



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

## ESTUDIOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE NANOESTRUCTURAS DE SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA:  
REYES GARCÍA DÍAZ

ASESOR(ES):  
DR. GREGORIO HERNÁNDEZ COCOLETZI, IFUAP  
DR. NOBORU TAKEUCHI, CNYN-UNAM

ABRIL 2014

---

## **Agradecimientos**

---

Agradezco a mis padres y a mis hermanos.

Agradezco el apoyo para la realización de esta tesis a mis asesores, el Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi y al Dr. Noboru Takeuchi Tan.

El desarrollo de esta tesis fue posible gracias al apoyo económico de

Beca CONACYT No. 232713

Agradezco los comentarios de mis sinodales: Dr. Romeo de Coss, Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez, Dr. Antonio Flores Riveros y Dr. Umapada Pal.

Agradezco la ayuda y apoyo mostrado por mis compañeros y amigos del instituto de Física.

Agradezco a todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron durante la realización de este trabajo.

---

---

## Resumen

---

En el presente trabajo se muestran cálculos de primeros principios de la energía total realizados para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de nanoalambres de nitruro de galio (GaN), así como de la superficie (111) de la aleación magnética de manganeso-galio (MnGa). Los nanolambres (NW) de GaN se construyeron considerando la estructura hexagonal (wurtzita), se crecieron a lo largo de la dirección [0001] con diferentes diámetros. La aleación MnGa se investigó en la estructura tetragonal. Para los estudios se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT) periódica según se encuentra desarrollada en el código PWscf del paquete quantum ESPRESSO. Los NWs se estudiaron sin considerar el espín electrónico debido a que el material no despliega propiedades magnéticas, como es el caso de la aleación MnGa en el que si se considera. La interacción electrón-ión se modela usando pseudopotenciales ultrasuaves y la energía de correlación e intercambio se trata mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Para llevar a cabo el estudio de los sistemas se empleó el método de la supercelda. La supercelda consta de una celda en el volumen completa en la dirección de crecimiento para los NWs y siete capas atómicas para la aleación. El espacio de separación entre cada sistema de estudio y sus copias es de 10.0 Å. Las coordenadas de los átomos de la cuarta capa atómica en la aleación MnGa se fijaron para simular el ambiente de volumen. Los átomos restantes tienen movilidad total para que puedan encontrar sus posiciones de equilibrio. Se estudió como varían las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de los nanoalambres de GaN como función del diámetro. El cálculo de la energía de formación para los nanoalambres revela que la estabilidad de los mismos se incrementa al incrementarse el diámetro. Cálculos adicionales de nanoalambres de GaN con estructura zinc blenda y de nanotubos con terminación armchair y zigzag muestran que estas estructuras son menos estables que los nanoalambres con estructura wurtzita. Cálculos de las propiedades estructurales, electrónicas, energéticas y magnéticas de la superficie (111) de la aleación MnGa se compararon con los resultados experimentales del Dr. Arthur Smith de la universidad de Ohio. Las imágenes de STM de la aleación MnGa calculadas están en muy buen acuerdo con las imágenes obtenidas experimentalmente.

---

---

## Abstract

---

In this work we have presented first principles total energy calculations to study the structural and electronic properties of gallium nitride (GaN) nanowires, and the (111) surface of the magnetic manganese-gallium (MnGa) alloys. The GaN nanowires (NWs) have been investigated in the hexagonal phase (wurtzite) and the alloy in the tetragonal crystal structure. Calculations were carried out using the periodic density functional theory (DFT) as implemented in the plane wave-self-consistent field (PWscf) code of the Quantum ESPRESSO package. The NWs were studied using the standard DFT while the MnGa alloy were investigated using spin polarized DFT to account for the magnetic properties. The electron - ion interactions were treated within the ultrasoft pseudopotential formalism and the exchange-correlation energies are modeled according to the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) parameterization. To deal with the surfaces we have used the supercell method. NWs were built using a unit cell containing two GaN bilayers along the [0001] direction. The MnGa(111) surface was studied using a slab of seven atomic layers. A vacuum gap of 10.0 Å was used between adjacent slabs to prevent interactions. The coordinates of the (fourth) central atomic layer atoms were frozen to simulate a bulk-like environment. The remaining atoms have been set free to fully relax the structure. We have explored the structural, electronic and energetics properties of GaN nanowires as function of the diameter. The nanowires formation energy reveals an increase in the stability with the increase in the diameter. Additional calculations of GaN nanowires with zinc blende structure and nanotubes with armchair and zigzag chiralities show that these structures are less stable than the nanowires in the wurtzite phase. Calculations of the MnGa (111) structural, electronic, energetic and magnetic properties have been compared with those experimentally obtained by Dr. Arthur Smith group at Ohio University. STM calculated images of the MnGa (111) alloy are in good agreement with those obtained experimentally.

---

---

## Índice

---

Introducción		1
Capítulo 1	Formalismo	4
1.1	Teoría del funcional de la densidad	4
	1.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	5
	1.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn	6
1.2	Método de Kohn-Sham	9
	1.2.1 Funcional de la energía de Kohn-Sham	9
	1.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham	11
	1.2.3 Campo autoconsistente	12
1.3	Funcional de la energía de intercambio y correlación	14
1.4	Aproximación de densidad local y del gradiente generalizado	15
	1.4.1 Aproximación de densidad local (LDA)	15
	1.4.2 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	16
1.5	Método de la supercelda	18
	1.5.1 Teorema de Bloch	19
	1.5.2 Puntos k	19
	1.5.3 Puntos especiales de Monhorst-Pack	20
1.6	Pseudopotenciales	21
	1.6.1 Conservación de la norma	23
	1.6.2 Pseudopotenciales ultrasuaves	23
1.7	DFT con polarización de espín	25
1.8	Microscopio de efecto túnel (STM)	27
	1.8.1 Generalidades	27
	1.8.2 Formalismo de la simulación teórica de STM	29

---

---

Capítulo 2	Sistemas en estudio	31
2.1	Elementos de los sistemas	31
	2.1.1 Nitrógeno	31
	2.1.2 Galio	32
	2.1.3 Manganeso	33
2.2	Estructura en el volumen	34
	2.2.1 Nitruro de Galio (GaN)	34
	2.2.2 Aleación Manganeso-Galio (MnGa)	35
2.3	Empaquetamiento compacto	36
2.4	Nanoestructuras 1D y 2D	38
	2.4.1 Nanoestructuras 1D: nanoalambres y nanotubos	38
	2.4.2 Nanoestructuras 2D: Superficies delgadas	41
2.5	Metodología	42
Capítulo 3	Discusión de resultados	47
3.1	Nanoalambres de GaN (0001)	47
	3.1.1 Propiedades estructurales	49
	3.1.2 Propiedades electrónicas	52
	3.1.3 Nanotubos de GaN	55
	3.1.4 Propiedades energéticas	57
3.2	Aleación MnGa (111)	59
	3.2.1 Propiedades estructurales	61
	3.2.2 Propiedades electrónicas y magnéticas	63
	3.2.3 Propiedades energéticas	72
	3.2.4 Imágenes simuladas de STM	74
Conclusiones		79
Referencias	Bibliográficas	81

---

---

## Introducción

---

Los materiales pueden clasificarse de varias maneras, de las cuales el clasificarlos tomando en cuenta una de sus propiedades (sea su dureza, conductividad térmica ó eléctrica, etc.) es algo relativamente común y útil. Si la clasificación que elegimos es con base a la resistividad eléctrica del material, éste puede estar en una de tres categorías principales, las cuales son: aislantes, semiconductores y conductores. Los límites entre estas tres categorías no están muy bien definidos, pero si a temperatura ambiente la resistividad eléctrica del material tiene un valor entre  $10^{-2}$  a  $10^9$  ohm-cm, y ésta depende fuertemente del valor de la temperatura, entonces se considera como un material semiconductor. En el cero absoluto, un cristal perfecto y puro de la mayoría de los semiconductores será un aislante, si se define arbitrariamente a los aislantes como materiales con resistividad eléctrica mayor a  $10^{14}$  ohm-cm [1, 2].

En un diagrama de bandas, los semiconductores presentan una banda de conducción separada de una banda de valencia por una banda prohibida de ancho  $E_g$ . La banda prohibida en los semiconductores puede ser del tipo directa, si el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, o de tipo indirecta, si no coinciden. A 0 K la conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco es cero debido a que todos los estados de la banda de valencia están llenos y todos los estados de la banda de conducción están vacíos. Los electrones se pueden excitar térmicamente, pasando a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Si se aplica un campo eléctrico externo éste hará que los electrones en la banda de conducción circulen en una dirección, y los huecos en la dirección opuesta. Un semiconductor puro despliega conductividad intrínseca, es decir, el número de huecos en la banda de valencia es igual al número de electrones en la banda de conducción [3, 4].

Si a un semiconductor intrínseco se le añaden impurezas se le denomina extrínseco. Un Semiconductor tipo  $n$  se obtiene si la impureza aumenta el número de electrones. Este agente dopante es también conocido como material donante. Si las impurezas agregadas

aumentan el número de huecos el semiconductor entonces se denomina tipo  $p$ . Este agente dopante también se conoce como material aceptor. En un diagrama de bandas los estados debidos a la presencia de impurezas donadoras o aceptoras aparecen en la región de la banda prohibida [5].

Cuando ciertas capas de semiconductores tipo  $p$  y tipo  $n$  son adyacentes, es posible formar una unión, con las características de un diodo. Un diodo es un dispositivo de dos terminales, que tiene una gran resistencia al paso de la corriente eléctrica en una dirección y una baja resistencia en la otra. Algunas series de estas uniones se usan para hacer transistores y otros dispositivos como celdas solares, láseres de unión  $p-n$  y rectificadores.

En general los materiales semiconductores de los grupos III-V despliegan propiedades eléctricas y ópticas interesantes que los hacen muy buenos candidatos para aplicaciones tecnológicas. Su alta movilidad se puede ocupar en transistores de efecto de campo (FET) [6, 7]. También se han propuesto generadores de potencia termoeléctricos [8], láseres basados en nanoalambres [9] y otras muchas aplicaciones más. Por otro lado actualmente existe gran interés en estudiar estructuras a escala nanométrica, debido a que a esta escala las propiedades de los materiales son diferentes a las que presenta en el volumen, esto produce un interés físico y abre la posibilidad de desarrollo de nuevas tecnologías.

Es de particular interés estudiar la formación de nanoestructuras por los posibles usos en la industria optoelectrónica, miniaturización de dispositivos y aplicación en celdas fotovoltaicas [10], entre muchos otros campos de aplicación. Aunque los materiales semiconductores han sido, en general, ampliamente estudiados, desde el comienzo del estudio de los materiales a escala nanométrica, la gama de posibilidades se ha incrementado notablemente, y aunque ya existe en la literatura una gran cantidad de información sobre las propiedades, obtención y aplicación de muchos de estos materiales, la gama es tan grande que aún queda muchos sistemas por estudiar.

Los materiales magnéticos tienen una gran gama de aplicaciones. En particular las aleaciones de MnGa son prometedoras para aplicaciones en espíntrónica ya que presentan alta polarización y temperaturas de Curie elevadas. Sus propiedades magnéticas dependen de la relación estequiométrica de sus componentes, siendo ferromagnética para MnGa, ferrimagnética en Mn<sub>2-3</sub>Ga, y antiferromagnética en Mn<sub>3</sub>Ga [11, 12]. En la literatura hay trabajos reportados en los que se muestra como el crecimiento epitaxial de MnGa sobre GaN(0001) tiene una interfaz bien definida [13]. Crece con estructura L<sub>10</sub> que es tetragonal centrada en la cara, con dirección de crecimiento [111]. También se ha encontrado que al depositar Mn sobre GaN(0001)-1x1 el Mn forma una aleación con el Ga y la densidad electrónica de la superficie está dominada por los estados pertenecientes al Mn [14].

Por las razones antes expuestas en este trabajo proponemos estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas unidimensionales de GaN con estructura hexagonal y las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la aleación de MnGa. Las estructuras unidimensionales propuestas son nanoalambres con dirección de crecimiento [0001] y nanotubos con terminación *zigzag* y *armchair*. El estudio de las propiedades estructurales consiste principalmente de la optimización de los parámetros de red cristalinos de los materiales en el volumen y como varían cuando se relajan las posiciones atómicas con las estructuras propuestas (GaN-estructuras en 1D, MnGa-superficie), el estudio de las propiedades electrónicas que se hará en este trabajo requiere del cálculo de la densidad de estados (DOS) y sus proyecciones (PDOS), cálculo de los diagramas de bandas y de imágenes de STM. Las imágenes de STM y el estudio de las propiedades magnéticas se realizarán únicamente para la aleación MnGa.

La tesis está organizada de la siguiente forma: En el capítulo 1 se explica de manera general la teoría del funcional de la densidad (DFT) y las principales aproximaciones que emplea el programa usado para realizar los cálculos. En el capítulo 2 se hace una descripción general de los sistemas estudiados con las geometrías propuestas, en el volumen y de los componentes de los mismos, posteriormente se presenta una breve descripción de la metodología de los cálculos. En el capítulo 3 se presentan los resultados, y finalmente se dan las conclusiones de este trabajo.

---

## Capítulo 1. Formalismo

---

En este capítulo se presenta una descripción general de la teoría del funcional de la densidad (DFT), así como algunas de las aproximaciones que usa el programa que se empleó para realizar los cálculos.

El problema de encontrar las propiedades del estado base de un sistema de  $N$  electrones es importante en el estudio de átomos, moléculas, nanoestructuras, superficies y sólidos. No es posible obtener la solución exacta, por ello se recurre a métodos y aproximaciones. Cada método exitoso tiene ventajas y limitaciones.

Los métodos basados en funciones de onda son bastante buenos, sobre todo en sistemas de pocas partículas como átomos y moléculas pequeñas, pero tienen el problema de que al implementarlos hay que encontrar la función de onda del sistema que depende de  $3N$  coordenadas; que para sistemas muy grandes requiere de cantidades enormes de tiempo de cálculo y memoria de almacenamiento.

La densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , es una función de tres variables espaciales,  $\vec{r} = (x, y, z)$ , lo que la hace más fácil de calcular. En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas [15], que junto con el método propuesto por Kohn y Sham (1965) [16], fundamentan la teoría del funcional de la densidad. Demostraron que todas las cantidades de interés (observables) del sistema en estudio pueden ser determinadas, en principio, únicamente a partir de la densidad electrónica [17].

### 1.1 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas del inglés: “*Density Functional Theory*”) permite calcular todas las propiedades de un sistema, usando la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , misma que a su vez es una función de la posición ( $\rho(\vec{r}) = f(x, y, z)$ ), por lo que se refiere como funcional. Es una formulación de la mecánica cuántica para  $N$ -partículas con simplicidad conceptual y eficiencia computacional lo que resulta atractivo

para el estudio de sistemas de muchas partículas [18]. Algunas de las aportaciones más importantes en este campo son: el modelo propuesto por Thomas-Fermi en 1920, en 1964 Hohenberg-Kohn prueban la existencia de DFT y al año siguiente Kohn y Sham proponen un método de solución práctica. En 1985 Car-Parrinello aplica DFT a dinámica molecular. En 1988 Becke y LYP desarrollan funcionales para la energía de correlación e intercambio. En 1998 Walter Kohn recibe el premio Nobel por el desarrollo de un DFT completo [19].

### 1.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en considerar la gran diferencia de masas entre los núcleos y electrones, mientras que las fuerzas entre ellos son comparables. Por lo tanto se puede pensar que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos.

Los núcleos pueden ser tratados adiabáticamente, lo que nos permite separar las coordenadas nucleares y electrónicas en la función de onda. Esto simplifica el problema a la solución de la dinámica de los electrones dentro de una configuración de núcleos fijos, así las ecuaciones de la parte electrónica pueden ser resueltas considerando las posiciones atómicas como parámetros [20].

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, el estado base de electrones se obtiene considerando el campo de los núcleos. En el hamiltoniano la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón se ajustan al potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , el cual es debido a los núcleos; es decir, una vez que el potencial externo es definido todo lo demás (incluyendo la densidad electrónica) se ajustan por si mismas buscando tener la menor energía total posible para el sistema. Por lo tanto el potencial externo es la única variable requerida [21, 22].

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn (1964) [15], los cuales se presentan a continuación.

## 1.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

### Primer teorema:

Hohenberg y Kohn realizaron tres interesantes preguntas: ¿ $\hat{V}_{ext}$  se puede determinar únicamente a partir de  $\rho(\vec{r})$ ?, ¿Es posible caracterizar (saber dónde y cómo están los núcleos) a partir de  $\rho(\vec{r})$  del estado base del sistema? y ¿Es posible un mapeo preciso de  $\rho(\vec{r})$  a  $\hat{V}_{ext}$ ?

Un mapeo de  $\rho(\vec{r})$  a  $\hat{V}_{ext}$  se espera que sea preciso considerando una constante, esto debido a que las ecuaciones de Schrödinger con  $\hat{H}$  y  $\hat{H} +$  una constante conducen exactamente a las mismas funciones propias y las energías son únicamente elevadas por el valor de esta constante. Por lo tanto, el conocer  $\rho(\vec{r})$  puede proporcionar información de todo el sistema. Ya que es posible determinar el número total de electrones a partir de la siguiente expresión

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1)$$

y  $\rho(\vec{r})$  determina  $\hat{V}_{ext}$ , por lo tanto conocer  $\rho(\vec{r})$  es tan bueno como conocer la función de onda ( $\psi$ ) que describe el estado del sistema. La afirmación anterior la demostraron Hohenberg y Kohn al probar que para cada potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  es única, de la siguiente manera:

1. Se considera la densidad electrónica exacta,  $\rho(\vec{r})$ , de un estado base el cual es no degenerado (es decir hay únicamente una función de onda  $\psi$  para este estado, aunque puede ser extendido a estados degenerados)
2. Se asume que para  $\rho(\vec{r})$  hay dos posibles potenciales externos:  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$ , los cuales producen obviamente dos hamiltonianos:  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ , respectivamente con dos

diferentes funciones de onda para el estado base,  $\psi$  y  $\psi'$ . Las energías correspondientes son

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2)$$

y

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (3)$$

respectivamente.

