetálico. Porque para el crecimiento epitaxial de CrN(111) en la fase NaCl alrededor de la energía de fermi se tiene una brecha energética en la población de espín-down (desde -0.20 eV hasta

0.31 eV), para la estructura de la segunda etapa de crecimiento la brecha energética está en la población de espín-up (desde -0.128 eV hasta 0.31 eV) y para la formación de la bicapa de CrN la brecha se encuentra en la población de espín-down (desde -1.87 eV hasta 0.13 eV). Lo que muestra que el efecto metálico proviene principalmente del sustrato y el efecto semimetálico del compuesto CrN, característico de las bicapas de CrN(111) [49, 62]. Este efecto es en parte generado por las tensiones en la estructura. También hay que hacer notar que la mayor contribución cerca del nivel de Fermi es de los orbitales $2p$ del N y $3d$ del Cr. A energías por debajo del nivel de Fermi, la mayor contribución proviene de los orbitales $2p$ del N y $3d$ del Cr; sin embargo, por arriba del nivel de Fermi la mayor contribución proviene de los orbitales $3d$ del Cr para todas las configuraciones. Hay que notar que las características del CrN en bulto es AFM, pero cuando se transforma en una nanoestructura su comportamiento es FM conservando la característica metálica [63], debido a la hibridación de los orbitales d del Cr y p del N [49, 61], en nuestro caso la superficie donde se hace el crecimiento del CrN es fundamental para conservar el comportamiento metálico como se pudo ver en las DOS.

La DOS y DOS parcial para las estructuras más estables de la interacción del Mn sobre la superficie GaN(111) se muestran en la en la Figura 3.22, *a*) y *b*) corresponden al depósito de la bicapa de MnN sobre la superficie GaN(111)-(2 × 2), *c*) y *d*) corresponden a la adsorción de 1ML de átomos de Ga sobre la superficie con terminación de bicapa de MnN. Se puede observar que las estructuras tienen un comportamiento AFM con características metálicas, debido a que las curvas de las DOS son simétricas y no presentan una brecha energética prohibida.

Para la DOS proyectada de la formación de la bicapa de MnN la mayor contribución a energías por debajo de los -3 eV está dado por los orbitales $2p$ del N. Por arriba de esta energía los orbitales $3d$ del Mn son los que hacen mayor contribución. Un

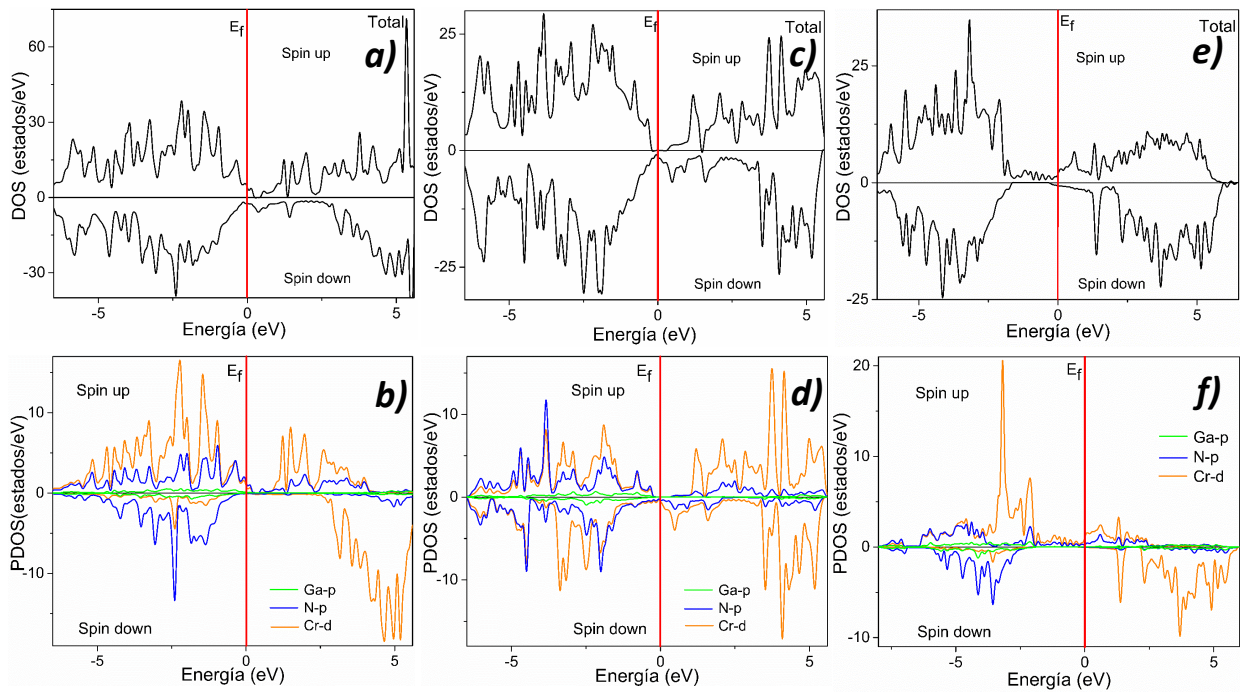


Figura 3.21: Densidad de estados totales y proyectadas de las estructuras más estables, *a)* y *b)* para la la formación epitaxial de la bicapa de CrN(111) sobre la superficie GaN(111) en fase NaCl, *c)* y *d)* para la estructura de la segunda etapa de crecimiento, *e)* y *f)* para la bicapa de CrN, todas sobre la terminación N.

comportamiento similar se observa para la adsorción de 1ML de átomos de Ga sobre la terminación de bicapa de MnN, donde la mayor contribución proviene de los orbitales $2p$ de N a menores energías de -3 eV, por arriba de los -3 eV la mayor contribución es de los orbitales $3d$ del Mn. Sin embargo, los orbitales $4p$ del Ga y $2p$ del N hacen una contribución importante. Es importante hacer notar que las estructuras formadas en la superficie de GaN(111)- (2×2) tienen un comportamiento AFM y metálico.

En cuanto a la DOS total y proyectada de la incorporación de monocapas de MnGe sobre la superficie GaAs(111)A se muestra en la Figura 3.23. Donde se puede observar que para la formación de una monocapa de Ge no se tiene una brecha energética alrededor del nivel de Fermi, ver Figura 3.23 *a)*. Lo cual es característico de un metal, a

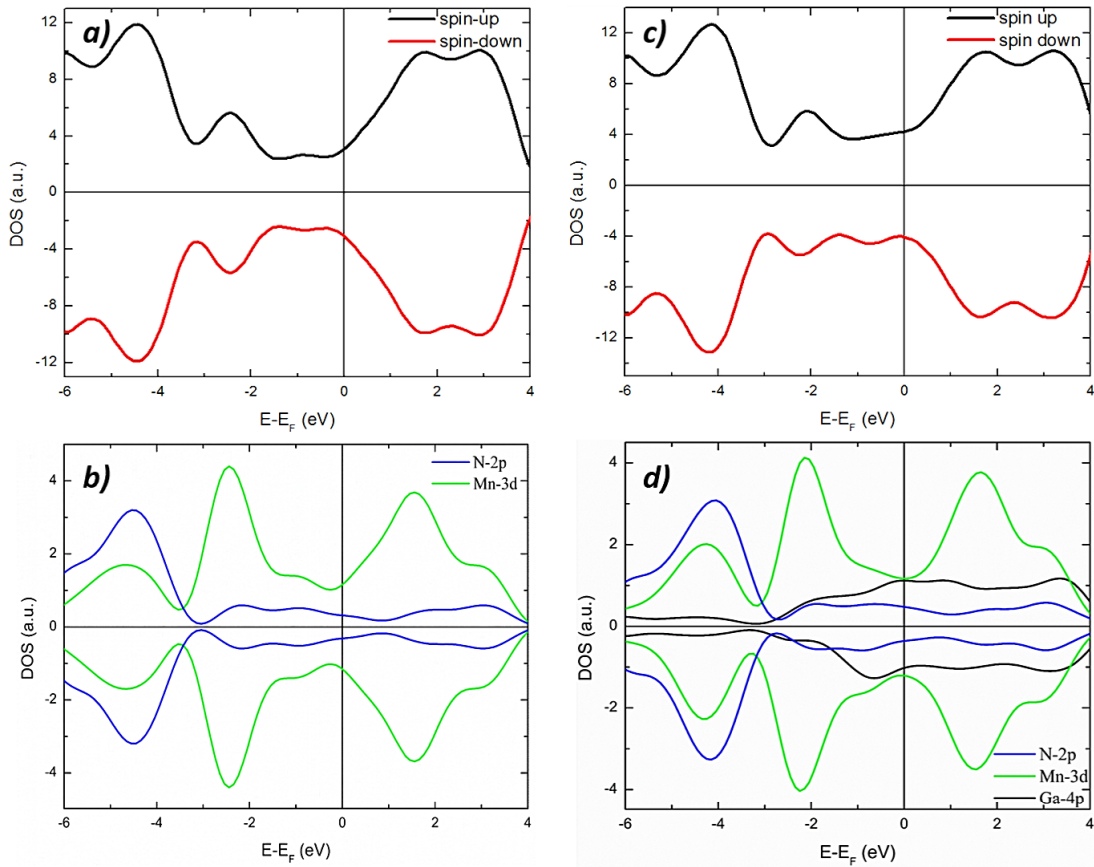


Figura 3.22: Densidad de estados total y proyectada de las estructuras más estables: *a)* y *b)* corresponde a la formación de la bicapa de MnN, en *c)* y *d)* para la monocapa de átomos de Ga sobre la bicapa de MnN, las estructuras muestran un comportamiento AFM y metálico. El nivel de Fermi es en 0 eV.

pesar de que la monocapa de Ge tiene un comportamiento de semiconductor intrínseco, porque presenta una brecha energética del orden de 0.5 eV alrededor del nivel de Fermi. En cuanto a la formación de una bicapa de Mn no se tiene una brecha energética al rededor del nivel de Fermi además de que sus curvas son simétricas, lo que indica un comportamiento metálico y AFM, ver Figura 3.23 *b)*. La mayor contribución alrededor del nivel de Fermi es de los orbitales del Mn seguido de los orbitales de la superficie. El comportamiento AFM se genera por la alineación antiparalela de los átomos de Mn como se podrá ver en la siguiente sección.

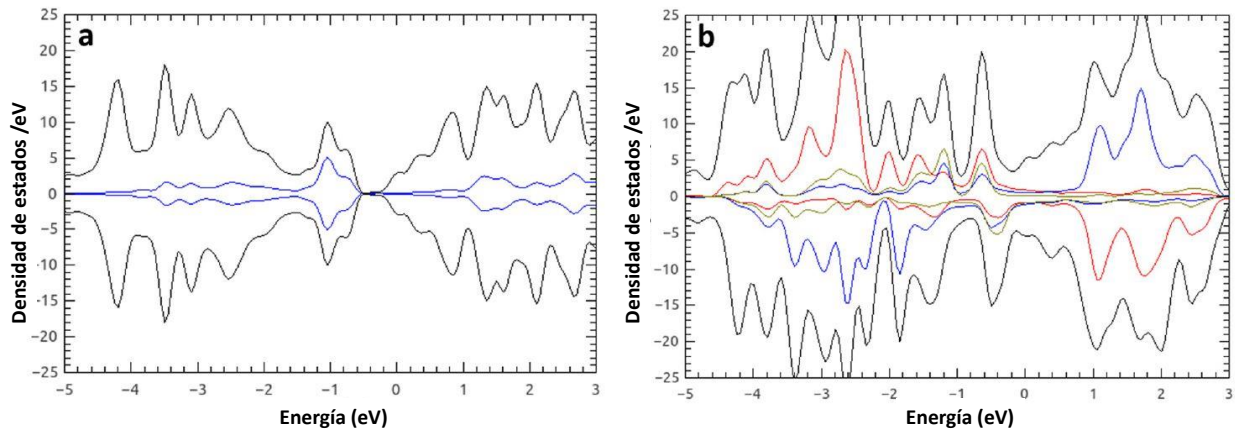


Figura 3.23: Densidad de estados total y proyectada de las estructuras más estables de la adsorción e incorporación de monocapas de Mn y Ge: *a)* corresponde a la superficie con terminación Ge (la línea negra corresponde a la DOS total y la línea azul a la contribución a la DOS de la monocapa de Ge) *b)* corresponde a la formación de una bicapa de Mn en la estructura (la línea roja y azul corresponde a la contribución de los Mn con espín up y espín down, la línea negra y amarilla corresponde a la contribución de DOS de la monocapa de As). La energía en 0 eV es la energía de Fermi.

3.7.1. Mapa de carga

Mediante el mapa de densidad de carga de la formación de trímeros en la superficie GaAs(111)A-(2 × 2) se podrá determinar qué tipo de enlace se tiene presente en la estructura, ver Figura 3.24. En el gráfico las zonas donde no hay carga están indicadas de color azul y donde hay mayor carga corresponden a las líneas de color blanco. En la Figura 3.24 *a)* se puede observar que la mayor concentración de carga es cerca de los átomos de Cr. Además, la carga se distribuye entre los átomos vecinos cercanos (color rosa). Lo que sería entre los átomos de Cr de los trímeros y el cuarto átomo de Cr, lo que nos indica la formación de enlaces covalentes. La distancia de estos enlaces es del orden de 2.94 Å.

En la Figura 3.24 *b)* se muestra la distribución de carga de los átomos de Cr de la formación del alambre atómico en zigzag generado por la formación de la estructura CrAs sobre la superficie GaAs(111)B-(2 × 2). Sin embargo, los átomos de Cr no están

en el mismo plano, algunos de los átomos están enlazados con los átomos de As de la primera capa (Figura 3.24 *c*). La mayor carga está concentrada en cada átomo de Cr y As, y parte de ella está localizada entre dos átomos vecinos cercanos del Cr, mostrando un enlace covalente. La distancia entre los Cr es del orden de 2.77 Å.

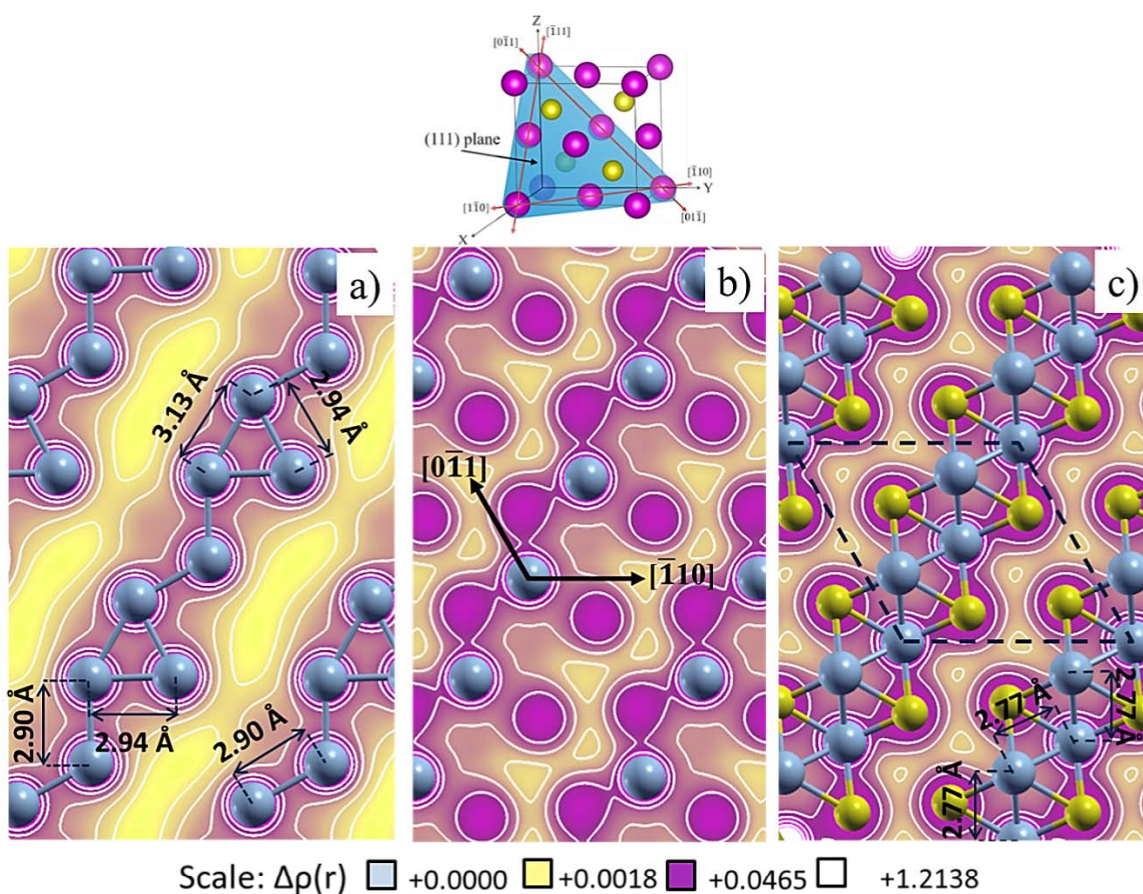


Figura 3.24: Densidad de carga para las estructuras más estables, (a) la formación de trímeros, (b) superior y (c) ambos átomos de Cr del alambre atómico en zigzag.

En la Figura 3.25 se muestra la distribución de densidad de carga, en vista superior y lateral, de la formación epitaxial de CrN(111) crecida sobre la superficie de GaN(111)-(2 × 2) con terminación N. Donde el color amarillo indica ausencia y el color azul una alta concentración de carga. Se ha encontrado que la densidad de carga se distribuye principalmente sobre los átomos de Cr y particularmente a lo largo del enlace de Cr-N,

lo que indica la formación de enlaces covalentes; sin embargo, se puede apreciar que no todos los enlaces son covalentes, principalmente los enlaces entre las bicapas de CrN, estos son iónicos. El traslape de los orbitales, en el plano horizontal y vertical, permite que las propiedades magnéticas y estructurales sean diferentes a las del CrN en bulto pero que si sean similares al de bicapas de CrN [62]. Además, hay que hacer notar que la densidad de carga de los átomos de Cr es similar a la de los Ga de la superficie, lo que indica que hay una mayor posibilidad de que se tenga un enlace entre Cr-N que Cr-Ga, lo que facilita la formación de la bicapa de CrN.

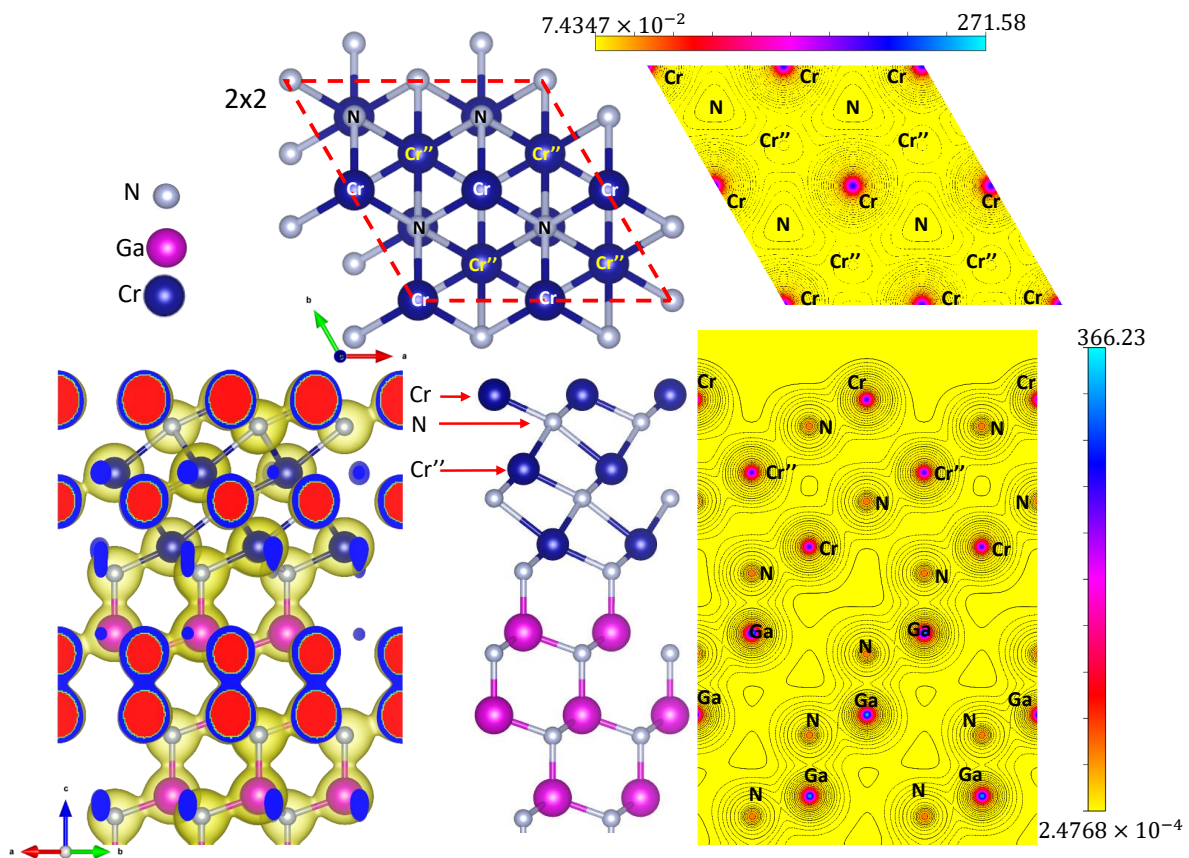


Figura 3.25: Mapa de carga de la formación de la bicapa epitaxial de CrN(111) crecida sobre la superficie GaN(111) en fase NaCl, la isosuperficie tiene un valor de 0.491567.

