



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Colegio de Ingeniería en Materiales

*Formación de nanoestructuras de Al sobre la superficie (111)
del GaN*

Tesis presentada para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería en Materiales

Presenta:

JUAN CARLOS MORENO HERNÁNDEZ

Matricula: **201220816**

Asesor de tesis: **Dr. JOSÉ HUMBERTO CAMACHO
GARCIA**

Facultad de Ingeniería Química - Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla

Co-asesor de tesis: **Dr. GREGORIO HERNÁNDEZ
COCOLETZI**

Instituto de Física - Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Fecha: Puebla, Pue., Julio 2018

Resumen

En este trabajo se presentó un estudio de la formación de nanoestructuras de Al sobre la superficie (111) del GaN. Para desarrollar dicho estudio se empleó la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) utilizando la aproximación del gradiente generalizado y ocupando el código PW-scf de la paquetería Quantum Espresso. Se consideró la adsorción e incorporación de los átomos de Al sobre una superficie de GaN con periodicidad (2 x 2) para la formación de las nanoestructuras. Los átomos de Al fueron depositados en los 4 sitios de alta simetría: *H3*, *T4*, *Top* y *Bridge*. El número de átomos depositados fueron $\frac{1}{4}$ y una monocapa completa de Al para determinar las configuraciones de las nanoestructuras más estables. Para conocer la estabilidad de dichas configuraciones se calcularon las energías de formación de superficie de cada estructura. Los resultados mostraron que el sitio *T4* es el más estable cuando $\frac{1}{4}$ de monocapa de Al es adsorbido con un valor de -0.23 eV, mientras que cuando una monocapa completa de Al es adsorbida el sitio *Top* es el más estable con una energía de -0.32 eV. Por otro lado, los sitios *T4-2* y *T4* exhibieron ser las configuraciones más estables cuando $\frac{1}{4}$ y una monocapa de Al es incorporada a la superficie, respectivamente. Otra configuración estudiada, cuando es incorporada una monocapa de Al en la última monocapa de Ga de la superficie fue la formación de nanoalambres de Ga; la energía de formación calculada fue de -1.81 eV, siendo la tercera estructura más estable. Finalmente se creció epitaxialmente 2 bicapas de AlN sobre el GaN, para explorar las primeras etapas del crecimiento de este compuesto en un sustrato cúbico, siendo las condiciones ricas de N la configuración más estable de todas las estudiadas, con un valor de -11.8 eV. Una vez identificadas las 3 estructuras más estables, se calcularon las densidades de estados de dichas estructuras. Los resultados obtenidos indicaron un comportamiento metálico en las configuraciones más estables.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	5
1.1 Semiconductores	5
1.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	6
1.3 Nitruro de Galio	6
1.3.1 Técnicas de síntesis	7
1.4 Nitruro de Aluminio	8
1.4.1 Técnicas de síntesis	9
1.5 Importancia del uso de superficie a nivel teórico.....	10
1.6 Superficie del GaN.....	12
1.7 Alambres atómicos.....	13
1.8 Objetivos	15
Capítulo 2. Formalismo.....	16
2.1 Aproximación Born-Oppenheimer.....	17
2.2 Teorema de Bloch	18
2.3 Modelo de Thomas-Fermi.....	19
2.4 Teoría funcional de la densidad	20
2.4.1 Primer teorema de Hohenberg-Kohn	20
2.4.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	22
2.4.3 Método de Kohn-Sham	24
2.5 Funcionales	26
2.5.1 Aproximación local de la densidad (LDA)	27
2.5.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	27
2.6 Pseudopotenciales	28
2.6.1 Pseudopotenciales que conservan la norma	30
2.6.2 Pseudopotenciales Ultrasuaves.....	30
2.7 Puntos k.....	31
2.8 Energía de corte.....	32
2.9 Método de la supercelda.....	33

2.10 Adsorción	33
2.11 Método de cómputo.....	34
Capítulo 3. Resultados y discusión	35
3.1 Propiedades estructurales del GaN en bulto.....	35
3.2 Propiedades estructurales de la superficie (111) del GaN.....	36
3.3 Adsorción de un átomo de aluminio.....	37
3.4 Adsorción de una monocapa de Al	38
3.5 Incorporación de un átomo de aluminio.....	39
3.6 Incorporación de una monocapa de Al.....	40
3.7 Crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN.....	42
3.8 Energías de formación.....	43
3.9 Densidad de estados	45
Conclusiones.	51
Referencias	52

Capítulo 1. Introducción

La ciencia e ingeniería de materiales es el tema de investigación básica para todos los campos de la ingeniería, debido a que investiga la relación existente entre la estructura atómica y las propiedades macroscópicas de los materiales. Todos los materiales pueden clasificarse de diferentes maneras tomando en cuenta una de sus propiedades (ya sea dureza, conductividad térmica, resistividad eléctrica, enlace químico etc.). Empleando la conductividad eléctrica como base de clasificación, los materiales se pueden clasificar en tres grupos: conductor, aislante y semiconductor. Siendo este último grupo de gran interés, debido que se han empleado para la fabricación de dispositivos electrónicos tales como: celulares, televisiones, computadoras, satélites, relojes digitales, láseres, etc. [1]

1.1 Semiconductores

Para diferenciar un semiconductor de un conductor y de un aislante se ocupa un intervalo de valores de conductividad eléctrica. Un semiconductor es un material con un rango de conductividad eléctrica de 10^4 a $10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$, mientras que para un conductor su conductividad eléctrica está de 10^6 a $10^4(\Omega\text{cm})^{-1}$ y para un aislante es menor a $10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$. Otra forma de distinguir un semiconductor de un conductor y un aislante es por medio de su estructura de bandas.

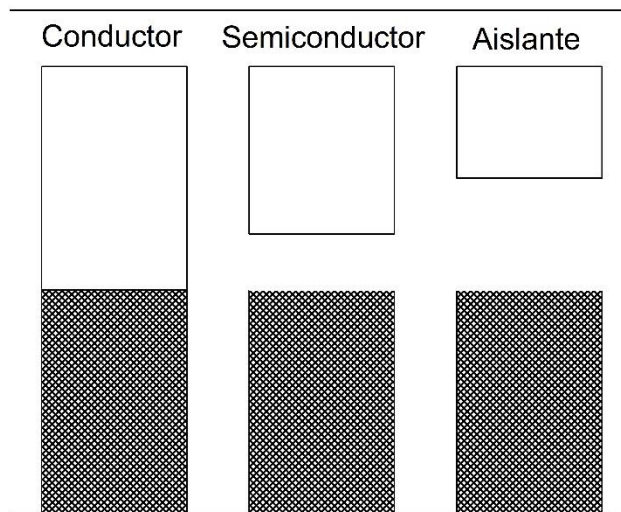


Figura 1. Esquema de una estructura de bandas de un material conductor, semiconductor y aislante

En la figura 1 se observan dos bloques que representan la banda de valencia (sombreada) y la banda de conducción (sin sombreada). Entonces, empleando este esquema, un conductor se puede definir como la ausencia de una brecha energética prohibida, mientras que en el caso

del semiconductor y del aislante presentan una brecha energética prohibida. Para un semiconductor el valor de esta brecha está entre un intervalo de 0.1 a 4 eV y para un aislante la brecha energética prohibida tiene un valor mayor a 4 eV. [2]

1.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Además de esta clasificación, los semiconductores se dividen 2 grupos: los semiconductores intrínsecos y los semiconductores extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es un elemento puro que presenta las características antes mencionadas, algunos ejemplos son el silicio, germanio, galio, indio, entre otros. Por otro lado, un semiconductor extrínseco se obtiene mediante un proceso conocido como dopaje y que consiste en la introducción de impurezas (dopantes) de forma controlada en semiconductores intrínsecos [2]. En función del dopante utilizado se puede obtener semiconductores tipo *p* o semiconductores tipo *n*. Algunos ejemplos de semiconductores extrínsecos son: InAs, AlP, AlN, GaN, entre otros.

1.3 Nitruro de Galio

Es un semiconductor tipo *n* que puede presentar 2 estructuras cristalinas diferentes: wurtzita (w) y blenda de zinc (bz). En el caso del GaN, fue sintetizado en 1938 por Juza y Hahn [3] exponiendo a un cristal de galio de alta pureza a una atmósfera de amoníaco, produciendo pequeñas agujas y plaquetas. El propósito de Juza y Hahn [3] fue investigar la estructura cristalina y el parámetro de red del GaN como parte de un estudio sistemático de varios compuestos. Dos décadas después, en 1959 Grimmeis *et al.* [4] empleó la misma técnica de síntesis para producir pequeños cristales de GaN con el objetivo de estudiar su espectro de fotoluminiscencia. A partir de estas primeras investigaciones, varios trabajos experimentales y teóricos [5-10] se desarrollaron con el propósito de investigar las propiedades del GaN en fase wurtzita. Algunos de los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 1. Debido al valor de la brecha energética prohibida del GaN-w, se ha empleado para la fabricación de LEDS y láseres de color azul.

En 1996, Yang *et al.* [11], sintetizó el GaN mediante epitaxia de haces moleculares asistida por plasma (PA-MBE, por sus siglas en inglés) y empleando como sustrato el arseniuro de galio (GaAs). Los resultados de este experimento mostraron una estructura cristalina tipo blenda de zinc del GaN. Posteriormente Novikov *et al.* [12], sintetizó el GaN en bulto y lo estabilizó a condiciones ambientales (temperatura de 25 °C y presión de una atmósfera),

mediante epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés). A partir de estas investigaciones, trabajos experimentales [13-15] se realizaron para conocer las propiedades del GaN en fase blenda de zinc. Sin embargo, las técnicas experimentales empleadas han sido costosas y han proporcionado una visión teórica insuficiente del material, por tal motivo se desarrollaron estudios a partir de cálculo por primeros principios y dinámica molecular del GaN-bz [16-20]. Debido al valor de brecha prohibida que posee el GaN-bz, se ha empleado en la fabricación de diferentes dispositivos optoelectrónicos tales como: LEDS y láseres con una longitud de onda de 400 nm, transistores acústicos, entre otros.

Tabla 1. Parámetros de red, constantes elásticas, módulo de bulto (B), coeficiente de expansión térmica y brecha energética prohibida del GaN en fase wurtzita y blenda de zinc

Propiedades	GaN- wurtzita	GaN-blenda de zinc
Parámetro de red (Å)	$a_0=3.189$ $c_0= 5.185$	$a_0=4.7$
Constantes elásticas y B (GPa)	$C_{11}= 374$ $C_{12}=106$ $C_{13}=70$ $C_{33}=379$ $C_{44}=101$ $B=180$	$C_{11}=296$ $C_{12}=154$ $C_{44}=206$ $B= 190$
Coeficiente de expansión térmica ($10^{-6} K^{-1}$)	5.59	7.3
Brecha energética prohibida (eV)	3.4	3.2
Referencia [13]		
Referencia [14]		

1.3.1 Técnicas de síntesis

Actualmente se emplean varias técnicas para poder sintetizar el GaN. Unas de las técnicas empleadas es la cristalización de GaN en fase vapor, llamada HVPE por sus siglas en inglés (Hydride Vapor Phase Epitaxy), en la cual el GaN es depositado en un sustrato cúbico; por ejemplo el GaAs, a partir de la reacción del amoniaco con el cloruro de galio a una temperatura de 1050 °C y a una atmosfera de presión. El nitruro de galio también se puede ser crecido a partir de una solución en mezclas de galio y sodio. El crecimiento se lleva a cabo a

temperaturas de 700 ° C a 900 ° C y una presión de nitrógeno de hasta 5 MPa. Otra técnica química empleada es el método amonio termal, el cual consiste en la disolución de GaN en amoníaco supercrítico realizado por reacciones químicas, con minerales que transfieren GaN en moléculas altamente solubles. Otras técnicas más sofisticadas son el crecimiento epitaxial por haces moleculares o por sus siglas en inglés MBE (molecular beam epitaxy), el cual consiste en la deposición de átomos para la formación de películas delgadas sobre un sustrato. [21]

1.4 Nitruro de Aluminio

Otro semiconductor tipo *n*, que es de interés tecnológico es el nitruro de aluminio (AlN), debido que se ha empleado para la fabricación de dispositivos de onda acústica superficial; tales como radares, transistores, LEDs y principalmente se ha usado como sustrato para el crecimiento de heteroestructuras como AlGaN [21]. Igual que el nitruro de galio, el AlN posee 2 estructuras cristalinas diferentes: la wurtzita y la blenda de zinc. Originalmente, AlN fue sintetizado en 1862 por Briegleb y Geuther mediante el calentamiento de aluminio bajo un flujo de gas nitrógeno. Debido a un aumento de peso, concluyeron que Al y N habían reaccionado para formar AlN [22]. Los primeros intentos de crecimiento de cristales reales de este compuesto se hicieron mucho más tarde por Slack *et al.* [23] en los 1970s. El método de crecimiento que emplearon fue la sublimación de aluminio en un crisol de tungsteno cerrado con un flujo de gas. Posteriormente de estos experimentos, fueron desarrollados otros trabajos. Los resultados de estos trabajos mostraron que el AlN cristaliza en una estructura tipo wurtzita, con unos parámetros de red de $a_0=3.13\text{\AA}$ y $c_0=4.982\text{\AA}$ [21]. Además, en esta fase el AlN posee un valor de brecha energética prohibida de 6.2 eV [21]. Estos y otros resultados son listados en la tabla 2. Fue hasta 1992, que Hultman *et al.* [24] mediante un sistema de “sputtering” demostró que el AlN podría cristalizar en una estructura blenda de zinc. Experimentalmente, se han empleado sustratos cúbicos, tales como: el Si, MgO, SiC [24-26], el crecimiento epitaxial del AlN-bz. Igual que en el caso del GaN, se han empleado modelos teóricos [27-30] para conocer las propiedades del AlN, por ejemplo las constantes elásticas fueron calculadas por Wright *et al.* [27] a partir de cálculos por primeros principios.

1.4.1 Técnicas de síntesis

De la misma manera que el GaN, el AlN ha sido sintetizado por varios métodos; algunos de ellos se mencionan en este apartado. Un método empleado es el transporte físico de vapor o por sus siglas en inglés PVT (physical vapor transport), el cual consiste en sublimar a temperaturas superiores a 2000 ° C en una atmósfera de nitrógeno alúmina. Debido a un gradiente de temperatura, los átomos de aluminio y nitrógeno se recondensan y forman un cristal masivo de AlN. Igual que el GaN, la técnica HVPE es empleada para la síntesis de este material. Otro método es el método de solución-crecimiento, donde se introduce una semilla en una solución que contiene Al / N, principalmente bajo una atmósfera de nitrógeno. Dado que el crecimiento del método de solución tiene lugar cerca del equilibrio térmico, se pueden esperar cristales de AlN de muy alta calidad. Sin embargo, se hicieron muy pocos esfuerzos para el crecimiento de AlN a través de este método, dado que produjo pequeños cristales. [37]. Finalmente las técnicas PA-MBE y el MBE son empleadas para obtener este compuesto.