3. Ahora, calculemos el valor de expectación de la energía para  $\psi'$  con  $\hat{H}$

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (4)$$

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 \quad (5)$$

como

$$\langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\vec{r}, \quad (6)$$

entonces

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\vec{r}. \quad (7)$$

4. Análogamente, calculando el valor de expectación para la energía con  $\psi$  y  $\hat{H}'$

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \quad (8)$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 \quad (9)$$

como

$$\langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] d\vec{r}, \quad (10)$$

entonces

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] d\vec{r}. \quad (11)$$

De las ecuaciones (7) y (11), obtenemos:

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0'. \quad (12)$$

Que nos conduce a una contradicción, por lo tanto la suposición de la existencia de dos potenciales:  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$  que conduzcan a la misma  $\rho(\vec{r})$  es errónea.

Como  $\rho(\vec{r})$  determina  $N$  y  $\hat{V}_{ext}$ , también debe determinar todas las otras propiedades del estado base, por lo tanto la energía total del sistema se puede escribir como un funcional de la densidad electrónica [23, 24, 25]. Dicho de otra forma, el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que dos sistemas de electrones descritos por operadores hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos (debido a los núcleos) difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. Así, el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental [26].

### Segundo teorema:

El primer teorema de Hohenberg y Kohn explica la existencia de una densidad electrónica que define el estado base del sistema, sin embargo, no proporciona ninguna pista acerca de cómo debe ser esta densidad o de cómo obtenerla. Al igual que en la teoría de orbitales moleculares es necesaria una manera de optimizar la cantidad fundamental, en este caso la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ . Hohenberg y Kohn demostraron en un segundo teorema que la densidad electrónica obedece el principio variacional.

Primero asumamos que tenemos una densidad electrónica apropiada (definida positiva en todo el espacio) cuya integral es igual al número total de electrones  $N$  del sistema de estudio. Como ya se vio en el teorema anterior esta densidad determina una función de onda y un hamiltoniano, del cual si evaluamos su valor de expectación tenemos

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \geq E_{real}, \quad (13)$$

el cual obedece el principio variacional de la teoría de orbitales moleculares y por lo tanto la magnitud de la energía calculada tiene que ser mayor ó igual a la energía del estado base real. Por lo tanto podemos seleccionar diferentes densidades y aquellas que proporcionen energías menores, usando la ecuación (13), estarán más próximas al resultado correcto. Sin embargo esto es tedioso y poco práctico, pues al no tener una idea clara de cómo debe variar la densidad electrónica, no se puede obtener un buen resultado; además calcular el valor de expectación no es tarea sencilla. DFT parecería haber perdido su atractivo, sin embargo estos problemas que residen en la naturaleza del funcional mismo se corrigieron cuando Kohn y Sham propusieron un método (con sus respectivas aproximaciones) para obtener el valor de la densidad electrónica de manera más práctica [15, 25, 26].

## 1.2 Método de Kohn-Sham

### 1.2.1 Funcional de la energía de Kohn-Sham

El funcional de la energía total de Kohn-Sham para un conjunto de estados electrónicos doblemente ocupados  $\psi_i$  puede escribirse como:

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \left[ \int (\psi_i - \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i) d\vec{r} + \int V_{ion}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{ion}(\vec{R}_T) + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \quad (14)$$

Donde el primer término corresponde a la energía cinética de electrones no interactuantes con la misma densidad  $\rho(\vec{r})$  que el sistema real. El segundo término toma en cuenta la interacción electrón-ion, donde  $V_{ion}$  representa el potencial total estático de la interacción electrón-ion y  $\rho(\vec{r})$  la densidad electrónica y está dada por

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (15)$$

El tercer término es la energía de las interacciones coulombianas (Hartree) entre electrones. El cuarto término  $E_{ion}$  es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre núcleos (ó

iones) en la posición  $\vec{R}_I$ . El quinto término  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de correlación e intercambio, el cual contiene todas las contribuciones energéticas que no consideran los otros términos, por ejemplo:

1. El intercambio electrónico.
2. La correlación, debido a que se considera que los electrones no interactúan entre sí, es necesario correlacionar sus movimientos.
3. Parte de la energía cinética, que es necesaria para corregir la primer sumatoria y así obtener la energía cinética del sistema real.
4. Una corrección para las autointeracciones debidas al potencial coulombiano clásico empleado [16, 26].

Sólo en el mínimo el funcional de la energía de Kohn-Sham tiene sentido físico y es igual a la energía del estado base del sistema de electrones con los iones en las posiciones  $R_I$ . Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer, en el hamiltoniano la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón se ajustan al potencial externo, el cual es debido a la presencia de los núcleos; es decir, una vez que el potencial externo se define, todo lo demás (incluyendo la densidad electrónica) se ajusta buscando tener la menor energía total posible para el sistema. Por lo tanto el potencial externo es la única variable requerida en la ecuación (14), es decir, las coordenadas iniciales de los núcleos de los átomos del sistema de estudio [22, 27].

### 1.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

La idea básica en la teoría del funcional de la densidad es reemplazar la ecuación de Schrödinger de un sistema de electrones interactuantes con un conjunto de ecuaciones unielectrónicas con la misma densidad que el sistema original. Al conjunto de estas ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Kohn-Sham, y pueden escribirse como

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (16)$$

donde  $\psi_i$  es la función de onda del estado electrónico  $i$ ,  $\varepsilon_i$  son los valores propios de Kohn-Sham,  $V_{ion}$  es el potencial que sienten los electrones debido a los iones,  $V_H$  es el potencial de Hartree de los electrones y está dado por

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (17)$$

y el potencial de correlación e intercambio ( $V_{XC}(\vec{r})$ ) está dado, formalmente, por

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (18)$$

En las ecuaciones de Kohn-Sham la energía cinética de los electrones es la de un sistema con la misma densidad  $\rho(\vec{r})$  que el sistema real, pero en el cual no hay interacción entre los electrones. Si la forma matemática del funcional de la energía de correlación e intercambio se conociera exactamente, entonces el tomar su derivada con respecto a  $\rho(\vec{r})$  nos conduciría a un potencial de correlación e intercambio exacto [28, 29].

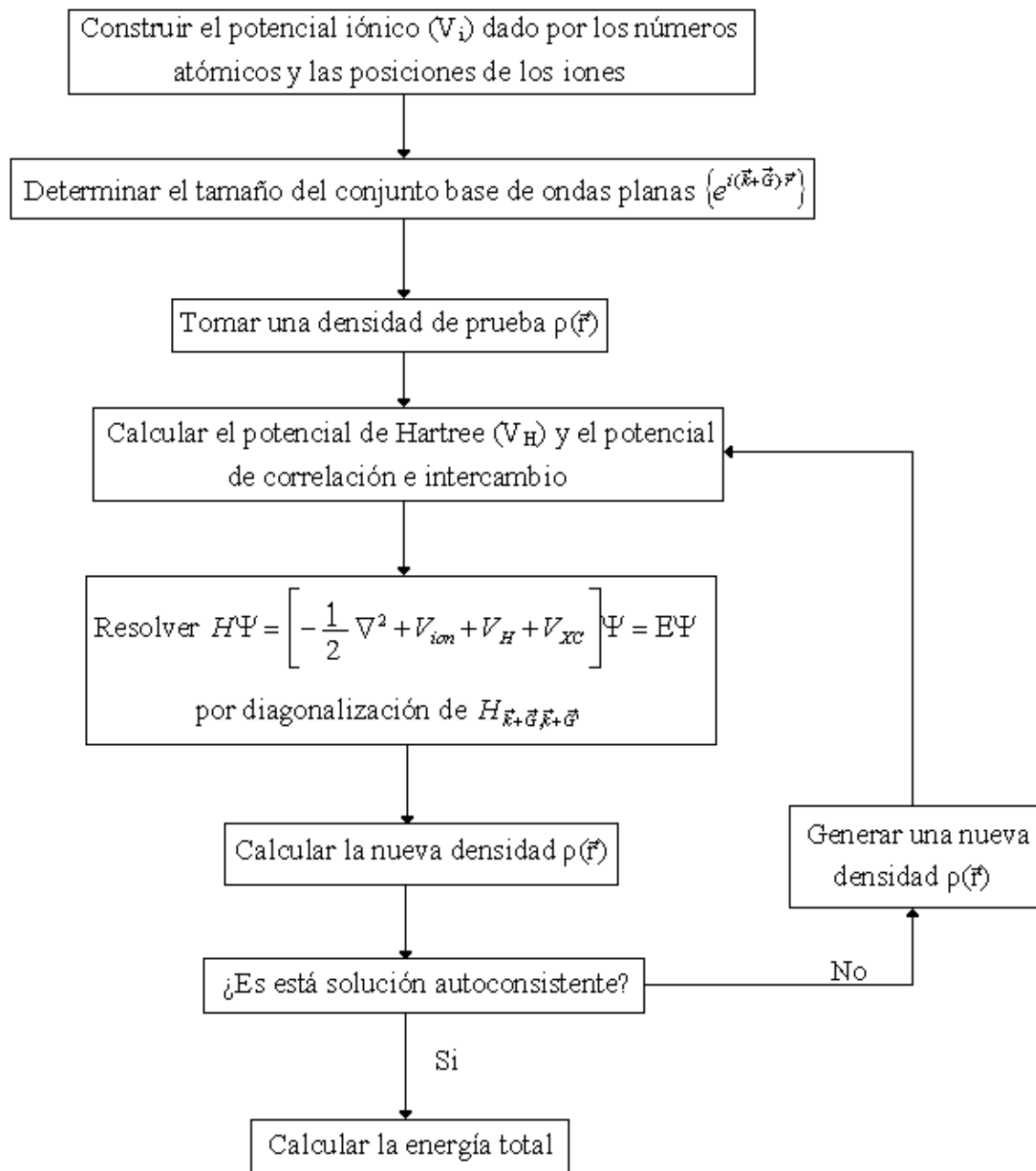
Los valores propios de Kohn-Sham no son, estrictamente hablando, las energías de los estados electrónicos, pero se puede obtener el valor de la energía total con respecto al número de ocupación de estos estados [30, 31]. El aspecto principal en un cálculo de la energía total es la solución del problema de valores propios una vez que se tiene una expresión aproximada para la energía de correlación e intercambio. Las ecuaciones de Kohn-Sham deben resolverse de forma autoconsistente.

### 1.2.3 Campo autoconsistente

SCF son las siglas en inglés de “*Self-Consistent Field*” que en español se traduce como campo auto-consistente. En un cálculo autoconsistente se da un valor inicial, ya sea siguiendo una serie de criterios o al azar, se realizan los cálculos en forma secuencial y el

valor final se compara con el valor de entrada, si la diferencia entre estos dos valores es menor a la especificada en el criterio de convergencia se toma esta última como el resultado. Es prácticamente imposible obtener el resultado en la primera iteración, por lo cual el valor obtenido sustituye al valor inicial. La convergencia de muchos sistemas depende del valor inicial y al mejorar este se requerirán menos iteraciones, especialmente si el valor inicial es cercano al resultado buscado. Esto último se logra empleando criterios adecuados para determinar el valor inicial [32, 33, 34].

En la figura 1 se presenta un diagrama de flujo con los pasos principales para calcular, de manera autoconsistente, la energía total de un sólido periódico [35, 36]. En dicho diagrama de flujo, se puede ver que independientemente de la optimización geométrica o no, hay una serie de puntos correspondientes a la secuencia de cálculo que caracterizan a un campo autoconsistente. Por ejemplo, el hecho de usar un valor inicial definido externamente e iterar hasta cumplir con el criterio de convergencia establecido. En el caso de optimización de geometría, solo se agrega un algoritmo que modifica las posiciones atómicas, siguiendo ciertos criterios, y comparando las energías totales (resultado de cada ciclo SCF) con las de las geometrías anteriores buscando la que genere el valor mínimo.



**Figura 1.** Diagrama de flujo para el cálculo autoconsistente de la energía total de un sólido periódico sin optimización de la geometría.

### 1.3 Funcional de la energía de intercambio y correlación

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total, incluyendo la correlación e intercambio, de un gas de electrones tiene un funcional de la densidad electrónica único. El valor mínimo del funcional de la energía total es el valor de la energía del estado base del sistema, y la densidad que conduce a este valor mínimo es la densidad del estado base para una sola partícula. Kohn y Sham demostraron formalmente la manera de reemplazar el problema de muchos cuerpos por uno equivalente de ecuaciones unielectrónicas auto consistentes [37].

La energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda. Esto se debe a que la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera. Esta antisimetría produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín que reduce la energía coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le conoce como aproximación de Hartree-Fock [38].

La energía de correlación es la diferencia entre la energía de un sistema multielectrónico y la energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock. Esto es ocasionado por el hecho de que la energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espín opuesto también están espacialmente separados. De esta manera la energía coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los mismos [27].

## 1.4 Aproximación de densidad local y de gradiente generalizado

### 1.4.1 Aproximación de densidad local (LDA)

El teorema de Hohenberg y Kohn motiva el uso de métodos aproximados para describir la energía de correlación e intercambio como una función de la densidad electrónica. El método más sencillo para describir la energía de correlación e intercambio es la aproximación de densidad local, LDA por sus siglas en inglés: “*Local Density Approximation*” [25].

En la aproximación LDA la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico, se construye asumiendo que la energía de correlación e intercambio por electrón en el punto  $\vec{r}$  del gas de electrones,  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad que la del punto  $\vec{r}$ . Por lo tanto

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (19)$$

y

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial [\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (20)$$

con

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]. \quad (21)$$

En LDA se asume que el funcional de la energía de correlación e intercambio es puramente local. Existen varias parametrizaciones para la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo, cuyos resultados para la energía total son muy parecidos. Estas parametrizaciones usan fórmulas de interpolación para relacionar los resultados exactos de la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones con alta densidad y cálculos de la energía de correlación e intercambio de gases con mediana y baja densidad [33].

LDA, en principio, ignora correcciones a la energía de correlación e intercambio en el punto  $\vec{r}$  que pueden deberse a inhomogeneidades en la densidad electrónica. Así LDA parece dar un único mínimo global bien definido para la energía de un sistema de electrones sin polarización de espín dentro de un potencial iónico fijo. Sin embargo, para materiales magnéticos, uno esperaría obtener más de un mínimo local en la energía electrónica. En estos casos el valor de la energía mínima global se podría obtener después de muestrear el funcional de la energía en una amplia región del espacio fase [16].

### 1.4.2 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Una forma de mejorar LDA es permitiendo que la energía de correlación e intercambio no solo dependa de la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , en el punto  $\vec{r}$ ; si no también del gradiente de la densidad, esto permite obtener el mínimo de energía global de manera más eficiente. Incluir un gradiente de corrección define a la “aproximación del gradiente generalizado” o GGA por sus siglas en inglés “Generalized Gradient Approximation”. Matemáticamente se puede escribir como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})], \quad (22)$$

donde el funcional  $f$  se selecciona a partir de una serie de criterios, por lo cual varias de sus formas han sido sugeridas en la literatura. Muchos de los funcionales corregidos con gradientes se construyen agregando un término de corrección al funcional LDA, por ejemplo

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta E_{xc} \left[ \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right]. \quad (23)$$

Ésta aproximación es bastante útil para los casos en los que la densidad electrónica cambia rápidamente, como es en el caso de moléculas o sistemas con varios mínimos locales, pues permite encontrar el mínimo global de manera más efectiva [39].

El primer funcional de intercambio y correlación GGA ampliamente utilizado fue desarrollado por Becke [20], usualmente abreviado con “B”. Este funcional adopta una forma matemática que corrige el comportamiento asintótico para rangos grandes de densidad de energía e incorpora un único parámetro empírico cuyo valor fue optimizado por ajuste con las energías de intercambio de los átomos de los seis gases nobles, del helio (He) al radón (Rn).

La forma matemática del funcional de intercambio y correlación se puede proponer por separado, es decir, se puede proponer un funcional únicamente para el intercambio y otro que sólo contenga la parte correspondiente a la correlación. Algunos de los funcionales de intercambio desarrollados se encuentran: CAM (Cambridge), FT97 (Filatov y Thiel), O (Handy y Cohen OPTX), PW (Perdew y Wang), mPW (modificación de Adamo y Barone a PW), y X, donde X es una combinación particular de LSDA con B y PW91. Funcionales de intercambio GGA basados en expansiones de funciones racionales del gradiente reducido, que no contienen parámetros empíricos optimizados, incluyen B86 (Becke 1986), LG (Lacks y Gordon), P (Perdew), PBE (Perdew, Burke y Enzerhof), y mPBE (modificación de Adamo y Barone de PBE de intercambio con PBE de correlación).

Con respecto a los funcionales de correlación que siguen la forma de la ecuación (23) únicamente considerando a la correlación, algunos ejemplos son: B88 (Becke 1988), P86 (Perdew 1986) y PW91 (Perdew y Wang 1991). Otro funcional de correlación popular es LYP (Lee, Yang y Parr), que en lugar de corregir la expresión de LDA, contiene cuatro parámetros empíricos que se ajustan al átomo de helio (He). De todos los funcionales de la correlación mencionados, este último es el único que provee una cancelación exacta del error de auto interacciones de sistemas con un solo electrón [40]. Típicamente en la literatura, para obtener el funcional de intercambio y correlación se concatenan los dos acrónimos, de los autores que propusieron cada funcional. Por ejemplo BLYP combina el funcional de intercambio de Becke (B) con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) [20]. Por lo general LDA presenta la ventaja de estimar los parámetros de la celda muy bien, pero GGA es mejor para definir diferencias de energía de los sistemas.

## 1.5 Método de la supercelda

Debido a que ciertos observables del problema de muchas partículas se pueden mapear en observables equivalentes de un problema de una sola partícula efectiva, esto permite reducir el problema de muchos cuerpos, aun así hay que tratar con un número muy grande de electrones moviéndose en un potencial estático debido a un gran número de núcleos o iones (usualmente uno o dos ordenes de magnitud menor al de los electrones). Por lo cual es necesario superar dos problemas: primero, una función de onda debe ser calculada para cada electrón, del gran número de ellos que están en el sistema; y después, como cada función de onda electrónica se extiende en todo el sólido, el conjunto base de ondas planas para expandir cada función de onda es prácticamente infinito. Ambos problemas se pueden resolver realizando el cálculo en un sistema periódico y aplicando el teorema de Bloch a las funciones de onda [35].