3.8. Propiedades magnéticas

En esta sección se describirá la alineación magnética de los átomos de Cr durante la adsorción sobre las superficies de GaAs(111)A-(2 × 2) y GaAs(111)B-(2 × 2), principalmente de las estructuras más favorables. En la Figura 3.26 se muestra la magnetización de los átomos de Cr, en el panel *a*) se esquematiza la formación de trímeros de Cr sobre la superficie de GaAs(111)A-(2 × 2), esta estructura tiene un momento magnético de $-0.22 \mu_{\beta}$ por unidad de celda, la magnetización es de 4.91 y $-4.95 \mu_{\beta}$ por átomo de Cr.

Las propiedades magnéticas de la bicapa de CrAs dependen principalmente de las condiciones físicas y de la fase estructural, por ejemplo, una película con fase ortorrómbica crecida sobre un substrato de GaAs(001) tiene un comportamiento AFM [54] mientras que la fase meta estable ortorrómbica presenta un comportamiento FM [55]. Sin embargo, es posible encontrar experimentalmente películas delgadas con fase zinc-blenda con características FM [56]. En la Figura 3.26 *b*) se observa que la magnetización de los átomos de Cr de la bicapa de CrAs encontrada es de 4.41 y $-4.62 \mu_{\beta}$ y una inducción magnética en los átomos de As de $\pm 0.31 \mu_{\beta}$ como resultado de la hibridación de los orbitales $2p$ del N y $5d$ del Cr, esta estructura tiene un momento magnético por unidad de celda de $0.28 \mu_{\beta}$, por lo que se puede intuir que la fase del posible crecimiento de una película delgada de CrAs sobre este substrato sería ortorrómbica.

La incorporación del Cr y el crecimiento epitaxial de CrN sobre la superficie GaN(111) con terminación N se muestra en la Figura 3.27. Como se ha mencionado en las secciones anteriores, es el crecimiento epitaxial de CrN, la estructura de la segunda etapa de crecimiento y la formación de la bicapa de CrN. A pesar de que el comportamiento del CrN en bulto es AFM como resultado de un apilamiento alternado de dos bicapas de CrN con características FM [61], la formación del crecimiento epitaxial de la bicapa de CrN(111) sobre la superficie de GaN(111) muestra un comportamiento diferente, similar al obtenido cuando se crecen películas delgadas de CrN sobre substratos de MgO

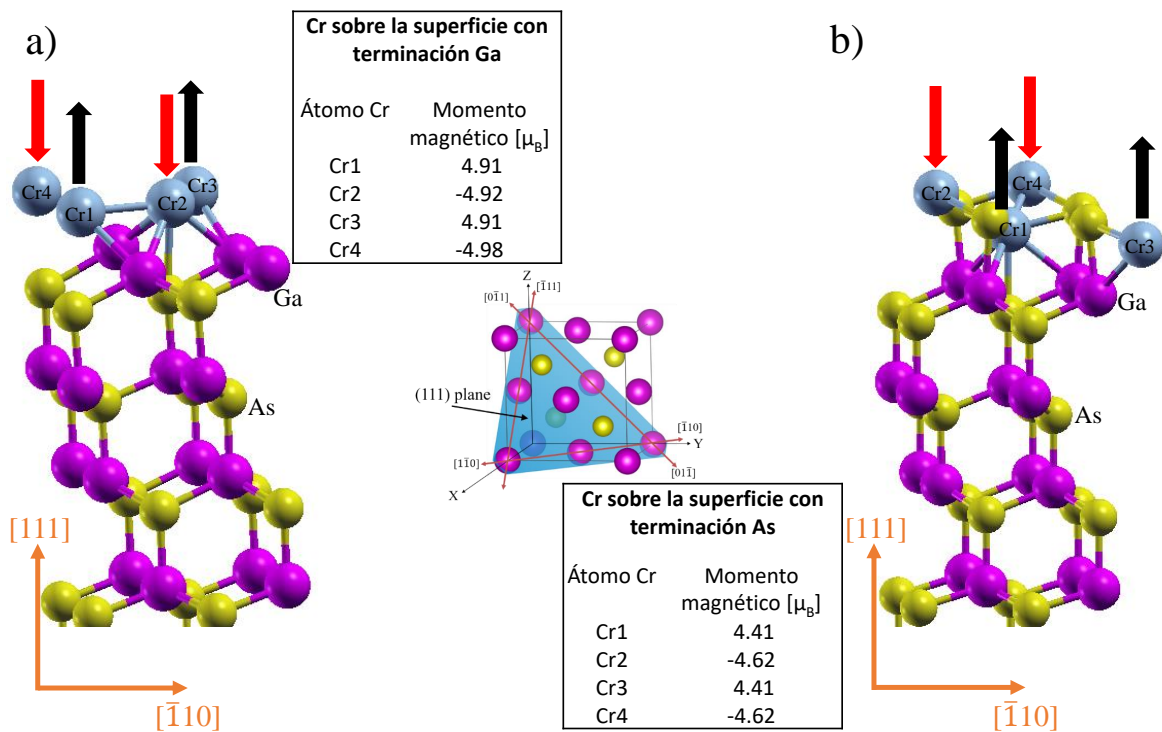


Figura 3.26: Se muestra el momento magnético de cada átomo de Cr para las estructuras más estables, *a)* muestra la formación de trímeros de átomos de Cr y *b)* la formación de la bicapa de CrAs.

o de zafiro, donde se ha observado que las propiedades magnéticas dependen del sustrato donde se hace el crecimiento epitaxial [64]. Principalmente cuando hay una capa de acoplamiento para reducir el estrés presente en el sistema [64, 65]. Es posible que las restricciones epitaxiales del sustrato jueguen un rol importante en las propiedades estructurales y/o magnéticas en películas ultra delgadas de CrN [66].

Previamente se mostró que las estructuras tienen un comportamiento FM, en donde el momento magnético por celda unitaria para el crecimiento epitaxial de CrN(111) en la fase NaCl es de $14.30 \mu_B$, para la estructura de la segunda etapa de crecimiento es de $-1.773 \mu_B$ y para la formación de la bicapa de CrN es de $13.12 \mu_B$. En el panel de la izquierda la Figura 3.27 se muestra la orientación del momento magnético en la estructura de CrN, en panel de la derecha se grafican las magnitudes del momento

magnético para el Cr y N de cada monocapa. Hay que hacer notar que los átomos de N de todas las estructuras se les induce un momento magnético con una magnitud del orden de $0.28 \mu_{\beta}$. Esta inducción es debido a la hibridación de los orbitales d del Cr y p del N [65]. La orientación del momento magnético de los N dependerá de su entorno. Para la formación de la bicapa de CrN los átomos de Cr se encuentran alineados con los N, pero conforme aumentan las bicapas de CrN estos tienden a alinearse en orientación opuesta a los átomos de Cr de cada bicapa.

En cuanto a los átomos de Cr, estos tienen una variación en su magnitud de momento magnético, para la primera, segunda y tercera monocapa es del orden de $3.28 \mu_{\beta}$, $3.39 \mu_{\beta}$ y $3.73 \mu_{\beta}$, respectivamente. A pesar de que el momento magnético es mayor al reportado para el CrN en bulto, del orden de $2.4 \mu_{\beta}$, lo calculado es consistente para la formación de bicapas aisladas de CrN, donde es del orden de $3.0 \mu_{\beta}$ y $3.17 \mu_{\beta}$ [62]. Cabe resaltar que el incremento del momento magnético es debido a que se está creciendo sobre una superficie que presenta una tensión entre el compuesto CrN(111) y el GaN(111), lo que modifica sus propiedades magnéticas.

Para el caso de la incorporación de Mn en la superficie de GaN, se ha hecho la comparación entre los resultados obtenidos para cada superficie con los reportados en previos trabajos del MnN en bulto y superficie [72, 74]. Se ha reportado que experimentalmente y teóricamente el MnN en bulto tiene un comportamiento AFM, donde el momento magnético del Mn es del orden de 3.35 y $3.31 \mu_{\beta}$, respectivamente [72]. En cuanto a películas crecidas sobre superficie de MnGa el momento magnético es del orden de $3.35 \mu_{\beta}$ y $-3.21 \mu_{\beta}$ [73], mostrando un claro comportamiento AFM.

En el depósito de MnN en la superficie de GaN(111), el momento magnético es un poco mayor comparado con el material en bulto, con valores promedio del orden de -4.00 y $-4.00 \mu_{\beta}$, respectivamente. Para el caso de la formación de la monocapa de Ga sobre la superficie con terminación MnN, el momento magnético promedio es del

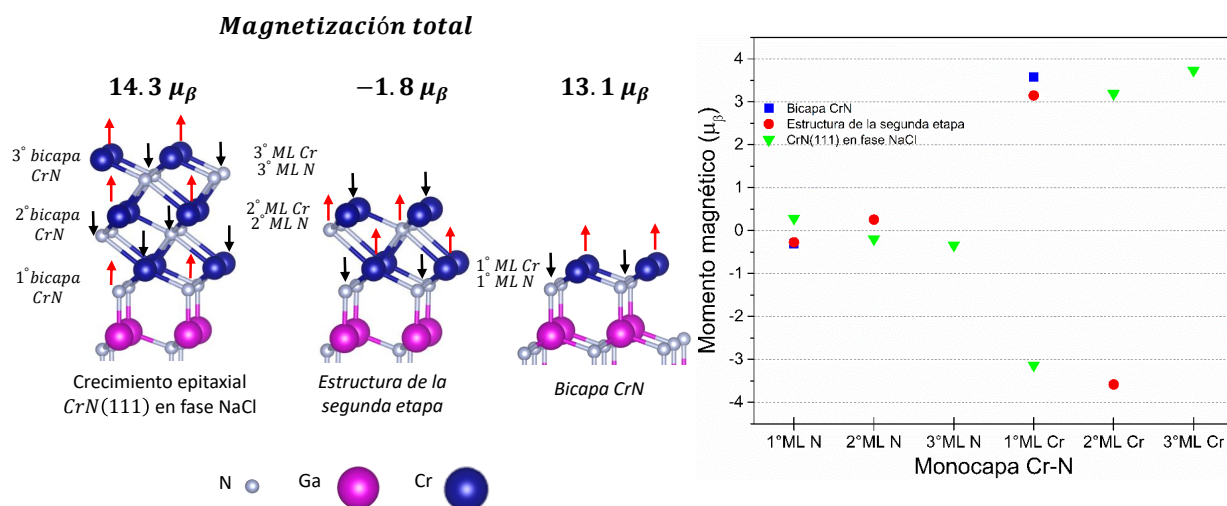


Figura 3.27: En el panel de la izquierda se muestra el momento magnético total para cada una de las formaciones (crecimiento epitaxial de la bicapa de CrN(111), segunda etapa crecimiento y la bicapa de CrN), en el panel de la derecha se grafica el momento magnético por átomo de Cr y N de las monocapas de CrN.

orden de 3.55 y $-3.77 \mu_B$, respectivamente. Se aprecia una ligera variación respecto a lo reportado para una superficie, pero es mayor la variación si se compara con el material en bulto. El incremento del momento magnético en ambas estructuras se puede asociar a que el MnN está en fase zinc-blenda. Los estudios teóricos de la fase zinc-blenda del MnN (con momentos magnéticos del orden de $4.00 \mu_B$ [74]) están en buen acuerdo con nuestros resultados.

Cuando se adsorben o incorporan monocapas de MnGe en la superficie GaAs(111)A- (2×2) se observa que para la formación de una bicapa de Mn teniendo en la parte superior e inferior átomos de As es AFM, donde los momentos magnéticos de los Mn son del orden de $-3.96 \mu_B$ y de $4.03 \mu_B$. Hay que hacer notar que los átomos de As que se encuentran a su alrededor tienen una magnetización inducida, la cual es del orden de $0.22 \mu_B$ y $-0.21 \mu_B$. La alineación de los momentos magnéticos de los As y Mn es antiparalela, lo que permite que tenga un comportamiento AFM, ver Figura 3.28.

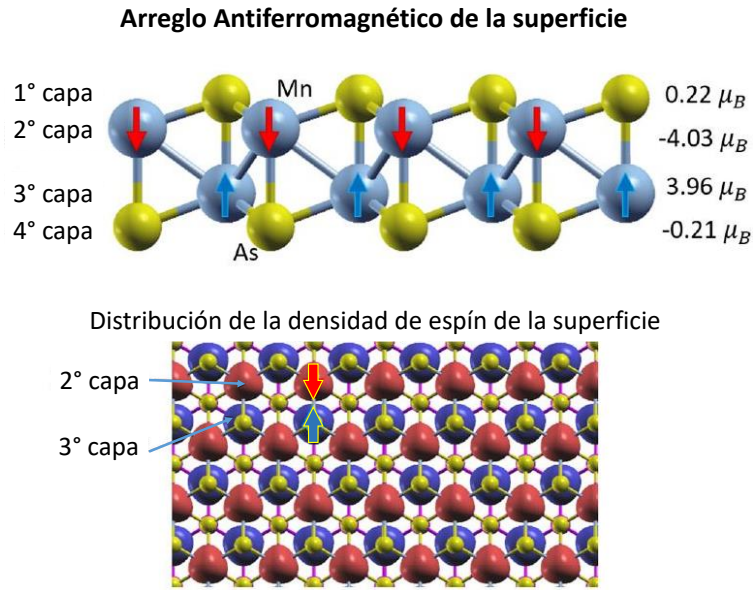


Figura 3.28: En *a*) se muestra el arreglo antiferromagnético de la bicapa de Mn, *b*) mediante esferas azules y rojas se exhibe la distribución de la densidad de espín para espín-up (3° capa) y espín-down (2° capa), respectivamente.

3.9. Conclusiones

Del estudio realizado con primeros principios con polarización de espín para la adsorción e incorporación de los metales de transición sobre superficies semiconductoras en fase cúbica, mostró que las nanoestructuras formadas presentan propiedades electrónicas y magnéticas interesantes y útiles para el área de la espintrónica.

Para el caso de la interacción del Cr con las superficies GaAs(111) y GaN(111) fue necesario hacer uso de la corrección de Hubbard, optimizando un valor similar a los reportados en la literatura [63, 49], $U=3$ eV y $U=4.5$ eV, respectivamente. Del cálculo de la energía de formación de superficie (SFE) se identificaron las estructuras más estables para cada uno de los casos. A pesar de que se puede tener la formación de nanoestructuras a partir de una fracción de cobertura de la superficie, en todos los casos siempre fue más estable cuando se tiene una monocapa de átomos de metales de transición adsorbida o incorporada.

Cuando el Cr se adsorbe en la superficie GaAs(111)-(2 × 2) con terminación Ga y As, la estructura más estable bajo condiciones ricas en As es la formación de un alambre atómico de CrAs en zigzag, siendo resultado de la adsorción del Cr sobre la superficie con terminación As. Bajo condiciones ricas en Ga, la estructura más estable es la formación de trímeros de Cr que están unidos entre sí por un cuarto átomo de Cr. Esta formación es generada por la adsorción de una monocapa de átomos de Cr en la superficie con terminación Ga lo que evita que los átomos de Cr se incorporen a la estructura de GaAs(111). De la densidad de estados total y proyectada, se determinó que las nanoestructuras tienen un comportamiento metálico, es decir, no presenta una brecha prohibida en la energía de Fermi. Ambas nanoestructuras muestran características AFM, con un pequeño momento magnético por unidad de celda, como se muestran en los cálculos de densidad de estados. A diferencia de la formación de trímeros de Cr el alambre atómico en zigzag presenta una inducción magnética a los átomos de As, del orden de $\pm 0.31 \mu_B$, como resultado de la hibridación de los orbitales $2p$ del As y $5d$ del Cr. Además de conservar un enlace tipo covalente.

Para el caso de la adsorción e incorporación de monocapas de MnGe en la superficie GaAs(111)-(2 × 2) con terminación Ga, la estructura más estable bajo condiciones ricas en Ga es la formación de una monocapa de Ge y bajo condiciones ricas en As es la formación de una bicapa de Mn con una monocapa de As en la parte superior e inferior de esta bicapa. De esta forma se aprecia que los átomos de Mn tienden a difundirse en la estructura de GaAs, teniendo mayor afinidad con los átomos de As. De la densidad de estados total y proyectada se determinó que la formación de una monocapa de Ge tiene un comportamiento de semiconductor mientras que para la bicapa de Mn muestra comportamiento metálico con características AFM. Este comportamiento AFM es debido a la anti-polarización de los átomos de Mn y sus vecinos cercanos de As.

Por otro lado, es posible obtener la formación del compuesto CrN cuando el Cr se ad-

sorbe en la superficie GaN(111)-(2x2) con terminación N. Después de depositar cuatro monocapas de Cr y N alternadas sobre la primera bicapa formada de CrN, se observa que se favorece el crecimiento epitaxial bajo condiciones ricas en N, la reconstrucción obtenida es CrN(111)-(2 × 2)//GaN(111)-2 × 2 en fase NaCl. Además, se pudieron observar otras dos estructuras menos estables pero que podrían coexistir con la fase NaCl, debido a que la diferencia en energía con la más estable no supera los 0.59 eV. Dado que el desajuste entre los parámetros de red de la superficie y el crecimiento epitaxial generan tensión en la estructura de CrN(111), sus propiedades magnéticas y eléctricas se modifican. Esto se observó en la densidad de estados total y proyectada. Las estructuras presentan un comportamiento metálico y semimetálico, para el crecimiento de CrN(111) en fase NaCl y para la estructura de la segunda etapa de crecimiento, respectivamente. Además, las estructuras encontradas presentan un comportamiento FM, donde los átomos de N presentan inducción magnética del orden de $0.24 \mu_B$ generado por la hibridación de los orbitales p del N y d del Cr. Del mapa de carga se pudo observar que en la estructura prevalece un enlace covalente.

Finalmente, para la interacción del Mn con la superficie GaN(111) se observó que es favorable la formación de MnN sobre la superficie de GaN(111)-1 × 1. La adsorción e incorporación de átomos de Mn en los sitios de alta simetría indican que el sitio T4-2 es la estructura más estable. Conforme se incrementa la cobertura hasta una monocapa de Mn, la energía de formación en función del potencial químico de galio indica que bajo condiciones ricas en N la formación más favorable es la bicapa MnN. A medida que el potencial químico incrementa, bajo condiciones ricas en Ga, la monocapa de Ga sobre la superficie con terminación bicapa de MnN es la geometría más favorable. Ambas estructuras exhiben comportamiento AFM. Además, la densidad de estados con polarización de espín no muestra una brecha prohibida, lo que indica que las estructuras tienen comportamiento metálico.