Como se exhibió en la tabla 1 y 2, el GaN y el AlN en fase blenda de zinc tiene un parámetro de red similar, el porcentaje de error entre ambos parámetros es del 5%, por lo cual se podría emplear al GaN como sustrato para el crecimiento del AlN. Para verificar si esto es posible, se puede desarrollar un trabajo en el cual se empleen las técnicas anteriormente descritas o técnicas totalmente diferentes. No obstante, la elaboración de un trabajo experimental para corroborar esta hipótesis no es factible, dado que es elevado el costo económico en reactivos y equipos; además del tiempo empleado para cada síntesis y finalmente, no está asegurado que el AlN pueda crecer sobre el GaN en fase blenda de zinc. Por tal motivo es necesario emplear modelos teóricos antes de pasar al laboratorio.

Tabla 2. Parámetros de red, constantes elásticas, módulo de bulto (B), coeficiente de expansión térmica y brecha energética prohibida del AlN en fase wurtzita y blenda de zinc

Propiedades	AlN- wurtzita	AlN-blenda de zinc
Parámetro de red (Å)	$a_0=3.13$ $c_0= 4.982$	$a_0=4.7$
Constantes elásticas y B (GPa)	$C_{11}= 345$ $C_{12}=125$ $C_{13}=120$ $C_{33}=395$ $C_{44}=118$ $B=201$	$C_{11}=304$ $C_{12}=152$ $C_{44}=199$ $B= 190$
Coeficiente de expansión térmica (10^{-6} K^{-1})	2.56	--
Brecha energética prohibida (eV)	6.2	4.9
Referencia [13]		
Referencia [14]		

1.5 Importancia del uso de superficie a nivel teórico

Experimentalmente se han encontrado 3 formas de crecimiento de un material, los cuales son: Frank–van der Merwe (FV), Volmer–Weber (VW) y Stranski–Krastanov (SK), Dichos métodos son ilustrados en la figura 2. El modo de crecimiento FW corresponde a un crecimiento capa por capa, mientras que en el modo de crecimiento VW, el adsorbato crece de forma tridimensional formando pequeños cristales. El modo de crecimiento SK es un caso intermedio en el que algunas monocapas se adsorben en forma de capa por capa antes de que comience el crecimiento tridimensional [30]. Para tener una comprensión microscópica de estos procesos de crecimiento es importante entender como los átomos son agregados a la superficie del sustrato. Para esto, se han implementado modelos teóricos como dinámica molecular, cálculos semi-empíricos y cálculos *ab initio* para explorar con más profundidad procesos como: de crecimiento epitaxial de materiales, de difusión, adsorción y desorción, de catálisis entre otros.

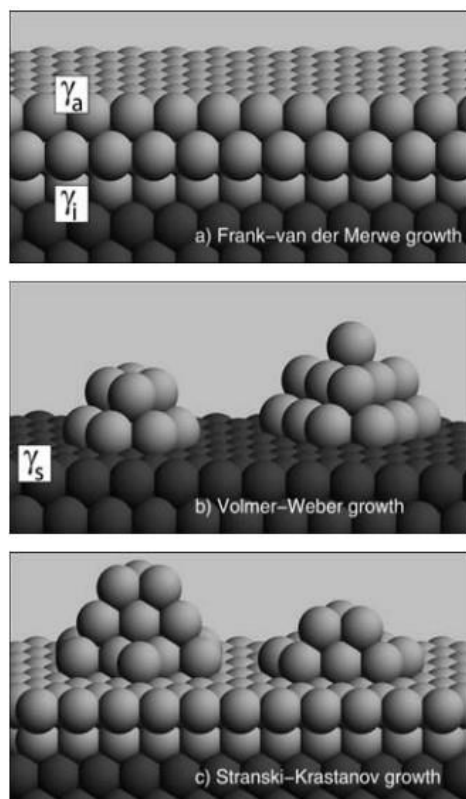


Figura 2. Ilustración de los 3 modos de crecimiento: Frank–van der Merwe (FV), Volmer–Weber (VW) y Stranski–Krastranov (SK)

Por ejemplo, empleando la teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), se ha establecido una correlación entre las propiedades de una superficie y su actividad catalítica. Un área de investigación en catálisis donde DFT ha desempeñado un papel importante es el esfuerzo por mejorar la tecnología y reducir el costo de los catalizadores de tres vías que reducen las emisiones de CO, NO_x y SO_x de los automóviles. Estos catalizadores logran el objetivo bastante ambicioso de oxidar hidrocarburos y CO al tiempo que reducen NO_x. Tradicionalmente, han incorporado materiales costosos como platino, y han sido envenenados bajo ciertas condiciones. Los métodos DFT han jugado un papel importante en la elucidación de los mecanismos de las reacciones relevantes sobre metales catalíticos, zeolitas y óxidos y han llevado a mejoras en el diseño de convertidores catalíticos que mejoran su eficiencia y reducen su costo. También el estudio teórico de superficies empleando cálculos *ab initio* junto con experimentos de ciencia de superficie de ultra alto vacío como microscopía de efecto túnel (STM), desorción programada por temperatura, difracción de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. para determinar la

estructura superficial de los metales, óxidos metálicos, nanopartículas, carburos y sulfuros. Por ejemplo, en 1959 se estableció mediante experimentos de difracción de electrones que la superficie del Si (111) tiene una simetría compleja y que la disposición de los átomos que forman esta superficie debe ser muy diferente de la estructura del cristal en masa del Si. Debido a la importancia tecnológica del Si en microelectrónica, hubo un gran interés en comprender los detalles de esta estructura superficial. No fue sino hasta 1992 que los cálculos DFT en una supercelda muy grande permitieron las pruebas de la validez de lo que desde entonces se ha aceptado como la reconstrucción de superficie Si (111) - (7x7). Estos cálculos no solo definen la posición de cada átomo en la superficie, sino que podían usarse para simular cómo se fotografiaría la superficie con STM, lo que ayudaría a interpretar las imágenes bellas pero complejas vistas experimentalmente [25]

En el caso del proceso de crecimiento de materiales, modelos de adsorción de elementos o compuestos sobre superficies se han elaborado, ya que en los 3 procesos de crecimiento, el fenómeno de adsorción está presente. Algunos ejemplos de este tipo de trabajos son: la adsorción de *fósforo azul* sobre una superficie de Au [26]. Cabe señalar que el *fósforo azul* ha sido una predicción en base de primeros principios. Otra investigación reportada fue el crecimiento de un compuesto ternario ($\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$), en este caso se usó la teoría funcional de la densidad para entender el crecimiento de este compuesto sobre una superficie de GaAs dopada con Bi [27]. Unos de los aportes más importantes que ha hecho el estudio de las superficies desde el nivel teórico ha sido el entendimiento del crecimiento del siliceno y esteño [28-29] y sus propiedades. Estas últimas superficies han atraído la atención de la comunidad científica debido a las propiedades similares al grafeno.

1.6 Superficie del GaN

En el caso de interés, se han hecho pocos trabajos de la adsorción de compuesto sobre el GaN. Algunas de estas investigaciones que se han desarrollado de este compuesto son: adsorción de boro en la superficie (0001) [31], adsorción de MnN en la superficie (111) [32], adsorción de Y y YN en la superficie (0001) [33], adsorción de Cs/NH₃ sobre la superficie (001) [34]. Por otro lado, investigaciones de la adsorción Al y/o crecimiento de AlN son escasas en la literatura; algunos trabajos encontrados es el crecimiento de Al en fase wurtzita sobre la superficie (111) de Ag [35]. La investigación hecha por Cocolletzi y colaboradores,

investigan el proceso de adsorción de Al sobre la superficie (0001) del GaN [36], en una configuración construida en su trabajo, muestran la formación de una monocapa de AlN, sin embargo el estudio no profundizó en este fenómeno. Entonces, hasta el momento no se ha encontrado la adsorción de Al y la formación de AlN sobre un superficie de GaN en fase blanda de zinc. Por tal motivo en este trabajo se elaboró una investigación de la adsorción de Al sobre la superficie (111) del GaN mediante cálculos por primeros principios. En el trabajo, primero fue colocada una monocapa de aluminio sobre la superficie (111) del GaN en los cuatro sitios de alta simetría: *Top*, *Brindge*, *T4*, *H3*. Posteriormente la monocapa de aluminio fue incorporada en la superficie. Para todos los sistemas fue calculada la energía de formación, con el objetivo de encontrar la estructura más estable. Una vez encontrada la estructura más estable se procedió a crecer AlN sobre la superficie (111) del GaN. También se procedió a calcular la densidad de estados de las estructuras más estable y del AlN/GaN para conocer el comportamiento electrónico

1.7 Alambres atómicos.

Otra configuración a estudiar es la formación de alambres atómicos. Ya que en los últimos años, para los dispositivos electrónicos miniaturizados de nueva generación, las nanoestructuras semiconductoras han centrado la investigación activa. Para fabricar y manipular los alambres finalmente finos de una sola cadena atómica ahora es posible usar la nanotecnología. Varias técnicas de síntesis y caracterización de nanoestructuras permitieron comprender las propiedades fundamentales de estas pequeñas estructuras y ayudar a desarrollar las nuevas tecnologías. La importancia de los nanocables semiconductores para la física aplicada ha sido demostrada por una serie de propuestas de investigación como los láseres, fotodetectores polarizados sensibles, diodos emisores de luz, puertas lógicas, transistores de efecto de campo celdas solares, dispositivos de almacenamiento de electrones individuales, transistores de un solo orificio y detectores selectivos de ADN. La síntesis de los nanohilos de elementos, de compuestos binarios y ternarios se han realizado mediante el crecimiento catalítico asistido por láser, donde el diámetro de los nanohilos varía desde algunas decenas de nanómetros y las longitudes se expanden a decenas de micrómetros. Los parámetros anisotrópicos tales como el índice de refracción, la polarización piezoeléctrica, la conductividad térmica y eléctrica y la banda prohibida dependen por completo del

crecimiento direccional controlado de los nanohilos. Se han demostrado diversas técnicas experimentales para el crecimiento de control deseable de nanohilos como la deposición de vapor químico metal-orgánico], epitaxia en fase de vapor, deposición por láser de pulso, ablación por láser y epitaxia de haz molecular. Además del interés físico elemental, los nanocables también tienen su importancia en la nanoelectrónica, ya que las posibles interconexiones entre nanodispositivos. Debido a las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte únicas de estas nanoestructuras, se han dedicado una serie de estudios especialmente a los nanohilos de metal ultrafino [38].

La energía de formación y densidad de estados de los alambres atómicos es mostrada en este trabajo.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo General

Estudiar la formación de nano-estructuras de aluminio (Al) sobre la superficie (111) del nitruro de galio (GaN).

1.8.2 Objetivos específicos.

- ❖ *Construir y optimizar los parámetros estructurales del GaN-bz*
- ❖ *Construir y optimizar la superficie (111) del GaN, a partir de la estructura en bulto.*
- ❖ *Añadir átomos de aluminio a la superficie en los 4 sitios de alta simetría (TOP, BRIDGE, H3 y T4).*
- ❖ *Calcular las energías de formación de cada sistema*
- ❖ *Calcular la densidad de estados de las estructuras más estables.*
- ❖ *Construir alambres atómicos sobre la superficie (111) del GaN*
- ❖ *Estudiar las primeras etapas del crecimiento epitaxial del AlN en fase blenda de zinc sobre la superficie (111) del GaN*

Este trabajo se divide en 3 capítulos principales. El capítulo 1 que es la introducción del tema, el capítulo 2 hace una revisión de las principales metodologías físicas y computacionales que se usan para realizar los cálculos mencionados: la llamada aproximación DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad). Finalmente en el capítulo 3, se describen y se discuten los resultados obtenidos.

Capítulo 2. Formalismo

Cualquier descripción teórica tiene que comenzar con la definición del sistema bajo consideración y una determinación de las interacciones fundamentales presentes en el sistema. En la física del estado sólido la única interacción fundamental que es de interés son las interacciones electrostáticas. Para conocer las propiedades físicas y químicas de un material pueden derivarse de su hamiltoniano, sin embargo se deben hacer unas observaciones y consideraciones. Un material es un sistema constituido por un gran número de átomos, que a su vez están formados por núcleos y electrones. Los electrones que ocupan los niveles llenos correspondientes a los orbitales atómicos de menor energía están ligados fuertemente a los núcleos y su distribución alrededor de éstos es, en esencia, idéntica a la que ocurre cuando los átomos están aislados. Junto con el núcleo atómico, estos electrones forman un *carozo casi* inerte. Por el contrario, los electrones que están en los niveles de energía más externos son muy sensibles al entorno del átomo; estos electrones son los que le confieren al sólido las propiedades estructurales características y se denominan electrones de valencia. Además, que en dichos electrones usualmente los efectos relativistas son insignificantes. Finalmente, se desprecia cualquier efecto magnético. Entonces, un sistema de núcleos y electrones se describe mediante la ecuación no relativista de Schrödinger con un hamiltoniano de una forma bien definida:

$$\hat{H} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (1)$$

Con los siguientes operadores:

❖ Energía cinética de los electrones:

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

❖ Potencial de interacción Coulombiana entre un par de electrones:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

❖ Energía cinética de los núcleos:

$$\hat{T}_{N^-} = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (4)$$

❖ Potencial de interacción Coulombiana entre un par de núcleos:

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5)$$

❖ Potencial de interacción de un electrón y un núcleo

$$V_{eN} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i, \alpha \\ i \neq \alpha}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (6)$$

Una vez definido el hamiltoniano sólo se debe de resolver la ecuación de Schrödinger, definida como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Sin embargo, la solución de la ecuación de Schrödinger es imposible de desarrollar. Incluso las soluciones aproximadas están lejos de ser triviales. Por tal motivo, se han ido desarrollando aproximaciones que posibilitan la solución de la ecuación (7) en un margen de precisión razonable.