En los cristales, sistemas con periodicidad que se pueden considerar infinitos, se aplican las ideas antes descritas, pero, ¿qué ocurre en sistemas donde la periodicidad se rompe como sucede con las moléculas, defectos, superficies o nanoestructuras? En estos casos se construye una supercelda donde hay suficiente distancia de separación entre el sistema de estudio y sus copias para que la interacción entre ellas sea despreciable. Esto es particularmente útil excepto en los casos donde hay cargas eléctricas grandes, que tienen un alcance mayor y por ende requieren de mucho espacio de separación [41].

El estudio de las superficies dentro de la aproximación de la supercelda se lleva a cabo usualmente empleando la geometría de una “rebanada” de material, donde el sistema semi-infinito se vuelve finito con dos superficies. El grosor de la “rebanada” debe ser tal que las dos superficies de la misma no interactúen entre si, y la distancia entre ellas debe ser tal que la interacción sea despreciable. Para sistemas metálicos, con carga eléctrica neutra, “rebanadas” de cinco capas atómicas son suficientes para representar la superficie de una gran cantidad de sistemas, sin embargo algunos otros requieren de más capas atómicas [42, 43].

### 1.5.1 Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que en un sólido periódico cada función de onda electrónica, dentro de un potencial periódico, se puede escribir como el producto de una parte periódica y de una onda plana, como se ve a continuación:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}). \quad (24)$$

La parte periódica de la función de onda puede expandirse usando un conjunto base de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (25)$$

donde los vectores de la red recíproca  $G$  están definidos como

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m. \quad (26)$$

Para toda  $\vec{l}$ , donde  $\vec{l}$  es un vector de red del cristal y  $m$  es un número entero. Así, cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas [44, 45]

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (27)$$

### 1.5.2 Puntos k

Al conjunto de puntos del espacio recíproco se les conoce como puntos k. Muchos cálculos en cristales involucran integrar funciones de onda periódicas de Bloch en toda la primera zona de Brillouin o parte de ella. Dichos cálculos son normalmente largos, complicados y en principio requieren conocer el valor de la función en cada punto k. En la

práctica los valores funcionales se determinan para un conjunto de puntos y los valores de los puntos restantes se encuentran usando varios tipos de métodos de interpolación y aproximaciones. Para conseguir suficiente exactitud en los cálculos es necesario, en general, conocer los valores funcionales de un conjunto grande de puntos  $k$  [46].

Los estados ocupados en cada punto  $k$  contribuyen al potencial electrónico del sólido, por lo que en principio se necesita de un número infinito de estos puntos para calcular este potencial. De cualquier forma las funciones de onda electrónicas en puntos  $k$  cercanos son muy parecidas. Por lo tanto, es posible representar funciones de onda electrónicas de una región del espacio  $k$  con las funciones de onda de un solo punto, haciendo posible calcular la energía total del sólido usando un número finito de puntos  $k$ . Se han desarrollado métodos que permiten calcular el potencial electrónico y la energía total de aislantes y semiconductores usando un número pequeño de puntos  $k$ . La magnitud del error producido por una mala elección de puntos  $k$  se puede reducir incrementando la cantidad de puntos  $k$  usados en el cálculo, y consecuentemente incrementando la memoria de almacenamiento y el tiempo de cómputo [40].

### **1.5.3 Puntos especiales de Monkhorst-Pack**

El esquema propuesto por Monkhorst y Pack [47] consiste en realizar un mapeo de puntos  $k$  distribuidos homogéneamente en la zona de Brillouin (ZB), donde las filas y columnas de puntos  $k$  son paralelas a los vectores de la red recíproca. La zona de Brillouin definida por los vectores unitarios de la red recíproca ( $b_1, b_2, b_3$ ) se colocan en el origen del sistema coordenado. La ZB se subdivide conservando la geometría de la celda. En cada subdivisión se especifica cuantos puntos  $k$  se van a tomar en cuenta. Después se llena toda la ZB con traslaciones del poliedro de subdivisión, que contiene los puntos  $k$  a considerar. El conjunto convencional de puntos  $k$  propuesto por Monkhorst-Pack consiste de un solo punto  $k$  en el centro de cada poliedro de subdivisión. El conjunto de puntos  $k$  para un cálculo común de un material en el volumen puede ser de (3, 3, 3), por ejemplo. Sin embargo cuando queremos calcular una superficie, donde el eje  $z$  es perpendicular a la

misma, se busca que la malla de puntos  $k$  se encuentre en el plano XY. No debe de haber dispersión en el diagrama de bandas en la dirección  $z$  de la celda. Si hay dispersión significa que las “rebanadas” empleadas para estudiar la superficie en la supercelda están acopladas, es decir, el espacio de separación no es suficiente e interactúan entre ellas. Un conjunto de puntos  $k$  típico para estos cálculos puede ser  $(7, 7, 1)$  [48].

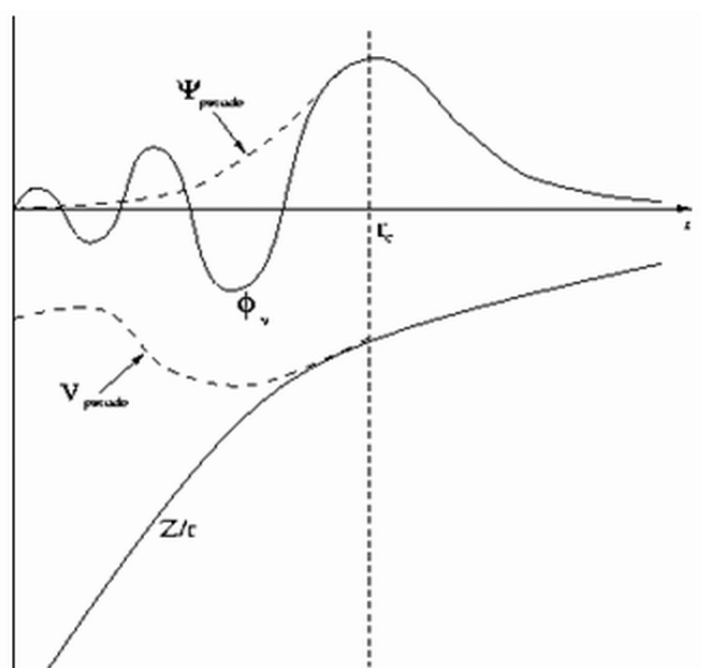
## 1.6 Pseudopotenciales

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un conjunto de átomos se consideran tres tipos de constituyentes con propiedades bastante diferentes: los núcleos, los electrones internos y los electrones de valencia. Los electrones de valencia son los principales responsables del enlace químico y están localizados en las capas más externas del átomo. Por el contrario, los electrones internos se comportan como si fueran inertes, es decir, el estado de estos electrones prácticamente no se ve alterado cuando el átomo se enlaza químicamente. Estos están localizados en las capas más profundas del átomo, dentro de la región conocida en química como “carozo” [49].

Una base de ondas planas es muy poco adecuada para expandir los orbitales correspondientes a electrones internos (fuertemente ligados). Tampoco es adecuada para dar cuenta de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de valencia en la región del “carozo”. El gran número de vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca necesarios en la expansión de tales orbitales harían que el cálculo fuese muy lento [50]. La aproximación del pseudopotencial explota estos hechos y elimina los electrones internos representándolos por un pseudopotencial  $V_{ps}$  más suave que el potencial iónico original actuando sobre unas pseudofunciones de onda suaves (figura 2). Estas pseudofunciones se pueden expandir con menos ondas planas, reduciendo el tiempo de cálculo y el espacio de almacenamiento.

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de dispersión de éste sean idénticas a las del potencial iónico original. También se necesita que el mismo pseudopotencial sea válido en los distintos sólidos que se encuentre este átomo. Se dice entonces que el pseudopotencial es transferible [51].

Existen pseudopotenciales empíricos, semiempíricos y generados a partir de primeros principios. En particular, se han considerado los pseudopotenciales ultrasuaves o de Vanderbilt. Estos han demostrado ser muy útiles en sistemas con orbitales de valencia muy localizados (por ejemplo: átomos de la primera fila de la tabla periódica y metales de transición), aunque introducen algunas complejidades nuevas en el formalismo, por ejemplo, cuando se trabaja con pseudopotenciales de Vanderbilt, se elimina la condición de la conservación de la norma con lo que se consigue una pseudofunción de onda mucho más suave que aquellas que conservan la norma [52].



**Figura 2.** Ilustración esquemática del potencial y función de onda para todos los electrones (línea continua), y pseudopotencial y pseudofunciones de onda (línea punteada). Radio de corte ( $r_c$ ) es a partir de donde se exige que las pseudo funciones y pseudopotenciales sean iguales a las funciones y potenciales correspondientes.

Una propiedad importante, que no está presente en el proceso estándar de generación de pseudopotenciales, es el valor de la energía de corte requerida para el conjunto base de ondas planas. Mientras la energía de corte sea pequeña, el número de ondas planas necesarias para cualquier cálculo será menor, por lo tanto el tiempo de cálculo y la memoria de almacenamientos requeridos serán menores también [50].

### **1.6.1 Conservación de la norma**

Si se desea que el valor de la energía de correlación e intercambio sea lo más precisa posible, es necesario que fuera de la región del “carozo” las pseudofunciones de onda y las funciones de onda sean idénticas, espacialmente y en valor absoluto, de esta forma las dos funciones de onda generarán densidades de carga idénticas. Para garantizar esto la carga de la función de onda y de la pseudofunción deben ser iguales dentro del “carozo” [53].

Starkloff y Joannopoulos (1977) introdujeron un tipo de pseudopotencial local que describía las energías de valencia y las funciones de onda de varios átomos pesados con buena precisión, además de cumplir con los requisitos mencionados en el párrafo anterior. Por supuesto, en general, la dispersión del “carozo” es descrita mejor por un pseudopotencial no local que usa un potencial diferente para cada componente del momento angular de la función de onda. Los pseudopotenciales de este tipo, locales ó no locales, se conocen como pseudopotenciales que conservan la norma y son capaces de describir la dispersión de los iones en una variedad de medios atómicos [54].

### **1.6.2 Pseudopotenciales ultrasuaves**

Los pseudopotenciales que conservan la norma en sistemas que contienen orbitales de valencia muy localizados son limitados, porque aunque el tamaño del conjunto base de ondas planas se puede reducir (por ejemplo incrementando el radio de corte), la condición de conservación de la norma requiere que la carga dentro del “carozo” sea igual a la de la función de onda de todos los electrones. Es por ello que en algunos casos, como los orbitales 2p del oxígeno (O) ó los orbitales 3d del níquel (Ni) es imposible obtener pseudofunciones más suaves que las funciones de onda para todos los electrones.

Vanderbilt describió un método para construir pseudopotenciales de primeros principios. Estos pseudopotenciales deben:

- Tomar la forma de suma con pocos términos separables.
- Se vuelve local en el “carozo” y se desvanece fuera de ella.

- Las propiedades de dispersión y sus energías derivadas son correctas en el rango de estados ocupados y la transferabilidad puede mejorarse.
- La condición de conservar la norma se remueve, de tal forma que el pseudopotencial construido sea lo más suave posible.
- El pseudopotencial se encuentra involucrado en el proceso autoconsistente de apantallamiento.

Estas características permiten incrementar el radio de corte sin sacrificar transferabilidad. Primero Vanderbilt demostró que es posible construir un pseudopotencial no local del tipo de Kleinman y Bylander trabajando con la función de onda directamente. Si para una función de onda  $\psi_i(\vec{r})$  de todos los electrones la cual es una solución de la ecuación de Schrödinger, regular en el origen con una energía  $\varepsilon_i$  arbitraria

$$[T + V_{AE}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (28)$$

donde  $V_{AE}(r)$  es el potencial de apantallamiento de referencia. Se construye una pseudofunción de onda  $\Phi_i$  que es idéntica a  $\psi_i$  a partir de un radio de corte  $r_{cl}$  y que satisface la condición de conservación de la norma  $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle_R = \langle \psi_i | \psi_i \rangle_R$  dentro de una esfera de radio  $R$ . Como la función de onda es local (se desvanece después de  $R$ ), el operador no local del pseudopotencial está bien definido y las propiedades de dispersión son correctas.

Después se generaliza la construcción anterior para el caso de dos ó más energías  $\varepsilon_i$ . Así las pseudofunciones de onda  $|\Phi_i\rangle$  se construyen a partir de las funciones de onda  $|\psi_i\rangle$ , excepto para las que deben satisfacer la condición generalizada de conservación de la norma  $Q_{ij} = 0$  donde

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R - \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle_R. \quad (29)$$

Formando la matriz  $B_{ij} = \langle \Phi_i | \Psi_i \rangle$  y definiendo un conjunto de funciones de onda locales. Sin embargo la condición  $Q_{ij} = 0$  es innecesaria si lo que uno quiere es adoptar un formalismo de valores propios generalizado. El relajar la condición  $Q_{ij} = 0$  significa que cada  $\psi_i$  puede convertirse en una  $\Phi_i$  independientemente, con la única condición de que ambas sean iguales después de un determinado radio de corte. En un cálculo autoconsistente, el “déficit” de carga de valencia en la región del “carozo”, asociada con una pseudofunción de onda tiene que ser recuperada. Normalizar las soluciones del problema de valores garantiza que las pseudo-soluciones tengan la misma amplitud de R en adelante. Para recuperar el “déficit” de carga, hay que definir la densidad de carga de valencia como [52]

$$N_v = \int d\vec{r} \rho_c(\vec{r}). \quad (30)$$

## 1.7 DFT con polarización de espín

El método del funcional de la densidad considerando el espín, propuesto por Kohn-Sham se emplea frecuentemente en cálculos de sistemas multielectrónicos en física de la materia condensada y en química cuántica computacional. Se busca la energía total del estado base,  $E$ , y las densidades electrónicas para cada espín  $\rho_\uparrow(\vec{r})$ ,  $\rho_\downarrow(\vec{r})$  para un conjunto de  $N$  electrones interactuantes dentro de un potencial externo  $V(\vec{r})$  originado por los núcleos atómicos. Esto se obtiene al resolver, de manera autoconsistente, un conjunto auxiliar de ecuaciones unielectrónicas de la forma

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}^\sigma([\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \vec{r}) \right] \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{\alpha\sigma} \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) \quad (31)$$

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha \theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma}) \left| \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) \right|^2 \quad (32)$$

donde  $\rho_\uparrow(\vec{r})$ ,  $\rho_\downarrow(\vec{r})$  son los componentes del espín,  $\alpha$  representa los números cuánticos restantes.  $V_H(\vec{r})$  es el potencial clásico de Hartree.  $V_{xc}^\sigma([\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \vec{r})$  es el potencial de

correlación e intercambio dependiente del espín. La función escalón  $\theta(\mu - \varepsilon_{\alpha\sigma})$  es para asegurar que todos los orbitales con  $\varepsilon_{\alpha\sigma} < \mu$  están ocupados y aquellos con  $\varepsilon_{\alpha\sigma} > \mu$  están vacíos. El funcional de la energía total cuyo valor se obtiene al resolver el conjunto de ecuaciones de manera auto consistente es

$$E = T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + \int V_{ion}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \quad (33)$$

donde  $T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  es la energía cinética de los electrones no interactuantes considerando el espín. El segundo término representa la interacción de los electrones con el potencial externo (generado por los iones). El tercer término corresponde a la repulsión electrostática electrón-electrón. El último término es el funcional de correlación e intercambio dependiente del espín [55]. El funcional de correlación e intercambio se aproxima, para lo cual existen varias propuestas. En DFT con polarización de espín se pueden agrupar en aproximación de densidad de espín local o “*local spin density approximation*” (LSD) cuya forma general es

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r})e_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))d(\vec{r}), \quad (34)$$

donde  $e_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$  es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones con densidad de espín uniforme, aunque recientemente la aproximación del gradiente generalizado (GGA) dependiente del espín ha sido muy utilizada [4]. La forma matemática general de GGA es

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r}))d(\vec{r}) \quad (35)$$

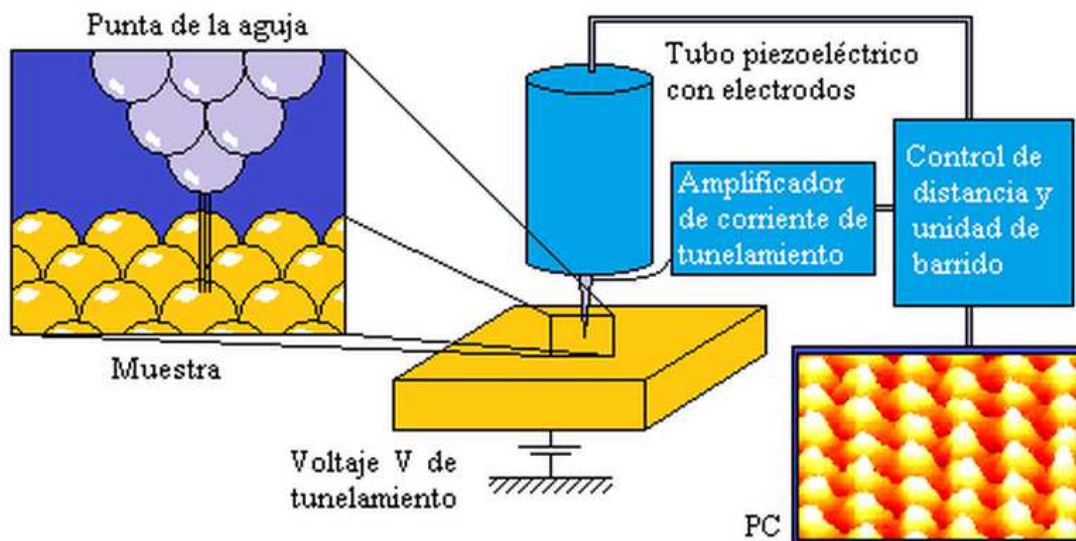
La cual contiene, no sólo la dependencia del espín en la densidad electrónica, sino también el gradiente de la misma.