Las propiedades de cada uno de los sistemas hacen que sean atractivos para el área de espintrónica, en donde se procura la eficiencia de polarización e inyección de espín en heteroestructuras que presentan efectos de magnetorresistencia gigante (*GMR, Giant Magnetoresistance Effect*), principalmente para el crecimiento del compuesto CrN(111).

Capítulo 4

Crecimiento epitaxial del Mn_5Ge_3 sobre $GaAs(111)$

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos durante la estancia de investigación realizada en el laboratorio de Superficies e Interfaces de la Universidad do Paraná, en la ciudad de Curitiba, Brasil. El trabajo fue realizado bajo la supervisión de los Drs. José Varalda y Dante Mosca. El objetivo de la estancia fue investigar las etapas iniciales de crecimiento de aleaciones $Mn - Ga$ y $Mn - Ge$ ricas en Mn a través del estudio de las interacciones químicas y estructuras electrónicas de películas ultradelgadas de Mn y Ge depositadas directamente sobre la superficie (111) del GaAs. El crecimiento de las películas delgadas fue mediante la técnica de epitaxia por haces moleculares (*MBE, Molecular Beam Epitaxy*). La caracterización de las películas delgadas fue *in-situ* y *ex-situ*. Además, el análisis de los resultados obtenidos se sustentó mediante cálculos de primeros principios, *DFT*.

4.1. Introducción

En años recientes varios grupos de investigación han incrementado el interés por mejorar la eficiencia en la polarización e inyección de espín en configuraciones que son empleadas en dispositivos de almacenamiento de información. Como son en películas de semiconductores magnéticos diluidos (*DMS, Diluted Magnetic Semiconductor*) que permiten la inyección de espín con polarización de electrones a través de una interface metal-semiconductor; esto no se ha podido lograr con los ferro-magnetos convencionales [61]. A pesar de que el $Ga_{1-x}Mn_xAs$ y $In_{1-x}Mn_xAs$ han sido de los primeros materiales ferromagnéticos explorados experimentalmente; presentan bajas temperaturas de Curie, lo cual no los hace tan deseables para aplicaciones prácticas. Estudios teóricos han predicho altas temperaturas de Curie para semiconductores de banda prohibida del orden de 3 eV [74], mientras que estudios experimentales han confirmado un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente en ciertos materiales como, $Ga_{1-x}Mn_xN$, $Ga_{1-x}Cr_xN$, $Al_{1-x}Cr_xN$, $Zn_{1-x}Co_xO$, $Ti_{1-x}Co_xO_2$ y $Sn_{1-x}Co_xO_2$ [61]. Por otro lado, el Mn_5Ge_3 , exhibe propiedades ferromagnéticas en su fase más estable, con una alta temperatura de Curie de $T_c=304K$. Este compuesto muestra dos tipos de átomos de Mn en una posición de Wyckoff [75]: Mn1 en $4c$ y Mn2 en $6g$ los cuales de acuerdo con Forsyth y Brown [76] presentan momentos magnéticos del orden de $1.96 \mu_\beta$ y $3.23 \mu_\beta$, respectivamente. La polarización de espín de estas películas crecidas en sustratos de Ge y GaAs se encuentra por arriba del 42% a temperatura ambiente [77, 78]. Cuando el espesor de las películas se controla, se presentan propiedades de anisotropía en el plano uni-axial del orden de $K \sim 105J/m^3$ cuando se depositan en sustratos de Ge(111) [79, 80, 81, 82], además de presentar fácil magnetización fuera del plano en sustratos de Ge(100) [83], un intrínseco efecto de Hall anómalo [84] y grandes distancias de difusión de espín [85]. Combinando estas propiedades con la no volatilidad y baja conductancia paralela del GaAs [84], permiten que sean candidatos atractivos

para este fin.

En el presente trabajo se depositó Mn_5Ge_3 , en forma de película delgada, sobre el sustrato de GaAs(111)B-(1 × 1), con terminación Ga, con el objetivo de estudiar la interacción entre película y sustrato. Se utilizó la técnica de crecimiento epitaxial por *MBE* considerando tres posibles casos, los cuales varían en la secuencia de apertura de las celdas de efusión del Mn y Ge, más adelante se describirán los detalles de cada uno. La cristalinidad del depósito y composición química de las películas depositadas del compuesto MnGe fue monitoreada in situ por reflexión de difracción de electrones de alta energía (*RHEED*, *Reflection High Energy Electron Diffraction*) y espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (*XPS*, *X-Photoelectron Spectroscopy*) durante y una vez terminado el depósito, y ex-situ por difracción de rayos-X (*XRD*, *X-ray diffraction*) fuera de la cámara de alto vacío. Además, se estudiaron las terminaciones de las superficies y propiedades magnéticas mediante cálculo de primeros principios.

4.2. Técnica de crecimiento: *MBE*

Esta técnica permite producir películas de muy alta pureza y excelente calidad cristalina para una gran variedad de materiales. Partiendo de un sustrato cristalino, es posible encontrar las condiciones adecuadas para que el crecimiento sea epitaxial, de modo que la estructura cristalina de la película y orientaciones cristalinas estén determinadas por el sustrato. La forma en que se relacionan ambas estructuras cristalinas debería ser unívoca; sin embargo, cuando el material depositado es distinto al del sustrato se tienen heteroestructuras, estas deben guardar una relación epitaxial entre los índices de Miller de los planos del sustrato y de la capa epitaxial que forma la interfaz, donde las direcciones sean paralelas entre sí.

El término “haces moleculares” hace referencia a un flujo cinético unidireccional de átomos o moléculas sin colisión entre ellos. El proceso MBE tiene lugar en condiciones de ultra-alto vacío (*UHV*, *Ultra high vacuum*) ($< 10^{-9}$ mbar). El ambiente UHV garantiza el camino libre de los átomos o moléculas que serán depositados, evitando la colisión entre las moléculas con las paredes de la cámara y entre ellas. Otra consecuencia del medio ambiente en UHV es que el tiempo de formación de una monocapa de impurezas es extremadamente reducido. La Figura 4.1 muestra un esquema simplificado de la cámara de MBE.

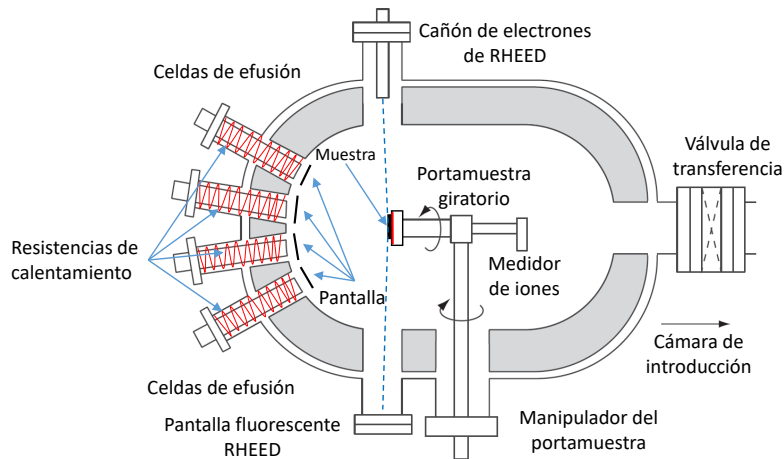


Figura 4.1: Esquema de la cámara de MBE [86].

Un compromiso entre la temperatura del sustrato, T_s , y la relación de flujos de los haces moleculares de los elementos que forman el compuesto, permiten controlar el espesor y composición de las películas favoreciendo el crecimiento cristalino de los materiales. Este proceso puede ser monitoreado en tiempo real, *in-situ*. La razón de crecimiento epitaxial es relativamente lenta, típicamente de 0.1 a 1.5 monocapa/segundo. En condiciones adecuadas los átomos tienen tiempo de difundirse sobre la superficie y alcanzar posiciones de mínima energía potencial permitiendo la formación de núcleos estables. Existen tres modelos básicos de nucleación según los valores relativos de las energías de adsorción, E_{ads} , y de enlace E_{enl} , entre los átomos que forman la monocapa,

Figura 4.2. El modelo de *Volmer-Weber*, describe la formación de pequeños núcleos aislados en la superficie del sustrato cuando los átomos que alcanzan la superficie tienen energía de adsorción baja, $E_{ads} < E_{ent}$, por lo que tienden a difundirse sobre la superficie, interaccionando más entre ellos que con el sustrato. A partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para formar una capa continua, Figura 4.2a). Este mecanismo es más frecuente cuando la capa y el sustrato están formados por materiales distintos o bien tienen una estructura cristalina diferente.

En el modelo de *Frank-van der Merwer*, $E_{ads} > E_{ent}$, los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de un monocapa, el crecimiento continúa después “*de monocapa en monocapa*”, Figura 4.2 b). Este modelo prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan similitud en la estructura cristalina y longitud de enlace entre los átomos, favoreciendo el crecimiento epitaxial, principalmente cuando el desajuste de la red cristalina es pequeño. En superficies cristalinas ligeramente desorientadas respecto a los planos de bajo índice se originan terrazas con escalones. En estos casos se favorece el crecimiento por capas monoatómicas, a través de la difusión de los adátomos sobre la superficie de las terrazas. A medida que crece el espesor de la capa, el desajuste de red da lugar a un aumento continuo de tensiones internas llevando a un crecimiento inestable. En este caso, la rugosidad de la superficie aumenta hasta que las terrazas se saturan, quedando de nuevo planas.

Existe también el caso intermedio, modelo de *Stranski-Krastanov*, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas, Figura 4.2 c). La presencia de impurezas en la superficie, incluso a nivel monocapa, influirá en el valor de la E_{ads} , y en última instancia, el mecanismo de crecimiento.

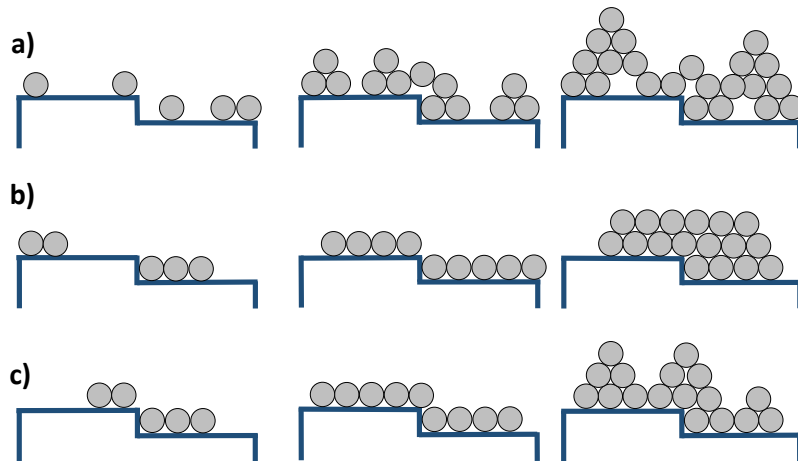


Figura 4.2: Modelo de nucleación *a)* de Volmer-Weber, *b)* Modelo de Frank-van der Merwe y *c)* Modelo mixto de Stranski-Krastanov.

El crecimiento MBE hace uso de diversas técnicas de caracterización estructural, química y morfológica que son útiles para monitorizar el proceso de crecimiento, analizar los fenómenos físicos involucrados y controlar la calidad de las muestras que se crecen *in-situ*.

4.3. Métodos de caracterización

4.3.1. Difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante RHEED (*In situ*)

El ambiente de UHV de MBE permite la instalación de instrumentos analíticos de superficies que monitorean directamente el crecimiento dentro de la cámara. La técnica de RHEED es usada para observar la desorción de la capa de óxido sobre la superficie, la reconstrucción, cobertura, la fase, los dominios de crecimiento, desorden, suavidad de la superficie y efectos asociados con la pérdida de orientación de la superficie [87].

Este instrumento consiste de un cañón de electrones con energía entre 50 y 100 KV.

La técnica consiste en incidir electrones sobre el sustrato a un ángulo rasante, $\theta = 1-3^\circ$, los cuales pueden ser difractados por la nube electrónica de los átomos de la superficie generando un patrón de difracción que es proyectado en la tela de fosforo, como se muestra en la Figura 4.3. El patrón RHEED es sensible a las primeras capas atómicas de la red cristalina, cuenta con una pequeña profundidad de penetración. Debido a su geometría, esta técnica es muy sensible a la topología del sustrato, al momento de interactuar con las terrazas y las nucleaciones atómicas se varia tanto la intensidad como el flujo de electrones difractados. Además, durante el crecimiento de una película delgada se puede conocer la tasa de depósito.

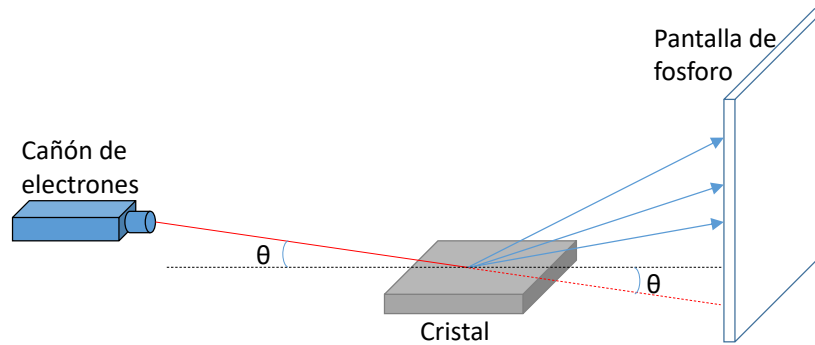


Figura 4.3: Esquema de la geometría de RHEED.

Esta técnica hace referencia a la esfera imaginaria que pasa por el arco formado por los vectores k_i y k_f del espacio recíproco llamada esfera de Ewald, ilustrada en la Figura 4.4. La Zona de Laue está indicada por un semicírculo, L , que se localiza en la intersección entre la red recíproca y la esfera de Ewald. La separación entre las líneas de difracción en el patrón de RHEED es inversamente proporcional al espacio interatómico del sustrato o de la película depositada. Por lo tanto, considerando una dispersión elástica de los electrones, el patrón de RHEED nos proporciona la información sobre las distancias interatómicas de la superficie.

En el caso de una reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de

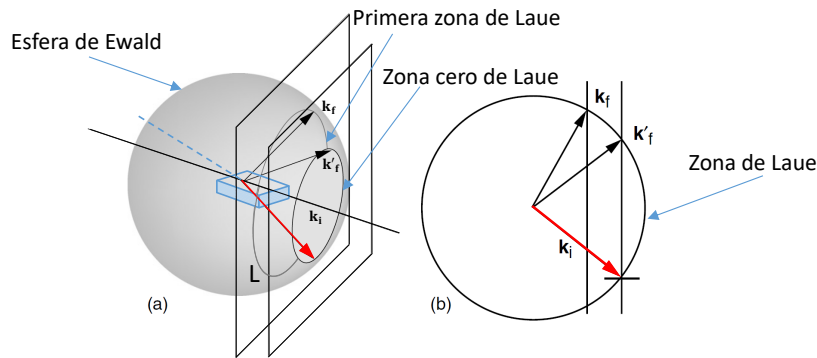


Figura 4.4: Construcción de Ewald para una dispersión en una dimensión, *a*) vista en perspectiva de la construcción mostrando las zonas de Laue, *b*) vista lateral de la construcción [88].

reflexión. La diferencia entre los vectores de onda incidentes y finales es normal a la superficie debido a la difracción entre los planos paralelos a la superficie del cristal. Esta condición es conocida como condiciones de reflexión o difracción de Bragg.

Además de dar información sobre las distancias interatómicas, como se mencionó antes el patrón de RHEED puede proporcionar información de la topografía de la superficie. En una situación ideal en donde se tiene un haz de electrones monocromático de alta energía, implica que la esfera de Ewald en el espacio recíproco es mucho más grande en comparación con el parámetro de red del cristal debido a la alta energía de los electrones, incidiendo en una superficie lisa resulta un padrón de RHEED conformado de puntos bien definidos como se ve en la Figura 4.5. La variación en energía de los electrones e imperfecciones en la superficie es significativa para la curvatura en la esfera de Ewald generando líneas en la red recíproca [90]. Es decir, los puntos bien definidos de un caso ideal se tornan a líneas alargadas asociadas a una superficie lisa con pequeñas degeneraciones o terrazas atómicas. En el caso de superficies rugosas la difracción por reflexión, que ocurre en una red recíproca bidimensional, deja de ser dominante y los electrones son transmitidos por las rugosidades de la superficie. Esto resulta en una difracción por transmisión a la esfera de Ewald e intercepta puntos de

una red tridimensional formando un patrón de difracción con puntos finos [88]. Para un material policristalino, debido a que no hay ordenamiento de largo alcance, el patrón de RHEED resultante es compuesto por semicírculos que no dependen de la dirección relativa en que los haces inciden sobre la muestra.

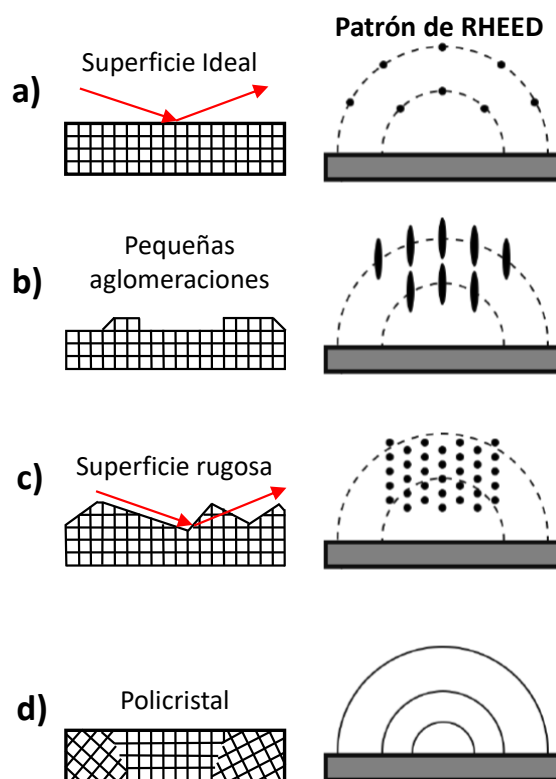


Figura 4.5: Relación entre las diferentes topografías y estructuras de la superficie con el Patrón de RHEED [91].

A pesar de que es posible obtener información acerca de la distancia interplanar, se pueden complementar los resultados con los obtenidos con otras técnicas de caracterización, como es la difracción de rayos X.

4.3.2. Difracción de rayos-X, XRD (*Ex situ*)

Una técnica suplementaria a la técnica de RHEED es la de difracción de rayos-X. La principal aplicación es identificar la estructura cristalina del compuesto que posee

algún grado de ordenamiento cristalino.

Los rayos-X son haces de radiación electromagnética de longitud de onda corta, del orden de 0.1nm, y alta energía. Son producidos por electrones de alta velocidad acelerados por un campo de alto voltaje que chocan con un objetivo metálico. La rápida desaceleración de los electrones cuando chocan con el objetivo metálico convierte la energía en radiación de rayos-X. La interacción de esta radiación con el material genera patrones de difracción que pueden dar información de la distancia entre los planos atómicos.

Este fenómeno se basa en la interferencia constructiva de ondas. Cuando dos ondas electromagnéticas tienen la misma longitud de onda y viajan en la misma dirección pueden sumarse o cancelarse dependiendo de la diferencia de su fase. Cuando ellas tienen una diferencia de fase $n\lambda$ (n es un número entero), están en fase, resultando en interferencia constructiva. Pero cuando la diferencia entre ellas en fase es de $n\lambda / 2$, fuera de fase, se tiene una interferencia destructiva.