2.1 Aproximación Born-Oppenheimer

La primera aproximación desarrollada para la resolución ecuación (7) fue la aproximación Born-Oppenheimer [39]. La idea central de la aproximación de Born-Oppenheimer es la separación en la escala de tiempo de los procesos que involucran electrones y átomos. Excepto por el hidrógeno y el helio, los átomos tienen una masa de 10^4 a 10^5 veces más grande que la masa de un electrón. En consecuencia, a la misma cinética los electrones de energía son 10^2 a 10^3 veces más rápidos que los núcleos. Por lo tanto, se supone que los electrones siguen el movimiento de los núcleos casi instantáneamente. Debido a esta consideración, la energía cinética de los núcleos es cero y el potencial de interacción Coulombiana entre un par de núcleos permanece constantes. Entonces el hamiltoniano se

puede redefinir como un hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{elec}) para las coordenadas nucleares fijas (R) de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{elec}(R) \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (8)$$

La solución de Schrödinger empleando el hamiltoniano electrónico es una función de onda electrónica y una energía electrónica con coordenadas nucleares fijas (R):

$$\hat{H}_{elec}(R)\Psi_{elec}(\vec{r}; R) = E_{elec}(\vec{r})\Psi_{elec}(\vec{r}; R) \quad (9)$$

Se debe señalar que las coordenadas nucleares representan una configuración determinada del sistema nuclear que se mantiene fija durante el cálculo por lo que parametrizan el hamiltoniano, la función de onda y la energía electrónica y no deben ser tomados como variables. La ecuación en la aproximación de Born-Oppenheimer que representa la dinámica nuclear, también es una ecuación de tipo de Schrödinger cuyo potencial es la energía electrónica obtenida al resolver la ecuación electrónica ecuación (9).

$$(\hat{T}_N + E_{elec}(R))\Phi(R) = E\Phi(R) \quad (10)$$

En principio, en la aproximación de Born-Oppenheimer menosprecia las transiciones electrónicas debidas al movimiento de los núcleos además que pequeño parámetro m/M es central para la validez de la aproximación adiabática.

2.2 Teorema de Bloch

Ocupando la aproximación Born-Oppenheimer [39] se desacopla el movimiento nuclear del movimiento electrónico, sin embargo la solución Ψ de la ecuación electrónica de Schrödinger (ecuación 9) es una función de onda de muchos cuerpos que incorpora la interacción monoeléctronica, la cual describe las interacciones de cada electrón con los núcleos atómicos, y los potenciales de pares que describen las interacciones electrón-electrón. Para resolver este problema primero se debe de hacer algunas observaciones pertinentes. Todo material en estado sólido posee una estructura cristalina, la cual está constituida por una red y una base que se repiten infinitamente en las direcciones x , y , z . La combinación de estos 2 parámetros forman las 14 redes de Bravais para un cristal tridimensional. Dado que una estructura cristalina tiene periodicidad se puede representar todas estas interacciones mediante un potencial efectivo $U(\vec{r})$. Independientemente de la forma específica de este potencial, además

si el material tiene una estructura cristalina perfectamente periódica, debe satisfacer la condición periódica $U(\vec{r} + \vec{G}) = U(\vec{r})$, para todos los vectores \vec{G} de la red.

De tal forma se considera al sistema como de electrones independientes, cada uno de los cuales obedeciendo una ecuación de Schrödinger monoeléctronica con el potencial periódico cristalino

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (11)$$

A esas partículas se les llama electrones de Bloch, en contraste con los electrones libres, a los que se reducen cuando el potencial periódico es 0. Los estados estacionarios de los electrones de Bloch tienen que cumplir una propiedad importante como consecuencia general de la periodicidad del potencial $U(\vec{r})$: el teorema de Bloch [40]. Este teorema establece que las funciones propias Ψ de la ecuación de onda para un potencial periódico, son el producto de una onda plana $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$ multiplicada por una función $u_k(\vec{r})$ que tiene también la periodicidad de la red cristalina, entonces

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}u_k(\vec{r}) \quad (12)$$

Donde $U(\vec{r} + \vec{G}) = U(\vec{r})$ para todo \vec{G} de la red de Bravais, y el subíndice \vec{k} indica que la función $u_k(\vec{r})$ depende del vector de onda \vec{k} .

2.3 Modelo de Thomas-Fermi

Aun desacoplando el movimiento nuclear del movimiento electrónico, la ecuación (9) sigue representando un problema de muchos cuerpos que resulta imposible de resolver de forma exacta. La Teoría del funcional de la Densidad (DFT) proporciona un marco teórico, en principio exacto para el estado base, que permite manejar la complejidad del problema inicial en términos de la densidad electrónica del sistema. Pero antes de detallar la teoría del funcional de la densidad es pertinente hablar del predecesor del DFT, la teoría de Thomas-Fermi [41]. La teoría de Thomas-Fermi [41] fue propuesta en 1927, 37 años antes de los teoremas de Honheberg-Khonn. Esta teoría está basada en un gas electrónico homogéneo,

donde la energía cinética es un funcional de la densidad, la cual puede ser calculada de la siguiente manera:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (13)$$

Entonces la energía de un átomo es finalmente obtenido usando el funcional de energía y el potencial electrón-electrón:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (14)$$

Esta ecuación está completamente en términos de la densidad electrónica. Pero existen algunas restricciones para este modelo. Primero, estas expresiones fueron desarrolladas para un sistema con spin despolarizado. Segundo, el término del funcional de energía cinética $\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ fue escogido para concordar con un gas uniforme. Finalmente, la aproximación da buenos resultados para sistemas que varían lentamente en la escala de longitud de una longitud de onda de Fermi.

2.4 Teoría funcional de la densidad

El formalismo de la DFT se funda principalmente en los dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn en 1964 [42] para un sistema de fermiones interactuantes idénticos y sin espín, en interacción con un campo exterior y con un estado base no degenerado. Posteriormente esta teoría se ha ampliado para incluir partículas con espín, sistemas con estado base degenerado, interacciones con un campo magnético exterior, etc. A continuación se enuncian los dos teoremas de Hohenberg-Kohn

2.4.1 Primer teorema de Hohenberg-Kohn

Este primer teorema establece que: El potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ es un funcional único de $\rho(\vec{r})$; debido a que al mismo tiempo el potencial $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ fija a \hat{H} y se observa que el estado base completo del sistema de muchas partículas es un funcional único de $\rho(\vec{r})$.

En otras palabras, existe una relación única del potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ dentro de un sistema de N electrones y su densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. La densidad $\rho(\vec{r})$ contiene toda la información del sistema, sirviendo para obtener cada propiedad física del estado base, incluso

las de algunos estados electrónicos excitados. En el trabajo original de Hohenberg-Kohn, este teorema es probado para densidades con estados bases no degenerados. La prueba de este teorema está basada en la reducción al absurdo:

Suponiendo un sistema de electrones interactuantes tiene un estado fundamental no degenerado (la extensión a casos degenerados es sencillo). La función de onda Ψ_1 es el estado fundamental no degenerado del hamiltoniano \hat{H}_1 con potencial externo $\hat{V}_1(\vec{r})$ y la correspondiente densidad del estado fundamental $\rho(\vec{r})$. La energía de estado fundamental E_1 está dada por:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (15)$$

$$E_1 = \int \hat{V}_1(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \langle \Psi_1 | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi_1 \rangle \quad (16)$$

Donde \hat{T} y \hat{V}_{ee} son operadores de la energía cinética y de la energía de interacción electrón-electrón, respectivamente. Ahora suponiendo un segundo potencial $\hat{V}_2(\vec{r})$ que difiere de $\hat{V}_1(\vec{r})$ no solo de una constante, es decir $\hat{V}_2(\vec{r}) = \hat{V}_1(\vec{r}) + const$, sino que conduce a la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. La correspondiente energía queda definida como:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \quad (17)$$

$$E_2 = \int \hat{V}_2(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle \quad (18)$$

Aplicando el principio variacional para \hat{H}_1 y tomando en cuenta que los estados no son degenerados, se obtiene la siguiente desigualdad:

$$E_1 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (19)$$

$$E_1 = \int \hat{V}_1(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle \quad (20)$$

$$E_1 = E_2 + \int (\hat{V}_2(\vec{r}) - \hat{V}_1(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (21)$$

Del mismo modo, empleando el mismo tratamiento para el \hat{H}_2 , se llega a la siguientes ecuación

$$E_2 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \quad (22)$$

$$E_2 = E_1 + \int (\hat{V}_1(\vec{r}) - \hat{V}_2(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (23)$$

Finalmente, sumando la ecuación (21) y (23) nos deja la clara contradicción:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (24)$$

Por tanto no pueden existir dos diferentes potenciales externos que produzcan la misma densidad electrónica, y por lo tanto deben ser el mismo potencial.

Debido que $\rho(\vec{r})$ determina N y el potencial exterior, pueden determinarse todas las propiedades del estado fundamental, por ejemplo la energía cinética $\hat{T}(\rho)$, la energía potencial $\hat{V}(\rho)$ y la energía total $E(\rho)$. Por tal motivo, se escribe la energía total de la siguiente manera:

$$E[\rho] = \hat{V}_{Ne}[\rho] + \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\hat{V}_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (25)$$

Donde $F_{HK}[\rho]$ es el funcional universal de Hohenberg-Kohn

2.4.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

Un funcional universal para la energía $E[\rho]$ se puede definir en términos de la densidad electrónica. El estado fundamental exacto es el valor mínimo global de este funcional. La contribución asociada a la energía cinética y a la energía de interacción entre partículas están definidos en el funcional universal. A continuación se presenta la demostración para este segundo teorema.

Primero se redefine la parte universal de la función de energía de Hohenberg-Kohn. Dado un hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) \quad (26)$$

Como se mencionó previamente $F_{HK}[\rho]$ fue definido por Hohenberg-Kohn como la suma de las energías cinéticas y potenciales, sin embargo se redefine el potencial universal una

minimización restringida sobre todas las funciones de onda antisimétricas Ψ , que producen la densidad $\rho(\vec{r})$.

$$Q[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi \rangle \quad (27)$$

Tomando en cuenta estas consideraciones, la verdadera densidad electrónica del estado base del sistema no es necesariamente igual a la función de onda que minimiza $Q[\rho]$. Como resultado, el principio variacional dicta que

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \leq \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (28)$$

La ecuación (28) se puede reescribirse separando el término de energía potencial externa de la siguiente manera

$$\int |\Psi|^2 \hat{V}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \leq \int |\Psi|^2 \hat{V}(\vec{r}) d\vec{r} + \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (29)$$

Debido que en los primeros términos en ambos lados de la ecuación dan el mismo resultado, se puede reducir a

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \leq \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (30)$$

Por otro lado, dado que ambas funciones de onda corresponden a la misma densidad electrónica, el principio variacional dicta que

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \geq \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (31)$$

A partir de las ecuaciones (30) y (31), la única manera para que satisfagan es si se cumple la igualdad. Además tomando la definición del potencial universal se reescribe la ecuación como

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = Q[\rho] \quad (32)$$

Definiendo el funcional de la densidad para el estado fundamental

$$E_0 = \int \hat{V}_{Ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi \rangle \quad (33)$$

Sustituyendo la ecuación (33)

$$E_0 = \int \hat{V}_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + Q[\rho] \quad (34)$$

Lo cual completa la demostración.

2.4.3 Método de Kohn-Sham

2.4.3.1 Energía funcional de Kohn-Sham

Como se mencionó anteriormente, Thomas Fermi fue el primero en definir la energía cinética como un funcional de la densidad, sin embargo esta definición fue el mayor error en su marco teórico, dado que para los sistemas Coulómbicos, la energía cinética es igual al valor absoluto de la energía total, lo cual da un error del 10% al 20%. Un avance para resolver este problema fue planteado por Kohn y Sham [43], quienes reemplazaron el problema original de muchos cuerpos por un sistema de partículas no interactuantes. El formalismo de Kohn-Sham [43] en la actualidad constituye uno de los pilares de la aplicación práctica de la DFT. A continuación se presenta el modelo de Kohn-Sham.

Como se demostró previamente, la energía del estado base para un sistema se puede calcular empleando la siguiente ecuación

$$E_0 = \int \hat{V}_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \min_{\Psi \rightarrow \rho} F[\rho] \quad (35)$$

Donde $F_{HK}[\rho]$ es el funcional universal que define la energía cinética (\hat{T}) y la energía de interacción electrón-electrón (\hat{V}_{ee}). Este último potencial puede escribirse como la suma de la parte clásica y no clásica de las interacciones electrón-electrón de la siguiente manera

$$\hat{V}_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + \hat{E}_{ncl} = \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{ncl} \quad (36)$$

Donde $\hat{J}[\rho]$ es la parte clásica de las interacciones electrón-electrón y \hat{E}_{ncl} es la parte no clásica. Por tanto, se puede reescribir la ecuación (36), como

$$E_0 = \int \hat{V}_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \min_{\Psi \rightarrow \rho} (\hat{T} + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{ncl}) \quad (37)$$

De esta última ecuación, solo es conocido el $\hat{J}[\rho]$ de manera exacta, mientras que los términos \hat{E}_{ncl} y \hat{T} son el principal problema. Para resolver este problema Kohn y Sham propusieron un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica que el sistema, dado que al emplear esta suposición se produce la energía cinética de manera exacta

$$\hat{T}_s = -\frac{1}{2} \sum \int \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (38)$$

Donde ψ_i son los orbitales del sistema no interactuante. Es claro que \hat{T}_s no es igual a la energía cinética en la cual los electrones están interactuando. Por tal motivo Kohn y Sham reescribieron el funcional universal de la siguiente manera

$$F = \hat{T}_s[\rho] + \hat{J}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (39)$$

Siendo $E_{xc}[\rho]$ la energía de intercambio-correlación, la cual agrupa las correcciones de la energía cinética y las interacciones no clásicas de electrón-electrón. Entonces la energía de intercambio-correlación es definida como:

$$E_{xc} \equiv (\hat{T}[\rho] - \hat{T}_s[\rho]) + (\hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]) \quad (40)$$

En otras palabras, la energía de intercambio-correlación es el funcional que contiene todos los términos desconocidos hasta el momento.

Una vez definido el funcional universal, se plantea la ecuación para la energía, en la cual se agregan las interacciones núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) para tener la energía total correcta.

$$E[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{V}_{Ne}[\rho] + \hat{V}_{NN}[R] + E_{xc}[\rho] \quad (41)$$

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_i \int \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ & + \int \hat{V}_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \hat{V}_{NN}[R] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (42)$$

Dando una densidad electrónica de la siguiente manera

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (43)$$

El valor mínimo de la ecuación (43), tiene significado físico dado que representa la energía del sistema en su estado base.

2.4.3.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Es necesario determinar el conjunto de funciones de onda que minimizan la energía Kohn-Sham funcional. Estos son dados por las soluciones auto-consistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham [43], las cuales se expresan de la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{NN}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (44)$$

Donde $\psi_i(\vec{r})$ y ε_i son las funciones de onda de los estados electrónicos y los autovalores, respectivamente. $\hat{J}[\rho]$ es el potencial de las interacciones clásicas electrón-electrón, el cual fue definido previamente. Y $\hat{V}_{xc}[\rho]$ es el potencial de intercambio-correlación, el cual es derivado de $E_{xc}[\rho]$

$$\hat{V}_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (45)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham representan un mapeo del sistema interactivo de muchos electrones en un sistema de electrones no interactivos que se mueven en un potencial efectivo debido a todos los otros electrones. Cabe señalar que dichas ecuaciones deben ser resueltas de forma auto-consistente de modo que los estados electrónicos ocupados generen una densidad de carga que produzca el potencial electrónico que se usó para construir las ecuaciones. La ventaja que representa el empleo de las ecuaciones de Kohn-Sham, es que conoceremos la energía cinética de un sistema de electrones independientes exactamente para una densidad determinada, evitando el uso de un funcional de la densidad para la energía cinética como proponía el teorema de Hohenberg-Kohn [42].