## 1.8 Microscopio de efecto túnel (STM)

El STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) o Microscopio de Efecto Túnel es un tipo de microscopio de barrido por sondas (SPM, *Scanning Probing Microscopy*) las cuales son poderosas herramientas para el análisis de superficies. Con el STM se puede determinar la estructura electrónica de la superficie de una muestra, no así la posición de los átomos que la generan. Por esto es importante comparar las imágenes de STM experimentales con las obtenidas por simulación [56].

### 1.8.1 Generalidades

En el STM, la aguja (la cual es tan delgada que tiene en apenas unos cuantos átomos en la punta) se coloca en un tubo piezoeléctrico, el cual se deforma al aplicarle un campo eléctrico a través de unos electrodos. Estas deformaciones se usan para manipular la aguja en los movimientos laterales y verticales. Usando un circuito electrónico, se retroalimenta la posición y se mide la corriente de tunelamiento que ha sido amplificada previamente. Finalmente, se guarda un contorno bidimensional usando los datos obtenidos de la corriente de tunelamiento, que se pueden ver previamente en el monitor del control de una computadora. En la figura 3 se muestran las partes principales de STM [57].



**Figura 3.** Partes principales de un STM. La región ampliada muestra la cercanía entre la aguja y la muestra, que es de unos angstroms.

La forma en la que opera el STM es como sigue: la aguja del microscopio se coloca tan cerca de la superficie de la muestra que las funciones de onda del átomo más cercano de la aguja se traslapa con las funciones de onda de los átomos de la superficie. Esto sucede en un rango de aproximadamente 5 Å o menor. Si uno aplica una diferencia de potencial eléctrico, V, entre la aguja y la muestra aparecerá una corriente de tunelamiento a través de la brecha entre ellas. De manera simplificada la corriente de tunelamiento está dada por

$$j = \frac{D(V)V}{d} \cdot e^{-A\phi_B^{1/2}d}, \quad (36)$$

donde d es la brecha de tunelamiento efectiva, D(V) refleja la densidad de estados electrónicos, A es una constante, y  $\phi_B$  es la altura de la barrera efectiva [58].

Al barrer la superficie de la muestra con la aguja, se obtiene el patrón de la topografía de la superficie. De cualquier manera, se debería tener en mente que la técnica de STM no es sensible a las posiciones atómicas, pero si lo es a la densidad local de los estados electrónicos. Cuando el voltaje de la aguja es positivo con respecto a la muestra, la imagen de STM corresponde al mapa superficial de estados electrónicos ocupados. Con el voltaje negativo, se obtiene la imagen de STM de estados desocupados.

Hay cinco parámetros principales en STM: las coordenadas laterales del plano (x, y), la altura z, el voltaje V y la corriente de tunelamiento J. De las diferentes maneras en las que se puede operar este equipo, dos de ellas son las más comunes:

-Operación en el modo de corriente constante. En este modo J y V se mantienen constantes mientras se barre la superficie con la aguja y se mide z.

-La operación en el modo de altura constante, también conocido como imagen de corriente. En este modo z y V se mantienen constantes mientras se barre la superficie de la muestra y se mide J. Este modo tiene el problema de que en una muestra con una morfología muy irregular se puede destruir la aguja al chocar con un relieve de la muestra [57, 58].

### 1.8.2 Formalismo de la simulación teórica de STM

La técnica de STM es muy útil para el estudio de la estructura electrónica de la superficie. Para lo cual se recurre a diferentes teorías para llevar a cabo su simulación, siendo una de ellas la teoría de perturbaciones de Bardeen que provee un método para calcular la corriente de tunelamiento  $J(V)$ , tomando en cuenta la estructura atómica real de la aguja y de la superficie de la muestra [59].

En nuestro caso, el programa utilizado para generar las imágenes simuladas emplea una teoría general para la dependencia del voltaje de tunelamiento ( $V$ ) dentro de un modelo sencillo en el que  $J(V)$  se relaciona con la estructura electrónica de la superficie con energía  $E - E_F = V$ .

El cálculo de  $J$  se logra suponiendo una aguja ideal con densidad de estados constante  $D_t$ , aproximando la conductancia diferencial ( $dJ/dV$ ) como

$$\frac{dJ}{dV} \propto \rho(\vec{r}, V) T(V) \quad (37)$$

donde  $\rho(\vec{r}, V)$  es la densidad local de estados de la muestra, evaluada desde la posición  $\vec{r} = (x, y, z)$  de la aguja y energía  $E = E_F + V$

$$\rho(\vec{r}; V) = \sum_{n\vec{k}} \left| \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \delta(E_{n\vec{k}} - E_F - V) \quad (38)$$

siendo  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  las funciones bidimensionales de Bloch y  $E_{n\vec{k}}$  los correspondientes autovalores del cristal semi-infinito en ausencia de la aguja.  $T(V)$  es un factor de corrección aproximado, independiente de  $\vec{k}$ , que considera la caída de voltaje en la región de vacío.

$T(V)$  se evalúa suponiendo una barrera de potencial triangular para el vacío y usando la expresión de WKB correspondiente al coeficiente de transmisión

$$T(V) = e^{-\frac{4}{3}\sqrt{2}\frac{z}{V}[\phi^{3/2} - (\phi - V)^{3/2}]} e^{2\sqrt{2}z(\phi - V)^{1/2}}, \quad (39)$$

donde  $\phi$  es la función trabajo y se asume que tanto la aguja como la muestra tienen el mismo valor de  $\phi$ . También está implícita la suposición de que el decaimiento de  $\rho(\vec{r}, V)$  es puramente exponencial [60].

Para poder calcular la densidad local de estados, se reemplaza el cristal semi-infinito por una rebanada de  $n$  capas atómicas (ó bicapas) con un espesor finito (uso de superceldas). Por lo general cuatro capas atómicas son suficientes para describir las características más relevantes de  $\rho(x, y, z; V)$ , pero usualmente se emplean rebanadas de 10 ó más capas atómicas para investigar detalles más finos.

Voltajes típicos para el tunelamiento metal-metal están en el rango de 10 mV que generan corrientes del orden de  $5 \times 10^{-9}$  A. Estos voltajes de tunelamiento tan grandes serían muy difíciles de conseguir para el caso de superficies semi-metálicas. De cualquier forma, no es inconcebible que voltajes tan altos puedan ser aplicados por periodos de tiempo muy pequeños [61].

---

## Capítulo 2. Sistemas en estudio

---

En este capítulo se muestran algunas de las propiedades, que son relevantes del nitruro de galio (GaN) y de la aleación de manganeso y galio (MnGa), así como de los elementos que los componen: nitrógeno (N), galio (Ga) y manganeso (Mn).

También se da información estructural, el GaN puede cristalizar en una de las dos estructuras compactas conocidas (fcc y hcp) con dos átomos diferentes (N y Ga) por “base” de la estructura cristalina. La estructura hexagonal compacta al tener dos átomos por “base” se conoce como wurtzita. El caso cúbico con dos átomos diferentes por “base” se conoce como “zincblenda”.

Posteriormente se habla acerca de la metodología empleada al realizar los cálculos, cuyos resultados se presentan en el capítulo 3.

### 2.1 Elementos de los sistemas

Las propiedades de los materiales dependen de los elementos químicos que los componen, la proporción en la que se encuentran, del arreglo espacial, tamaño, tipo de interacciones, entre ellos y con el medio que los rodea. Estas propiedades pueden ser muy diferentes modificando cualquiera de los aspectos antes mencionados, siendo completamente diferentes a las de los elementos que los conforman en su forma pura.

#### 2.1.1 Nitrógeno

El nitrógeno es un elemento químico, con número atómico 7 y símbolo N que en condiciones normales forma un gas diatómico ( $N_2$ ) que constituye aproximadamente el 78% del aire atmosférico. En N tiene masa atómica de 14.007 umas, radio atómico de 0.56 Å, radio iónico de 1.71 Å y radio covalente de 0.75 Å. Su configuración electrónica es

$1s^2 2s^2 2p^3$ . Entre las propiedades físicas conocidas del nitrógeno, sabemos que tiene una densidad =  $1.25 \text{ kg/m}^3$ , punto de fusión =  $63.14 \text{ K}$  ( $-210 \text{ }^\circ\text{C}$ ), punto de ebullición =  $77.35 \text{ K}$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ), entalpía de vaporización =  $5.57 \text{ kJ/mol}$ , entalpía de fusión =  $0.36 \text{ kJ/mol}$ , conductividad térmica =  $0.0259 \text{ W/(K.m)}$ . El sonido se propaga en N gaseoso puro a una velocidad de  $334 \text{ m/s}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El N tiene una elevada electronegatividad =  $3.04$  (en la escala de Pauling) y tiene 5 electrones en el nivel más externo, comportándose como trivalente en la mayoría de las moléculas estables [62, 63]. La aplicación comercial más importante del nitrógeno es en la obtención de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) por el proceso de “Haber”. El amoníaco se emplea en la fabricación de fertilizantes y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Las sales del ácido nítrico incluyen compuestos como el nitrato de potasio (empleado en la fabricación de pólvora) y el nitrato de amonio (usado como fertilizante). La hidracina y sus derivados se usan como combustible en cohetes. Al ser un gas poco reactivo se emplea para crear atmósferas protectoras y como gas criogénico para obtener temperaturas del orden de  $77 \text{ K}$  de forma relativamente sencilla y económica [64].

### 2.1.2 Galio

El galio es un metal blando, grisáceo en estado líquido y plateado brillante al solidificar con número atómico 31 y símbolo atómico Ga. El Ga tiene masa atómica =  $69.723 \text{ umas}$ , radio atómico de  $1.36 \text{ \AA}$ , radio iónico de  $0.62 \text{ \AA}$  y radio covalente de  $1.26 \text{ \AA}$ . Su configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ . Entre las propiedades físicas del Ga sabemos que tiene una densidad =  $5904 \text{ kg/m}^3$ , punto de fusión =  $302.91 \text{ K}$  ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), punto de ebullición =  $2477 \text{ K}$  ( $2204 \text{ }^\circ\text{C}$ ), entalpía de vaporización =  $258.7 \text{ kJ/mol}$ , entalpía de fusión =  $5.59 \text{ kJ/mol}$  y baja presión de vapor incluso a altas temperaturas. El Ga tiene estructura cristalina ortorrómbica y electronegatividad de Pauli =  $1.81$ . [62, 63]. Funde a temperaturas cercanas a la del ambiente (como el cesio, mercurio y rubidio) debido a su bajo punto de fusión. Presenta una acusada tendencia a subenfriarse por debajo del punto de fusión por lo que es necesaria una semilla para solidificarlo. La cristalización no se produce en ninguna de las estructuras simples; la fase estable en condiciones normales es ortorrómbica, con 8 átomos en cada celda unitaria en la que cada átomo sólo tiene otro en su vecindad más próxima a una distancia de  $2.44 \text{ \AA}$  y estando los otros seis a  $2.83 \text{ \AA}$ . En

esta estructura el enlace químico formado entre los átomos más cercanos es covalente. Se han encontrado numerosas fases estables y metaestables a distintas presiones y temperaturas. El galio corroe otros metales al difundirse en sus redes cristalinas [64].

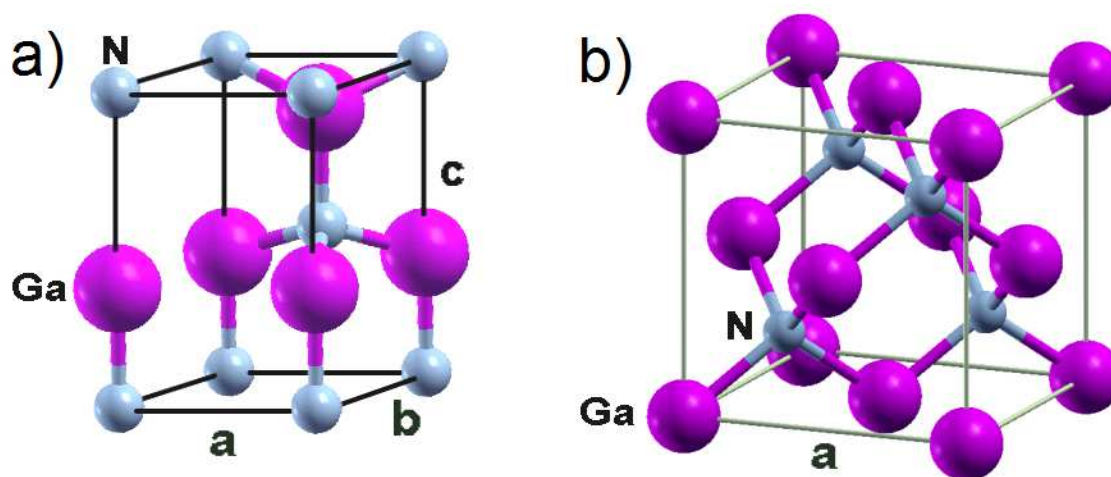
### 2.1.3 Manganeso

El manganeso es un metal de transición blanco grisáceo, parecido al hierro. Es un metal duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable que puede ser ferromagnético, después de sufrir un tratamiento especial. El manganeso tiene número atómico 25 y símbolo atómico Mn. Masa atómica de 54.938 umas, radio atómico de 1.61 Å, radio iónico de 0.8 Å y radio covalente de 1.39 Å. Su configuración electrónica es [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>. Entre las propiedades físicas conocidas del Mn sabemos que tiene densidad = 7430 kg/m<sup>3</sup>, punto de fusión de 1517 K (1244 °C), punto de ebullición de 2334 K (2061 °C), entalpía de vaporización = 226 kJ/mol, entalpia de fusión = 12.05 kJ/mol. El Mn tiene electronegatividad de Pauli = 1.55 Tiene cuatro fases reportadas: la fase alfa es cúbica compleja (menos de 725 °C, con 58 átomos por celda), la fase beta también es cúbica compleja (725-1095 °C, con 20 átomos por celda), la fase gama puede ser fcc o tetragonal centrada en las caras, dependiendo del tipo de crecimiento (1095-1134 °C, con 4 átomos por celda) y la fase delta que es cúbica centrada en el cuerpo (bcc, 1134-1245 °C, con 2 átomos por celda) [62, 63]. Se encuentra como elemento libre en la naturaleza, a menudo en combinación con el hierro y en muchos minerales. El manganeso tiene importantes usos, sobre todo en los aceros inoxidable. Dependiendo de su estado de oxidación, los iones de manganeso tienen colores diferentes y se utilizan como pigmentos. Los permanganatos alcalinos y de metales alcalinotérreos son oxidantes poderosos. El dióxido de manganeso se utiliza como cátodo. La mayoría de las latas de aluminio para bebidas contienen entre 0.8% y 1.5% de manganeso. El óxido de manganeso se utiliza para oxidar alcohol bencílico. El oxígeno (O<sub>2</sub>) y el cloro (Cl<sub>2</sub>) se procesan utilizando dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>). El vidrio y la cerámica se pueden colorear mediante diversos compuestos de manganeso [64].

## 2.2 Estructuras en el volumen

### 2.2.1 Nitruro de Galio (GaN)

El nitruro de galio (GaN) tiene una entalpía de formación de  $-104.2$  KJ/mol. Puede cristalizar principalmente en una de dos estructuras cristalinas distintas, cúbica (zincblenda) ó hexagonal (wurtzita), de las cuales esta última es la más estable en el volumen. El GaN (hexagonal) pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  y sus parámetros de red son:  $a = b = 3.189$  Å,  $c = 5.189$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ , la longitud de enlace (Ga-N) =  $1.958$  Å. En la figura 4 se puede observar la forma de la celda unitaria del GaN con estructura a) wurtzita y b) zincblenda. La estructura wurtzita es la más estable para el GaN en el volumen [65].



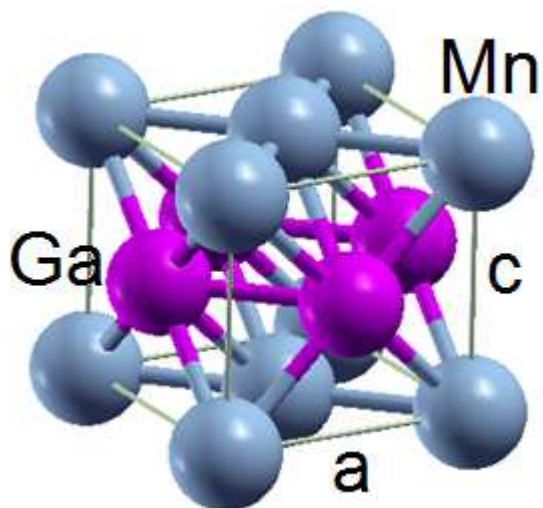
**Figura 4.** Celda unitaria del nitruro de galio en fase a) wurtzita y b) zincblenda. Los círculos morados representan átomos de galio y los grises, más pequeños, átomos de nitrógeno.

El nitruro de galio es un semiconductor del grupo III-V con banda prohibida directa de  $3.4$  eV (a  $300$  K), algunas de sus propiedades son: densidad =  $6.1$  g/cm<sup>3</sup> (a  $300$  K), punto de fusión =  $2773$  K en atmósfera de aire y de  $1770$  K en atmósfera de nitrógeno ó amoníaco, índice de refracción =  $2.429$ . Se descompone a  $1320$  K en el vacío, se disuelve lentamente en ácidos y bases [37]. Debido a la naturaleza polar y anisotrópica, presenta propiedades dependientes de la dirección [66].

El GaN se puede usar en dispositivos optoelectrónicos que operan a altas temperaturas, altas frecuencias y alta potencia tales como transistores de efecto de campo (FET) o transistores de alta movilidad electrónica [67]. Los transistores de GaN son ideales para amplificadores de estado sólido con frecuencias en las microondas [68]. El GaN también se usa en la fabricación de LEDs (diodos emisores de luz) con longitudes de onda en las regiones del azul y del ultravioleta (UV-LED) y láseres. Estos últimos se deben al hecho de que este material tiene la capacidad de emitir luz coherente de espectro reducido cuando se polariza de forma directa la unión *p-n* del mismo y circula por él una corriente eléctrica [69].