Si las ondas incidentes son difractadas por dos planos del cristal y estas están en fase, cumplirán la relación de la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta . \quad (4.1)$$

Es posible conocer la distancia entre los planos del cristal cuando hay interferencia constructiva. Conociendo el espacio cristalográfico interplanar determinado por la difracción de rayos-X, es posible conocer la estructura cristalina de los materiales. Por ejemplo, el espacio interplanar de una estructura cúbica está relacionada por el parámetro de red (a) por la siguiente ecuación,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} , \quad (4.2)$$

donde (hkl) son los índices de Miller de una serie de planos en un cristal con espacio d_{hkl} .

4.3.3. Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por rayos X, XPS (In situ)

Los electrones emitidos cuando una superficie es excitada por fotones son llamados fotoelectrones. La espectroscopia de esos fotoelectrones se refiere al análisis de la intensidad de emisión y de la discriminación de energía de esos fotoelectrones. Los electrones emitidos mediante la excitación por rayos-X resulta del proceso de fotoemisión o por la des-excitación no radiativa de un átomo ionizado que emite electrones por procesos de conversión interna Auger (*de las siglas en inglés Reflection Auger Electron Spectroscopy*).

El proceso de fotoemisión consiste en incidir un fotón a través del material, con frecuencia $\nu = c/\lambda$ y energía $h\nu$, interactuando con los electrones del material. La absorción de rayos-X en un átomo genera la excitación electrónica donde el fotón adsorbido conserva su energía dejando un electrón en el átomo, que a una primera aproximación, con energía cinética (KE o E_K) igual a la energía del fotón incidente menos la energía de enlace del electrón (BE o E_B) y la función trabajo de la muestra ϕ . Este último término también conocido como constante del espectrómetro, el cual considera la diferencia de energía entre la energía E_K del electrón en la muestra y la medida en el analizador, esto es la energía para extraer un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío [93],

$$E_k = h\nu - E_B - \phi . \quad (4.3)$$

Bajo circunstancias apropiadas, cuando los electrones no se dispersan adquieren una velocidad suficiente para escapar del material. En los instrumentos de XPS más

comunes, los analizadores electrostáticos o electromagnéticos enfocan los electrones de escaneo (fotoelectrones) a una KE específica de la muestra en un detector de electrones. El número de electrones que llegan al detector es contado para un cierto intervalo de tiempo, y la cuenta de electrones es subsecuentemente repetida para unos nuevos valores de KE.

La emisión de electrones de estados de energía de enlace específicos (orbitales) de un material son representados por medio de picos presentes en el espectro de XPS. La posición y forma de los picos en el espectro de XPS pueden ser analizados en la mayoría de los casos para determinar el estado químico de los elementos que constituyen el material, incluyendo los estados de oxidación, carga parcial e hibridación. Mientras que las áreas son proporcionales al número de orbitales en el volumen de análisis y se utilizan para cuantificar la composición elemental.

Los cambios en la energía de enlace de los electrones del núcleo (carozo) o corrimientos químicos son debidos a la alteración de la densidad electrónica de la capa de valencia, a más altos estados de oxidación de las especies dan lugar a mayores energías de enlace, mientras que si se reduce el estado de oxidación la energía de enlace será menor [94]. Los cambios en las energías de enlace de las capas internas dependen de la naturaleza de su entorno químico.

También es posible identificar el desdoblamiento de orbitales debido al acoplamiento entre el espín del electrón y el momento angular de ese orbital. La nomenclatura usada en XPS para determinar el desdoblamiento de espín-orbita es la de acoplamiento $j-j$, donde la magnitud del momento angular total para un electrón dado es la suma vectorial de su espín y su momento angular orbital.

En los orbitales s , debido a que no presentan momento angular, los electrones con espín apuntando hacia arriba o hacia abajo tienen la misma magnitud del momento angular total. En orbitales p , el vector de acoplamiento de los estados espín-up o espín-

down con el vector de momento angular orbital ± 1 da un momento angular total de $1/2$ (para $|1 - 1/2|$ ó $|-1 + 1/2|$) o $3/2$ (para $|1 + 1/2|$ o $|-1 - 1/2|$). Esos dos acoplamientos espín-orbita tienen diferentes energías de enlace en el campo magnético del núcleo, permitiendo que se desdoblen los niveles [95].

Cuando se analiza una muestra sólida, la técnica XPS es sensible a la superficie. La profundidad nominal del análisis es del orden de 1 a 10 nm (10 a 100 monocapas) mientras que la intensidad de los electrones emitidos, a partir de una profundidad d , de una muestra uniforme decae exponencialmente de acuerdo con la relación $e^{-d/\lambda}$ [94]. La sensibilidad de la superficie puede incrementarse por la recolección de fotoelectrones emitidos a un ángulo rasante a la superficie. La principal limitación del XPS es la necesidad de condiciones de ultra alto vacío, mayores a 10^{-8} mbar, durante el análisis.

Los espectros de XPS son formados por la contribución de varios eventos físicos que definen su forma característica. En el análisis de los fotopicos formados se debe tener en cuenta la presencia de un fondo inelástico en el espectro producido por los electrones que sufrieron pérdidas de energía al salir del material, excitación de plasmones extrínsecos o intrínsecos, excitaciones del proceso Auger, entre otros [94]. Estos fenómenos no son posibles de evitar en el *background*, ya que su formación se debe a procesos de interacción de los fotoelectrones a través de la muestra.

4.4. Condiciones de crecimiento

Con la finalidad de poder entender la interacción de las películas de $Mn - Ge$ sobre el GaAs(111) las condiciones de crecimiento por MBE se describen a continuación. Se usaron obleas comerciales de GaAs(111)B con terminación As. La presión de la cámara durante el crecimiento fue de 4.5×10^{-8} mbar. Antes de empezar con el crecimiento

se retiró el óxido nativo de la superficie mediante tratamiento térmico, a una temperatura de 580°C, permitiendo observar una reconstrucción de la superficie de (1×1) de GaAs(111) rico en As. La temperatura de las celdas de efusión de Mn y Ge es de 820°C y 1100°C, respectivamente. Durante el depósito la temperatura del substrato es de 200°C. La razón de crecimiento es del orden de $1\text{nm}/\text{min}$, el espesor nominal de las películas es de 3nm porque el tiempo de apertura de las celdas fue durante 3 minutos. Después del crecimiento, una vez cerradas las compuertas del Mn y Ge, inmediatamente a todas las películas se les aplicó tratamiento térmico bajo condiciones de alto vacío, a una temperatura de 200°C durante 60 minutos e inmediatamente después a 300°C por 30 min. las muestras fueron monitoreadas *in-situ* durante el crecimiento y tratamiento térmico por la técnica de RHEED, con una energía electrónica de 10 KeV.

Se propusieron tres casos para el depósito de las películas de *Mn-Ge* sobre el substrato de GaA(111) con la finalidad de poder identificar las interacciones del Mn, Ge, Ga y As; para el *caso 1)* la apertura de la celda de efusión del Mn es 5 segundos antes que la del Ge, *caso 2)* la apertura de la compuerta del Ge es 5 segundos antes que la de Mn, *caso 3)* ambas celdas de Mn y Ge se abren simultáneamente, nombrando a las muestras como S01, S02 y S03, respectivamente. Se ha estimado que las películas consisten en 0.10, 0.14 y 0.16 monocapas de Mn, Ge y Mn-Ge, para la muestra S01, S02 y S03, respectivamente. La estequiometría de las muestras fue monitoreada *in-situ* por XPS usando un espectrómetro VG Microtech ESCA3000, con una fuente de rayos-X de Mg $K\alpha$ y un analizador de energía hemisférico de 250 mm con una resolución general de 0.8 eV en un ángulo de emisión de 45°. *Ex-situ*, el patrón de XRD fue medido mediante un difractograma Bruker D8 Discover en la geometría convencional de Bragg-Brentano, con cobertura de $\theta - 2\theta$, usando una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$).

4.4.1. Modelado computacional

Se simuló el depósito de la película de $Mn - Ge$ sobre la superficie GaAs(111) mediante cálculos de primeros principios con polarización de espín, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleado en la paquetería de Quantum Espresso [68]. La energía de intercambio correlación es modelada mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) descrito por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [45]. Se usaron pseudopotenciales ultra-suaves para todas las especies. La energía cinética de corte para las funciones de onda y densidad de carga es de 40 Ry y 360 Ry, respectivamente. Para el mallado se empleó el método Monkhorst-Pack centrado en la dirección gamma, para la integración en la zona de Brillouin se usaron $7 \times 7 \times 1$ puntos K.

4.5. Depósito de Mn_5Ge_3 sobre GaAs(111)

4.5.1. Caracterización estructural

En la Figura 4.6 se muestran los patrones de RHEED del sustrato de GaAs(111). El panel *a*) corresponde al patrón de RHEED antes de retirar la capa de oxígeno de la superficie, debido a que el óxido es amorfo no se puede generar ningún patrón, solo se ve una sombra resultado de la reflexión con el sustrato. Después de retirar el oxígeno se puede observar un patrón de RHEED con barras discontinuas características del sustrato GaAs(111), consistente con una periodicidad (1×1) con terminación As, ver paneles *b*) y *c*). La distancia inter-atómica a lo largo de la dirección $[0\bar{1}1]$ y $[2\bar{1}\bar{1}]$ de los haces de electrones azimutales son de 0.347 nm y 0.199 nm, respectivamente. El patrón de RHEED mostrado es consistente con los reportados [96].

Sin importar cuales sean las condiciones iniciales, la llegada de los adatomos de Ge

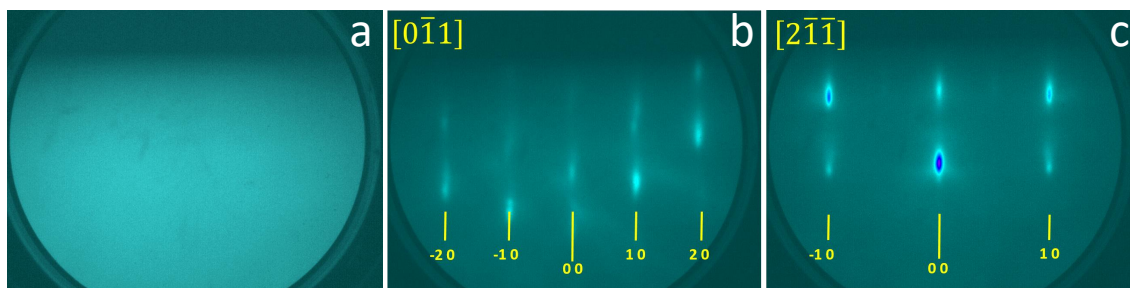


Figura 4.6: Patrones de RHEED de la oblea de GaAs(111), a) antes del tratamiento térmico, b) y c) después del tratamiento térmico, patrones característicos de la superficie GaAs(111) con reconstrucción 1×1 .

o Mn o ambos al mismo tiempo, se obtendrá un patrón de RHEED característico de la formación del compuesto $Mn - Ge$ sobre la superficie similar al que se observa cuando se hace el depósito sobre un sustrato de Ge(111) [97]. Esta comparación se puede hacer porque el parámetro de red del Ge en fase diamante y GaAs en zinc-blenda son muy similares, 5.65 \AA y 5.6537 \AA , respectivamente.

Para la muestra S01, las distancias entre las barras corresponden a la formación de Mn_5Ge_3 . Sin embargo, después del tratamiento térmico a 200°C por 60 minutos las barras parecen ser estables, pero desaparecen después de 30 minutos de tratamiento térmico a 300°C , lo que indica que hay un desorden cristalino en la superficie, Figura 4.7. Este desorden cristalino se puede asociar con el hecho de que los átomos que tuvieron la primera interacción con la superficie fueron los Mn, a pesar de que se tuvieron las condiciones para la formación de Mn_5Ge_3 , se tiene el precedente de que hay una alta reactividad del Mn con el sustrato de GaAs [53], lo que genera el desorden cristalino cuando se hace el tratamiento térmico.

Los patrones de RHEED para las muestras S02 y S03 muestran distintos escenarios. El orden cristalino de las superficies se conserva después del tratamiento térmico a 200°C y 300°C . Las barras son casi uniformes en el patrón de RHEED indicando que se tiene una superficie suave similar a la superficie del sustrato limpio. De acuerdo

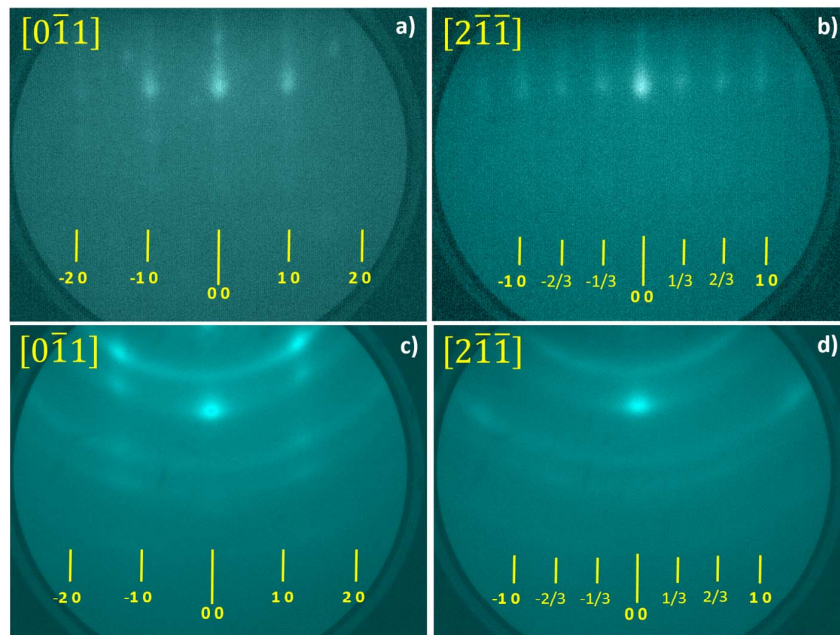


Figura 4.7: Patrón de RHEED obtenido de la incidencia de un haz de electrones a lo largo de las direcciones azimutales $[0\bar{1}1]$ y $[2\bar{1}1]$ de la superficie GaAs(111)B-(1 × 1) para la muestra S01. En este caso, la apertura de la celda de Mn fue abierta primero: *a)* y *b)* muestran un patrón inmediatamente después de hacer el depósito, y para *c)* y *d)* después de hacer un tratamiento térmico a 300°C por 30 minutos.

con las distancias entre las barras en la Figura 4.8, estas corresponden a las distancias interatómicas del compuesto Mn_5Ge_3 depositado sobre un substrato de Ge(111) [97, 98].

En la Tabla 4.1 se muestran las distancias interplanares del substrato y del depósito del compuesto Mn-Ge, donde el porcentaje de error es menor al 5%. Las distancias del compuesto $MnGe$ ($3.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ y $2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$) están en buen acuerdo con las distancias del substrato de GaAs(111) ($3.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ y $2.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$). Con esto podemos estimar que el estrés en la interface es del orden del 2.6%, comparable con los reportados [79, 82, 97, 99].

Para corroborar la cristalinidad de las muestras se analizaron de manera *ex-situ*

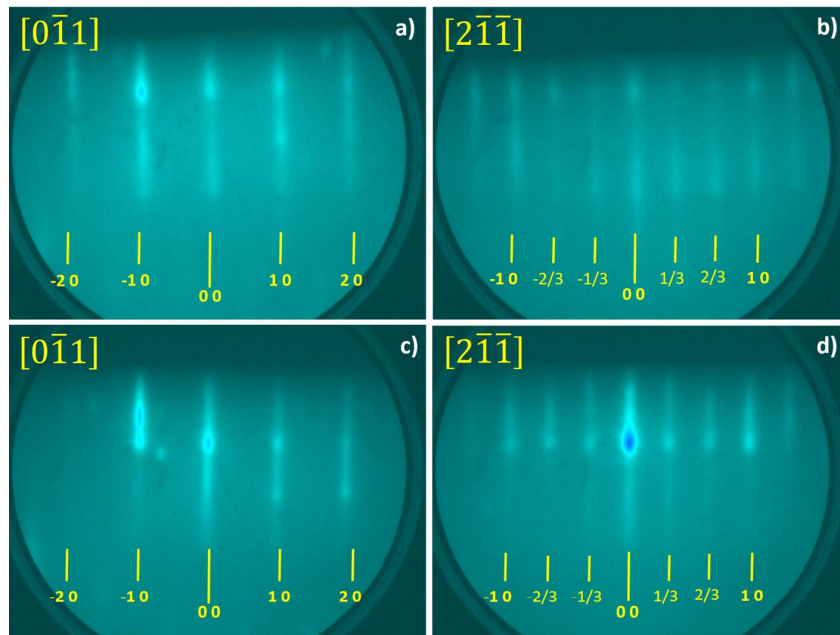


Figura 4.8: Patrones d RHEED del compuesto Mn-Ge después del tratamiento térmico a 300°C durante 30 min obtenidos de la incidencia un haz de electrones a lo largo de las direcciones azimutales $[0\bar{1}1]$ y $[2\bar{1}\bar{1}]$ de la superficie GaAs(111)B-(1×1). Los paneles *a)* y *b)* corresponden a la muestra S02 para el cual se abrió primero la compuerta de la celda de efusión Ge y en los paneles *c)* y *d)* corresponden a la muestra S03 en donde las compuertas de las dos celdas se abrieron simultáneamente.

por la técnica de XRD con una reflexión de Bragg a un ángulo de 2θ , Figura 4.9. Debido a que las muestras son películas delgadas es posible tener picos característicos del sustrato, (111) y (222) indicados por (*). En el patrón de XRD de la muestra S01, se aprecia un hombro suave al lado del pico principal de reflexión de Bragg del GaAs, entre los ángulos 15° y 24°, lo que indica un desorden cristalino observado en los patrones de RHEED.

Para las muestras S02 y S03 se pueden observar la presencia de dos picos a 35.70° y 75.53° asociados con los planos (002) y (004) del Mn_5Ge_3 [98, 100, 101, 102]. Partiendo de los resultados de los patrones de RHEED y XRD es posible identificar la relación epitaxial: $[\bar{1}10] Mn_5Ge_3 // [01\bar{1}] GaAs$ y $[011] Mn_5Ge_3 // [111] GaAs$. La celda unitaria

Tabla 4.1: Distancias interplanares en las direcciones características del sustrato antes y después del crecimiento del compuesto MnGe.

	Direcciones GaAs(111)		Direcciones MnGe	
	$[2\bar{1}\bar{1}]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[2\bar{1}\bar{1}]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$
Muestra S01	2.04	3.51	2.09	3.62
Muestra S02	2.00	3.49	2.08	3.61
Muestra S03	1.98	3.42	2.08	3.60
Promedio	2.01	3.47	2.08	3.61

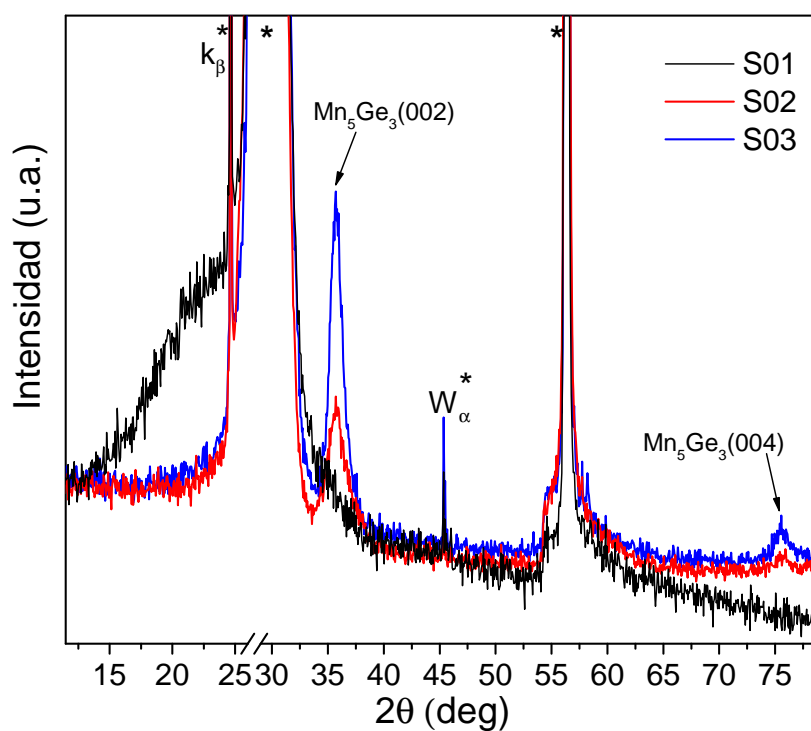


Figura 4.9: Patrones de XRD de las muestras S01, S02 y S03, todas con un tratamiento térmico de 200°C por 60 minutos y después a 300°C por 30 minutos. Los picos de reflexión característicos del sustrato de GaAs(111) están indicados por (*), además hay otros picos de la radiación de K_β y W_α indicados con K_β^* y W_α^* , respectivamente.

de Mn_5Ge_3 se construyó a partir del análisis de datos de los patrones de RHEED y XRD [103]. Su celda unitaria es hexagonal con parámetro de red $a= 7.280 \text{ \AA}$ y $c= 5.026 \text{ \AA}$, estos valores se utilizarán para hacer el cálculo de primeros principios.