2.5 Funcionales

Debido a la introducción de la energía de intercambio-correlación en las ecuaciones de Kohn-Sham es imposible, hasta el momento, calcular dichas ecuaciones de manera exacta. Por tal motivo, se han empleado métodos de aproximación para describir la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica. Tales aproximaciones proponen una gran versatilidad en los cálculos.

2.5.1 Aproximación local de la densidad (LDA)

El método más simple para describir la energía de intercambio-correlación de un sistema electrónico es usar la aproximación local de la densidad [43] (LDA por sus siglas en inglés). En la aproximación local de la densidad, se hace la suposición que la energía de intercambio-correlación de cada electrón del sistema en un punto \vec{r} es igual a la energía de intercambio-correlación en un gas homogéneo de electrones. Entonces

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (46)$$

Por tanto, el potencial de intercambio-correlación

$$\hat{V}_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (47)$$

Con $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ como la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas electrónico uniforme de densidad $\rho(\vec{r})$. Se han ocupado varias parametrizaciones para la energía de intercambio-correlación [43-46], sin embargo, la parametrización de Perdew y Zunger [8] es frecuentemente ocupada.

2.5.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Por muchos años, la LDA fue la única aproximación para E_{xc} , pero esto cambió cuando se desarrollaron extensiones a la aproximación puramente local, donde la idea principal no es usar únicamente la densidad en un punto particular (\vec{r}), sino considerar también el gradiente de la densidad de carga $\nabla\rho(\vec{r})$, para tener en cuenta la no-homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. Por tanto, se ha agregados términos a la aproximación local de la densidad para completarlo. A dicha aproximación se le ha llamado aproximación del gradiente generalizado [47] (por sus siglas en inglés GGA). Tal aproximación queda definida

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 + \int F_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]d\vec{r} \quad (48)$$

Donde F_{xc} es una corrección funcional determinada. Igual que el caso del LDA, la aproximación del gradiente generalizado ha sido parametrizada por varios autores [47-50], pero la parametrización de Perdew, Becke y Ernzerhof, [50] ha sido la más ocupado.

2.6 Pseudopotenciales

Como se mencionó previamente, la mayoría de las propiedades de un material dependen de sus electrones de valencia. En contraste, los electrones que están más cerca del núcleo presentan funciones de onda más localizadas, por tal motivo se pueden dejar de considerarse explícitamente, manteniéndolo “congelados” junto con el núcleo atómico. La aproximación pseudopotencial se aprovecha de esto al eliminar los electrones del núcleo del sistema y al incluir sus efectos en un pseudopotencial que actúa sobre los electrones de valencia. El pseudopotencial *ab initio* se construye de manera que sus propiedades de dispersión para los electrones de valencia sean idénticas a las de los electrones de valencia en el sistema verdadero, incluidos todos los electrones. En la Fig. 3 se ilustran esquemáticamente un potencial iónico, la función de onda de valencia y la correspondiente función pseudopotencial y de pseudo onda. Las funciones de onda de valencia oscilan rápidamente en la región ocupada por los electrones centrales debido al fuerte potencial iónico en esta región. Estas oscilaciones mantienen la ortogonalidad entre las funciones de onda del núcleo y las funciones de onda de valencia, lo cual es requerido por el principio de exclusión. Esto significa que el pseudopotencial es mucho más débil que el verdadero potencial iónico. La debilidad del pseudopotencial nos permite expandir las funciones de onda utilizando un número razonable de funciones de base de onda plana [51]. De esta manera se puede describir las interacciones core-valencia de los átomos del material a estudiar.

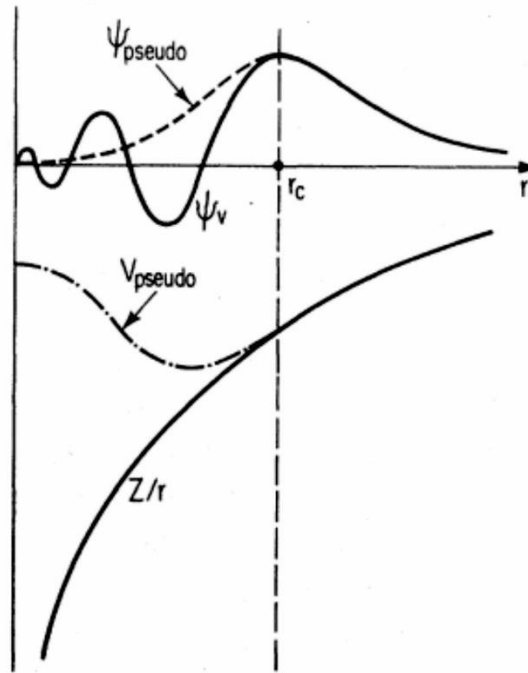


Figura 3. Representación esquemática del método de pseudopotenciales

Para la construcción de estos pseudopotenciales existen principalmente dos métodos:

- ❖ Método de los pseudopotenciales empíricos: se ajustan los pseudopotenciales con los datos experimentales, para que los resultados coincidan en ciertos puntos de alta simetría con los experimentos [52]
- ❖ Pseudopotenciales Ab Initio: Estos pseudopotenciales se construyen utilizando sólo la información de los átomos que forman el cristal (primeros principios) esto es, sin emplear ningún dato experimental.

La forma más general de un pseudopotencial ab initio es

$$V_{pseudo} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (49)$$

Donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para angular impulso l [51]. Cuando el pseudopotencial V_{pseudo} actúa sobre la función de onda electrónica,

descompone la función de onda en armónicos esféricos, cada uno de los cuales se multiplica por el pseudopotencial relevante V_l . En general existen 2 tipos de pseudopotenciales ab initio, los que conservan la norma [53] y los ultrasuaves [54].

2.6.1 Pseudopotenciales que conservan la norma

Estos se generan a partir de un cálculo atómico con todos los electrones (all-electron) para una cierta configuración orbital de referencia. Las condiciones que deben cumplirse para que los pseudopotenciales sean adecuados son:

- ❖ Para cada valor de l del momento angular, la pseudofunción de onda ψ_{ps} debe ser igual a la función de onda all-electron ψ_{AE} para cualquier valor de r mayor que cierto radio de corte r_c
- ❖ La carga total contenido dentro de la esfera de radio r_c debe ser la misma para la ψ_{AE} que para la ψ_{ps} para que se conserve la norma
- ❖ Para cada valor l del momento angular el autovalor de la ψ_{ps} de valencia debe ser igual al de la ψ_{AE}
- ❖ La ψ_{ps} debe carecer de nodos. Esta condición influye en el valor de r_c , que debe estar después del último nodo de la ψ_{AE} para que se cumpla este requisito.

Todo pseudopotencial construido siguiendo las prescripciones anteriores, se denomina pseudopotencial que conserva la norma [53].

2.6.2 Pseudopotenciales Ultrasuaves

Al igual que en el caso anterior, se trabaja con un cálculo atómico “all-electron” en una cierta configuración de referencia, con un potencial apantallado. Asociado a éste se construye un pseudopotencial suave y local, que se iguala al potencial all-electron a partir de un cierto radio de corte r_c . En contraste con los pseudopotenciales que conservan la norma, se puede tomar más de una energía de referencia para cada l (por lo general se toman dos), de manera que cuantas más se tomen, más se aproxima la función de onda suave a la all-electron. También aparece en este momento la diferencia principal con el método de pseudopotenciales que conservan la norma: en el esquema ultrasuave no se impone la conservación de la norma, si no que se requiere que la “suavidad” dentro del radio de corte

sea mayor que en el otro método, influyendo que en que la serie de ondas planas para la función total se necesiten menos términos [54].

2.7 Puntos k

La teoría funcional de la densidad se ha aceptado como un método muy valioso en la física de los estados sólidos donde se tratan las estructuras periódicas. Muchas propiedades globales de los materiales se han predicho con precisión mediante cálculos DFT. Sin embargo se deben hacer notar unos detalles en dicha teoría. La base natural para describir la estructura periódica está hecha de ondas planas

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (50)$$

Debido que las ondas planas satisfacen el teorema de Bloch [40] (ecuación 12). En la ecuación 50, \vec{G} es el parámetro de red recíproco y \vec{k} se encuentra dentro de la primera zona de Brillouin. En el caso de que se deseará profundizar en propiedades electrónicas; tales como estructura de bandas o densidad de estados, se deben calcular la energía total de tales propiedades electrónicas. Para llevar a cabo esto, energía total tiene que ser reemplazada por una integral sobre la primera zona de Brillouin

$$g = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int g(\vec{k}) d\vec{k} \quad (51)$$

Afortunadamente, esta integral se puede aproximar con bastante precisión mediante una suma sobre un conjunto finito de puntos k, ya sea utilizando puntos k igualmente espaciados dentro de la primera zona Brillouin o utilizando el esquema de Monkhorst y Pack (M-P) para puntos k [55]. La forma para expresar el mallado de integración en este esquema es $N_1 \times N_2 \times N_3 \times \dots \times N_i$. Donde N_i determinan la densidad del conjunto de puntos de integración, aumentando el valor de estos parámetros se consigue mejorar sistemáticamente la aproximación de la integral.

2.8 Energía de corte

Recordando el teorema de Bloch [40], el cual nos dice que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un cristal periódico infinito tienen la forma:

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (12)$$

La periodicidad del cristal $u_k(\vec{r})$ puede ser expandida en un conjunto de ondas planas

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G c_k \cdot e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (52)$$

Combinando las ecuaciones 12 y 52

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_G c_{k+G} \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (53)$$

De acuerdo con esta expresión, evaluar la solución en un solo punto en k espacio implica una sumatoria sobre un número infinito de valores posibles de G. matemáticamente es muy difícil hacer dicho procedimiento. Pero afortunadamente, las funciones que aparecen en la ecuación 53 tienen una interpretación simple como soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (54)$$

Obviamente las energías de menor energía tienen sentido físico que las soluciones de mayor energía. Como resultado, se trunca la suma infinita anterior para incluir solo soluciones con energías cinéticas menores

$$E_{cutt} = \frac{\hbar(\vec{k} + \vec{G})}{2m} \quad (55)$$

La convergencia de la energía total del cristal y de otras magnitudes relevantes con el tamaño de la base de ondas planas debe controlarse cuidadosamente en el cálculo [25].

La rapidez de la convergencia depende de las características del pseudopotencial utilizado, del mallado M-P, y del truncamiento de la base de ondas planas; por lo que se debe tener cuidado para controlar todos estos parámetros en un cálculo utilizando la DFT.

2.9 Método de la supercelda

Este método simula superficies sólidas mediante el estudio de películas relativamente delgadas de aproximadamente 5 - 20 capas atómicas integradas en una región de vacío. Dependiendo del método de estructura electrónica utilizado, se estudian las losas aisladas o las repeticiones periódicas de las losas en la dirección perpendicular a la superficie. En el caso centrosimétrico, las losas individuales se eligen para que sean lo suficientemente gruesas como para aproximarse al comportamiento en bulto. En casos no simétricos, un lado de la losa se pasiva para simular el volumen subyacente. Se considera que el espaciado de las losas en la dirección normal es lo suficientemente grande como para que se minimicen todas las interacciones artificiales a través de la región de vacío entre dos losas. Como una prueba numérica razonable del espesor del vacío, puede exigirse que el potencial de un electrón total, promediado sobre el plano perpendicular a la superficie normal, muestre una meseta en la región de vacío. Aproximadamente 10 - 20 Å suelen ser suficientes para cumplir este requisito [56].

2.10 Adsorción

La adsorción es el proceso de acumulación de átomos o moléculas en fase gaseosa, líquida o sólida en una superficie sólida; se distingue de la absorción que se refiere a las moléculas que entran en el material (volumen) del material sólido. El adsorbente es el material en la fase gaseosa que puede ser adsorbido, mientras que el adsorbato es el material realmente adsorbido por el sólido [57]. El sólido, que expone los sitios superficiales responsables del proceso, se llama adsorbente. El proceso de adsorción se divide en 2:

Fisisorción: En la forma más débil de adsorción, no se establece ningún vínculo químico verdadero entre la superficie y el adsorbato. La unión se debe más bien al momento dipolar inducido de un adsorbato no polar que interactúa con sus propias cargas de imagen en el sólido polarizable, lo que significa que la atracción es causada por las fuerzas de van der Waals. Aunque este enlace suele ser bastante débil (~ 0.1 eV) [56].

Quimisorción: La quimisorción corresponde a la creación de un verdadero enlace químico entre el adsorbato y el sustrato, lo que significa que la interacción entre el sustrato y el adsorbato se ve fuertemente perturbada por la interacción [57].

2.11 Método de cómputo

Los cálculos se han realizado utilizando la teoría funcional de la densidad tal como se implementa en el código PW-scf del paquete Quantum ESPRESSO [58]. Las energías de intercambio y correlación se modelan de acuerdo con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof [50]. Las interacciones entre núcleo- electrón se tratan con un pseudopotencial ultrasuave Vanderbilt [54]. Las funciones de onda de electrones se expanden en ondas planas con un límite de energía cinética igual a 30 Ry. Para la densidad de carga, hemos utilizado un límite de energía de 240 Ry. Se ha utilizado una malla Monkhorst-Pack [55] de $5 \times 5 \times 5$ para generar los puntos k para el GaN-zb. Las fuerzas que actúan sobre cada ion se consideraron menores que $0,002 \text{ Ry} / \text{Å}$ como criterio para lograr la optimización. Para analizar la formación de nanoestructuras de Al en la superficie (111) del GaN, se ha empleado una supercelda compuesta por una losa con una periodicidad de 2×2 . Cada supercelda está formada por 4 bicapas de GaN y a la vez cada bicapa está formada por 4 átomos de Ga y N. Los enlaces colgantes del fondo de la superficie se han pasivado con átomos de pseudohidrógeno (esferas azules) de carga 1,25e para evitar los efectos de transferencia de carga generados en la superficie inferior. La última bicapa y los átomos saturados de pseudohidrógeno se fijaron en sus posiciones ideales para simular el entorno en bulto del GaN. Para la optimización de la superficie (111) del GaN se empleó un mallado de $5 \times 5 \times 1$. Cada supercelda fue separada por un espacio vacío de 9 Å para prevenir interacciones entre ellas. Después de haber optimizado la superficie limpia, se ha depositado un átomo de Al en los sitios de alta simetría, una monocapa de Al y 2 bicapas de AlN para explorar las etapas iniciales del crecimiento del AlN sobre el GaN. Finalmente se calcularon la densidad de estados total y proyectada de las estructuras más estables. Para obtener densidades de estados más precisas se usó un mallado de $19 \times 19 \times 1$ de puntos k.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades estructurales del GaN en bulto

El primer paso que se hizo fue la construcción y optimización del parámetro de red del GaN en fase blanda de zinc. La estructura cristalina del GaN es ilustrada en la figura 4. El grupo espacial es $F4-3m$. Las posiciones fraccionales de los átomos son: (0, 0,0) para el Ga y (0.25, 0.25, 0.25) para el N. El parámetro de red calculado es de 4.48 Å, el cual tiene un buen acuerdo con el parámetro de red experimental de 4.5 Å [20, 21]. Además, este resultado también concuerda con valores de trabajos teóricos realizados previamente [16-18]; por ejemplo, el valor obtenido tiene una diferencia de error del 1% comparado con el parámetro de red calculado por Usman *et al.* [16], quien empleó una base de onda plana establecida para la expansión de las funciones de onda electrónicas. Una vez optimizado el parámetro de red se prosiguió a la construcción de la superficie (111) del GaN.