### 2.2.2 Aleación Manganeso-Galio (MnGa)

La aleación de manganeso-galio (MnGa) tiene estructura cristalina tetragonal centrada en la cara con cuatro átomos por celda, sus parámetros de red son:  $a = b = 3.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.65 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , la longitud de enlace (Mn-Ga) es de  $2.67 \text{ \AA}$ . Grupo espacial  $p4/mmm$ . En la figura 5 se puede observar la celda unitaria [70].



**Figura 5.** Celda unitaria de la aleación MnGa con estructura cristalina tetragonal centrada en la cara.

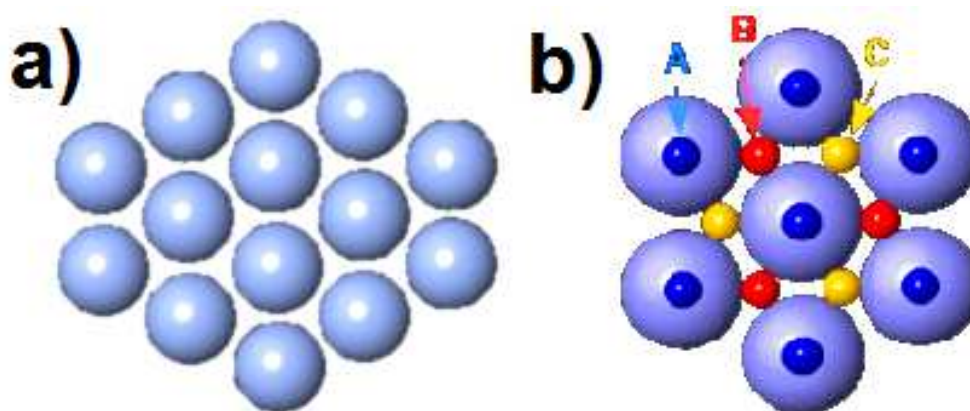
Las aleaciones de manganeso y galio tienen varias propiedades deseables como alta polarización de espín. Sus propiedades magnéticas dependen de la estequiometría Mn:Ga, siendo ferromagnético para MnGa, ferrimagnético para  $Mn_{2-3}Ga$ , y antiferromagnético para

$Mn_3Ga$ . En varias fases en las que el número de átomos de Mn es mayor o igual al número de átomos de Ga son ferromagnético con alta temperatura de Curie. La “fase  $\delta$ ”  $Mn_{3-\delta}Ga$ , con  $\delta$  en el rango de 1.5–1.8, es muy prometedora para aplicaciones en la espintrónica debido a su elevado momento magnético [11, 13].

### 2.3 Empaquetamiento compacto

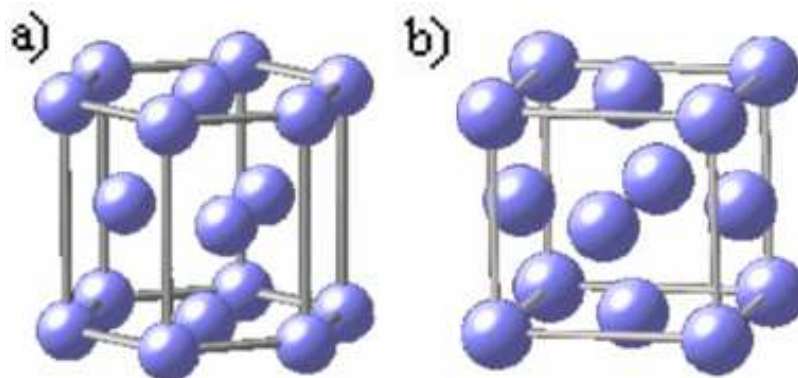
Los materiales se pueden clasificar en base al arreglo interno de sus constituyentes como amorfos ó cristalinos, los primeros carecen de orden de largo alcance. Los cristales pueden clasificarse en uno de los siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, trigonal (romboédrico), monoclinico y triclínico, y en una de las catorce redes de Bravais que están contenidas en estos siete sistemas cristalinos. La estructura cristalina se conforma de la superposición de una “base” (unidad repetitiva, que puede ser un átomo, molécula, o agregado de partículas) y una red cristalina (red de Bravais) [71].

El arreglo cristalino con el ordenamiento más compacto se logra al colocar esferas sólidas que se tocan formando capas en la que cada esfera está en contacto con otras seis, figura 6 a). En la figura 6 b) están marcadas las posiciones A, B ó C en las cuales se puede colocar una segunda capa. La forma más compacta de acomodar la segunda capa es en los sitios B o C.



**Figura 6.** a) Representación del ordenamiento compacto de un grupo de esferas en un plano. b) Los sitios marcados como A, B y C representan las posiciones donde se puede colocar una segunda capa.

Ahora si llamamos “a, b o c” a todas las capas cuya posición coincide con las posiciones marcadas como “A, B o C” de la figura 6 b), entonces, una sucesión de capas puede describirse con la secuencia de letras que las identifican. Si la secuencia es periódica del tipo a b a b a b a b ... entonces obtenemos lo que se conoce como empaquetamiento hexagonal compacto ó hcp del inglés *hexagonal compact packing*; el cual coincide con la red de Bravais hexagonal, con dos átomos por celda. Ahora, si la secuencia de las capas es periódica del tipo a b c a b c a b c ... recibe el nombre de empaquetamiento cúbico compacto, el cual coincide con la red de Bravais cúbica centrada en las caras ó fcc del inglés *face centered cubic*, con cuatro átomos por celda [72, 73]. En la figura 7 podemos ver las celdas con estructuras a) hexagonal y b) fcc.



**Figura 7.** a) Celda de la estructura hexagonal compacta (hcp), b) celda unitaria de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc).

Algunas características de los empaquetamientos compactos son:

- 1.- En ambos empaquetamientos las esferas ocupan el 74% del espacio disponible y estas son las maneras más compactas posibles de acomodarlas.
- 2.- En ambos empaquetamientos compactos cada esfera está en contacto con otras doce.
- 3.- En los empaquetamientos compactos hay dos tipos importantes de sitios ó intersticios, los tetraédricos y los octaédricos.

Los sitios tetraédricos se forman entre cuatro esferas, tres de la misma capa y una de la capa contigua, mientras que los sitios octaédricos se forman entre dos conjuntos de tres esferas de capas contiguas. El número de sitios octaédricos en una porción del espacio es igual al número de esferas contenidas en el mismo espacio [74].

Para el caso específico de la fase wurtzita su estructura es hexagonal compacta con dos átomos diferentes por “base”, lo cual hace que no sea tan compacta como lo sería con sólo un átomo por “base”. La estructura zincblenda es fcc con dos átomos diferentes por “base”. El GaN puede cristalizar en una de estas dos estructuras.

En volumen, todos los materiales binarios de los grupos III-V tienen estructura zincblenda, con excepción de los nitruros, los cuales tienen estructura wurtzita. Si bien esto es en el volumen, no es así a dimensiones menores, ya que se han publicado reportes de nanoalambres con estructura wurtzita de GaAs [75] e InP [76], además de reportes de nanoalambres de GaP con grandes segmentos con estructura wurtzita [77]. Los nanoalambres de InAs presentan principalmente fase wurtzita [78] e incluso hay reportes de nanoalambres de GaN en fase wurtzita y zincblenda [79]. Este intermezclado está relacionado con la dirección de crecimiento del nanoalambre y al hecho de que en ambas estructuras cristalinas los átomos de Ga y N tienen coordinación 4. Como podemos ver, la estructura cristalina estable en el volumen no necesariamente es la única posible a escala nanométrica.

## **2.4 Nanoestructuras 1D y 2D**

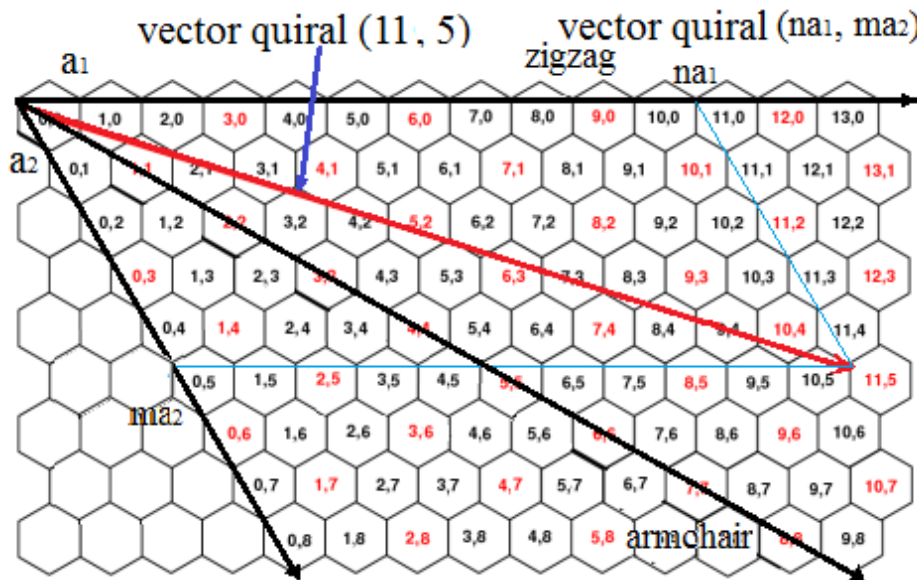
### **2.4.1 Nanoestructuras 1D: nanoalambres y nanotubos**

En particular las nanoestructuras unidimensionales, cuyos portadores eléctricos están confinados en dos direcciones (perpendiculares al eje de crecimiento), como los nanoalambres (NWs) y los nanotubos (NTs) son atractivos tecnológicamente por las aplicaciones que tienen. Proponer nuevos materiales 1D a escala nanométrica es importante porque presentan cambios interesantes de sus propiedades físicas como: modificaciones en la densidad de estados electrónicos, la forma de las bandas electrónicas [80], o la movilidad de portadores de carga eléctrica [81], las cuales difieren notablemente de las observadas en el volumen. También podemos observar algunos efectos como: termoelectricidad [82], piezoresistencia [83], fotoluminiscencia [84] ó superelastisidad [85] que no se presentan en

los mismos materiales en volumen. También se han estudiado plasmones en algunos de ellos [86] y en algunos casos como varían sus propiedades con el tamaño. Los NWs son apropiados para la emisión y detección de luz, ya que pueden formar guías de luz para un rango de diferentes diámetros [87].

En la literatura se han encontrado reportes de nanoestructuras 1D hechas con nanoalambres de GaN monocristalinos, nanotubos y estructuras *core-shell* (en las cuales se usan dos materiales o dos estructuras distintas, una dentro de la otra). NWs de GaN con estructura wurzita se han aplicado a una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos como transistores de efecto de campo (FET) [88], fuentes de iluminación a escala nanométrica, componentes fotónicos [89], fotodetectores UV con discos cuánticos [90], láseres [91], y sensores de hidrógeno [92]. La aplicación de NW de GaN en estos dispositivos ha sido posible gracias a la optimización de los parámetros de crecimiento, pues es muy importante controlar la calidad, la dirección de crecimiento y el tamaño.

Por otra parte los nanotubos son estructuras unidimensionales bastante interesantes. En la figura 8, podemos ver la estructura de una hoja de hexagonal la cual si se enreda siguiendo un vector (conocido como vector quirral), cuyas coordenadas están sobre los ejes  $a_1$  y  $a_2$ , podemos construir un nanotubo.



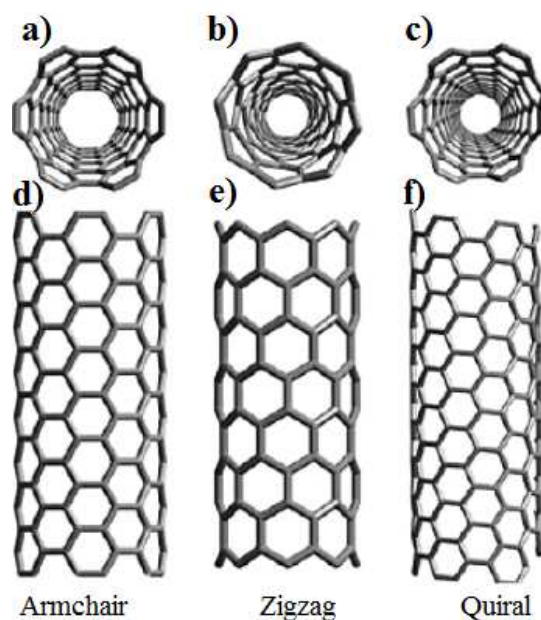
**Figura 8.** Vector quirral  $(na_1, ma_2)$  que determina el tipo de nanotubo y el borde que se obtendrá al enrollar una hoja hexagonal a lo largo del mismo.

El diámetro del NT está relacionado con el número de veces enteras que se repita el vector seleccionado y la geometría está determinada por las coordenadas de dicho vector. Cabe mencionar que las propiedades de los NTs dependen principalmente de la geometría que adquiere al enrollarlo, la cual depende de las coordenadas del vector quiral.

Los NTs se pueden clasificar, considerando las coordenadas del vector quiral, en:

- 1.- NTs zigzag cuando las coordenadas del vector quiral son de la forma  $(na_1, 0)$
- 2.- NTs armchair cuando las coordenadas del vector quiral son de la forma  $(na_1, na_2)$
- 3.- NTs quirales cuando las coordenadas del vector quiral son de la forma  $(na_1, ma_2)$

En la figura 9 podemos observar la vista superior, a), b), c), y lateral, d), e), f), de los tres tipos generales de nanotubos (armchair, zigzag y quiral), que se genera a partir de una red bidimensional hexagonal.



**Figura 9.** Vista superior, a), b), c), y lateral, d), e), f), de los tres tipos generales de nanotubos: a), d) armchair, b), e) zigzag, y c), f) quiral.

Algunas de las técnicas reportadas en la literatura para crecer GaN 1D son: epitaxia en fase vapor con metal-orgánicos (MOVPE), epitaxia de haces moleculares asistida con plasma (MBE), depósito químico en fase vapor (CVD), evaporación térmica y depósito químico en fase vapor de metal-orgánicos pulsado (MOCVD) entre otros.

## 2.4.2 Nanoestructuras 2D: películas delgadas

Las películas delgadas son estructuras que se pueden considerar bidimensionales debido a que el espesor de las mismas es despreciable en comparación con el largo y ancho. La importancia de la obtención de películas delgadas se debe a las aplicaciones que tienen en dispositivos tales como computadoras o microelectrónicos de estado sólido. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales. A continuación mencionaremos algunos de los métodos empleados en el crecimiento de películas delgadas:

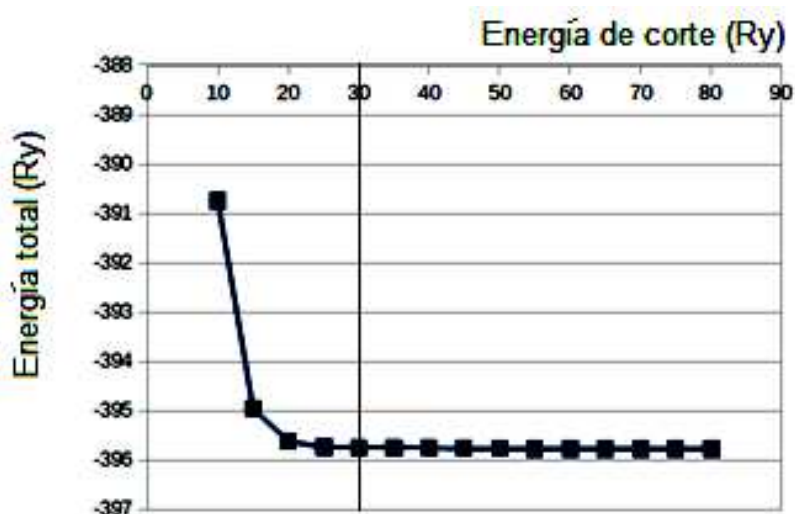
- 1.- Métodos Físicos: evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones, etc.), epitaxia de haces moleculares (MBE).
- 2.- Métodos Físico-químicos: *sputtering* (de diodo, reactivo, de polarización, magnético, etc.), procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación), procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización, etc.).
- 3.- Métodos Químicos en Fase Gaseosa: depósito químico en fase vapor (CVD, MOCVD, APCVD, LPCVD, LCVD, PECVD), epitaxia en fase vapor (VPE), implantación iónica.
- 4.- Métodos Químicos en Fase Líquida: electrodeposición (electrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética, etc.), epitaxia en fase líquida (LPE), técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización, etc.) [93].

Se ha encontrado en la literatura que es posible crecer películas delgadas de la aleación MnGa, con estructura  $L1_0$ , epitaxialmente sobre GaN(0001) a lo largo de la dirección [111] con una interfaz bien definida [70]. Se ha demostrado que cuando se deposita Mn sobre GaN(0001) este se difunde y forma la aleación MnGa, esta capa formada tiene una periodicidad  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  y una proporción Mn:Ga=1:3. En la cual la densidad de estados superficiales está dominada por el Mn [14].

## 2.5 Metodología

Para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de nanoalambres y nanotubos de GaN utilizando la teoría del funcional de la densidad periódica (DFT) se realizaron cálculos de la energía total. Para lo cual se usó el código PWscf del paquete Quantum-ESPRESSO. ESPRESSO significa “opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization” y PWscf “*Plane Wave, self-consistent field*” [94]. La energía de correlación e intercambio se trató con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) implementadas mediante la parametrización de Perdew, Burke and Enzerholf (PBE) [95]. La interacción electrón-ion se modeló usando pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt [52]. Los electrones de los orbitales 3d del Ga fueron considerados como electrones de valencia.

Usamos una energía cinética de corte de 30 y 240 Ry para representar la función de onda y la densidad de carga, respectivamente. La determinación de este parámetro se logra al graficar el valor de la energía total del material en el volumen (GaN y MnGa) como función de la energía de corte y se elige aquella que es lo bastante grande para representar el sistema (la energía total no cambia demasiado con respecto a valores de energía de corte mayor), pero lo bastante pequeña para no consumir demasiados recursos computacionales. En la figura 10 podemos ver la gráfica obtenida para el caso de GaN en el volumen.