4.5.2. Modelo de la estructura $Mn_5Ge_3/\text{GaAs}(111)$

De los resultados obtenidos de RHEED y XRD se pudo determinar la reconstrucción de $Mn_5Ge_3/\text{GaAs}(111)$ mediante un modelo teórico. A pesar de la similitud entre las distancias interplanares y estructura cristalina de la superficie de Ge(111) y GaAs(111), la reconstrucción de Mn_5Ge_3 sobre la superficie Ge de (111) es un poco diferente debido al desacople del parámetro de red [98, 100, 101]. El cálculo indica que pueden ocurrir reordenamientos atómicos complejos en la interfaz durante la formación del compuesto. Entre ellos depende con que especie se involucre primero, en el caso del Mn tiene mayor tendencia a incorporarse a la estructura del GaAs(111) formando bicapas de Mn, por otro lado el Ge preferirá ocupar el lugar de los átomos de Ga [104]. La incorporación de átomos de Mn en la segunda monocapa puede formar el compuesto $Ga_{1-x}Mn_xAs$ y sub-arsénico $MnAs_x$ [53]. Por esa razón se deberán estudiar simultáneamente los efectos del Mn y Ge cuando se adsorben en la superficie de GaAs(111)B con terminación As.

Para comprender la formación del compuesto Mn_5Ge_3 sobre la superficie de GaAs(111)B se han considerado dos configuraciones diferentes de la superficie de $Mn_5Ge_3(0001)$, la terminación MnGe (Figura 4.10 a) y la terminación Mn (Figura 4.10 b).

Para determinar que estructura es termodinámicamente estable se hizo el cálculo de la energía de formación de la superficie (*SFE, por sus siglas en inglés Surface Formation Energy*). La SFE es independiente del número de átomos y nos permite determinar los límites de crecimiento de cada estructura. Asumiendo que la superficie está en equilibrio termodinámico con el material en bulto, la estabilidad puede ser des-

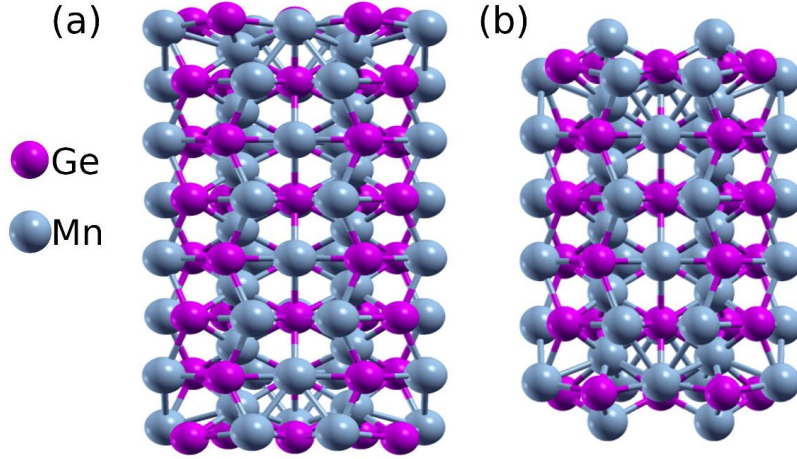


Figura 4.10: Estructura de la superficie $Mn_5Ge_3(0001)$, *a*) terminación MnGe y *b*) terminación Mn. Los átomos de Ge y Mn son representados por magenta y gris, respectivamente.

crita termodinámicamente como función del potencial químico de las especies atómicas presentes. Con esta aproximación, el potencial químico de Mn_5Ge_3 es definido como $\mu_{Mn_5Ge_3}^{bulto} = 5\mu_{Mn}^{bulto} + 3\mu_{Ge}^{bulto} - \Delta H_f^{Mn_5Ge_3}$, donde μ_{Mn}^{bulto} y μ_{Ge}^{bulto} son los potenciales químicos del Mn y Ge, respectivamente. Estos potenciales químicos se calculan usando la fase en bulto más estable. Conociendo los potenciales químicos se puede calcular la entalpía de formación $\Delta H_f^{Mn_5Ge_3}$, el valor obtenido es de 0.71 eV. La ecuación de SFE para el Mn_5Ge_3 puede estar escrita como,

$$\Omega_f^{Mn_5Ge_3} = \frac{1}{2A} \left[E_{slab} - \frac{1}{2}\mu_{Mn_5Ge_3} \left(\frac{n_{Mn}}{5} + \frac{n_{Ge}}{3} \right) - \frac{1}{2}\Delta\mu \left(\frac{n_{Mn}}{5} - \frac{n_{Ge}}{3} \right) \right], \quad (4.4)$$

donde A es el área de la superficie, n_i es el número de átomos en el modelo, $\Delta\mu$ está definido como $\Delta\mu = 5\mu_{Mn} - 3\mu_{Ge}$, el cual varía en un rango limitado por la entalpía de formación en bulto. El límite inferior corresponde a condiciones ricas en Ge y el límite superior a condiciones ricas en Mn. Los valores más bajos de SFE en la Figura 4.11 describen las estructuras más favorables. Para todo el rango de potencial químico el modelo con terminación MnGe es la superficie más estable. Por lo tanto,

la terminación MnGe en $Mn_5Ge_3(0001)$ con reconstrucción no mayor a (1×1) es la geometría más favorable de acuerdo con lo observado en los patrones de RHEED.

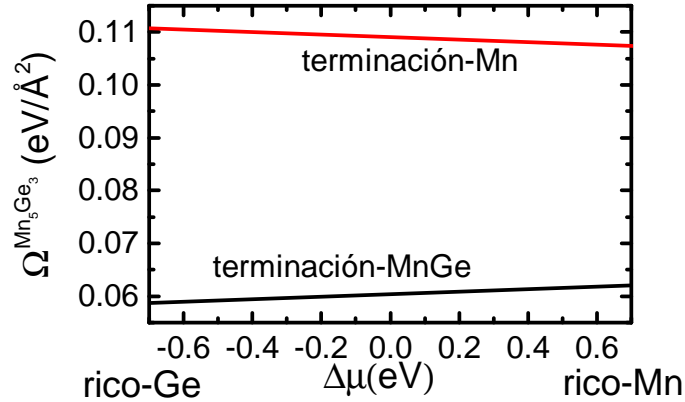


Figura 4.11: Se muestra la energía de formación de superficie en función del potencial químico del Mn (eV). Las superficies con terminación MnGe y Mn corresponden a las línea negra y roja, respectivamente. El potencial químico varía desde condiciones ricas en Ge hasta condiciones ricas en Mn.

Una vez que la superficie de Mn_5Ge_3 es caracterizada por RHEED, XRD y XPS, el siguiente paso es investigar el crecimiento del Mn_5Ge_3 sobre la superficie de GaAs y describir la estructura de la interfaz. La estructura más estable calculada del $Mn_5Ge_3(0001)$ es hexagonal con parámetro de red 7.09 \AA , estando en buen acuerdo con estudios experimentales y teóricos [76, 82, 105]. En la Figura 4.12 a) se muestra la periodicidad del sustrato, la superficie GaAs(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con terminación As/Ga con parámetro de red de 6.93 \AA . Cuando se sobrepone la red del Mn_5Ge_3 sobre la superficie GaAs(111) la reconstrucción calculada es $Mn_5Ge_3(0001) - (1 \times 1)/GaAs(111)B - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, donde el desajuste de red es del orden de 2.3% , lo que corrobora el crecimiento epitaxial observado en los patrones de RHEED Y XRD.

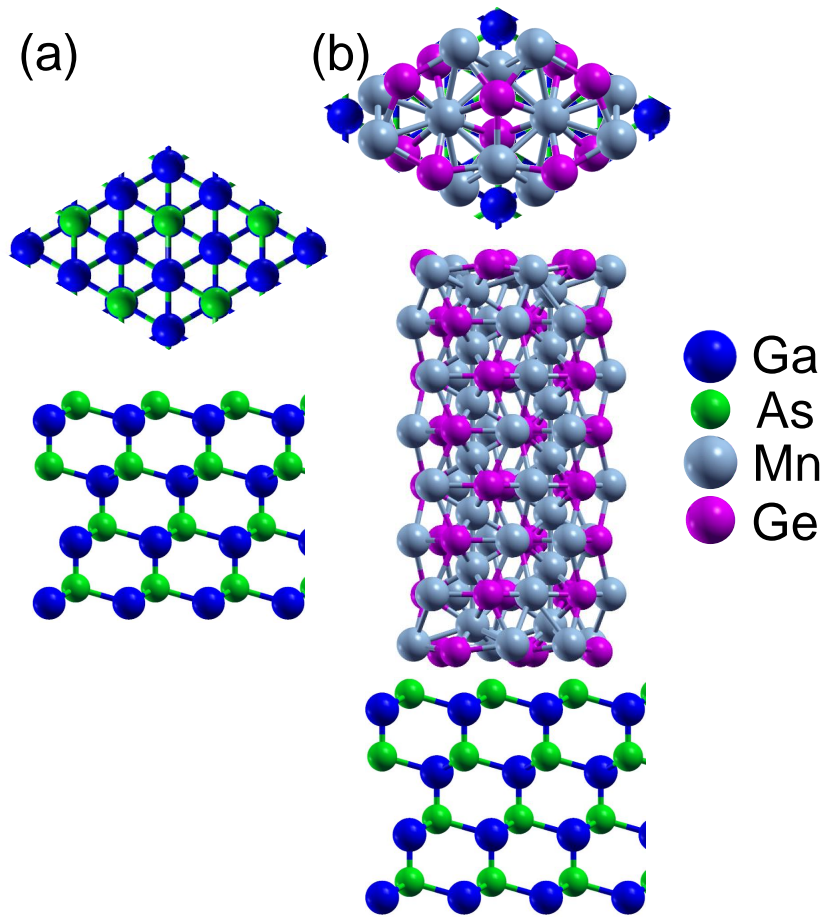


Figura 4.12: *a)* vista superior y lateral de la superficie GaAs(111)B- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ y *b)* vista lateral y superior de la interfaz $Mn_5Ge_3(0001) - (1 \times 1)/GaAs(111)B - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

4.5.3. Estequiometría de las muestras

La composición química de la superficie fue caracterizada *in-situ* por la técnica de XPS. En la Figura 4.13 muestra el porcentaje de concentración para las muestras S01 (64.1 % de Mn, 12.2 % de Ge, 9.8 % de Ga, 13.9 % de As), S02 (18.3 % de Mn, 11 % de Ge, 25.9 % de Ga, 44.8 % As) y para S03 (37.5 % de Mn, 16 % de Ge, 22 % de Ga, 24.4 % de As), en donde se aprecia que la concentración de las componentes varía dependiendo de las condiciones iniciales de depósito. En la Figura 4.14 se presentan los espectros con deconvolución computacional con un perfil gaussiano de las muestras. En S03 la fotoemisión de los niveles Mn $2p_{3/2}$, Ge $3d$, Ga $2p_{3/2}$ y As $3d$ muestran un corrimiento en

sus energías de enlace indicando un cambio en su estado de oxidación. Para la muestra S01, el espectro de XPS muestra un menor corrimiento en todas sus componentes en comparación con las muestras S02 y S03. Los espectros de las componentes Mn $2p_{3/2}$ y Ge $3d$ en las muestras S02 y S03 muestran las mismas energías de enlaces, pero las componentes espectrales de Ga $2p_{3/2}$ y As $3d$ en la muestra S02 presenta un mayor corrimiento de la energía de enlace en comparación con los espectros de la muestra S03. Ese corrimiento puede ser asociado por la hibridación de los orbitales $3d$ del Mn con los orbitales $4p$ del Ga y Ge.

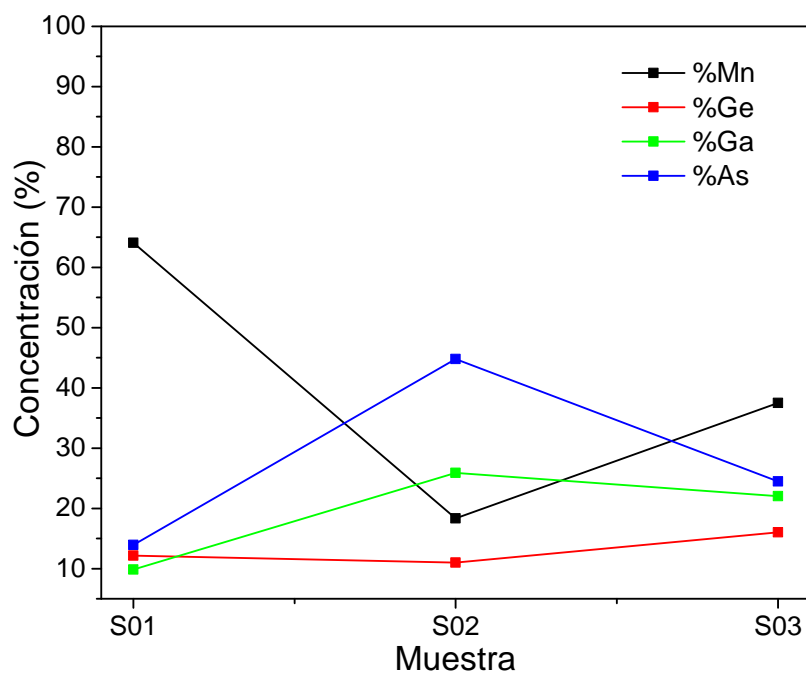


Figura 4.13: Porcentaje de concentración de las muestras S01, S02 y S03.

Para cada muestra se ha calculado el porcentaje de concentración de las componentes involucradas Mn, Ge, Ga y As, los datos se resumen en la Tabla 4.2. Para determinar el porcentaje de concentración se integró el área bajo la curva de cada deconvolución y se multiplico por la estequiometría del compuesto Mn_5Ge_3 . Los espectros de fotoemisión de Mn, Ge, Ga y As sugieren que la reacción química se lleva mediante una inter-

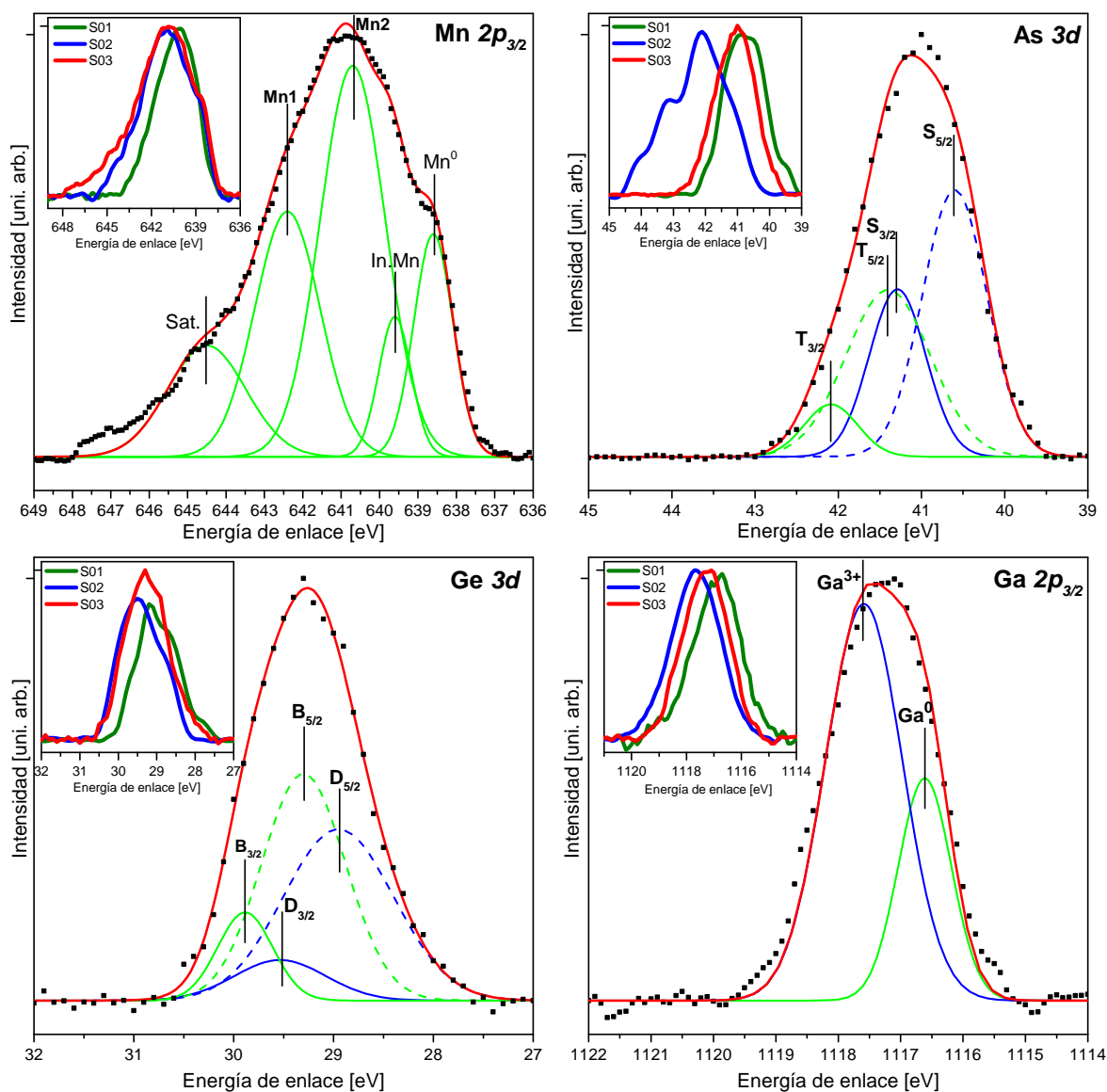


Figura 4.14: Espectro XPS de los niveles internos recolectados vía in situ para la muestra S03 después del tratamiento térmico. Las componentes del espectro fueron ajustadas a un perfil Gaussiano (línea roja) con posiciones centrales fijas. Los picos Mn1 y Mn2 corresponden a los estados de oxidación Mn^{3+} y Mn^{2+} lo cuales son característicos del compuesto Mn_5Ge_3 . Un pico satélite se ha identificado y etiquetado en el espectro como (Sat.). Las componentes del Ge se han etiquetado como $B_{3/2}$ y $B_{5/2}$ para el Ge^0 , mientras $D_{3/2}$ y $D_{5/2}$ para la aleación de Mn-Ge. En los espectros de Ga $2p$ y As $3d$ son etiquetados como $T_{3/2}$ y $T_{5/2}$ para As^0 , $S_{3/2}$ y $S_{5/2}$ para el estado de oxidación As^{5+} . En la parte superior izquierda se han graficado los espectros de XPS para cada componente de las tres muestras.

difusión de átomos de Mn-Ge en la superficie del substrato de GaAs(111)B y una desorción de átomos de Ga y As a la superficie del substrato introduciéndose en la estructura del compuesto Mn-Ge. A pesar de que la morfología de la superficie limpia de GaAs tiene pozos poco profundos originados por la desorción térmica del oxígeno, el patrón de RHEED muestra que la morfología del crecimiento durante tres minutos es una superficie lisa en todas las muestras, lo que indica una cobertura casi uniforme del compuesto Mn-Ge. Sin embargo, hay que considerar el efecto de que los átomos continúan reacomodándose a lo largo de los escalones y en las superficies de las terrazas formadas, junto con la migración de los adatomos con eventual inter-difusión en la interfaz, lo que favorece la aparición de componentes adicionales que son observadas en los espectros de XPS y XRD.