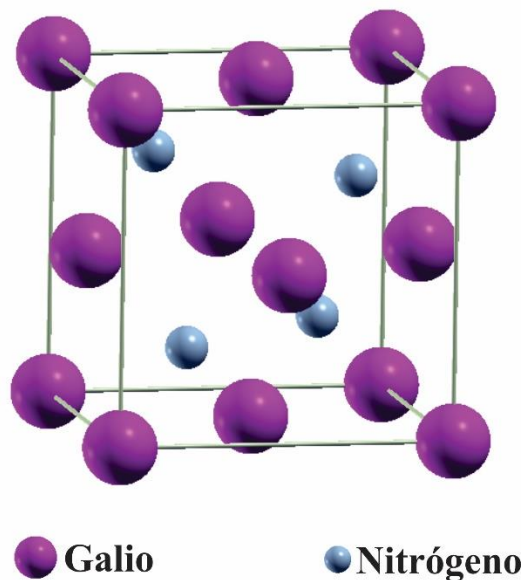


Figura 4. Estructura cristalina del GaN en fase blanda de zinc

3.2 Propiedades estructurales de la superficie (111) del GaN

Referente a las superficies del GaN en fase blanda de zinc, no se han estudiado con gran detenimiento y por tal motivo no se cuenta con información acerca de la superficie (111) del GaN. Sin embargo, para el crecimiento del GaN se ha ocupado como sustrato el GaAs, por lo cual el GaN y el GaAs tienen algunas propiedades similares. Debido a esto, se ha optado para la construcción de la superficie del GaN una terminación de Ga en la última monocapa con una periodicidad de (2x2), ya que se encontró experimentalmente que esta construcción de superficie es la más estable [60]. En la figura 5 se muestra la superficie construida con las características previamente descritas. La longitud de los enlaces, una vez optimizada la superficie, entre los átomos de Ga y N es de 2.007 Å, mientras que la longitud entre los átomos de Ga y N de la misma monocapa es de 3.23 Å. La distancia interplanar entre cada bicapa de GaN es de 3.27 Å.

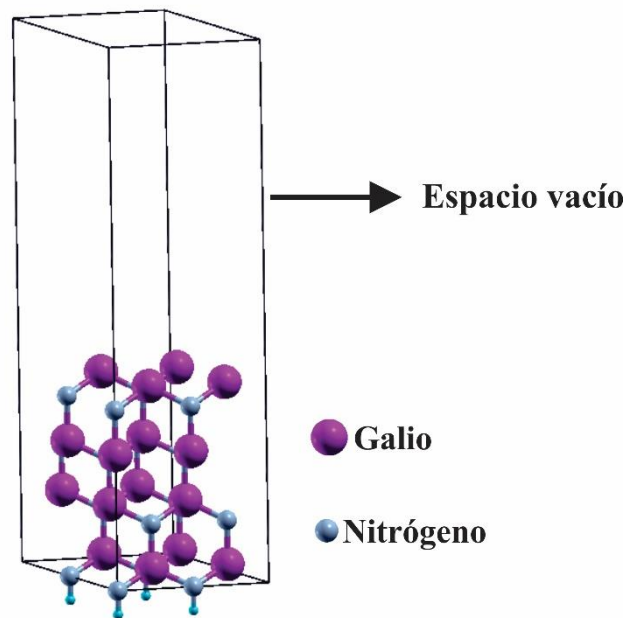


Figura 5. Esquema de la superficie (111) del GaN terminada

3.3 Adsorción de un átomo de aluminio

Para estudiar el fenómeno de adsorción y difusión se ha calculado la energía potencial de la superficie (PES por sus siglas en inglés). Esto se obtiene fijando el átomo depositado en una posición paralela $r_{||}$ al átomo de la superficie y permitiendo que su altura y todas las otras coordenadas atómicas se relajen. Los mínimos de los PES dan los sitios de adsorción [36]. En el caso de estudio, se ha depositado un átomo de aluminio (o $\frac{1}{4}$ de monocapa) sobre la superficie (111) del GaN en los 4 sitios de alta simetría: *Top*, *T4*, *H3* y *Bridge*. En la figura 6 se muestran los 4 sitios de alta simetría y la ruta de difusión. El sitio *Top* es definido cuando los átomos de Al son adsorbidos en la parte superior de la primera monocapa de Ga. El sitio *T4* es obtenido cuando los átomos de Al son adsorbidos en la parte superior de la primera monocapa de N. En el sitio *H3* los átomos de Al están encima de la segunda monocapa de N. Y en el sitio *Bridge* los átomos de Al son localizados entre 2 átomos de la primera monocapa de Ga.

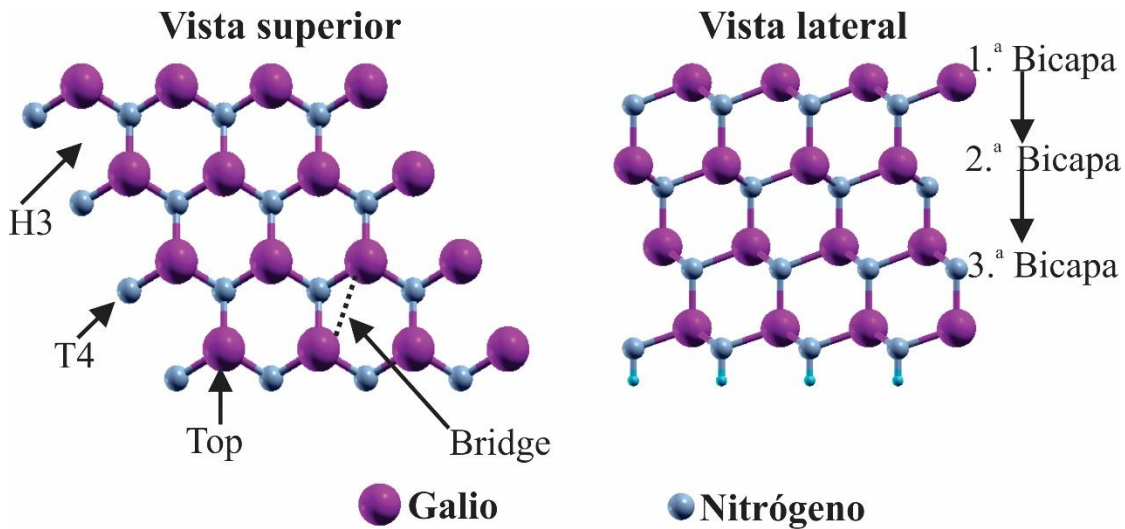


Figura 6. Esquema de los sitios de alta simetría en la superficie (111) del GaN

Los cálculos de energía total obtenidos sin las interacciones de van der Waals indican que la configuración más favorable corresponde al sitio *T4*. Por lo tanto, este valor es empleado como la configuración de referencia, y su energía se elige como el valor cero. En el caso de *H3*, muestra tener una energía más alta de 0.18 eV, el sitio *Bridge* posee una energía incluso mayor de 0.50 eV. Por otro lado, el sitio *Top* muestra ser la configuración geométrica menos estable, con una energía de 1.65 eV. Un resumen de estos resultados es listado en la tabla 3.

Esta misma tendencia ha sido reportada en previos trabajos [31,36], en los cuales la superficie estudiada ha sido el GaN- wurtzita en la dirección (0001). En base los resultados obtenidos y de los reportados previamente, se puede observar que cuando $\frac{1}{4}$ de monocapa de algún elemento de la familia III A de la tabla periódica es depositado sobre una superficie de GaN (sea este en fase wurtzita o blenda de zinc), la configuración más estable será en el sitio *T4*, y la menos estable se encontrará en el sitio *Top*. Esto puede ser explicado, dado que el radio covalente de los elementos que componen estas familia, son muy similares, por tal motivo esta tendencia es exhibida cuando son adsorbidos los elementos.

Tabla 3. Energías relativas (eV) de la adsorción de un $\frac{1}{4}$ y una monocapa de Al sobre la estructura

Sitio	$\frac{1}{4}$ de monocapa de Al	Una monocapa de Al
T4	0.000	0.380
H3	0.180	0.294
Bridge	0.505	0.301
Top	1.654	0.000

3.4 Adsorción de una monocapa de Al

Una vez depositado un $\frac{1}{4}$ de monocapa de Al, se prosiguió al estudio de la adsorción de una monocapa completa de Al sobre la superficie (111). La monocapa fue depositada en los 4 sitios de alta simetría, descritos anteriormente. Empleando la misma metodología para el cálculo de las energías relativas, se encontró que la configuración más favorable es cuando la monocapa es depositada en el sitio *Top*. Las energías relativas calculadas son mostradas en la tabla 3. Como se observa en la tabla 3, la siguiente geometría favorable está en el sitio *H3*, y la configuración menos estable es las que están localizada en sitio *T4*. Está tendencia hace contraste con la observada, cuando $\frac{1}{4}$ de monocapa es depositada en la estructura.

3.5 Incorporación de un átomo de aluminio

También se investigó la posibilidad de que los átomos de Al migren a la primera bicapa de GaN mediante la sustitución de un átomo de Ga. Experimentalmente, la mayoría de los metales (Al, Ni, Mg, etc.) experimentan un intercambio de sitio con átomos de Ga superficiales cuando se depositan en superficies de GaN con limpieza atómica. Esto es impulsado termodinámicamente, ya que el calor de formación de la mayoría de los nitruros metálicos es significativamente menor que el de GaN. En el caso del AlN, su calor de formación es de -3.28 eV mientras que el del GaN es de -0.9 eV. La migración de un átomo de Al ($\frac{1}{4}$ de monocapa) induce que los 4 sitios de alta de simetría se dividan en 2 tipos diferentes. En la figura 7 se ilustran los nuevos sitios de alta simetría; en el primer tipo (tipo 1), el átomo de Ga recién creado forma enlaces con 2 átomos de Ga de la primera monocapa y con el átomo de Al, mientras que en el segundo caso (tipo 2), el átomo de Ga forma enlaces únicamente con los átomos de Ga de la primera monocapa.

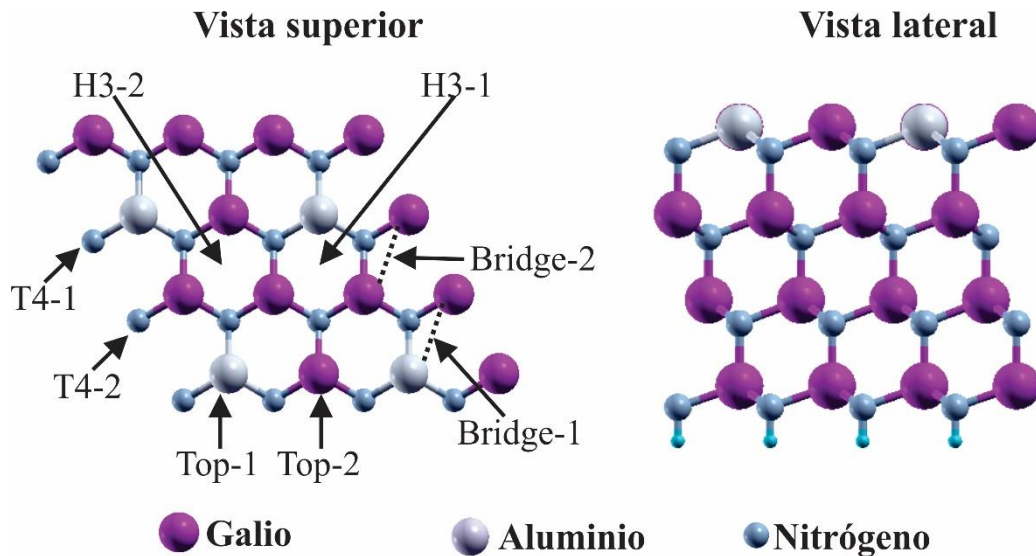


Figura 7. Esquema de los sitios de alta simetría en la superficie (111) del GaN, con un átomo de Ga reemplazado por un átomo de Al.

Las energías relativas fueron calculadas, empleando como cero la energía del sitio *T4*. Las energías obtenidas de los 2 tipos de configuraciones son presentadas en la tabla 4. Los valores obtenidos muestran que reemplazando un átomo de Ga de la primera bicapa por un átomo de Al, es energéticamente muy favorable, ya que cada configuración atómica de un átomo de Ga

por encima de la primera bicapa de la superficie tiene una energía inferior a la adsorción de Al en el sitio *T4*.

Se debe notar que en el primer tipo, la geometría más estable corresponde al sitio *T4-1*, mientras que *H3-1* tiene una energía intermedia y la configuración menos estable es la que está localizada en el sitio *Top*. Con respecto a la adsorción del segundo tipo, la configuración más estable es la que se encuentra en el sitio *T4*. La energía del sitio *H3-2* es igual que la energía del sitio *H3-1*. La estructura menos favorable es el sitio *Top* con una energía de -0.57 eV. Los resultados calculados muestran una misma tendencia con previos reportes [31, 36, 59]. Por ejemplo Takeuchi *et al.* [59], desarrollaron cálculos por primeros principios para simular el proceso de adsorción y difusión en la superficie (0001) del GaN, reportando que la estructura más estable correspondía al sitio *T4-2* y el sitio *H3* tiene una energía mayor. Entonces, cuando un átomo de Al es incorporado a la primera bicapa de la superficie (111) del GaN, reemplazando un átomo de Ga, la geometría más estable es *T4-2*.