**Figura 10.** Energía total (Ry) vs energía de corte (Ry) para el GaN en el volumen.

El mapeo de la zona de Brillouin se llevó a cabo usando el esquema de puntos especiales de Monkhorst–Pack [47] con un enmallado de (3, 3, 3) para el material en el volumen y de (1, 1, 9) para las estructuras unidimensionales. El criterio de convergencia empleado en los cálculos para la autoconsistencia es que el cálculo continuará hasta que la nueva energía total calculada varié con respecto a la anterior en menos de una millonésima de Rydberg.

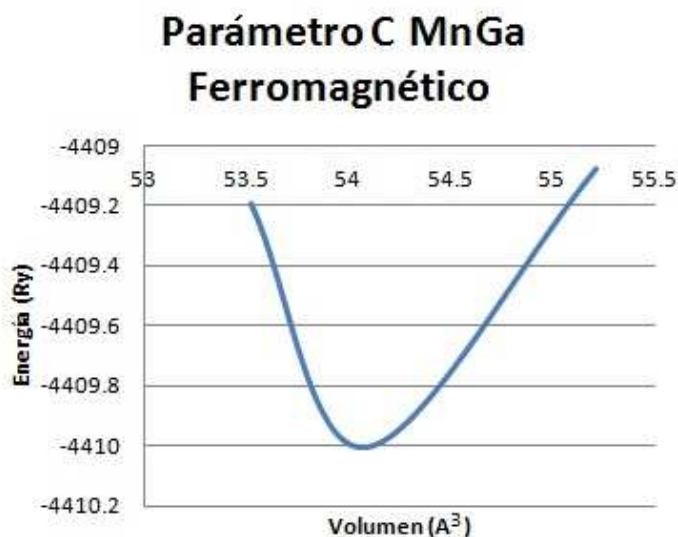
Primero optimizamos los parámetros de red del GaN, con estructura wurtzita, en el volumen y obtuvimos los valores de  $a = 3.22 \text{ \AA}$  y  $c = 5.23 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1.624$ ), los cuales son muy cercanos a los valores experimentales reportados de  $a = 3.19 \text{ \AA}$  y  $c = 5.189 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1.627$ ) [65]. Estos valores se obtuvieron variando uno de los parámetros mientras el otro parámetro se mantiene constante, después tomamos como nuevo valor del parámetro que se varió aquel que proporcione el valor mínimo de la energía total. Se repite este proceso pero esta vez variando el parámetro que se había dejado constante y fijando el otro parámetro. Después se compara el nuevo valor del parámetro con su valor de la iteración anterior hasta que la variación entre ambos parámetros es menor a una milésima de angstrom. Usualmente se comienza con valores cercanos a los reportados en la literatura (si se conocen) y si el valor optimizado queda muy lejos del valor experimental se concluye que los pseudopotenciales elegidos no son adecuados para representar el sistema y se seleccionan otros.

Para la construcción de las superceldas consideramos nanoalambres y nanotubos infinitos alineados verticalmente. El espacio de separación entre las superficies de dos NWs se optimizó para la estructura de menor diámetro, variando la distancia de separación hasta que el valor de la energía total no cambia en 3 cifras significativas, obteniendo un valor de  $7 \text{ \AA}$ . Para garantizar que no habrá interacción con las copias se incremento este valor a  $10 \text{ \AA}$ , se usó este valor para todos los NWs y NTs. Se consideraron 5 diferentes diámetros para los nanoalambres y dos diferentes estructuras para los nanotubos (con terminación zigzag y armchair). Cada supercelda usada para construir los nanoalambres está compuesta de dos bicapas de GaN. Para construir los nanotubos fue necesario optimizar el parámetro de red de una hoja de GaN con estructura hexagonal, obteniendo un valor de  $3.29 \text{ \AA}$  para el

parámetro de red bidimensional. Se optimizó la geometría dejando que se relajaran las posiciones de todos los átomos.

El estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la aleación MnGa(111) se llevó a cabo usando la teoría del funcional de la densidad considerando la polarización del espín (SP-DFT). Tal como está implementada en el código PWscf del paquete Quantum-ESPRESSO [94]. La energía de correlación e intercambio se trató usando GGA con la parametrización PBE [95]. La interacción electrón-ion se modeló usando pseudopotenciales ultrasuaves, considerando explícitamente los electrones de los orbitales d del Ga y del Mn. Usamos una energía cinética de corte de 30 y 240 Ry para representar la función de onda y la densidad de carga, respectivamente. El mapeo de la zona de Brillouin se llevó a cabo usando el esquema de puntos especiales de Monkhorst–Pack [47] con un enmallado de (3, 3, 3) para el volumen y de (9, 9, 1) para la superficie. El criterio de convergencia empleado en los cálculos para la autoconsistencia es que el ciclo continuará hasta que la nueva energía total calculada varíe con respecto a la anterior en menos de una millonésima de Rydberg.

Primero optimizamos los parámetros de red de la aleación MnGa, con estructura tetragonal, en el volumen y carácter ferromagnético (configuración más estable) obtuvimos los valores de  $a = 3.83 \text{ \AA}$  y  $c = 3.72 \text{ \AA}$ , los cuales son cercanos a los valores experimentales reportados de  $a = 3.89 \text{ \AA}$  y  $c = 3.65 \text{ \AA}$  [70]. Para la optimización de parámetros estructurales primero variamos el parámetro “a”, dejando el parámetro “c” constante y se toma como el nuevo valor del parámetro “a” aquel que tenga el valor de la energía total menor. Después se varía el parámetro “c” dejando el parámetro “a” constante y se toma como el nuevo valor del parámetro “c” aquel que proporcione el valor mínimo de la energía total. Se repite este proceso y se compara el nuevo valor del parámetro obtenido con el anterior hasta que la variación de cada parámetro es menor a una milésima de angstrom. Una de las gráficas utilizadas en este proceso se puede observar en la figura 11, en esta imagen podemos ver como varia el valor de la energía total como función del volumen de la celda unitaria (el cual varia debido a que el parámetro “c” no es constante) para el caso ferromagnético.



**Figura 11.** Energía total en Rydbergs como función del volumen de la celda unitaria, empleada en la determinación de los parámetros estructurales del MnGa en el volumen.

Posteriormente construimos las superceldas con el eje  $z$  perpendicular a la superficie (111). Consideramos la geometría de “rebanadas”, con 7 capas atómicas y cada una con 4 átomos (2 de Ga y 2 de Mn), donde se congelan las posiciones atómicas de la capa central para simular el ambiente de volumen. El espacio de separación entre la superficie superior de una rebanada de material e inferior de la copia inmediata se optimizó para la periodicidad  $1 \times 1$ , variando la distancia de separación hasta que el valor de la energía total no cambia en 3 cifras significativas, obteniendo un valor de  $8 \text{ \AA}$ . Para garantizar que no habrá interacción con sus copias se incremento este valor a  $10 \text{ \AA}$ , usándose este valor de la separación para todas las periodicidades. La periodicidad superficial de las superceldas empleadas en los cálculos son  $1 \times 1$  para el caso estequiométrico y  $2 \times 1$  para los casos rico en Mn y rico en Ga. El número de átomos en la superficie no es constante para los casos: rico en Ga y rico en Mn, pues estos casos se pueden estudiar con vacancias o sustitución selectiva. Se optimizó la geometría dejando que se relajaran las posiciones atómicas de todos los átomos.

Al final del proceso se recopilan los datos de interés, como el valor de la energía total para determinar las energías de formación y con ellas la estabilidad de los sistemas de estudio, la longitud de enlace y los cambios en las posiciones atómicas después de la

relajación. Usando el visor gráfico XCrysDen [96] se puede observar la geometría final de los sistemas. A partir de los archivos de salida se pueden hacer varios cálculos y simulaciones adicionales, entre ellos, gráficas de la densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS), diagramas de bandas y simulaciones de imágenes de STM, entre otros.

En todos los sistemas estudiados (GaN NW, GaN NT y aleación MnGa(111)) se dejaron sin saturar los enlaces sueltos, esto con la intención de estudiar su interacción con sustancias seleccionadas en una etapa posterior, no reportada en esta tesis.

---

## Capítulo 3. Discusión de resultados

---

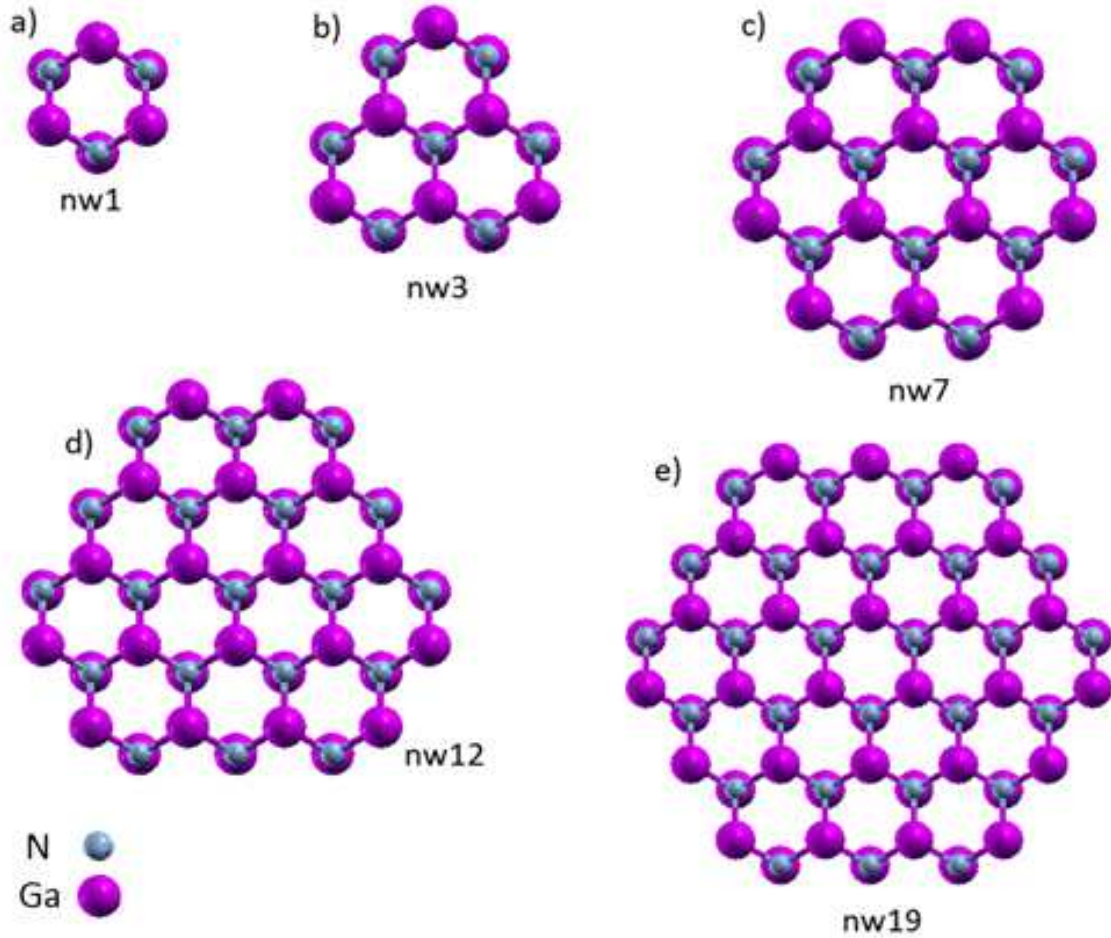
En este capítulo presentamos y discutimos los resultados de los cálculos de las propiedades estructurales, como los parámetros de los materiales en el volumen, distancias interatómicas después de la relajación), electrónicas (densidades de estados totales (DOS) con espín (para MnGa) y sin espín (para GaN), densidades de estados proyectadas (PDOS), densidad de estados local (LDOS) y diagramas de bandas; energías de formación y propiedades magnéticas (para la aleación MnGa), así como las imágenes calculadas de STM para las diferentes periodicidades de la superficie MnGa(111). También se comentará acerca de cómo se determinaron los parámetros empleados para la simulación de las imágenes de STM.

### 3.1 Nanoalambres de GaN (0001)

El estudio de las propiedades de los nanoalambres de GaN se llevó a cabo considerando 5 diámetros diferentes todos con estructura wurtzita y dirección de crecimiento [0001]. En la figura 12, se muestra el corte transversal de las nanoestructuras así como el nombre con el que se representarán de ahora en adelante.

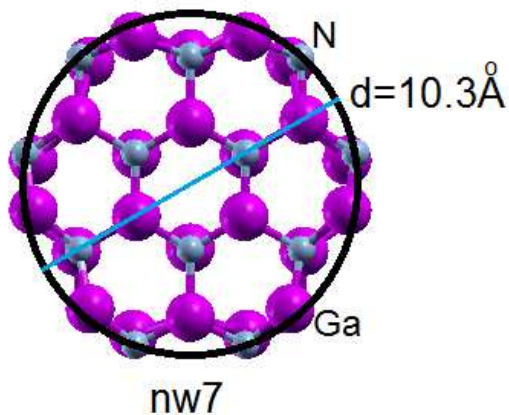
El nombre genérico dado para los nanoalambres es nw y el número que les sigue está relacionado con el número de hexágonos que se pueden ver en el corte transversal. Mientras más hexágonos tienen las estructuras, mayor es su diámetro. Cabe mencionar que nw1, nw7 y nw19 tienen un hueco en el centro del nanoalambre (estructura hexagonal), mientras que nw3 y nw12 tienen átomos de Ga y N en el centro (estructura triangular).

Las posiciones de los átomos en la figura 12 corresponden a las coordenadas ideales, las que tendrían los átomos del nanoalambre si se encontraran en un ambiente de volumen. Una vez relajadas las estructuras, procedemos a calcular las propiedades de interés.



**Figura 12.** Corte transversal de los NWs de GaN con estructura wurtzita, crecidos a lo largo de la dirección [0001] para los 5 diferentes diámetros contemplados en este trabajo.

Para determinar del diámetro de los NWs, se supuso que este es igual al diámetro de un círculo que toca el centro de los átomos superficiales, después de la relajación estructural. En la figura 13 podemos ver un esquema de cómo se determinaron los diámetros.



**Figura 13.** Diámetro del nw7, después de la relajación estructural, se supone igual al diámetro de un círculo que toca el centro de los átomos superficiales. Los círculos morados representan átomos de Ga, los grises átomos de N.

### 3.1.1 Propiedades estructurales

Como parte del análisis de las propiedades estructurales, se optimizaron los parámetros del GaN en el volumen (ver 2.5 Metodología) y se compararon con los valores experimentales reportados en la literatura. Hay otros parámetros de interés para los nanoalambres de GaN, tales como el diámetro, el número de átomos (Ga y N) en cada supercelda, la distancia inter atómica Ga-N, la distancia Ga-Ga en el plano XY (que para el material en el volumen corresponde al valor del parámetro “a”); mismas que se encuentran resumidas en la tabla 1. Para todas las superceldas de los nanoalambres, se tomó como constante de red el valor del parámetro “c” optimizado.

Sistema	Distancia Ga-Ga (Å) en el plano XY	Parámetro c (Å)	Diámetro (Å)	Distancia Ga-N promedio (Å)	# de átomos/celda	
					Ga	N
nw1	2.84	5.23	4.6	1.91	6	6
nw3	3.33	5.23	7.3	1.90	13	13
nw7	2.96	5.23	10.3	1.91	24	24
nw12	3.26	5.23	13.4	1.97	37	37
nw19	3.21	5.23	16.5	1.98	54	54
Volumen	3.22	5.23		1.98	2	2
Exp.	3.19 [65]	5.189 [65]				

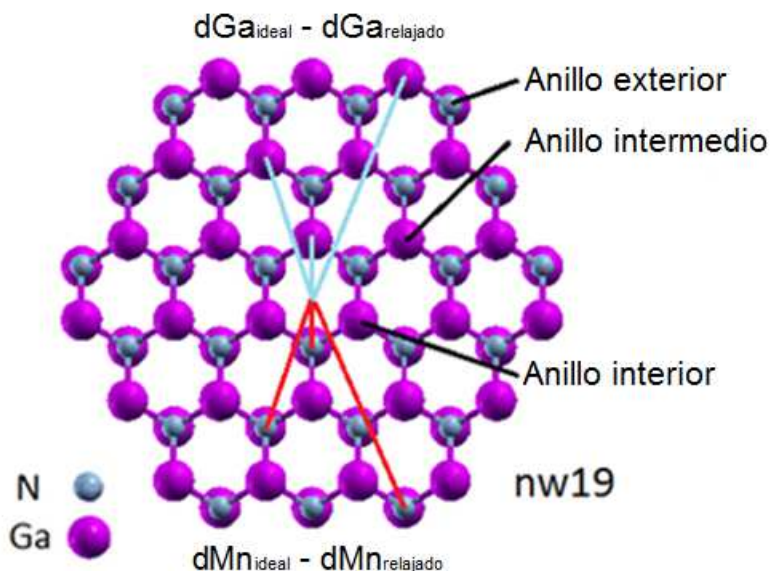
**Tabla 1.** Parámetros a y c optimizados para el GaN en el volumen y valor experimental reportado en la literatura, distancia Ga-Ga de los NWs después de la relajación, el parámetro c se mantuvo constante. Diámetro de los nanoalambres, distancias Ga-N promedio y número de átomos/celda de Ga y N.

Como podemos ver de la tabla 1, si comparamos el valor promedio de la distancia interatómica Ga-N con el valor obtenido para el material en el volumen notamos que en todos los casos es menor, lo que nos hace pensar que la estructura después de relajarse se modifica de tal forma que los átomos se encuentran más juntos los unos de los otros. Esto se debe a que en los nanoalambres se pierde ese ambiente de volumen que tenían los átomos, es decir aparece el efecto de la ruptura de la periodicidad.