De las componentes espectrales de la región del nivel del fotoelectrón Mn $2p_{3/2}$, se han identificado los estados de oxidación característicos Mn^{3+} y Mn^{2+} del compuesto Mn_5Ge_3 [109], siendo dominantes en todas las muestras. Estos estados de oxidación están asociados con los átomos Mn1 y Mn2 en posiciones Wyckoff $4d$ y $6g$ [75] en la estructura del Mn_5Ge_3 , respectivamente. Además, se pudo identificar la componente asociada al estado metálico e intersticial dentro de la matriz del GaAs en todas las muestras. La componente metálica es descrita por el momento magnético deslocalizado en los sitios en la red de Mn [101]. La componente intersticial describe el grado de migración de los átomos hacia la interfaz bajo las condiciones iniciales de crecimiento. En este caso la muestra S03 exhibe baja migración de átomos de Mn a la estructura de GaAs(111), como se puede ver en la Tabla 4.2. En particular, un pico satélite fue observado en las muestras S02 y S03. Este pico satélite comúnmente es asociado con el efecto multiplete inter-atómico de los átomos de Mn, el cual exhibe un gran momento local [110]. Las intensidades de las componentes pueden ser correlacionadas con los momentos magnéticos locales asociados con átomos Mn2. La razón del momento magnético

Tabla 4.2: Energía de enlace de los electrones (en eV) y porcentaje espectral de cada componente de Mn $2p_{3/2}$, Ge $3d_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$ y As $3d_{3/2}$.

Niveles internos	Estado de Valencia	S01		S02		S03	
		Energía de enlace (eV)	%	Energía de enlace (eV)	%	Energía de enlace (eV)	%
Mn $2p_{3/2}$	Mn ^{0*}	638.9	14.1	638.6	11.4	638.6	13.7
	Interstitial	639.3	16.8	639.7	21.2	639.6	8
	Mn atoms ●						
	Ga-Mn	640.1	13.8	-	-	-	-
	bond ★						
	Mn ^{2+*}	640.9	40.7	640.9	33.9	640.7	39.5
	Mn ^{3+*}	642.4	14.8	642.3	27.5	642.4	25.1
	satellite peak *, †	-	-	644.1	6.3	644.5	13.7
Ge 3d (split 3d3/2 -3d5/2 0.585eV)	Mn-Ge	29.2	69	29.3	32	29.5	43
	Ge ^{0*} , ‡	29.8	31	29.9	46	29.9	57
	GeAs ₂ , Ge ^{4+*}	-	-	30.2	22	-	-
Ga $2p_{3/2}$	Ga ^{0*}	1116.6	52.6	1116.7	9.2	1116.6	28.04
	Ga ^{3+*}	1117.4	47.5	1117.8	91	1117.6	72.1
As 3d (split 3d3/2 -3d5/2 0.688eV)	As ^{+5*}	41.3	50.1	41.3	3.1	41.3	77.2
	As ^{0*}	42.1	49.9	42.1	72.6	42.1	22.8
	As ^{3+*}	-	-	43.9	24.3	-	-

* [106]

●[53]

†[107]

‡[108]

★[96]

μ_{Mn2}/μ_{Mn1} es del orden de 1.7 en Mn_5Ge_3 . Comparando las razones del número de átomos de Mn2 y Mn1 ($Mn2/Mn1$) en las muestras S02 y S03 Tabla 4.2, se aproxima a 1.2 y 1.6, respectivamente. Este resultado indica que la muestra S03 tiene mejor orden químico que la muestra S02. Solo la muestra S01 tiene evidencia de la formación de la aleación de Mn-Ga con una componente adicional, la energía de enlace es de 640.1 eV.

Por otra parte, para la descripción del orbital $3d$ de Ge se considerarán dos competentes (cada una con su desdoblamiento espín-orbita) como se hace cuando se deposita Mn_5Ge_3 sobre sustratos de Ge [108], la del orbital Ge $3d$ característico del Ge en bulto (Ge^0) y con la componente asociada con la interacción Mn-Ge (nominalmente Ge^{4+}), la cual tiene corrimiento a menores energías. Todas las componentes muestran dependencia con las condiciones iniciales de crecimiento. La muestra S02 presenta una componente adicional, probablemente relacionada con la formación de una interfaz de $GeAs_2$. De acuerdo a la cantidad porcentual de las componentes espectrales asignadas para cada elemento, la estequiometría encontrada para las muestras S02 y S03 son $Mn_{4,9}Ge_{2,6}$ y $Mn_{5,2}Ge_{3,4}$, respectivamente. Adicionalmente, la razón de la estequiometría en la interfaz de todas las muestras está en buen acuerdo con la formación de Mn_5Ge_3 , lo cual es corroborado por el procedimiento del ajuste de las múltiples componentes presentes del análisis de XPS.

Respecto a los espectros de los orbitales de Ga $2p_{3/2}$ y As $3d$, además de tener presente la componente Ga^0 se observa Ga^{3+} y As^{5+} característicos del sustrato de GaAs para todas las muestras. La muestra S02 presenta la componente As^{3+} , asociada con la formación de $GeAs_2$ [111]. No fue posible separar las contribuciones de Ga y As asociadas al GaAs en bulto de las relacionadas con Ga y As presentes en la interfaz, y las que probablemente participen en las reacciones químicas durante el depósito. Sin embargo, la cantidad porcentual y el corrimiento de energías de las componentes espectrales indican que hay una tendencia a que ocurran reacciones en todos los casos.

Aunque algunas aleaciones en la interfaz pueden demeritar la eficiencia de la inyección de espín dentro del GaAs a Mn_5Ge_3 , la integración del Mn_5Ge_3 a GaAs aún es prometedora para dispositivos de unión de túnel magnético con magnetización perpendicular y buena estabilidad térmica.

4.6. Conclusiones

Del análisis del patrón RHEED y del espectro de XPS se ha podido identificar químicamente la interacción de los átomos de Mn y Ge en la superficie GaAs(111)B con reconstrucción (1×1) . El orden en que se depositan los átomos de Mn y Ge influye en la cristalinidad de la muestra y estabilidad térmica, como se pudo observar mediante XRD y XPS. Si el depósito comienza con los átomos de Mn, a bajas temperaturas se conserva un ordenamiento cristalino, pero cuando se eleva la temperatura del tratamiento térmico se pierde el ordenamiento, ya que los átomos de Mn tienden a difundirse en la superficie. La presencia del enlace Ga-Mn en el análisis de XPS se puede asociar al desorden cristalino, pues a pesar de que se tiene el enlace Mn-Ge después del tratamiento térmico, no se favorece a la cristalinidad de la película delgada. Sin embargo, cuando se comienza el crecimiento con átomos de Ge, se obtiene una película delgada con buena cristalinidad después del tratamiento térmico a 300°C . El crecimiento epitaxial de Mn_5Ge_3 con el plano basal hexagonal paralelo a la superficie GaAs(111) puede observarse mediante mediciones de XRD. Del estudio de XPS se pueden identificar la reactividad química en la interfaz entre la película delgada y el sustrato, como la formación del compuesto $GeAs_2$ y la gran contribución de As^0 , asociado con As metálico en la superficie. Aunque el Mn y Ge reaccionan con el sustrato de GaAs, el tratamiento térmico muestra que empezando el crecimiento con la apertura simultánea de las celdas

de Mn y Ge es suficiente para inhibir las reacciones con la superficie de GaAs(111). En efecto, estas condiciones de crecimiento resultan en una configuración de interfaz entre película y sustrato más estable. En este punto la presencia de componentes en la interfaz es menor, y se observan películas de Mn_5Ge_3 de mejor calidad cristalina. Sin embargo, se espera un grado de desorden químico debido a la incorporación de átomos de Ga y As desde el sustrato hacia la película del compuesto, adicionalmente la naturaleza esperada de los átomos de Mn y Ge provenientes de los flujos de evaporación. Los cálculos de primeros principios de DFT, muestran que es termodinámicamente favorable la formación de Mn_5Ge_3 y mediante el cálculo de la energía de formación de superficie se determina que la superficie más probable de estabilizar es la terminación MnGe del $Mn_5Ge_3(0001)$. Los resultados reportados aquí son de interés científico en la investigación y tecnología de espintrónica.

Capítulo 5

Conclusiones generales

Se han presentado resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la adsorción e incorporación de metales de transición en superficies semiconductoras de estructura cúbica. Los resultados indican que es posible la formación de nanoestructuras compuestas de metales de transición y de semiconductores por la incorporación de las especies atómicas en las superficies semiconductoras. Del cálculo de la energía de formación de superficie, con $U=3$ eV, se encontró que la formación de una bicapa de CrAs es estable cuando los átomos de Cr se adsorben sobre la superficie de GaAs(111) con terminación As bajo condiciones ricas en As. Además, es posible la formación de cadenas de trímeros de Cr sobre la terminación Ga bajo condiciones ricas en Ga. En cuanto a la interacción de los átomos de Mn y Ge sobre esta superficie se pudo observar que los átomos de Mn tienden a difundirse en la estructura del GaAs(111) sin importar cuál sea su terminación. A diferencia de los átomos de Mn, los átomos de Ge forman una monocapa en la superficie.

En cuanto al depósito de los átomos de Cr sobre la superficie GaN(111) con terminación N, el cálculo de la energía de formación de la superficie, con $U=4.5$ eV, mostró que la interacción de los átomos de Cr con los átomos de N es más estable que con los áto-

mos de Ga. Esto propicia la formación de una bicapa de CrN, la cual es la base para el posible crecimiento epitaxial de CrN(111) en fase NaCl con periodicidad 2×2 . El CrN en bulto tiene comportamiento metálico y antiferromagnético, al transformarse en nanoestructura conserva su propiedad de carácter metálico; sin embargo, cambia a ser ferromagnético. Por otro lado, cuando los átomos de Mn interactúan con la superficie se observó que es más estable la interacción de estos con los átomos de N del GaN(111) bajo condiciones ricas en N. No obstante, cuando los átomos de Mn se incorporan a la superficie, se observa que es estable la formación de una monocapa de átomos de Ga sobre la terminación de una bicapa de MnN. A diferencia del comportamiento del Cr con esta superficie, estas formaciones muestran un comportamiento antiferromagnético conservando la propiedad metálica.

Finalmente, se investigaron las etapas iniciales del crecimiento de aleaciones Mn-Ga y Mn-Ge ricas en Mn a través de las interacciones químicas y estructurales de películas ultra delgadas de Mn y Ge depositadas directamente sobre la superficie (111) del GaAs. Se pudo notar que el orden en que se depositan los átomos de Mn y Ge determinan el grado cristalino y la estequiometría del compuesto formado. Es decir, cuanto mayor sea la interacción del Mn con la superficie existirá un desorden cristalino después de realizar el tratamiento térmico a 300°C (muestra S01), ya que el Mn tiende a difundirse en la estructura de la superficie. Por otro lado, cuando los átomos de Ge interactúan antes (muestra S02) y cuando ambos interactúan al mismo tiempo con la superficie (muestra S03) se conserva el orden cristalino después del tratamiento térmico. A partir del estudio de XPS se pudo identificar la reactividad química en la interfaz entre la película delgada y el sustrato. El tratamiento térmico inhibe las reacciones del Ge y Mn con la superficie de GaAs(111) lo que genera una configuración de interfaz entre la película y el sustrato más estable. Además, se identificaron las componentes características del compuesto Mn_5Ge_3 en la muestra S03. Los cálculos de

primeros principios mostraron que es termodinámicamente favorable la formación de Mn_5Ge_3 y mediante el cálculo de la energía de formación de superficie se determinó que la superficie más probable de estabilizar es la terminación MnGe del $Mn_5Ge_3(0001)$. La reconstrucción de la película delgada es $Mn_5Ge_3(001)//GaAs(111)B - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ donde el desajuste del parámetro de red es del orden de 2.3 %.

Se puede concluir que los metales de transición tienen mayor atracción por los átomos de As y N que por los átomos de Ga en la matriz del semiconductor. Notamos que las propiedades magnéticas de los metales de transición se ven modificadas debido a la hibridación de los orbitales de los metales de transición y las especies atómicas de la superficie. En un crecimiento epitaxial es posible que el desajuste de los parámetros de red genere deformaciones en la estructura del compuesto crecido, produciendo una pequeña tensión que modifica las propiedades magnéticas y electrónicas, como es en el caso del crecimiento epitaxial del CrN(111) en fase NaCl y del Mn_5Ge_3 (0001). Dado que las propiedades se pueden modificar, estos sistemas son de interés para aplicaciones en dispositivos de inyección de espín, como dispositivos de almacenamiento de información, en donde se procura optimizar la polarización e inyección de espín.

Referencias

- [1] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, J. Ph. Ansermet, Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3019.
- [2] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri, Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1297.
- [3] R. E. Camley, J. Barnas, Theory of Giant Magnetoresistance Effects in Magnetic Layered Structures with Antiferromagnetic Coupling, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 664.
- [4] H. Ohno, Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic, *Science* **281** (1998) 5379.
- [5] E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, Perspectives of Giant Magnetoresistance, *Solid State Physics* **56** (2001) 113-237.
- [6] S. A. Chambers, F. Xu, H. W. Chen, I. M. Vitomirov, S. B. Anderson, J. H. Weaver, Simultaneous epitaxy and substrate out-diffusion at a metal-semiconductor interface: *Fe/GaAs(001) - c(8 × 2)*, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6605.
- [7] H. Ohno, Properties of Ferromagnetic III-V Semiconductors, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 110-129.

- [8] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- [9] D. Saxena, S. Mokkapati, P. Parkinson, N. Jiang, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers, *Nature Photonics* **7** (2013) 963.
- [10] C. S. Harder, B. J. Van Zeghbroeck, M. P. Kesler, H. P. Meier, P. Vettiger, D. J. Webb, P. Wolf, High-speed GaAs/AlGaAs optoelectronic devices, *IBM J. Res. Develop.* **34** (1990) 568-584.
- [11] J. Sadowski, P. Dulzewski, S. Kret, E. Janik, E. Lusakowska, J. Kanski, A. Presz, F. Terki, S. Charar, D. Tang, GaAs: Mn nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy of (Ga, Mn)As at MnAs segregation conditions, *Nano Lett.* **7** (2007) 9.
- [12] M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sand, B. Philips, T. L. Cheeks, V. G. Keramidias, Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1565.
- [13] M. Tanaka, Epitaxial ferromagnetic thin films and superlattices of Mn-based metallic compounds on GaAs, *Mater. Sci. Eng. B* **B31** (1995) 117-125.
- [14] W. V. Roy, H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, L.H. Kuo, Epitaxial *MnGa/(Mn, Ga, As)/MnGa* trilayers: Growth and magnetic properties, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 711.
- [15] W. Van Roy, H. Akinaga, S. Miyanishi, Interlayer coupling and magnetoresistance of MnGa-based trilayers with semiconducting, antiferromagnetic, and ferrimagnetic spacer layers, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184417.

- [16] K. M. Krishnan, Ferromagnetic $1-x\text{Ga}x$ thin films with perpendicular anisotropy, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 2365.
- [17] W. Feng, D. V. Thiet, D. D. Dung, Y. Shin, S. Cho, Substrate–modified ferrimagnetism in MnGa films, J. Appl. Phys. **108** (2010) 113903.
- [18] Z. Bai, Y. Cai, L. Shen, M. Yang, V. Ko, G. Han, Y. Feng, Magnetic and transport properties of $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}/\text{MgO}/\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$ magnetic tunnel junctions: A first–principles study, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 022408.
- [19] A. W. Arins, H. F. Jurca, J. Zarpellon, Z. E. Fabrim, P. F. P. Fichtner, J. Varalda, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, Correlation between tetragonal zinc–blende structure and magnetocrystalline anisotropy of MnGa epilayers on GaAs(111), J. Magn. Mater. **381** (2015) 83-88.
- [20] A. V. Esch, L. V. Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenbergen, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, G. Borghs, Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, Phys. Rev. B **56** (1997) 13103.
- [21] J. Wu, When group–III nitrides go infrared: new properties and perspectives, J. Appl. Phys. **106** (2009) 011101.
- [22] P. Ramesh, S. Krishnamoorthy, S. Rajan, G. N. Washington, Energy band engineering for photoelectrochemical etching of GaN/InGaN heterostructures, Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 243503.
- [23] D. V. P. McLaughlin, J. M. Pearce, Progress in indium gallium nitride materials for solar photovoltaic energy conversion, Metall. Mater. Trans. A **44** (2013) 1947-1954.

- [24] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, Development of gallium–nitride–based light–emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy–efficient lighting and displays, *Acta Mater.* **61** (2013) 945-951.
- [25] M. Malinverni, J.-M. Lamy, D. Martin, E. Feltin, J. Dorsaz, A. Castiglia, M. Rossetti, M. Duelk, C. Vélez, N. Grandjean, Low temperature p–type doping of (Al)GaN layers using ammonia molecular beam epitaxy for InGaN laser diodes, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 241103.
- [26] J.-H. Lin, S.-J. Huang, Y.-K. Su, C.-H. Lai, Performance improvement of GaN-based HEMT grown on silicon (111) substrate by inserting low temperature AlN layer, *Appl. Surf. Sci.* **354** Part A (2015) 148-154.
- [27] E. Salmani, A. Marjaoui, O. Mounkachi, M. Ben Ali, H. EI Moussaoui, H. Ez-Zahraouy, M. Hamedoun, M. Benaissa, A. Benyoussef, Band gap engineering of (InGaN) for photovoltaic application, in: International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Ouarzazate, 2014 602-607.
- [28] X. Luo, R. M. Martin, Jahn-Teller distortion and ferromagnetism in the dilute magnetic semiconductors GaAs:Mn and cubic GaN:Mn, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 035212.
- [29] A. O. Mandru, R. G. Diaz, K. Wang, K. Cooper, M. Haider, D. C. Ingram, N. Takeuchi, A. R. Smith, Heteroepitaxial growth and surface structure of $L1_0$ – $MnGa(111)$ ultra–thin films on GaN(0001), *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 161606.
- [30] Andrada-Oana. Mandru, J. P. Corbett, J. M. Lucy , A. L. Richard, F. Yang, D. C. Ingram, A. R. Smith, Structure and magnetism in Ga–rich Mn/GaN thin films

- and unexpected giant perpendicular anisotropy in the ultra-thin film limit, *Appl. Surf. Sci.* **367** (2016) 312-319.
- [31] C. Echeverría-Arrondo, J. Perez-Conde, A. Ayuela, Antiferromagnetism in nanofilms of Mn-Doped GaN, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 31.
- [32] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications (2015).
- [33] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second Edition, John Wiley y Sons, England, 2002, pp 249-298.
- [34] A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Second Edition, Prentice Hall, England, 2001, pp 126-161.
- [35] H. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. 3B* **136** (1964) B864.
- [36] W. Kohn y L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects, *Phys. Rev. 4A* **140** (1965) A1133.
- [37] Y. M. Juan, E. Kaxiras, R. G. Gordon, Use of the generalized gradient approximation in pseudopotential calculations of solids, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 9521.
- [38] 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) 4.
- [39] R. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 3.
- [40] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional Theory of atoms and molecules*, (1989) New York: Oxford science publications.

- [41] G. Cuevas. F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, (2003) Mexico: Fondo de Cultura Económica.
- [42] U. von Barth, L. Hedin, A local exchange–correlation potential for the spin polarized case: I, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** (1972) 1629.
- [43] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin–dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [44] 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** (1992) 6671.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [46] C. Rostgaard, *The Projector Augmented–wave Method*, (2010) arXiv:0910.1921 [cond-mat.mtrl-sci].
- [47] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, D. Mesri, H. Aourag, Structural, electronic and magnetic properties of zinc-blende $Ga_{1-x}TM_x$ N (TM = Cr, Mn, Fe, V), *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** (2013) 3339.
- [48] F. Dakhama, B. Lakshmi, D. Heiman, Magnetic interactions and transport in (Ga,Cr)As, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 115204.
- [49] S. Zhang, Y. Li, T. Zhao, Q. Wang. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride, *Sci. Rep.* **4** (2014) 5241.