Tabla 4. Energía relativas (eV) de la incorporación de $\frac{1}{4}$ de monocapa de Al en la estructura.

Sitio	Tipo 1	Tipo 2
T4	-1.531	-1.822
H3	-1.296	-1.296
Bridge	-1.156	-1.379
Top	-0.198	-0.578

3.6 Incorporación de una monocapa de Al

Otra configuración que se exploró, fue la incorporación de una monocapa completa de Al en la superficie (111) del GaN. En esta configuración, la primera monocapa de Ga se intercambia con una monocapa de Al, dando como resultado una geometría en la cual esta superficie (111) del GaN, una bicapa de AlN y una monocapa de Ga encima de estas 2 últimas. La monocapa de Ga sustituida, también fue colocada en los 4 sitios de alta simetría. Además de los 4 sitios de alta simetría, se estudió la posibilidad de la formación de alambres atómicos (o también llamados cadenas atómicas) empleando la monocapa de Ga

intercambiada. En la figura 8 se presenta un esquema de los alambres atómicos formados en la superficie. Existen varias geometrías para los alambres atómicos, algunas geometrías son: lineales, zigzag, cúbicos, hexagonales, etc [38]. En el caso de estudio, claramente se puede observar que los átomos de Ga forman alambres con una geometría lineal. La geometría de las cadenas de Ga concuerda con la investigación experimental de Nogami *et al.* [61], quien desarrolló un auto-ensamble de Ga e In sobre una superficie de Si en la dirección (001). Por otro lado, Cocolletzi *et al.* [36] también reportaron la formación de alambres atómicos de Ga sobre la superficie (0001). En su investigación, la geometría de las cadenas es de “zigzag”, esto es debido que la fase del GaN es wurtzita, por lo que los átomos de Ga están más espaciados entre ellos. Entonces, la formación de alambres atómicos es posible; para verificarlo se calculó la energía de formación de dicha estructura en la sección 3.8.

La geometría más estable está en sitio *T4*, mientras que la geometría menos estable es el sitio *Top* con una energía de 0.02 eV por átomo de Ga. El sitio *H3* es una configuración meta estable con una energía de 0.004 eV por átomo de Ga. La configuración *Bridge* tiene una energía mayor, con un valor de 0.009 eV por átomo. La energía relativa para los las cadenas atómicas de Ga es de 0.006 eV por cada átomo de Ga, implicando que esta geometría es una estructura metaestable. La distancia Ga-Al es de 2.67 Å, mientras que la distancia Ga-Ga es de 2.80 Å y la distancia Al-N es de 1.97 Å.

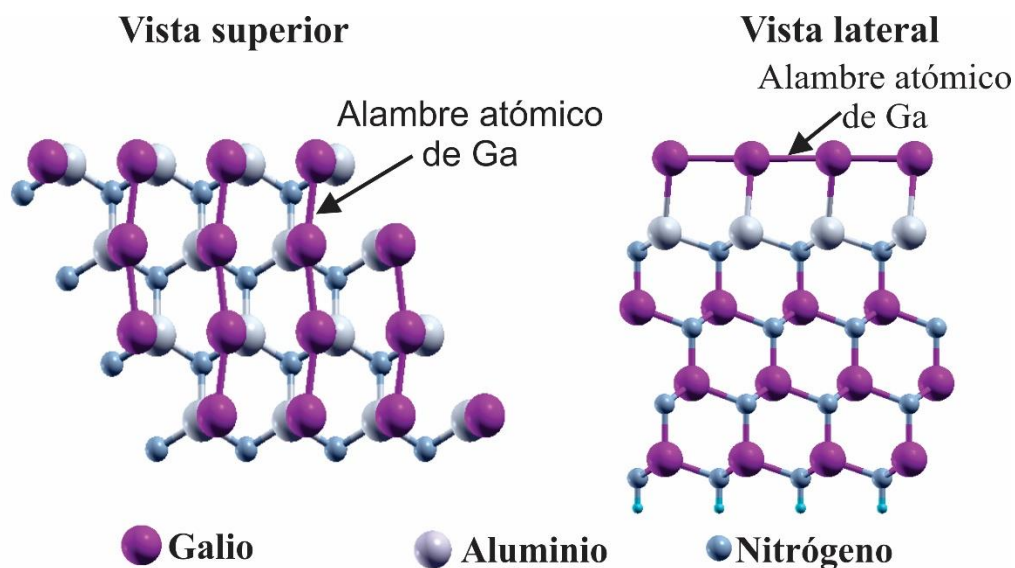


Figura 8. Esquema atómico de superficie (111) del GaN con una monocapa de Al incorporado. La monocapa de Ga sustituida en está en una geometría “lineal”

3.7 Crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN

Como se ha mencionado en el capítulo 1, el AlN posee 2 estructuras cristalinas: wurtzita y blenda de zinc, siendo la última estructura la menos estudiada. El parámetro de AlN en fase blenda de zinc es de 4.29 Å [21]. Para poder sintetizar este compuesto se han empleado sustratos que posean un estructura cubica tales como TiN, W, Si [24-26, 61]. También se han empleado técnicas mecánicas para poder controlar la cristalización del AlN; por ejemplo Li *et al.* [62] indujo estrés en capas de AlN en fase wurtzita para hacer una transición a una fase blenda de zinc.

Sin embargo, hasta el momento no se ha explorado el crecimiento de AlN en nuevos sustratos. Por tal motivo, se construyó una configuración que simuló el crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN. Para esto, la última monocapa de Ga fue sustituida por una monocapa de Al, posteriormente se colocó una monocapa de N en el sitio *Top* y finalmente una monocapa de Al fue depositada en el sitio *H3*. Empleando esta geometría se pudo hacer crecer 2 bicapas de AlN sobre la superficie (111) del GaN. La estructura es mostrada en la figura 9. La longitud de enlace entre los átomos de Al y N es de 1.96 Å, mientras que la distancia entre el átomo aluminio de la primera bicapa y el átomo de nitrógeno de la segunda bicapa es de 1.91 Å. La suma del espesor de las 2 bicapas de AlN crecido sobre el GaN es de 5.83 Å. Este espesor es mayor al obtenido por Li y colaboradores [63] quienes desarrollaron un trabajo experimental y teórico, en el cual se aplicaba esfuerzo al AlN para inducir una transformación de fase en el AlN; en dicho trabajo, el espesor de las bicapas de AlN obtenidas fue de 0.258 nm, empleando como sustrato el TiN. Kim *et al.* [64] reporta que el AlN-zb sufre una transformación de fase cuando el espesor de las bicapas, crecidas sobre una superficie de W, supera los 1.5 nm. Este resultado es interesante dado que se debería investigar si dicho fenómenos ocurre cuando se emplea al GaN como sustrato, por lo que puede ser la base de un trabajo a futuro.

Para comprobar si es posible crecimiento epitaxial de AlN sobre la superficie (111) del GaN, se calculó las energías de formación de esta configuración y de las mostradas previamente.

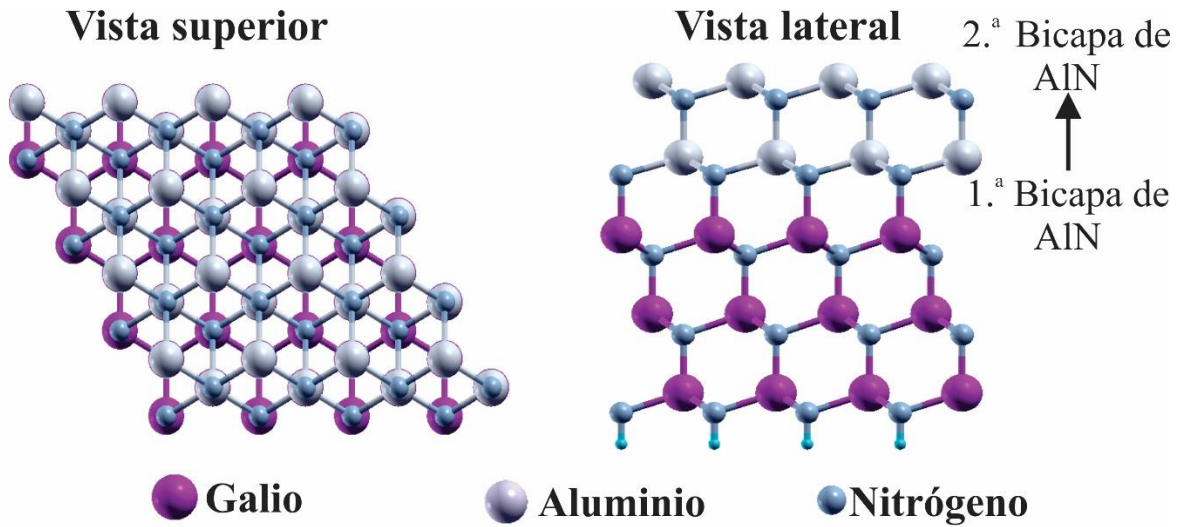


Figura 9. Esquema atómico del crecimiento epitaxial del AlN

3.8 Energías de formación

Dado que las estructuras atómicas consideradas en este estudio contienen diferentes números de átomos, la energía relativa no es una cantidad apropiada para determinar la configuración más estable. En su lugar, se debe aplicar la energía de formación de superficie (SFE por sus siglas en inglés), que es independiente del número de átomos. El SFE se puede escribir como [65]:

$$E_f = E_{total} - E_{ref} - \Delta n_{Al} \mu_{Al} - \Delta n_{Ga} \mu_{Ga} - \Delta n_{N_2} \mu_{N_2} \quad (56)$$

Donde E_f es la energía de formación de superficie del sistema de estudio y E_{total} es su energía total. E_{ref} es la energía de una configuración arbitraria, para este caso la configuración arbitraria es la superficie (111) del GaN. μ_i es el potencial químico de cada especie que compone la estructura. El potencial químico del nitrógeno fue calculado para la molécula del nitrógeno molecular, con una distancia entre nitrógeno y nitrógeno de 1.5 Å. En el caso del Ga, fue calculado con una estructura ortorrómbica y el Al en un estructura cubica centrada en las caras. Δn_i es el déficit o exceso del átomo i en la superficie. Se asume que la superficie esta en equilibrio térmico con el GaN en bulto, entonces:

$$\mu_{GaN(bulto)} = \mu_{Ga(bulto)} + \mu_{N_2} - \Delta H_f^{GaN} \quad (57)$$

Las restricciones de la ecuación (57) define los límites inferior y superior: las condiciones ricas en N y las condiciones ricas en Ga, respectivamente, de la siguiente manera:

$$\mu_{Ga(bulto)} - \Delta H_f^{GaN} \leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga(bulto)} \quad (58)$$

Donde ΔH_f^{GaN} es la entalpía de formación de GaN. El valor de la entalpia de formación es de -0.9 eV concuerda con trabajos previos [31-33]. En la figura 10 se ilustran las energías de formación de las configuraciones más estables.

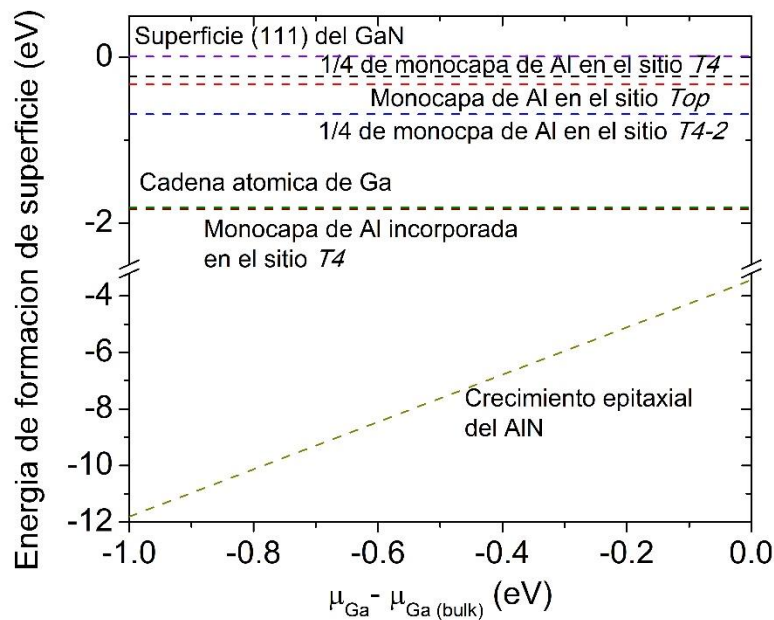


Figura 10. Energía de formación de superficie de varias configuraciones.

La estructura más estable de todas las configuraciones estudiadas es el crecimiento del AlN en condiciones ricas en N, con un valor de -11.8 eV; este valor concuerda con reportes experimentales [64], dado que las condiciones de síntesis de este compuesto son bajo una atmósfera de N, provocando que este elemento sea el reactivo en exceso de la reacción. En condiciones ricas en Ga el crecimiento epitaxial del AlN tiene un valor de -3.4 eV. En la adsorción de Al, el sitio *Top* y el sitio *T4* mostraron ser las más estables de todas las configuraciones, sin embargo, la adsorción de una monocapa completa de Al demostró ser más estable que la deposición de 1/4 de monocapa sobre la superficie. En la configuración de la incorporación de Al en la estructura, el sitio *T4* exhibió ser la geometría más estable para

un $\frac{1}{4}$ y una monocapa de Al, con un valor de -0.68 eV y -1.83 eV respectivamente. Se debe señalar que la incorporación de la monocapa en $T4-2$, es la segunda estructura más estable de todas las configuraciones por lo que se presenta en la figura 11. La longitud de enlace entre el Ga y el Al es de 3.02 Å y la distancia Al-N es de 1.98 Å; siendo esta última distancia similar a la suma de los radios atómicos del nitrógeno y del aluminio, con un valor de 1.93 Å, por tanto el tipo de enlace que hay entre estos 2 elementos es de carácter covalente.

También se puede observar en la figura 10, que las energías de formación de la incorporación de la monocapa de Al en el sitio $T4$ y la formación de las cadenas atómicas sobre la superficie son muy cercanas, con una diferencia de 0.02 eV, por lo que ambas configuraciones son favorables de obtener. Entonces las 3 estructuras más estables son: el crecimiento epitaxial del AlN, la incorporación de Al en el sitio $T4-2$ y los alambres atómicos de Ga, por tanto que se calcularon la densidad de estados de estas 3 estructuras para conocer sus propiedades electrónicas.