Usar valores promedios de toda la estructura es una opción que permite analizar el comportamiento de los átomos después de la relajación. Conviene recordar que tenemos dos tipos de geometría en los NWs, hexagonal (nw1, nw7 y nw19) y triangular (nw3 y

nw12), por lo que un análisis por separado es conveniente. Si consideramos el cambio de las propiedades como función del diámetro, los resultados varían de manera arbitraria, pero si se estudian considerando las geometrías hexagonal y triangular por separado empezamos a ver un comportamiento lógico. Por ejemplo las distancias Ga-Ga de las estructuras nw1 (2.84 Å), nw7 (2.96 Å) y nw19 (3.21 Å) crecen en dirección del valor del parámetro a del volumen (3.22 Å), mientras que para nw3 (3.33 Å) y nw12 (3.26 Å) va disminuyendo en dirección del parámetro de red del volumen. Para el promedio de las distancias Ga-N se presenta un crecimiento de este valor en dirección del valor obtenido para el material en el volumen (1.98 Å) en las geometrías, hexagonal nw1 (1.91 Å), nw7 (1.91 Å) y nw19 (1.98 Å) y triangular nw3 (1.90 Å) y nw12 (1.97 Å). El que la magnitud de estas cantidades se dirija a los valores del material en el volumen se debe a que al ir incrementando el diámetro de los nanoalambres la proporción superficie/volumen disminuye, es decir, más átomos tienen un ambiente de volumen, con lo que al promediar estos valores para estructuras grandes el efecto debido a la ruptura de la simetría de traslación afecta a menos átomos recuperando así el valor de la propiedad que tenía el material en el volumen. Hay que tener cuidado de considerar la geometría de los NWs y no solo el diámetro.

Alternativamente, se consideró medir la distancia que hay entre los átomos de cada estructura con el centro de la misma. Calculamos la diferencia entre el valor obtenido de esta distancia antes y después de la relajación. El sistema antes de la relajación estructural lo llamaremos ideal. Se muestra una representación esquemática en la figura 14.



**Figura 14.** Representación esquemática de la distancia medida desde cada átomo de Ga(N) de cada nanocable hacia el centro del mismo. En este caso tomamos el nw19 que es el nanocable con mayor diámetro y en él se pueden observar los anillos propuestos para obtener los valores promedios.

Se aprecia que la distancia de cada átomo con el centro depende de la configuración, uno espera que átomos con una distancia similar al centro presentaran un comportamiento similar, por lo que podemos imaginar anillos concéntricos que contienen átomos de Ga y N. Posteriormente calculamos el valor promedio de cada uno de estos anillos para cada especie (Ga y N), los valores obtenidos se resumen en la tabla 2.

Sistema	Elemento	$d_{ideal} - d_{relax}$ (Å)		
		Anillo externo	Anillo intermedio	Anillo interno
nw1	Ga	0.21		
	N	-0.05		
nw3	Ga	0.11		
	N	-0.06		
nw7	Ga	0.09	0.02	
	N	-0.06	-0.04	
nw12	Ga	0.08	-0.01	
	N	-0.06	-0.04	
nw19	Ga	0.07	-0.02	-0.01
	N	-0.06	-0.04	-0.02

**Tabla 2.** Valores promedio calculados desde la posición de cada átomo de Ga(N) de cada anillo, hacia el centro del nanocable en la configuración ideal menos su valor después de relajar las coordenadas atómicas.

De acuerdo a la forma en la que definimos la diferencia, el valor de la distancia en la estructura ideal menos el valor de la distancia después de la relajación, si el resultado es positivo significa que esa especie atómica se mueve hacia el centro del nanoalambre después de la relajación; por lo tanto un signo negativo significa que se mueve en la dirección opuesta. En todos los casos, los átomos de Ga más externos (los cuales tienen un diámetro atómico grande y poca electronegatividad) se mueven hacia el centro de la estructura, mientras que los átomos de N más externos (con menor diámetro atómico y mayor electronegatividad) se alejan del centro del nanoalambre. Este es un efecto de superficie, pues este comportamiento es más pronunciado para los átomos externos y es menor para los átomos internos, los cuales tienen un ambiente más parecido al del volumen. Este efecto también ha sido observado en nanoalambres de sulfuro de zinc (ZnS), donde los átomos más externos de zinc (Zn, componente con mayor diámetro atómico y menor electronegatividad) se mueven hacia el centro del nanoalambre, mientras los átomos de azufre (S, componente con menor diámetro atómico y mayor electronegatividad) se alejan del centro de la estructura [97].

### **3.1.2 Propiedades electrónicas**

Esta sección está dedicada al estudio de las propiedades electrónicas de los nanoalambres de GaN. Primero se calcularon los diagramas de bandas. Graficamos la energía como función de  $k$  a lo largo de la dirección [0001] desde el punto  $\Gamma$  hasta el punto A. También se realizaron gráficas de la densidad de estados totales (DOS) y proyectadas (PDOS). El valor cero de energía se hizo coincidir con el último estado ocupado de la banda de valencia. En la figura 15 se observan los diagramas de bandas y DOS del lado izquierdo y los PDOS correspondientes del lado derecho, para las estructuras a) nw1, b) nw3, c) nw7, d) nw12, y e) nw19. En todos los casos, los nanoalambres se comportan como semiconductores.

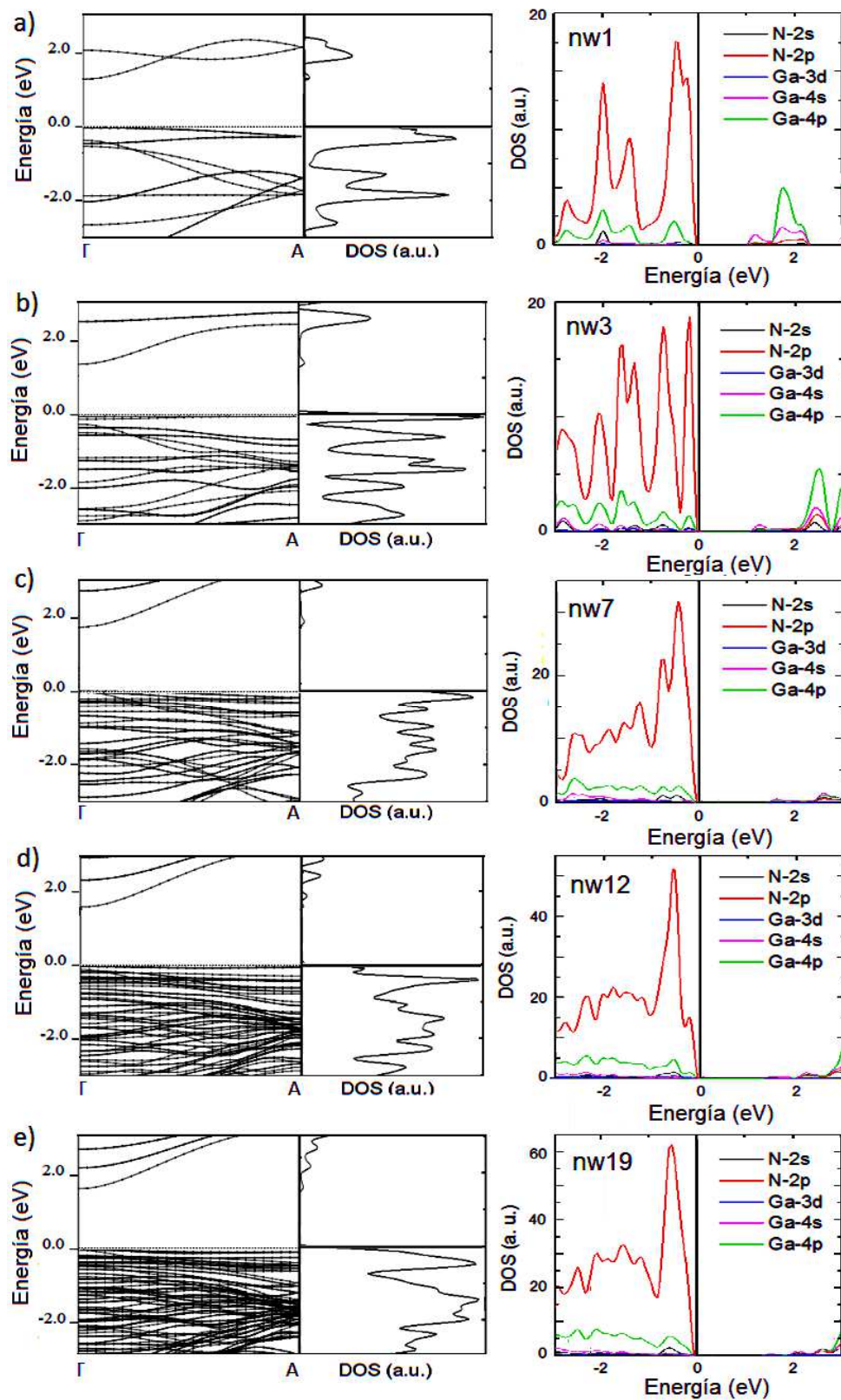
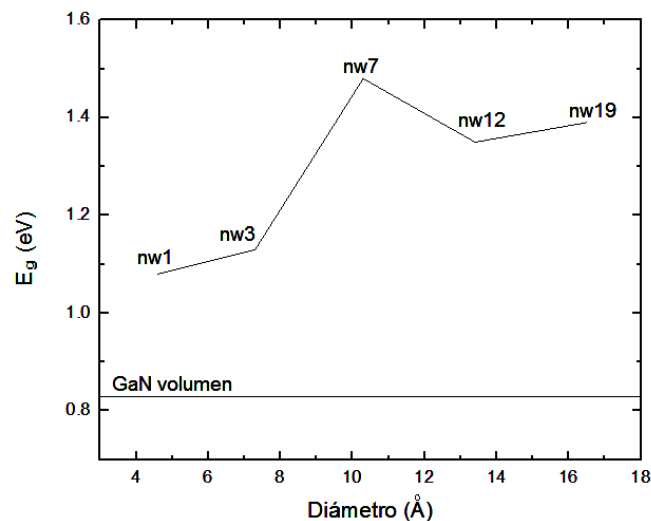


Figura 15. Estructura de bandas y DOS (a la izquierda), PDOS (a la derecha) de los NWs de GaN estudiados: a) nw1, b) nw3, c) nw7, d) nw12, e) nw19. El valor cero de energía coincide con el último estado ocupado.

Las gráficas de PDOS indican que la mayor parte de los estados que forman la banda de valencia, cerca de la brecha energética, provienen de estados de los orbitales 2p del nitrógeno, mientras que la banda de conducción, a pocos eV por encima de la brecha energética, está constituida en su mayor parte por estados provenientes de orbitales 4p del galio. Las contribuciones de otros orbitales en esta región son menores.

Debemos mencionar que DFT no determina correctamente la brecha energética ( $E_g$ ), sólo da una estimación, por lo tanto el calcular este valor para los nanoalambres sólo sirve para observar el comportamiento de manera cualitativa, esto si pensamos que el error es aproximadamente el mismo para todos los sistemas considerados. A continuación se reportan los valores obtenidos en nuestros cálculos para tener una idea de cómo varía la brecha energética con el diámetro,  $E_g = 1.08$  eV para nw1, 1.13 eV para nw3, 1.48 eV para nw7, 1.35 eV para nw12, y 1.39 eV para nw19. El análisis de esta propiedad tomando en cuenta la geometría de los NWs (hexagonal y triangular) no es suficiente para determinar u observar una tendencia. Es bien sabido que para nanoalambres semiconductores,  $E_g$  cambia con el diámetro, sin embargo, en este caso lo hace de forma no monotónica. Nuestros resultados indican que  $E_g$  se incrementa para diámetros pequeños hasta un valor dado y después disminuye para crecer de nuevo. En la figura 16 podemos observar una gráfica de  $E_g$  vs diámetro, donde la línea horizontal representa el valor calculado de  $E_g$  para el material en el volumen,  $E_g = 0.83$  eV.

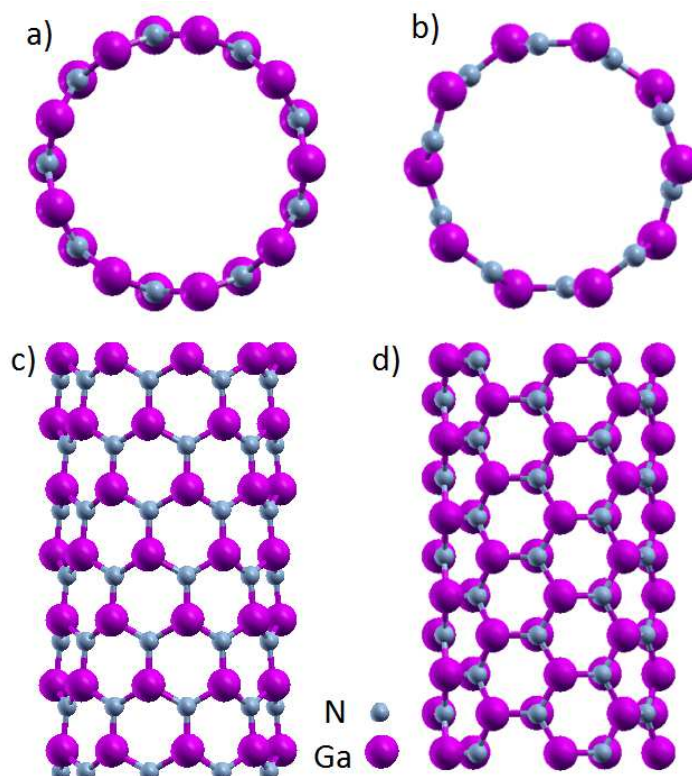


**Figura 16.**  $E_g$  vs diámetro para los nanoalambres de GaN estudiados. La línea horizontal representa el valor de  $E_g$  calculado para el material en el volumen.

Como se puede ver el valor de  $E_g$  calculado para el volumen está muy lejos del valor experimental ( $E_g = 3.47$  eV a 0 K) [98], pues como se mencionó DFT no es bueno para determinar  $E_g$ , este error se puede corregir con cálculos adicionales usando GW u otra teoría que nos permita contemplar auto-interacciones de una manera adecuada, no calculados en este trabajo de tesis.

### 3.1.3 Nanotubos de GaN

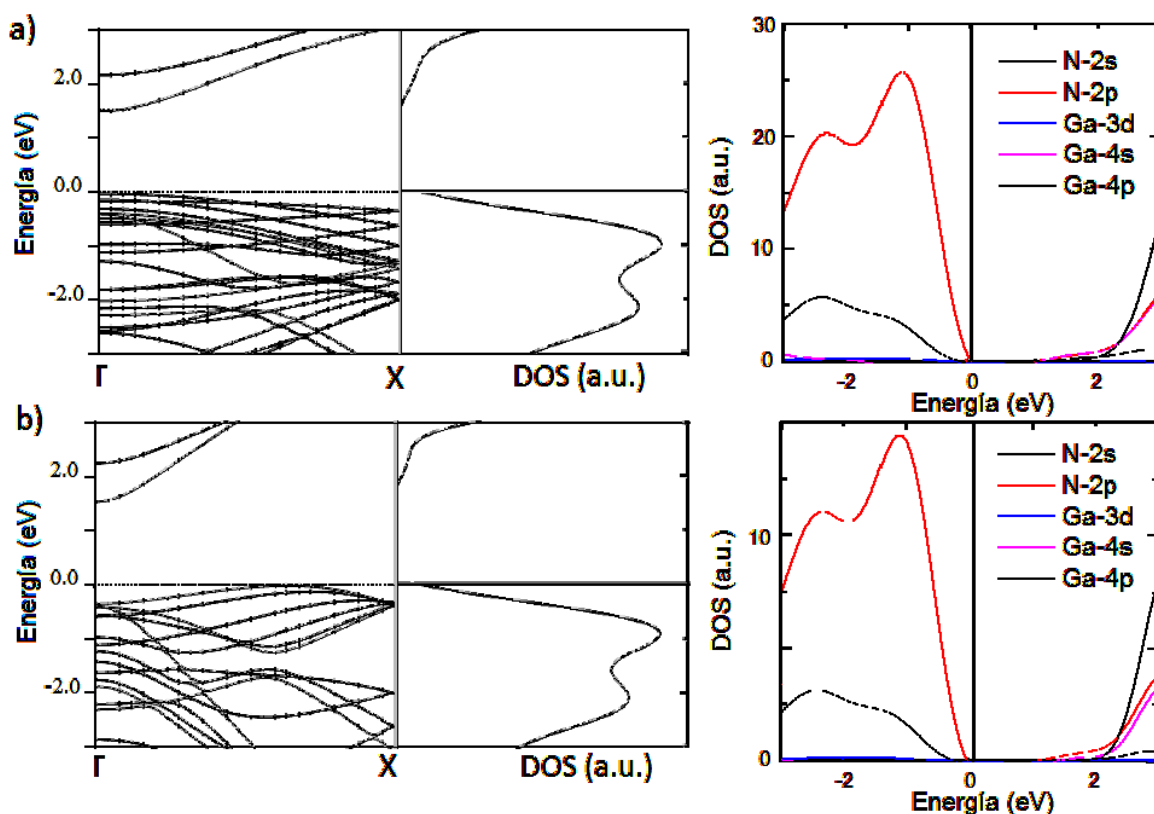
En la figura 17 a) presentamos la vista superior y c) lateral del nanotubo con terminación Zigzag, y b) vista superior y d) lateral del nanotubo con terminación armchair de GaN considerados en este trabajo. Los círculos grises representan átomos de N y los morados representan átomos de Ga. El vector quiral del NT con terminación en zigzag es  $(9, 0)$  y el del NT con terminación *armchair*  $(5, 5)$ .



**Figura 17.** a) Vista superior y c) lateral del nanotubo  $(9,0)$  con terminación Zigzag y b) vista superior y d) lateral del nanotubo  $(5,5)$  con terminación *armchair*.

En la figura 18 presentamos el diagrama de bandas, la DOS a la izquierda y la PDOS a la derecha. En a) están las gráficas correspondientes al nanotubo *zigzag* y en b) las correspondientes al nanotubo *armchair*. La energía se graficó como función de  $k$  a lo largo de la dirección [0001], desde el punto  $\Gamma$  hasta el punto X. El valor cero de energía coincide con el último estado ocupado. La estructura de bandas indica que el nanotubo *zigzag* se comporta como un semiconductor de banda prohibida directa,  $E_{g(\text{direct})}=1.42$  eV, mientras que el nanotubo *armchair* como un semiconductor de banda prohibida indirecta,  $E_{g(\text{indirect})}=1.38$  eV.

En los PDOS se observa que, al igual que en los nanoalambres, la mayor parte de los estados de la banda de valencia (cerca de la banda prohibida) están formados por orbitales 2p del nitrógeno y la mayoría de los estados de la banda de conducción provienen de los orbitales 4p del galio.