- [50] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, Observation of a wurtzite form of gallium arsenide, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 215505.
- [51] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 075102.
- [52] A. Ouerghi, M. Marangolo, M. Eddrief, B. B. Lipinski, V. H. Etgens, M. Lazzeri, H. Cruguel, F. Sirotti, A. Coati, Y. Garreau, Surface reconstructions of epitaxial MnAs films grown on GaAs(111)B, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 155412.
- [53] M. V. Soares, H. F. Jurca, J. Zarpellon, J. Varalda, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, Study of thermally activated reaction between Mn and GaAs(111) surface, *Thin Solid Films* **570** (2014) 57-62.
- [54] S. J. Hashemifar, P. Kratzer, M. Scheffler, Stable structure and magnetic state of ultrathin CrAs films on GaAs(001): A density functional theory study, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 214417.
- [55] V. H. Etgens, P. C. de Camargo, M. Eddrief, R. Mattana, J. M. George, Y. Garreau, Structure of ferromagnetic CrAs epilayers grown on GaAs(001), *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 167205.
- [56] I. Galanakis, Surface half-metallicity of CrAs in the zinc-blende structure, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 012406.
- [57] J. H. Kim y P. H. Holloway, Wurtzite to zinc-blende phase transition in gallium nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 711.
- [58] V. K. Lazarov, J. Zimmerman, S. H. Cheung, L. Li, M. Weinert, M. Gajdardziska-Josifovska, Selected growth of cubic and hexagonal GaN epitaxial films on polar MgO(111), *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 216101.

- [59] Eun-Ae Choi, J. Kang, K. J. Chang, Energetics of cubic and hexagonal phases in Mn-doped GaN: First-principles pseudopotential calculations, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 245218.
- [60] V. D. Compeán García, I. E. Orozco Hinojosa, A. Escobosa Echavarría, E. López Luna, A. G. Rodríguez, M. A. Vidal, Bulk lattice parameter and band gap of cubic In_xGa_{1-x}N (001) alloys on MgO (100) substrates, *J. Cryst. Growth* **418** (2015) 120-125.
- [61] P. A. Anderson, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, A. Markwitz, V. J. Kennedy, A. Asadov, W. Gao, R. J. Reeves, Magnetic and optical properties of the InCrN system, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 043903.
- [62] A. V. Kuklin, A. A. Kuzubov, E. A. Kovaleva, N. S. Mikhaleva, F. N. Tomilin, H. Lee, P. V. Avramov, Two-dimensional hexagonal CrN with promising magnetic and optical properties: A theoretical prediction, *Nanoscale* **9** (2017) 621.
- [63] R. Ponce-Pérez, K. Alam, G. H. Coccoletzi, N. Takeuchi, A. R. Smith, Structural, electronic, and magnetic properties of the CrN (001) surface: First-principles studies, *Appl. Surf. Sci.* **454** (2018) 350-357.
- [64] A. Ney, R. Rajaram, S. S. P. Parkin, T. Kammermeier, S. Dhar, Magnetic properties of epitaxial CrN films, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 112504.
- [65] A. Filippetti, N. A. Hill, Magnetic stress as a driving force of structural distortions: The case of CrN, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5166.
- [66] K. Alam, S. M. Disseler, W. D. Ratcliff, J. A. Borchers, R. Ponce-Pérez, G. H. Coccoletzi, N. Takeuchi, A. Foley, A. Richard, D. C. Ingram, A. R. Smith, Structural and magnetic phase transitions in chromium nitride thin films grown by rf nitrogen plasma molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. B* **96** (2017) 104433.

- [67] R. M. Ibberson, R. Cywinski, The magnetic and structural transition in CrN and (CrMo)N, *Physica B* **180** (1992) 329-332.
- [68] P. Giannozzi, S. Baroni¹, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso¹, S. de Gironcoli¹, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer¹, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto¹, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari¹, R. M Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 395502.
- [69] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [70] M. Methfessel, A. T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3616.
- [71] W. L. Lambrecht, M. Prikhodko, M. S. Miao, Electronic structure and magnetic interactions in MnN and Mn_3N_2 , *Phys. Rev. B* **68** (2003) 174411.
- [72] J. Guerrero-Sánchez, N. Takeuchi, Antiferromagnetic MnN layer on the MnGa(001) surface, *Appl. Surf. Sci.* **390** (2016) 328.
- [73] B. Sanyal, O. Eriksson, Volume dependent magnetism in zinc-blende Mn_X (X=N,P, As, Sb, Bi) compounds, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07D704.
- [74] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 195205.

- [75] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Mardariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs, *Z. Kristallogr.* **221** (2006) 15-27.
- [76] J. B. Forsyth, P. J. Brown, The spatial distribution of magnetisation density in Mn_5Ge_3 , *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 2713-2720.
- [77] R. P. Panguluri, C. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin, B. Nadgorny, Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic Mn_5Ge_3 epilayers, *Phys. Stat. Sol. (b)* **242** (2005) R67-R69.
- [78] Y. S. Dedkov, M. Holder, G. Mayer, M. Fonin, A. B. Preobrajenski, Spin-resolved photoemission of a ferromagnetic Mn_5Ge_3 (0001) epilayer on Ge(111), *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 073909.
- [79] A. Spiesser, S. F. Olive-Mendez, M.-T. Dau, L. A. Michez, A. Watanabe, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, A. Barski, M. Jamet, Effect of thickness on structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 films grown on Ge(111) by solid phase epitaxy, *Thin Solid Films* **518** (2010) S113-S117.
- [80] A. Spiesser, F. Viro, L.-A. Michez, R. Hayn, S. Bertaina, L. Favre, M. Petit, V. Le Thanh, Magnetic anisotropy in epitaxial Mn_5Ge_3 films, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 035211.
- [81] L. A. Michez, A. Spiesser, M. Petit, S. Bertaina, J-F Jacquot, D. Dufeu, C. Coudreau, M. Jamet, V. Le Thanh, Magnetic reversal in Mn_5Ge_3 thin films: An extensive study, *J. Phys.: Condens. Matter* **27** (2015) 266001.
- [82] C. Zeng, S. C. Erwin, L. C. Feldman, A. P. Li, R. Jin, Y. Song, J. R. Thompson, H. H. Weitering, Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on Ge(111), *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 5002.

- [83] Y. Xie, Y. Yuan, M. Wang, C. Xu, R. Hübner, J. Grenzer, Yu-Jia Zeng, M. Helm, S. Zhou, S. Prucnal, Epitaxial Mn_5Ge_3 (100) layer on Ge (100) substrates obtained by flash lamp annealing, *Appl. Phys. Lett.* **113** (2018) 222401.
- [84] C. Zeng, Y. Yao, Q. Niu, H. H. Weitering, Linear magnetization dependence of the intrinsic anomalous Hall effect, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 037204.
- [85] J. Tang, Chiu-Yen Wang, Li-Te Chang, Y. Fan, T. Nie, M. Chan, W. Jiang, Yu-Ting Chen, Hong-Jie Yang, Hsing-Yu Tuan, Lih-Juann Chen, K. L. Wang, Electrical spin injection and detection in $Mn_5Ge_3/Ge/Mn_5Ge_3$ nanowire transistors, *Nano Lett.* **13** (2013) 4036.
- [86] A. J. Ptak, Principles of Molecular Beam Epitaxy, *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition* vol. **3** 2015.
- [87] K. Alavi, Molecular Beam Epitaxy, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* pag.5765-5780 (1971).
- [88] A. Ichimiya, P. I. Cohen, *Reflection High–Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press (2004).
- [89] M. V. Soares, Estudo da Reatividade química induzida termicamente da interface Mn/GaAs(111)B, Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Ciências Exatas (2011).
- [90] Z. L. Wang, Reflection high–energy electron diffraction in *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*, Cambridge University Press pp. 31-59 (1996).

- [91] A. W. Arins, Filmes finos de ligas binárias Mn–Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs(111)B (2013).
- [92] Y. Leng, Materials Characterization Introduction to Microscopic, John Wiley Sons (Asia) Pte Ltd (2008).
- [93] J. M. Albella, Laminas delgadas y recubrimientos, Consejo Su. Madrid, 2003.
- [94] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications, Springer (2003).
- [95] E. N. Kaufmann, Characterization of Materials Volume 1 and 2, Wiley-Interscience A John Wiley and Sons Publication (2003).
- [96] A. W. Arins, H. F. Jurca, J. Zarpellon, J. Varalda, I. L. Graff, A. J. A. de Oliveira, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, Tetragonal zinc–blende MnGa ultra–thin films with high magnetization directly grown on epi–ready GaAs(111) substrates, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 102408.
- [97] S. Olive-Mendez, A. Spiesser, L. A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski, M. Jamet, Epitaxial growth of $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ heterostructures for spin injection, Thin Solid Films **517** (2008) 191-196.
- [98] V. Le Thanh, A. Spiesser, Minh Tuan Dau, S. F. Olive-Mendez, L. A. Michez, M. Petit, Epitaxial growth and magnetic properties of Mn_5Ge_3/Ge and $Mn_5Ge_3C_x/Ge$ heterostructures for spintronic applications, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **4** (2013) 043002.
- [99] P. De Padova, J.-M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier, B. Olivieri, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Ottaviani, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, O. Heckmann, M.

- C. Richter, W. Ndiaye, F. DÓrazio, F. Lucari, C. M. Cacho, K. Hricovini. *Mn₅Ge₃* films grown on *Ge*(111) – $c(2 \times 8)$, Surf. Sci. **605** (2011) 638-643.
- [100] C. Zeng, W. Zhu, S. C. Erwin, Z. Zhang, H. H. Weitering, Initial stages of Mn adsorption on *Ge*(111), Phys. Rev. B **70** (2004) 205340.
- [101] B. T. Yasasun, A. C. Onel, I. G. Aykac, M. A. Gulgun, L. C. Arslan, Effect of Ge layer thickness on the formation of *Mn₅Ge₃* thin film on *Ge/Si* (111), J. Magn. Magn. Mater. **473** (2019) 348.
- [102] L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Picozzi, A. Continenza, R. Gunnella, A. Verma, G. Bihlmayer, G. Impellizzeri, F. Priolo, Phase separation and dilution in implanted *Mn_xGe_{1-x}* alloys, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 061907.
- [103] Q. Fan, A new method of calculating interplanar spacing: the position–factor method, J. Appl. Cryst. **45** (2012) 1303.
- [104] S. J. Gutierrez–Ojeda, J. Guerrero–Sanchez, R. Ponce–Perez, J. Varalda, D. H. Mosca, Morales de la Garza L., H. Coccoletzi G., Manganese-germanium nanostructure formation on the *GaAs*(111)–(1 × 1)A surface: Stability and magnetic properties, Appl. Surf. Sci. **491** (2019) 147-153.
- [105] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, First–principles characterization of ferromagnetic *Mn₅Ge₃* for spintronic applications, Phys. Rev. B **70** (2004) 235205.
- [106] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by United States of America: Perkin-Elmer Corporation (1992).

- [107] L. Sangaletti, G. Drera, E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, A. Sepe, A. Gol-doni, Atomic approach to core–level spectroscopy of delocalized systems: Case of ferromagnetic metallic Mn_5Ge_3 , Phys. Rev. B **81** (2010) 085204.
- [108] J. H. Grytzeliu, H. M. Zhang, L. S. O. Johansson, Mn_5Ge_3 film formation on Ge(111)c(2×8), Phys. Rev. B **86** (2012) 125313.
- [109] M. Gajdzik, C. Sürgers, M. T. Kelemen, H. V. Löhneysen, Strongly enhanced Curie temperature in carbon–doped Mn_5Ge_3 films, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000) 248–254.
- [110] A. K. Shukla, P. Krüger, R. S. Dhaka, D. I. Sayago, K. Horn, S. R. Barman, Understanding the $2p$ core–level spectra of manganese: Photoelectron spectroscopy experiments and Anderson impurity model calculations, Phys. Rev. B **75** (2007) 235419.
- [111] G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte, T. M. Duc. ESCA Study of molecular $GeS_{3-x}Te_xAs_2$ glasses, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **5** (1974) 237.
- [112] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, STM Volume in Methods of Experimental Physics 5.3. Gallium Arsenide Methods of experimental physics **27** (1993).
- [113] E. Kaxiras, K. C. Pandey, Role of Chemical Potentials in Surface Reconstruction : A New Model and Phase Transition on GaAs (111)- 2×2 , Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2819.
- [114] L. Vina, W. I. Wang, $AlGaAs/GaAs(111)$ heterostructures grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 36.

- [115] Guo-Xin Qian, R. M. Martin, D. J. Chaid, First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga and As stabilized GaAs(100) surfaces, *Phys. Rev. B.* **38** (1988) 7649.
- [116] N. Takeuchi, S. E. Ulloa, First-principles calculations of the structural and electronic properties of the ScN(001) surface, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 235307.
- [117] R. Rajeswarapalanichamy, A. Amudhavalli, M. Manikandan, M. Kavitha, K. Iyakutti, First principles study of structural and magnetic properties of transition metal nitrides TMN (TM = Cr , Mn), *Phase Transitions a Multinational Journal* (2017) 1029-0338.
- [118] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4199.
- [119] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, Optimized pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1227.
- [120] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- [121] D. Vanderbilt, Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 8412.
- [122] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [123] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [124] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Especial points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.

- [125] R. M. Farrell, C. J. Neufeld, S. C. Cruz, J. R. Lang, M. Iza, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, J. S. Speck, High quantum efficiency InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with spectral response extending out to 520 nm, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 201107.
- [126] T. Frost, A. Banerjee, P. Bhattacharya, Small-signal modulation and differential gain of red-emitting (=630 nm) InGaN/GaN quantum dot lasers, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 211111.
- [127] S. Chen, A. Asahara, T. Ito, J. Zhang, B. Zhang, T. Suemoto, M. Yoshita, H. Akiyama, Gain-switching dynamics in optically pumped single-mode InGaN vertical-cavity surfaceemitting lasers, *Optical Society of America* **22** (2014).
- [128] E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, Dramatic reduction in process temperature of InGaN-based light-emitting diodes by pulsed sputtering growth technique, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 051121.
- [129] C. da Cruz, R. C. de Oliveira, I. T. Neckel, D. H. Mosca, J. Varalda, Effect of Thermal Annealing on the Stoichiometry and Magnetism of Mn-Ga Thin Films, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 5583-5590.
- [130] Md. Earul Islam, M. Akabori, Growth and magnetic properties of MnAs/InAs hybrid structure on GaAs(111)B, *J. Crystal Growth* **463** (2017).
- [131] Md. E. Islam, M. Akabori, In-plane isotropic magnetic and electrical properties of MnAs/InAs/GaAs(111)B hybrid structure, *Physica B: Condensed Matter* **532** (2018) 95-98.
- [132] D. Osintsev, Dissertation modeling spintronic effects in silicon, September 1986 in Wolgograd UdSSR, <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/osintsev/disserch8.html> .

- [133] R. L. White, Giant Magnetoresistance: A Primer, IEEE Transactions on magnetics **28** (1992).
- [134] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. Ketterson, Bong-Jun, Y. C. Kim, Jung-Hyun Jung, Ferromagnetism in Mn-doped Ge, Phys. Rev. B **66** (2002) 033303.
- [135] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Math. Proc. Cambridge Phil. Soc. **23** (1927) 542.
- [136] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, N. Marzari, Density Functional Theory in Transition–Metal Chemistry: A Self–Consistent Hubbard U Approach, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 103001.
- [137] E. Chigo-Anota and J. F. Rivas Silva, Correlación electrónica fuerte: sistemas con electrones 4f y 5f, Rev. la Soc. Química México **47** (2003) 221.
- [138] P. W. Anderson, Localized magnetic states in metals, Phys. Rev. **124** (1961) 41.
- [139] 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.
- [140] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, Density–functional theory and NiO photoemission spectra, Phys. Rev. B **48** (1993) 16929.
- [141] 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) 767-808.
- [142] D. D. O’Regan, Doctoral thesis accepted Optimised Projections for the Ab Initio Simulation of Large and Strongly Correlated Systems, University of Cambridge (2012).

- [143] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, 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) 767-808.
- [144] R. Ponce-Perez. Tesis doctoral Propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras de nitruro de boro (BN) y su interacción con moléculas orgánicas (2018).
- [145] M. J. Han, T. Ozaki, J. Yu, O(N) *LDA + U* electronic structure calculation method based on the nonorthogonal pseudoatomic orbital basis, *Phys Rev B* **73** (2006) 045110.
- [146] 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.
- [147] J. Guerrero-Sanchez, G. H. Coccoletzi, J. F. Rivas-Silva, N. Takeuchi, Ab-initio study of the Y adsorption and YN formation on the GaN(000-1): diffusion pathways and stability, *Superlattices Microstructures* **96** (2016) 67-74.

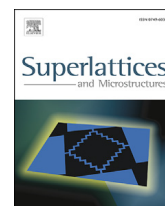
Contribuciones



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

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

Zinc-blende MnN bilayer formation on the GaN(111) surface

S.J. Gutierrez-Ojeda^a, J. Guerrero-Sánchez^{b,*}, R. Garcia-Diaz^c,
A. Ramirez-Torres^d, Noboru Takeuchi^b, Gregorio H. Coccoletzi^a^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física "Ing Luis Rivera Terrazas", Apartado Postal J-48, Puebla, 72570, Mexico^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 14, Ensenada, Baja California, 22800, Mexico^c Facultad de Ciencias Fisico Matematicas, Universidad Autonoma de Coahuila, Camporredondo, 25000, Saltillo, Coah, Mexico^d Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, Carretera a Acuaco Zacapoaxtla Kilómetro 8, Totoltepec, 73680, Zacapoaxtla, Pue., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2017

Accepted 10 April 2017

Available online 21 April 2017

Keywords:

DFT

Adsorption

MnN bilayer formation

Antiferromagnetic behavior

ABSTRACT

Atomic layers of manganese nitride, deposited on the cubic gallium nitride (111) surface, are investigated using spin polarized periodic density functional theory calculations. The adsorption of a manganese atom has been evaluated at different high symmetry sites. Incorporation into the GaN substrate by replacing gallium atoms drives the formation of a site in which the displaced Ga atom forms bonds with Ga atoms at the surface. This energetically favorable configuration shows a ferromagnetic alignment. Surface formation energy calculations demonstrate that when a full Mn ML is incorporated into the GaN structure, a Ga ML on top of a MnN bilayer may be formed for very Ga-rich conditions. On the other hand, when a full Mn ML is deposited on top of the nitrogen terminated surface, an epitaxial MnN bilayer is formed with antiferromagnetic characteristics. Density of states and partial density of states are reported to show the antiferromagnetic alignment in both structures. This behavior is mainly induced by the Mn-*d* orbitals.

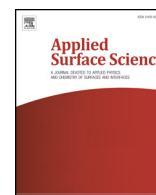
© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Although it is well known that the ground state structure of gallium nitride (GaN) is wurtzite, it is also possible to grow a cubic zinc-blende phase [1,2]. Wurtzite GaN displays a large band gap of 3.4 eV [3], while the cubic structure exhibits a smaller energy gap of 3.18 eV [1]. Experimental evidence [1] has demonstrated that both phases, cubic and wurtzite, may coexist in samples grown by molecular beam epitaxy. Since both, cubic and hexagonal GaN, are large band gap semiconductors, they can be used in a wide range of applications [4–7]. For example, GaN may be used to form alloys with some other group IIIA atoms to tune its properties by means of band gap engineering, either in the wurtzite [8,9], or zinc blende [1,2] phases. These alloys may be a key component in the construction of light emitting diodes [10], lasers [11], high electron mobility transistors [12], and even for applications in the photo-voltaic industry [13]. Other interesting and potentially applicable effects may also appear in wide band gap semiconductors after incorporation of magnetic transition metals. For example, many reports have been published about the formation of diluted magnetic semiconductors based on wurtzite gallium nitride [14–17]. Also, the magnetic behavior induced by Manganese [16,17], Chromium, Iron, Cobalt, or Nickel [18–21] incorporated in wurtzite GaN

* Corresponding author.