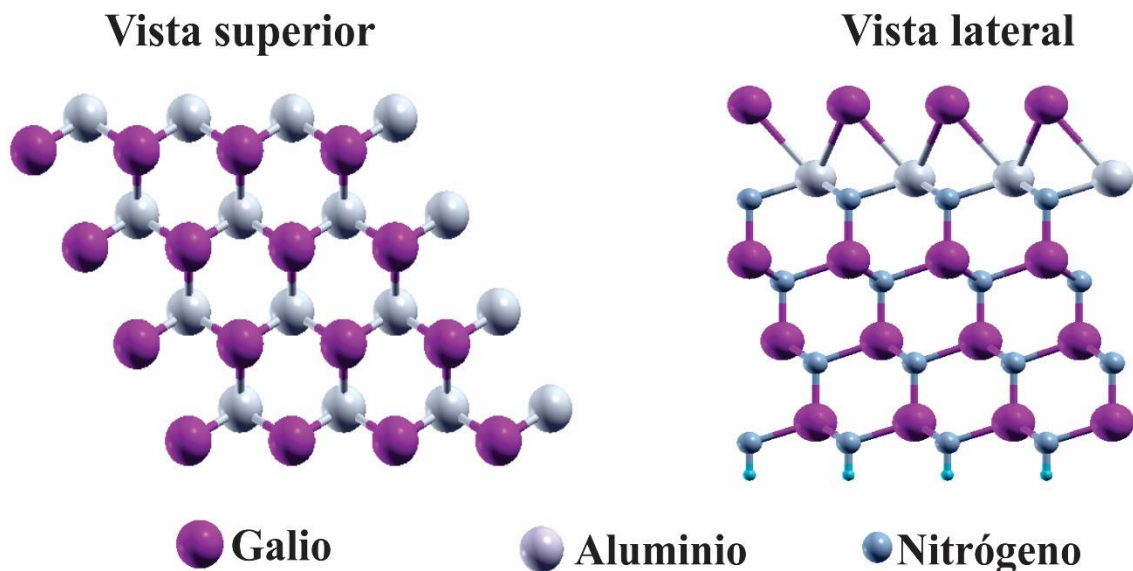


Figura 11. Esquema atómico de la incorporación de una monocapa de Al en el sitio $T4-2$

3.9 Densidad de estados

Una vez conocidas las estructuras más estables se prosiguió a explorar sus propiedades electrónicas. Dichas propiedades fueron discutidas en términos de su densidad de estados total y en la densidad de estados proyectada. Para empezar la discusión se necesita un punto de referencia para observar claramente los cambios que existieron en cada densidad, por tal

motivo se calculó la densidad de estados de la superficie (111) del GaN; en la figura 11 se expone la densidad de estados calculada, la línea punteada limita el nivel de Fermi. Cabe señalar que la densidad de estados se puede dividir en 2 regiones: la primer región es la que está situada por debajo del nivel de Fermi (energías negativas) y pertenece a los estados electrónicos ocupados. La segunda región pertenece es la que está localiza arriba del nivel del Fermi (energías positivas) y pertenece a estados electrónicos desocupados. En un diagrama de bandas la primer y segunda zona tiene como nombre banda de valencia y banda de conducción, respectivamente.

El GaN en bulto tiene una brecha energética prohibida de 3.2 eV, sin embargo, en la figura 9 la superficie del GaN exhibe un comportamiento metálico dado que no se observa una brecha energética prohibida en el nivel de Fermi. Este comportamiento metálico también ha sido reportado para varias superficies de GaN [31-34, 66, 67] y superficies de otros compuestos [68-71]. Tal comportamiento es debido a los anti-enlaces de los átomos de la última monocapa de la superficie. Los p del Ga son los que aportan más estados en el nivel de Fermi. Por otro lado, los orbitales p del N, en el intervalo de -10 a .2 eV, son los principales contribuyentes. Además, en el intervalo de -8 a -6 eV es observado un traslape de los orbitales s del Ga y p del N, lo cual significa una hibridación sp .

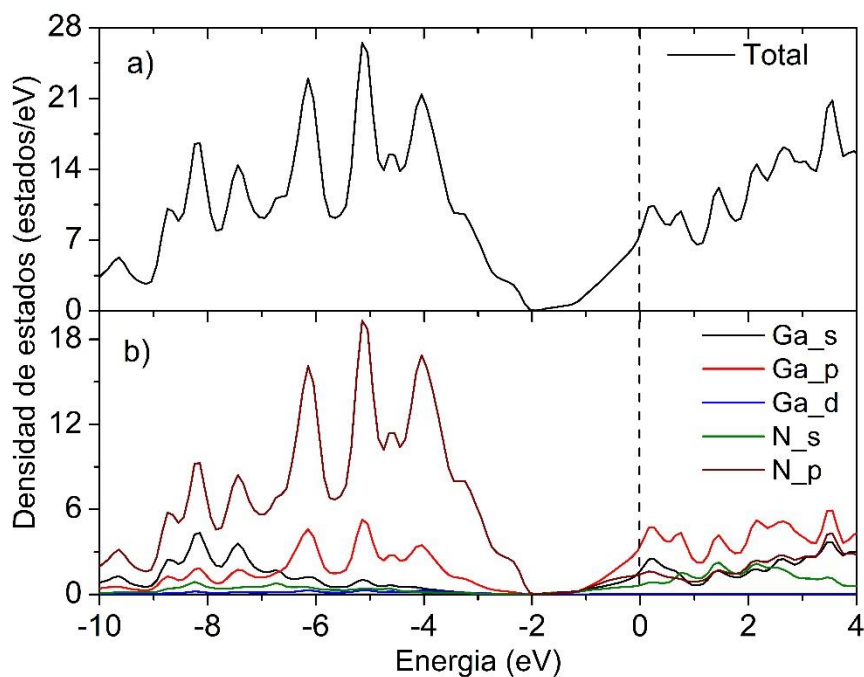


Figura 12. Densidad de estados de la superficie (111) del GaN. a) densidad de estados total, b) densidad de estados proyectada

Una vez calculada la densidad de estados del sistema de referencia, se calcularon la densidad de estados de los alambres atómicos, de la incorporación de una monocapa de Al en la estructura en el sitio *T4-2* y del crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN.

En la figura 13 se ilustra la densidad de estados de los alambres atómicos de Ga. La estructura exhibe un pseudo gap, formado por los orbitales del Ga y del Al. Este pseudo gap es debido a la saturación de los enlaces de Al y Ga. No obstante, dicha saturación no está completa por lo que el comportamiento sigue siendo metálico. Dado que los estados del Al no aporta considerablemente en el nivel de Fermi, sí se saturarán todos los enlaces de Ga, es factible la formación de una brecha energética prohibida; con lo cual, alambres atómicos de Ga crecidos sobre la superficie (111) del GaN pueden ser empleados para la fabricación de láseres, LEDs, micro procesadores, entre otros dispositivos optoelectrónicos, tal y como se ha hecho en trabajos previos con otros compuestos [20].

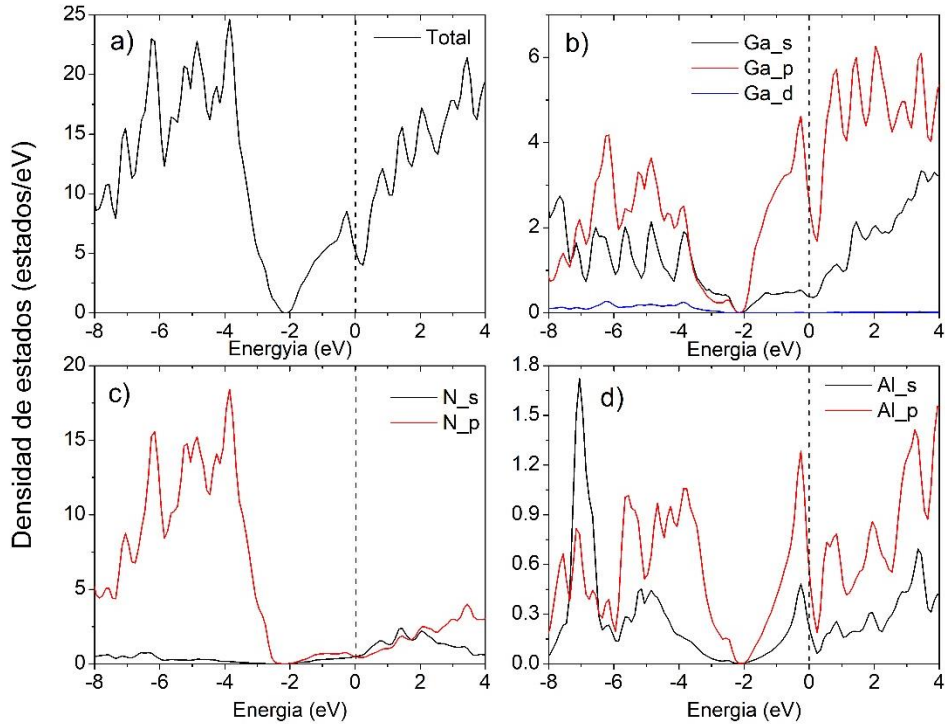


Figura 13. Densidad de estados de los alambres atómicos de Ga sobre la superficie. a) densidad de estados total, b) densidad de estados del Ga, c) densidad de estados del N, d) densidad de estados del Al

En la geometría de los alambres atómicos y del sitio *T4-2*, una monocapa de Al es incorporada a la superficie (111) del GaN, por lo que podemos observar en la figuras 13-d) y 14-d), que la forma de los picos y el valor de los estados son similares. No obstante, la densidad de estados proyectada del Ga cambia en las figuras 13-b) y 14-b), dado que la geometría de los enlaces del compuesto es diferente en ambas estructuras. Igual que en la anterior configuración, la superficie trata de saturar los átomos de la última monocapa, reduciendo la densidad de estados dentro de la brecha de banda fundamental y creando un pseudo gap. Los orbitales del Ga siguen siendo los mayores aportadores de estados en el nivel de Fermi. Mientras que el N es el mayor aportador de estados en la banda de valencia. En ambos casos, la aportación de los orbitales *d* del Ga no son significativos en la banda de valencia.

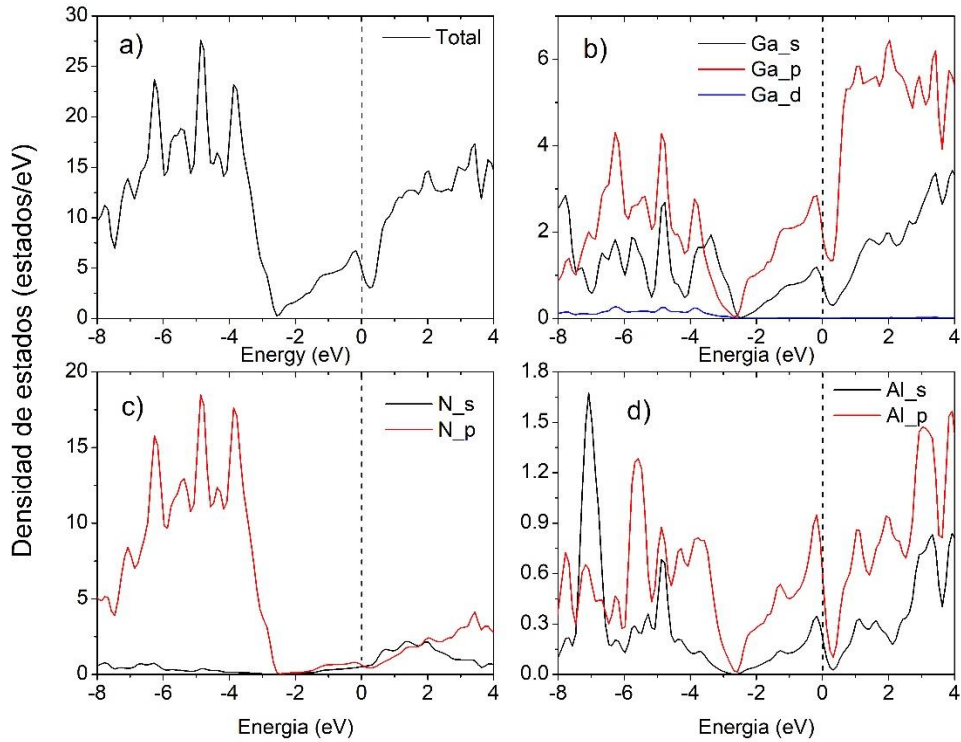


Figura 14. Densidad de estados de la incorporación de Al en el sitio *T4*. a) densidad de estados total, b) densidad de estados del Ga, c) densidad de estados del N, d) densidad de estados del Al

En la figura 15, se ilustra la densidad de estados del crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN. Como se contempla en la figura 15-a), la densidad total aumentó, debido a la incorporación de monocapas de Al y N, pero en ese caso las monocapas de Al no fueron adsorbidas en la superficie, sino que fueron parte del AlN crecido, por tal motivo la densidad de estados proyectada aumenta en comparación de las anteriores configuraciones. El comportamiento sigue siendo metálico, sin embargo, en esta estructura los orbitales *p* del Al son los principales aportadores en el nivel de Fermi, con un valor de 4 estados. Por debajo del nivel de Fermi, los orbitales *p* del N siguen siendo los principales aportadores, en contraste los orbitales *d* del Ga no hacen una portación considerable. Igual que el caso de la superficie limpia, el comportamiento metálico se debe a que los átomos de Al no están saturados completamente.

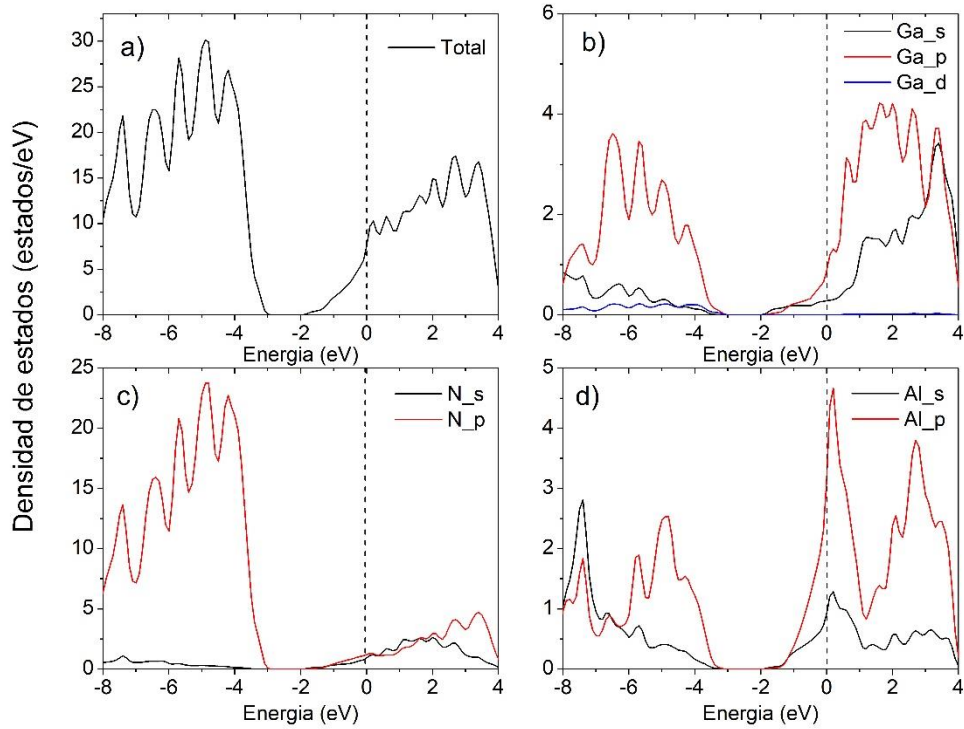


Figura 15. Densidad de estados del crecimiento epitaxial del AlN sobre el GaN. a) densidad de estados total, b) densidad de estados del Ga, c) densidad de estados del N, d) densidad de estados del Al

Entonces, para hacer una comparación de la brecha energética prohibida experimentalmente reportada [21] del AlN, obtenida por el crecimiento en diferentes sustratos, con la calculada es necesario que sean saturados todos los átomos del Al, para simular las condiciones en bulto. En este trabajo no se consideró esa posibilidad debido que el propósito es simular las primeras etapas del crecimiento epitaxial del AlN sobre la superficie (111) del GaN; sin embargo, esta configuración puede ser explorada en un trabajo a futuro.

Conclusiones.

En este trabajo se desarrollaron cálculos por primeros principios para investigar la formación de AlN, mediante la adsorción e incorporación de aluminio en la superficie (111) del GaN, con periodicidad 2×2 . Para comprobar la estabilidad de todas las posibles geometrías se obtuvieron las energías de formación de superficie. En el estudio de la adsorción de Al, se demostró que el sitio *T4* y *Top* son las configuraciones más estables cuando un $\frac{1}{4}$ y una monocapa de Al, respectivamente, son depositados sobre la superficie. En ambos casos, el tipo de adsorción presentada fue de quimisorción, debido a la formación de enlaces químicos con la superficie. En la migración de Al en la primera monocapa de Ga, se observa que el sitio *T4* es la geometría más estable, sin embargo, la incorporación de una monocapa de Al es más estable que la incorporación de $\frac{1}{4}$ de monocapa. Además, cuando una monocapa de Al fue incorporada en la superficie, se encontró que la formación de alambres atómicos de Ga es posible, con una geometría lineal. Las energías de formación calculadas indicaron que el crecimiento del AlN sobre la superficie (111) del GaN es favorable, siendo las condiciones ricas en N la configuración más estable. Una vez encontradas las estructuras más estables, se calcularon sus densidades de estados para conocer sus propiedades electrónicas. La densidad de estados, exhibió que todas las configuraciones estudiadas presentan un comportamiento metálico, debido que no se saturan todos los enlaces de la última bicapa de cada superficie.

Referencias.

- [1] García-Reyes, D. (2009). Estudio de la adsorción de aluminio sobre las superficies (0001) y (0001) del nitruro de galio. Instituto de Física "Luis Rivera Terraza", Puebla.
- [2] Shachelford, J. F. (1998). Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. Ed.
- [3] Du, Y., Chang, B., Fu, X., Wang, X., & Wang, M. (2012). Electronic structure and optical properties of zinc-blende GaN. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 123(24), 2208-2212.
- [4] Morkoc, H. (2013). Nitride semiconductors and devices (Vol. 32). Springer Science & Business Media.
- [5] Usman, Z., Cao, C., Khan, W. S., Mahmood, T., Hussain, S., & Nabi, G. (2011). Structural, Elastic Constant, and Vibrational Properties of Wurtzite Gallium Nitride: A First-Principles Approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(50), 14502-14509.
- [6] Al-Heuseen, K., Hashim, M. R., & Ali, N. K. (2010). Synthesis of hexagonal and cubic GaN thin film on Si (111) using a low-cost electrochemical deposition technique. *Materials Letters*, 64(14), 1604-1606.
- [7] Al Balushi, Z. Y., Wang, K., Ghosh, R. K., Vilá, R. A., Eichfeld, S. M., Caldwell, J. D., ... & Subramanian, S. (2016). Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation. *Nature materials*, 15(11), 1166.
- [8] Kioupakis, E., Steiauf, D., Rinke, P., Delaney, K. T., & Van de Walle, C. G. (2015). First-principles calculations of indirect Auger recombination in nitride semiconductors. *Physical Review B*, 92(3), 035207.
- [9] Gao, H., Ye, H., Yu, Z., Zhang, Y., Liu, Y., & Li, Y. (2017). Point defects and composition in hexagonal group-III nitride monolayers: A first-principles calculation. *Superlattices and Microstructures*, 112, 136-142.
- [10] Wu, X., Lee, J., Varshney, V., Wohlwend, J. L., Roy, A. K., & Luo, T. (2016). Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics—a comparative study with gallium nitride. *Scientific reports*, 6, 22504.
- [11] Yang, H., Brandt, O., Wassermeier, M., Behrend, J., Schönherr, H. P., & Ploog, K. H. (1996). Evaluation of the surface stoichiometry during molecular beam epitaxy of cubic GaN on (001) GaAs. *Applied physics letters*, 68(2), 244-246.
- [12] Novikov, S. V., Foxon, C. T., & Kent, A. J. (2010). Growth and characterization of free-standing zinc-blende GaN layers and substrates. *physica status solidi (a)*, 207(6), 1277-1282.
- [13] Ambacher, O. (1998). Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20), 2653.

- [14] Siddiqua, P., & O'Leary, S. K. (2018). Electron transport within the wurtzite and zinc-blende phases of gallium nitride and indium nitride. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-57.
- [15] Siddiqua, P., & O'Leary, S. K. (2016). The sensitivity of the electron transport within bulk zinc-blende gallium nitride to variations in the crystal temperature, the doping concentration, and the non-parabolicity coefficient associated with the lowest energy conduction band valley. *Journal of Applied Physics*, 120(9), 095701.
- [16] Usman, Z., Cao, C., Nabi, G., Kun, D. Y., Khan, W. S., Mehmood, T., & Hussain, S. (2011). First-principle electronic, elastic, and optical study of cubic gallium nitride. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(24), 6622-6628.
- [17] Ziane, M. I., Bensaad, Z., Ouahrani, T., & Bennacer, H. (2015). First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 181-196.
- [18] Parra, O. S., & López, C. O. (2018). Electronic and magnetic behavior of transition metal-doped cubic gallium nitride: first-principles calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 295-299.
- [19] Miwa, K., & Fukumoto, A. (1993). First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride. *Physical Review B*, 48(11), 7897.
- [20] Morkoc, H. (2013). *Nitride semiconductors and devices* (Vol. 32). Springer Science & Business Media.
- [21] Gil, B. (Ed.). (2013). *III-Nitride Semiconductors and their modern devices* (Vol. 18). OUP Oxford.
- [22] Briegleb, F., & Geuther, A. (1862). Ueber das Stickstoffmagnesium und die Affinitäten des Stickgases zu Metallen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 123(2), 228-241.
- [23] Slack, G. A., & McNelly, T. F. (1976). Growth of high purity AlN crystals. *Journal of Crystal Growth*, 34(2), 263-279.
- [24] Hultman, L., Benhenda, S., Radnoczi, G., Sundgren, J. E., Greene, J. E., & Petrov, I. (1992). Interfacial reactions in single-crystal-TiN (100)/Al/polycrystalline-TiN multilayer thin films. *Thin Solid Films*, 215(2), 152-161.
- [25] Sholl, D., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- [26] Zhang, J. L., Zhao, S., Han, C., Wang, Z., Zhong, S., Sun, S., ... & Li, Z. (2016). Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional

phosphorus. *Nano letters*, 16(8), 4903-4908.

- [27] Luo, G., Yang, S., Li, J., Arjmand, M., Szlufarska, I., Brown, A. S., ... & Morgan, D. (2015). First-principles studies on molecular beam epitaxy growth of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$. *Physical Review B*, 92(3), 035415.
- [28] Voon, L. L. Y., & Guzmán-Verri, G. G. (2014). Is silicene the next graphene?. *MRS bulletin*, 39(4), 366-373.
- [29] Zhu, F. F., Chen, W. J., Xu, Y., Gao, C. L., Guan, D. D., Liu, C. H., ... & Jia, J. F. (2015). Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature materials*, 14(10), 1020.
- [30] Groß, A. (2007). Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective.
- [31] Palomino-Rojas, L., García-Díaz, R., Coccoletzi, G. H., & Takeuchi, N. (2012). Ab-initio studies of the adsorption of a B ad-atom on GaN surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 338(1), 62-68.
- [32] Gutierrez-Ojeda, S. J., Guerrero-Sánchez, J., Garcia-Diaz, R., Ramirez-Torres, A., Takeuchi, N., & Coccoletzi, G. H. (2017). Zinc-blende MnN bilayer formation on the GaN (111) surface. *Superlattices and Microstructures*, 107, 189-196.
- [33] Guerrero-Sánchez, J., Coccoletzi, G. H., Rivas-Silva, J. F., & Takeuchi, N. (2016). Ab-initio study of the Y adsorption and YN formation on the GaN (0001⁻): Diffusion pathways and stability. *Superlattices and Microstructures*, 96, 67-74.
- [34] Diao, Y., Liu, L., Xia, S., & Kong, Y. (2017). Study of Cs/NF₃ adsorption on GaN (0001) surface. *Materials Research Express*, 4(3), 035907.
- [35] d'Acapito, F., Torrenço, S., Xenogiannopoulou, E., Tsipas, P., Velasco, J. M., Tsoutsou, D., & Dimoulas, A. (2016). Evidence for germanene growth on epitaxial hexagonal (h)-AlN on Ag (111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(4), 045002.
- [36] Garcia-Diaz, R., Coccoletzi, G. H., & Takeuchi, N. (2010). Initial stages of the growth of Al on GaN (0001). *Journal of Crystal Growth*, 312(16-17), 2419-2422.
- [37] Kamei, K., Inoue, S., Shirai, Y., Tanaka, T., Okada, N., & Yauchi, A. (2006). LPE growth of AlN from Cu–Al–Ti solution under nitrogen atmosphere. *physica status solidi (a)*, 203(7), 1720-1723.
- [38] Srivastava, A., Tyagi, N., & Ahuja, R. (2013). First-principles study of structural and electronic properties of gallium based nanowires. *Solid state sciences*, 23, 35-41.
- [39] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [40] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). Introduction to Solid State Physics. *Saunders, Philadelphia*, 113

- [41] Lieb, E. H. (1997). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. In *The Stability of Matter: From Atoms to Stars* (pp. 259-297). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [42] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [43] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [44] von Barth, U., & Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13), 1629.
- [45] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- [46] Perdew, J. P., & Levy, M. (1983). Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20), 1884.
- [47] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [48] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [49] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48(7), 4978.
- [50] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [51] Ohno, T., & Oguchi, T. (1999). Electronic Structure Theory for Condensed Matter Systems. In *Computational Materials Design* (pp. 1-38). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [52] Cohen, M. L., & Bergstresser, T. K. (1966). Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures. *Physical Review*, 141(2), 789.
- [53] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993.
- [54] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892.
- [55] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.

- [56] Bechstedt, F. (2012). *Principles of surface physics*. Springer Science & Business Media.
- [57] Bolis, V. (2013). Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface. Concepts and thermodynamics. In *Calorimetry and thermal methods in catalysis* (pp. 3-50). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [58] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Dal Corso, A. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- [59] Takeuchi, N., Selloni, A., Myers, T. H., & Doolittle, A. (2005). Adsorption and diffusion of Ga and N adatoms on GaN surfaces: Comparing the effects of Ga coverage and electronic excitation. *Physical Review B*, 72(11), 115307.
- [60] Ouerghi, A., Marangolo, M., Eddrief, M., Lipinski, B. B., Etgens, V. H., Lazzeri, M., ... & Garreau, Y. (2006). Surface reconstructions of epitaxial MnAs films grown on GaAs (111) B. *Physical Review B*, 74(15), 155412.
- [61] Evans, M. M. R., & Nogami, J. (1999). Indium and gallium on Si (001): A closer look at the parallel dimer structure. *Physical Review B*, 59(11), 7644.
- [62] Li, Z., Yadav, S., Chen, Y., Li, N., Liu, X. Y., Wang, J., ... & Mara, N. (2017). Mechanically controlling the reversible phase transformation from zinc blende to wurtzite in AlN. *Materials Research Letters*, 5(6), 426-432.
- [63] Li, N., Yadav, S. K., Wang, J., Liu, X. Y., & Misra, A. (2015). Growth and stress-induced transformation of zinc blende AlN layers in Al-AlN-TiN multilayers. *Scientific reports*, 5, 18554.
- [64] Kim, I. W., Madan, A., Guruz, M. W., Dravid, V. P., & Barnett, S. A. (2001). Stabilization of zinc-blende cubic AlN in AlN/W superlattices. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(5), 2069-2073.
- [65] Qian, G. X., Martin, R. M., & Chadi, D. J. (1988). First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga-and As-stabilized GaAs (100) surfaces. *Physical Review B*, 38(11), 7649.
- [66] Guerrero-Sánchez, J., Cocolletzi, G. H., Rivas-Silva, J. F., & Takeuchi, N. (2013). Initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on GaN (0 0 0 1): First principles calculations. *Applied Surface Science*, 268, 16-21.
- [67] Guerrero-Sánchez, J., Cocolletzi, G. H., Rivas-Silva, J. F., & Takeuchi, N. (2013). Initial stages of the adsorption of Sc and ScN thin films on GaN (0 0 0 1): First principles calculations. *Applied Surface Science*, 268, 16-21.
- [68] Che, X. S., Liu, Z. T., Li, Y. P., & Liu, Q. J. (2013). First-principles calculations of zinc-

blende GeC (0 0 1) surfaces. *Computational Materials Science*, 69, 121-127.

[69] Ilyasov, V. V., Pham, K. D., Holodova, O. M., & Ershov, I. V. (2015). Adsorption of atomic oxygen, electron structure and elastic moduli of TiC (0 0 1) surface during its laser reconstruction: Ab initio study. *Applied Surface Science*, 351, 433-444.

[70] Wang, H. Y., Wang, N., Zhang, S., Deng, X. Y., Li, D. J., & Gu, H. Q. (2013). First-principles study on stability and electronic properties of W (001), W (110) and W (111) surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 229, 55-59.

[71] Gutierrez-Ojeda, S. J., Garcia-Diaz, R., Sanchez-Ochoa, F., Guerrero-Sanchez, J., de la Garza, L. M., Varalda, J., ... & Coccoletzi, G. H. (2018). Chromium nanostructure formation on the GaAs (111)-(2×2) surface: First principles studies. *Applied Surface Science*.