E-mail address: guerrero@cnyn.unam.mx (J. Guerrero-Sánchez).



Full Length Article

Chromium nanostructure formation on the GaAs(1 1 1)–(2 × 2) surface: First principles studies

S.J. Gutierrez-Ojeda^{a,*}, R. Garcia-Diaz^b, F. Sanchez-Ochoa^c, J. Guerrero-Sanchez^d, Leonardo Morales de la Garza^d, J. Valarda^e, D.H. Mosca^e, Gregorio H. Cocoltzi^a^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico^b Conacyt-Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Unidad Camperredondo, Edif. A, 25000 Saltillo, Coah., Mexico^c Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Apartado Postal 20-364, Cd. de México 01000, Mexico^d Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanaociencias y Nanotecnología, Ensenada Baja California, Mexico^e Universidade Federal do Parana, Laboratorio de Superfícies e Interfaces, C. P. 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Chromium adsorption
Surface formation energy
Antiferromagnetic
Ferromagnetic
DFT+U

ABSTRACT

Structural, electronic and magnetic properties of the chromium (Cr) nanostructure formation on GaAs (1 1 1)–(2 × 2) surfaces are investigated. Studies are performed by first principles total energy calculations within the periodic spin polarized density functional theory plus Hubbard correction (GGA + U) with $1 < U < 5$ eV, as developed in the PWscf code of the quantum ESPRESSO package. The chromium adsorption and incorporation into the GaAs(1 1 1)–(2 × 2) atomic structure are investigated on both gallium and arsenic terminated surfaces. Different coverage of Cr is considered from $\frac{1}{4}$ monolayer (ML) up to a full ML to determine the relaxed configurations and the most favorable structure. High symmetry sites are considered to explore the Cr adsorption and incorporation into the GaAs structure, these are: H3, T4, Top and Bridge. Surface atomic structures contain different number of atoms therefore to determine the most stable atomic geometry the surface formation energies are constructed. On the As terminated surface, under As rich conditions the CrAs bilayer formation is the most favorable structure. On the Ga terminated surface, under Ga rich conditions the Cr trimer formation is the most favorable configuration. Electronic properties of the most stable structures are investigated by calculating the total density of states (DOS) and projected DOS. Results indicate that the most favorable nanostructures exhibit metallic behavior with antiferromagnetic characteristics.

1. Introduction

Semiconductor alloys formed by the III-V elements of the periodic table have been the subjects of many investigations in recent years. Particular attention has attracted the zinc-blende cubic gallium arsenide (GaAs) structure. Gallium arsenide exhibits a direct band gap of 1.43 eV [1] that indicates an optical efficient material for uses in optoelectronic and photovoltaic industries [2,3]. This is a semiconductor with a variety of technological applications. Experimental evidences indicate that molecular beam epitaxial (MBE) growth of GaAs quantum wells may be used in the fabrication of electro-absorber modulators [4]. In addition, GaAs based heterostructures can be used to form hybrid solar cells with some organic compounds [5].

Chromium (Cr) is a metal that is hard, brittle and very corrosion resistant. Most of Cr uses are in alloys. Special attention has taken the study of Cr magnetic properties, how they change with other materials as FeCP [6] or as the two-dimensional dichalcogenides like CrS₂, CrSe₂

[7]. Also, the study of Cr organic complexes is reported in the literature [8]. Particularly chromium nitride (CrN) has attracted the attention because of possible technological application in electronic and spintronic industries [9–12]. In addition, CrN may be used as a model to investigate first-order phase transitions of coupled structural, electronic, and magnetic properties. Most studies of CrN bulk properties have been performed using powder samples [13–15]. Depending upon temperature, bulk CrN may exhibit paramagnetic (PM) or antiferromagnetic (AFM) characteristics. At room temperature in the rock-salt structure, CrN is PM, but transforms into AFM below the Neel temperature (TN 273–283 K) with an orthorhombic crystal structure [13,14,16] as it has been also proposed. In addition, the structure shows magnetic stress, which is the driving force for the structural transition [14].

Structural and electronic properties of CrN(0 0 1) surfaces of thin films [11] have been investigated as grown on MnO(0 0 1) substrates, with magnetostructural phase transition at 285 K, above this

* Corresponding author.

E-mail address: sandrag@ifuap.buap.mx (S.J. Gutierrez-Ojeda).



Full length article

Manganese-germanium nanostructure formation on the GaAs (111)–(1 × 1)A surface: Stability and magnetic properties



S.J. Gutierrez-Ojeda^a, J. Guerrero-Sanchez^{c,*}, R. Ponce-Perez^b, J. Varalda^d, D.H. Mosca^d, Morales de la Garza L.^c, H.Cocolezzi Gregorio^a

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

^b Universidad Autónoma de Coahuila, facultad de Ciencias Químicas, Ing. J. Cardenas Valdez, Republica, 25280 Saltillo, Coahuila, Mexico

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

^d Universidade Federal do Paraná, Laboratorio de Superfícies e Interfaces, C. P. 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Ge and Mn adsorption
Surface formation energy
Mn bilayer
Antiferromagnetic alignment

ABSTRACT

Spin-polarized first-principles total energy calculations have been developed to explore the Mn and Ge monolayer adsorption and incorporation into the unreconstructed GaAs(111)–(1 × 1)A surface. Surface formation energy results show that a germanium terminated surface is stable in a wide range of chemical potential; in this structure, the first Ga layer is replaced by a Ge layer. Upon increasing the As coverage, it is possible to find a stable structure with a manganese bilayer under an As monolayer. The density of states shows that a Ge terminated structure displays a semiconductor behavior whereas the Mn bilayer is metallic, with evident antiferromagnetic characteristics induced by the Mn atoms. Mn magnetic moments are of the order of $\sim 4\mu_B$. The magnetic arrangement was confirmed by spin density distribution. Such antiferromagnetic structure may be suggested as a substrate to form magnetic junctions with other magnetic materials.

1. Introduction

Gallium arsenide (GaAs) poses a cubic zinc-blende structure, exhibiting a direct band gap of 1.43 eV [1] and high optical efficiency, making it suitable for optoelectronic and photovoltaic applications. It has been successfully used as a substrate to epitaxially grow different crystal structures, including the technologically important magnetic alloys such as MnGa and MnAs [2–5]. The final aim is to construct magnetic-semiconductor junctions with applications in spintronic devices. Regarding GaAs, particular attention has attracted the GaAs(111) surfaces. It is well known that Ga terminated GaAs(111) surface is termed as GaAs(111)A and it has a (2 × 2) periodicity with Ga vacancies in the first layer [6], while the As terminated structure is termed as GaAs(111)B having three different periodicities: (2 × 2), (1 × 1) and ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$), which are temperature dependent [7]. In this work, we focus on the GaAs(111)A surface with a 2 × 2 periodicity and without vacancies in the first layer.

One of the fundamental points in the fabrication of magnetic and magnetic-semiconductor junctions is to understand the atomic arrangements at the surface, deposited film, and the interface. This because good control of the growth process helps to improve the transport properties for future spintronic devices fabrication. Indeed, studies

dealing with the initial stages of monolayer or bilayer formation on substrates are technologically relevant. Therefore they are needed. In this way, the chemical interaction of Mn ultra thin-films with GaAs has been assessed by molecular beam epitaxy and characterized in-situ by reflection high energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Results suggest the formation of Ga_{1-x}Mn_xAs and subarsenide MnAs_x at low temperatures [8]. In good agreement, the manganese ultra thin-film adsorption and incorporation, treated by first-principles total energy calculations within the spin-polarized density functional theory, has found a stable GaMnAs alloy on the surface. Such alloy presents a ferromagnetic behavior [9].

On the other hand, the formation of Ge/GaAs heterostructures is highly motivated by a large number of applications, such as mixer diodes, sensors, photodetectors, solar cells, and metal-oxide-semiconductor devices [10,11]. From an experimental point of view, the initial stages of the growth of Ge on GaAs(111)A are well understood, being in a layer-by-layer fashion [11]. However, by the best of our knowledge, atomic understanding of this growth employing quantum mechanical simulations is lack in the field.

The main interest in this work is to investigate the Mn and Ge monolayer/bilayer formation on the GaAs(111)A surface, to understand the initial stages of the MnGe bilayer formation. Between the most

* Corresponding author.

E-mail address: guerrero@cny.unam.mx (J. Guerrero-Sanchez).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.021>

Received 17 January 2019; Received in revised form 14 May 2019; Accepted 3 June 2019

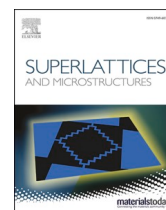
Available online 04 June 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

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

Mn₅Ge₃ ultra-thin films on GaAs (111)B substrates: Influence of initial growth conditions

S.J. Gutiérrez-Ojeda^{a,b,*}, R.C. de Oliveira^b, H.N. Fernández-Escamilla^c,
R. Ponce-Pérez^c, J. Guerrero-Sánchez^{c,**}, D.H. Mosca^b, Gregorio H. Cocoltzi^a,
J. Varalda^b

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

^b Laboratório de Superfícies e Interfaces, Universidade Federal do Paraná, C. P. 19044, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil

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

ARTICLE INFO

Keywords:

GaAs surface
Epitaxial growth
Density functional theory
Mn₅Ge₃
X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

We report the interaction of Mn₅Ge₃ ultra-thin films with GaAs (111)B substrates under distinct initial conditions by monitoring in-situ the in-plane crystal structure and surface chemistry using reflection high energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The order of Mn and Ge adatoms arriving on the GaAs surface determines the interface elemental stoichiometry, crystalline quality, and films thermal stability. When the growth starts by opening the Mn and Ge cells simultaneously is sufficient to inhibit the strong reactions with the GaAs (111) surface. First-principles calculations show that the Mn₅Ge₃ epitaxial growth on the GaAs (111)B is feasible, with a lattice mismatch of 2.3% which is in agreement with the value of at least 2.6% estimated within the accuracy of our RHEED measurements. Results have implications in the design of MBE growth strategies to achieve Mn₅Ge₃/GaAs semiconductor heterostructure.

1. Introduction

One important phase of the manganese (Mn) and germanium (Ge) alloy is the Mn₅Ge₃, which crystallizes with a D8₈ type structure with the lattice parameters $a = 0.7184$ nm and $c = 0.5053$ nm and exhibits a ferromagnetic ground state, with Curie temperature $T_c = 304$ K. This alloy displays two kind of Mn atoms with Wyckoff positions [1]: Mn1 in 4d and Mn2 in 6g, which according to Forsyth and Brown [2] have magnetic moments equal to $1.96 \mu_B$ and $3.23 \mu_B$, respectively.

The Mn₅Ge₃ alloy can be grown in the ultra-thin film geometry keeping its ferromagnetic ground state while its high T_c can be tailored [3,4]. These thin films also gather some additional properties that are desirable for spintronic devices, making this material interesting for technological applications due to its easy integration with silicon technology. Among other remarkable properties, this material has a high spin polarization up to 42% at room temperature for epitaxially grown films on Ge and GaAs substrates [5,6], it displays an effective uniaxial in-plane anisotropy when grown on Ge (111) substrates ($K \sim 10^5$ J/m³) [7], which is thickness

* Corresponding author. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", Puebla, Apartado Postal J-48, Puebla, 72570, Mexico.

** Corresponding author. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Tecnología, Baja California, Apartado Postal 22800, Ensenada, Mexico.

E-mail addresses: sandrag@ifuap.buap.mx (S.J. Gutiérrez-Ojeda), guerrero@cnyun.unam.mx (J. Guerrero-Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106745>

Received 30 June 2020; Received in revised form 2 October 2020; Accepted 28 October 2020

Available online 3 November 2020

0749-6036/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

(Metformin- κ^2N,N')(salicylato- κ^2O,O')copper(II) trihydrate

Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda,^{a*} Ulises Salazar Kuri,^a Sylvain Bernès^a and Aarón Pérez-Benítez^b

^aInstituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, 72570 Puebla, Pue., Mexico, and ^bFacultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, 72570 Puebla, Pue., Mexico. *Correspondence e-mail: sandrag@ifuap.buap.mx

Received 10 January 2018

Accepted 30 January 2018

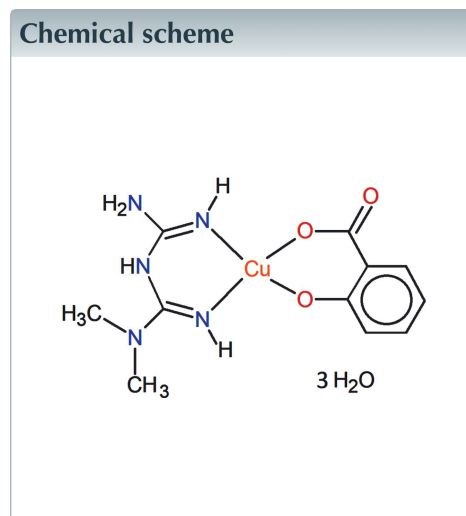
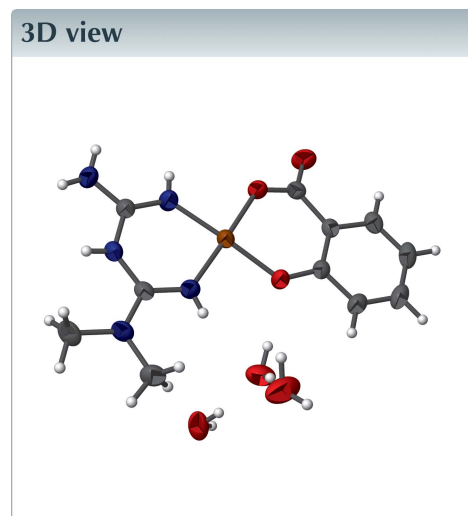
Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; copper; metformin; salicylate; electrolysis.

CCDC reference: 1820440

Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

The hydrous title complex [systematic name: (1,1-dimethylbiguanide- κ^2N^2,N^4)(2-oxidobenzoato- κ^2O,O')copper(II) trihydrate], $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was synthesized electrolytically from an ethanolic solution of metformin hydrochloride, acetylsalicylic acid, Pepto-Bismol and a copper sacrificial anode. Diffraction data were collected at 0.56 Å resolution, allowing the accurate determination of H-atom positions in the neutral metformin ligand. Both imine groups in metformin have very similar N=C bond lengths, 1.2978 (17) and 1.3033 (17) Å, and the salicylate dianion behaves as a chelating ligand. The coordination sphere of the copper(II) cation deviates marginally from a square-planar arrangement. In the crystal, short Cu...Cu separations of 3.5476 (3) Å are observed, along with classical hydrogen-bonding interactions.



Structure description

In the past few years, metformin hydrochloride (1,1-dimethylbiguanide hydrochloride; Niranjana Devi *et al.*, 2017) has been the most commonly used drug for the first-line treatment of type 2 diabetes. Metformin (Metf) is known to affect the cellular house-keeping of copper. Dysfunctional copper metabolism is implicated in the development of several diseases, particularly those involving protein misfolding, and in diabetes (Repišćák *et al.*, 2014). Indeed, Metf is considered to be a moderately strong base and combines with many transition metal ions, especially Cu^{II} , Ni^{II} and Pt^{II} , because of the presence of the two imine groups in the *cis* positions, which enables it to act as a chelating agent. Some metal complexes with Metf have shown to increase hypoglycemic activity significantly compared to the pure Metf·HCl drug (Adam *et al.*, 2015). On the other hand, acetylsalicylic acid, which is one of the most used general pain-relieving drugs, has been



Full length article

Initial stages of the epitaxial growth of MnN on the GaAs (001)-(2 × 2) surface: First-principle study

R. Ponce-Pérez^{a,*}, M.T. Romero de la Cruz^b, S.J. Gutiérrez-Ojeda^{c,d}, J. Guerrero-Sánchez^e, J. Varalda^d, Gregorio H. Coccoletzi^c

^a Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Ing. J. Cárdenas Valdez, Republica, 25280 Saltillo, Coahuila, Mexico

^b Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Unidad Camporredondo, edif. A, 25000 Saltillo, Coahuila, Mexico

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

^d Universidade Federal do Paraná, Laboratório de Superfícies e Interfaces, C. P. 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Manganese nitride
Epitaxial growth
Gallium arsenide
DFT calculations
Surface formation energy (SFE) formalism
FM/AFM interfaces

ABSTRACT

First-principle total-energy calculations have been employed to investigate the epitaxial growth of manganese nitride (MnN) on the non-reconstructed GaAs (001)-(2 × 2) surface. Also, we have studied the surface nitridation process proposed by Gwo and Tokumoto. According to results, the surface nitridation generates a (3 × 3) flat surface that is composed by an array of missing N atomic rows along both [−110] and [110] directions. The initial stages of the epitaxial growth of MnN have been investigated by considering the adsorption and incorporation of Mn atoms. Calculations show that for ¼ ML coverage the most favorable adsorption site of Mn induces an fcc configuration and for the Mn incorporation an hcp-2 arrangement. The surface formation energy (SFE) yields the adsorption of Ga atoms at the hcp-2 site as a stable configuration; in addition, a surface with 3 Mn atoms replacing 3 Ga atoms of the 1st ML is stable for intermediate and As-rich conditions. When only one MnN ML is considered, three interfaces may be formed with 25%, 75% and 100% of Mn, which yield stable configurations showing the FM/AFM interface. A second MnN ML is considered; in this case, only one structure is stable, and an Mn/MnN interface is formed. Calculations show that the interface exhibits an FM/AFM coupling structure.

1. Introduction

Transition metal nitrides (TMN) have been studied extensively because they exhibit excellent properties such as high hardness, corrosion resistance, good electrical and thermal conductivity, high melting point and thermal and chemical stabilities [1–5]. Some of the TMN present unique magnetic properties with potential uses in magnetic recording, sensing and spintronic devices [6–8]. These kinds of materials include CrN [9], CoN [10], FeN [11] and MnN [12,13]. It is well known the existence of four intermediate phases in the Mn–N system: the ε phase (Mn₄N) with a face centered cube structure [14], the ζ phase (Mn₅N₂, Mn₂N and Mn₂N_{0.86}) exhibits a hexagonal closed packed unit cell [15], the η (Mn₃N₂) [16] and θ (MnN) [17] crystallize in the face-centered tetragonal structure of the NaCl type. Several reports have shown that the θ, η and ζ-Mn₂N compounds exhibit antiferromagnetic (AFM) behavior and the ε phase is ferrimagnetic (FI) [17–19]. The MnN has cell parameters: a = 4.256 Å and c = 4.189 Å with a magnetic moments in

the range from 3.3 to 3.8 μ_B/atom. This compound is stable up to 753 K, above the 758 K transforms into Mn₃N₂ [17]. In recent years it has been found that the MnN/CoFe phase exhibits the exchange bias effect at room temperature [20]. This implies that the MnN compound in combination with ferromagnetic (FM) materials can be employed in spintronic technologies, such as, hard disk drive heads and magnetic sensors [21,22]. However, the formation of dilute magnetic semiconductors (DMS) employing MnN has been only a little explored.

Gallium Arsenide (GaAs) is a semiconductor of the III-V family with a direct band gap of 1.43 eV [23], which has been mainly used in the optoelectronic and photovoltaic industries. The GaAs (001) surface is a technological important substrate with a great variety of surface reconstructions depending on the method of sample preparation and temperature [24]. This surface has been employed to grow ferromagnetic alloys based on Mn such as MnAs [25], MnGa [26], MnAl [27], Ga_{1-x}Mn_xAs [28] and (Ga, Mn)As [29]. Several studies have been developed that address the initial stages of the Mn depositions onto the

* Corresponding author.

E-mail address: rponce@ifuap.buap.mx (R. Ponce-Pérez).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.047>

Received 29 March 2019; Received in revised form 30 May 2019; Accepted 5 June 2019

Available online 06 June 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