**Figura 18.** Presentamos la estructura de bandas y densidad de estados total (izquierda) y las proyecciones (derecha) de los nanotubos con terminación a) *zigzag* y b) *armchair*. La energía se graficó como una función del vector de onda  $k$  a lo largo de la dirección [0001] desde el punto  $\Gamma$  hasta el punto X el cual corresponde a  $(0, 0, 1/2) 2\pi/c$ , donde  $c$  es el parámetro de red. El valor cero de energía coincide con el último estado ocupado.

Los nanotubos con vector quiral de la forma  $(na_1, ma_2)$  usualmente son menos estables que los considerados en este trabajo y hay una gran variedad para escoger; lo cual sería parte de un trabajo completamente nuevo, no considerado en esta tesis.

### 3.1.4 Propiedades energéticas

Para estudiar la estabilidad de las nanoestructuras 1D (nanoalambres y nanotubos) calculamos la energía de formación ( $E_f$ ).  $E_f$  indica cuanta energía necesita un sistema para estabilizarse con respecto a un sistema de referencia, al cual se le asigna el valor de cero. Esto se hace para comparar dos sistemas con el mismo tipo de constituyentes pero que tienen diferente cantidad de ellos. No es recomendable usar la energía total en estos casos pues depende del número de átomos que hay en la celda, mientras que la energía de formación no. Para calcular  $E_f$  usamos la siguiente ecuación [99]:

$$E_f = E_{tot} - E_{ref} - n_{Ga}\mu_{Ga} - n_N\mu_N, \quad (40)$$

donde  $E_{tot}$  es la energía total del sistema bajo estudio,  $E_{ref}$  es la energía de referencia (que en nuestro caso corresponde a la energía de formación del GaN en el volumen, con un valor de -0.98 eV),  $n_{Ga}$  y  $n_N$  son los números de átomos de Ga y N que hay en el sistema,  $\mu_{Ga}$  y  $\mu_N$  son los potenciales químicos del Ga y N, respectivamente, los cuales se toman como el valor de la energía total de la estructura más estable dividida por el número de átomos de la celda usada. Para el Galio se calculó la energía del estado base con estructura cristalina ortorrómbica con 8 átomos por celda. Para el N se calculó la energía del estado base de una molécula diatómica.

En la tabla 3 están listadas las  $E_f$  y los diámetros de las estructuras 1D estudiadas.

Sistema	$E_f$ (eV/por par GaN)	Diámetro (Å)
GaN en el volumen	-0.98	
nw1	1.69	4.6
nw3	1.13	7.3
nw7	0.79	10.3
nw12	0.66	13.4
nw19	0.55	16.5
Nanotubo <i>armchair</i>	1.53	9.5
Nanotubo <i>zigzag</i>	1.53	9.8
Nanoalambre zincblenda 1	2.80	4.6
Nanoalambre zincblenda 3	1.56	7.5

**Tabla 3.** Energías de formación por par de GaN y diámetros de las estructuras estudiadas en Å.

La tabla 3 muestra que la estabilidad de los NWs con estructura wurtzita (WZ) se incrementa al aumentar el diámetro. Los NTs con terminación *armchair* y *zigzag* se construyeron de tal forma que tuvieran diámetros similares, y encontramos que tienen la misma  $E_f$ , lo cual indica que son igualmente estables. Comparados con nw7, el cual tiene un diámetro similar, los NT son mucho menos estables. También se calculó la energía de formación para dos NWs con estructura zincblenda y diferente diámetro pero siempre resultaron ser menos estables que aquellos que tenían diámetro similar y estructura WZ.

En la figura 19 se grafica la energía de formación de los nanoalambres de GaN como función del número de pares de GaN superficiales dividido por el número total de pares. El cero corresponde al material en el volumen, el cual al considerarse infinito, no tiene pares superficiales. Por otro lado el 1 es para el caso nw1 donde todos los átomos están en la superficie, que resulta ser el caso más inestable, ya que tiene mayor energía de formación. En el recuadro de la figura 19 se grafica  $E_f$  como función del diámetro, en la que podemos ver que al incrementar el diámetro se incrementa la estabilidad de la estructura, es decir, tiene menor energía de formación. Este comportamiento también ha sido observado en ZnS NWs [97]. El incremento de la estabilidad con el diámetro se debe a que al incrementar el diámetro de los NWs tenemos más átomos con un ambiente de volumen, los cuales estabilizan a los átomos de la superficie que tienen enlaces sueltos (los

cuales son reactivos y hacen a la estructura inestable) hasta alcanzar un radio crítico en el que la estabilidad será comparable con la del material en el volumen. Este efecto se puede disminuir saturando los enlaces sueltos de los NWs con átomos de hidrogeno, pero eso también cambiaría las propiedades de los mismos y no nos permitiría estudiar, en una etapa posterior, la interacción de estos alambres con otras sustancias.

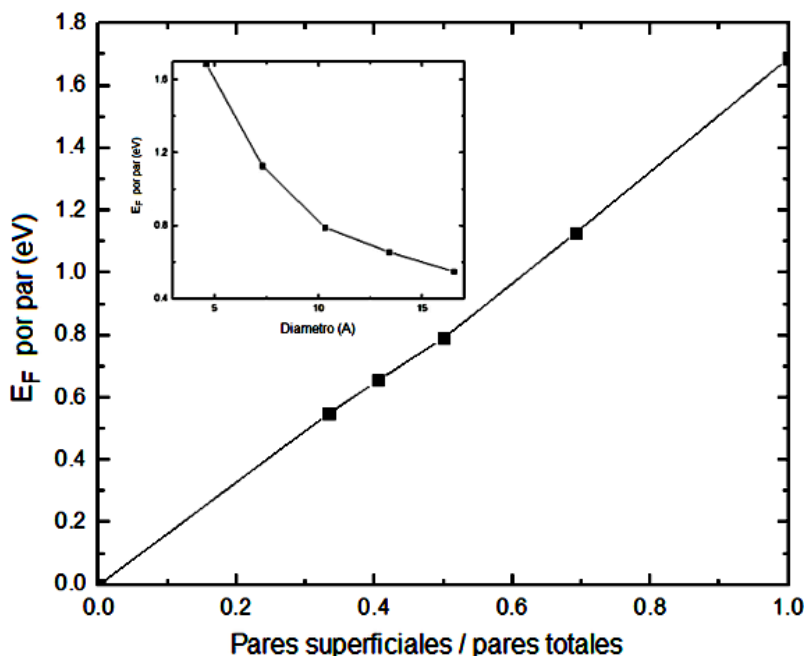
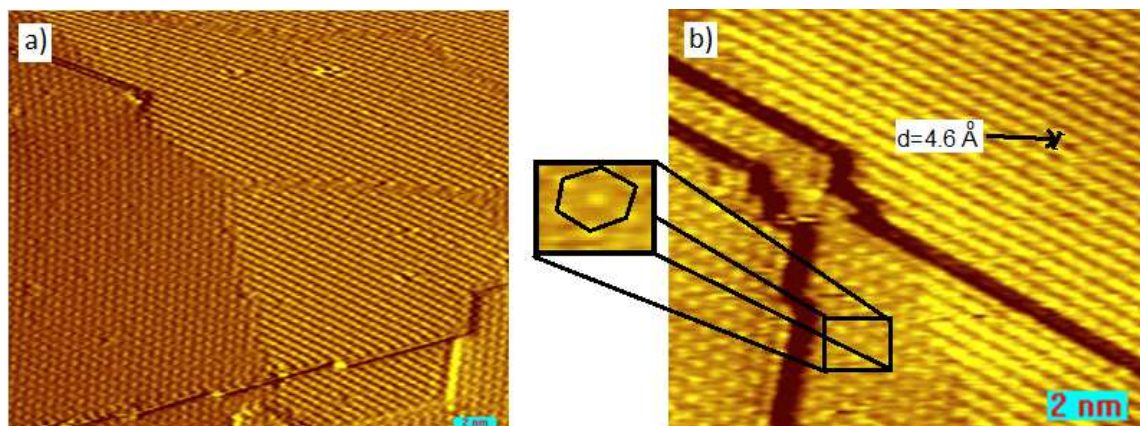


Figura 19. Energía de formación como función del número de pares de GaN superficiales dividido por el número total de pares. En el recuadro está graficada la  $E_f$  como función del diámetro del nanowire en Å.

### 3.2 Aleación MnGa (111)

El grupo experimental de la universidad de Ohio, USA, creció películas delgadas de la aleación MnGa sobre GaN(0001) usando la técnica MBE. Estas películas se crecieron con un flujo de Mn ligeramente mayor al flujo de Ga utilizado. Las películas tienen un espesor de aproximadamente 22 nm. Como parte de la caracterización se determinó que esta aleación estaba creciendo con estructura tetragonal en la dirección [111]. Algunas imágenes de STM obtenidas experimentalmente se presentan en la figura 20, en las que se ve que la superficie tiene terrazas con un patrón de filas que corren a lo largo de diferentes direcciones. Medidas del espaciamiento entre filas resultan en 4.6 Å que corresponde al

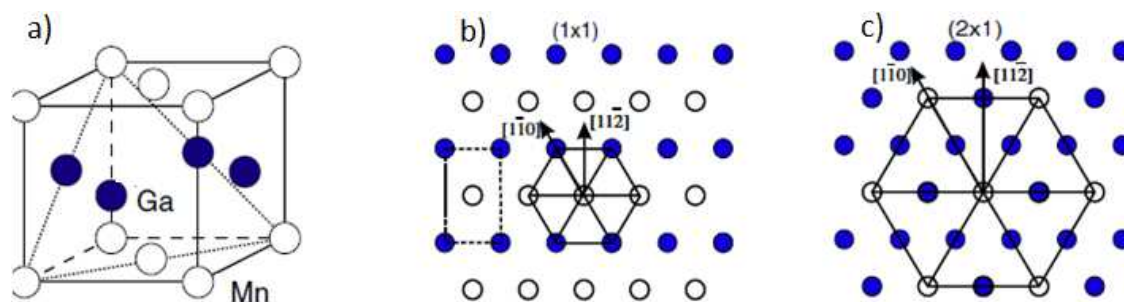
doble del espaciamiento entre filas esperado. También existen áreas con un patrón hexagonal.



**Figura 20.** Imágenes de STM de la superficie MnGa(111) para dos regiones de la misma muestra, obtenidas por el grupo experimental de la universidad de Ohio, USA.

Se han realizado trabajos para entender cómo se lleva a cabo el crecimiento de esta aleación sobre GaN(0001), que pretenden responder preguntas como: ¿qué reconstrucciones de la superficie se están observando?, ¿qué especie atómica es la que se ve?, ¿por qué es esa especie la que se observa únicamente en las imágenes de STM?, es decir, el que observemos solo una de las especies ¿se debe a algún efecto electrónico?

La reconstrucción geométrica de la superficie para el patrón de filas se puede crear con una periodicidad 1x1, en el que sólo se observa una de las especies presentes. El patrón hexagonal se puede explicar con una reconstrucción superficial con periodicidad 2x1 originada al sustituir selectivamente la mitad de los átomos de una de las especies por la otra. En la figura 21 a) se observa la celda unitaria de la aleación MnGa, en b) el modelo de la reconstrucción superficial con periodicidad 1x1 y en c) con periodicidad 2x1.



**Figura 21.** a) Celda unitaria de la aleación MnGa con estructura tetragonal  $L1_0$ . Modelo de la superficie MnGa(111) con reconstrucción b) 1x1, y c) 2x1.

El observar en las imágenes de STM sólo una especie atómica se puede deber a vacancias masivas de la otra especie. Otra posible explicación es que, debido a un efecto electrónico, sólo estamos observando una de las especies químicas.

### 3.2.1 Propiedades estructurales

Si el material tiene propiedades magnéticas se tienen que optimizar los parámetros estructurales en el volumen para cada una de las diferentes configuraciones: no magnético, ferromagnético y antiferromagnético. En el caso no magnético no se toma en cuenta de manera explícita el espín de los electrones al calcular el valor de la energía total del estado base. Para el caso ferromagnético se consideró una configuración inicial en la que todos los átomos de la celda tienen el mismo momento magnético (magnitud y dirección), sin embargo, después de la relajación estructural adoptaron el arreglo observado en la figura 22 b) en la que la dirección del momento magnético de los átomos de Ga disminuye en magnitud y apunta en dirección opuesta al momento magnético de los átomos de Mn. En el caso antiferromagnético se colocaron los momentos magnéticos de los átomos en la celda de tal forma que los momentos magnéticos de cada especie presente se eliminen por pares, podemos ver esta configuración en la figura 22 c).

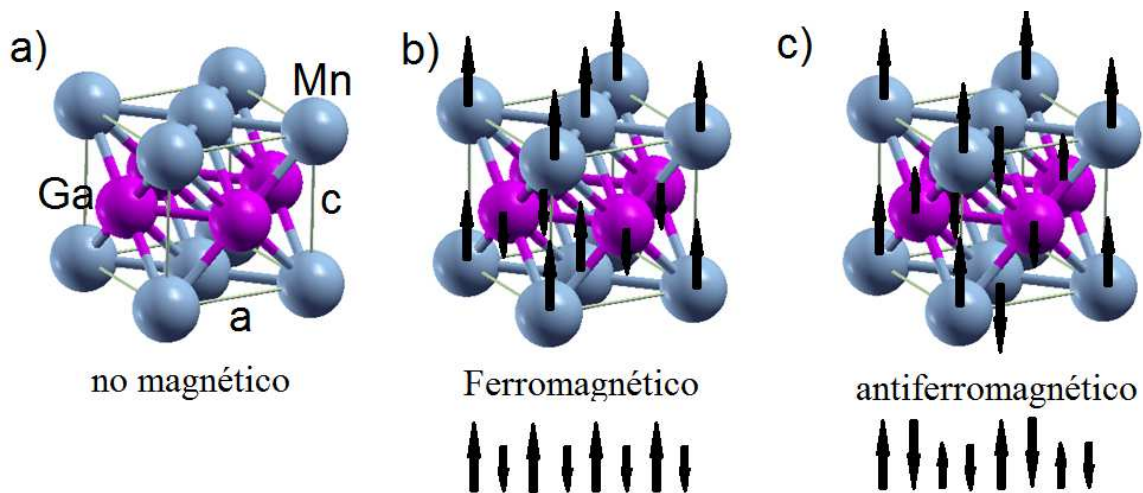


Figura 22. Configuración de espines para la aleación MnGa en el volumen para los casos estudiados: a) no magnético, b) ferromagnético y c) antiferromagnético.

En la tabla 4 se presentan los parámetros optimizados  $a$  y  $c$  del material en el volumen, su energía total relativa (el valor cero de energía corresponde a la configuración más estable, en este caso es para la configuración denominada como ferromagnético) y el momento magnético en magnetones de Bohr por cada par de MnGa en la celda. También se presentan algunos resultados reportados en la literatura (uno experimental y dos teóricos).

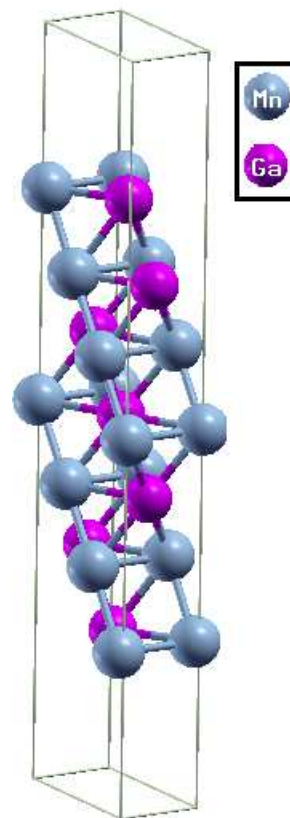
Los parámetros estructurales están en buen acuerdo con los valores experimentales reportados, no así el momento magnético que es sobreestimado, tanto en este como en otros trabajos teóricos. La sobreestimación teórica del momento magnético con respecto al valor experimental se puede deber a varios factores como: el no considerar el efecto de la temperatura en los cálculos o los defectos que se presentan en un material real, estos factores contribuyen a la disminución del momento magnético del material obtenido experimentalmente.

Sistema	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)	Energía (eV)	Momento Magnético ( $\mu_B$ /por par MnGa)
<b>Ferromagnético</b>	3.83	3.72	0.00	2.78
<b>No magnético</b>	3.99	3.10	1.31	0.00
<b>Antiferromagnético</b>	3.93	3.76	0.04	1.77
<b>Referencia (exp) [70]</b>	3.89	3.65		1.88
<b>Referencia (cal) [100]</b>	2.83	3.30		2.33
<b>Referencia (cal) [101]</b>	3.90	3.63		2.42

**Tabla 4.** Parámetros  $a$  y  $c$  de la celda (en Å), energía total (en eV) y momento magnético (en  $\mu_B$ /por par MnGa) para la aleación MnGa con estructura  $L1_0$  considerándolo como ferromagnético, no magnético o antiferromagnético y su comparación con los valores reportados (experimental y teóricos). El valor cero de energía corresponde a la configuración más estable.

Debido a que se estudia una superficie, es necesario utilizar la técnica de la supercelda. En la figura 23 se muestra la supercelda de la superficie MnGa(111)-1x1. En esta imagen las coordenadas atómicas ya están relajadas, es por ello que parece tener menos átomos. Se usó una celda monoclinica, la cual reproduce mejor la geometría del sistema con periodicidad superficial 1x1, con los siguientes parámetros:  $a = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.6 \text{ \AA}$  y  $c = 16.63 \text{ \AA}$  (compuesto por una rebanada de material de  $6.63 \text{ \AA}$  y  $10 \text{ \AA}$  de espacio vacío),  $\alpha = 86.5^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ .

Para la periodicidad 2x1 se usó una celda triclinica con los parámetros:  $a = 5.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.34 \text{ \AA}$  y  $c = 16.63 \text{ \AA}$  (compuesto por una rebanada de material de  $6.63 \text{ \AA}$  y  $10 \text{ \AA}$  de espacio vacío),  $\alpha = 93^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ , y  $\gamma = 120^\circ$ .



**Figura 23.** Supercelda empleada para el cálculo de la superficie GaMn(111)-1x1. Las coordenadas atómicas ya están relajadas.

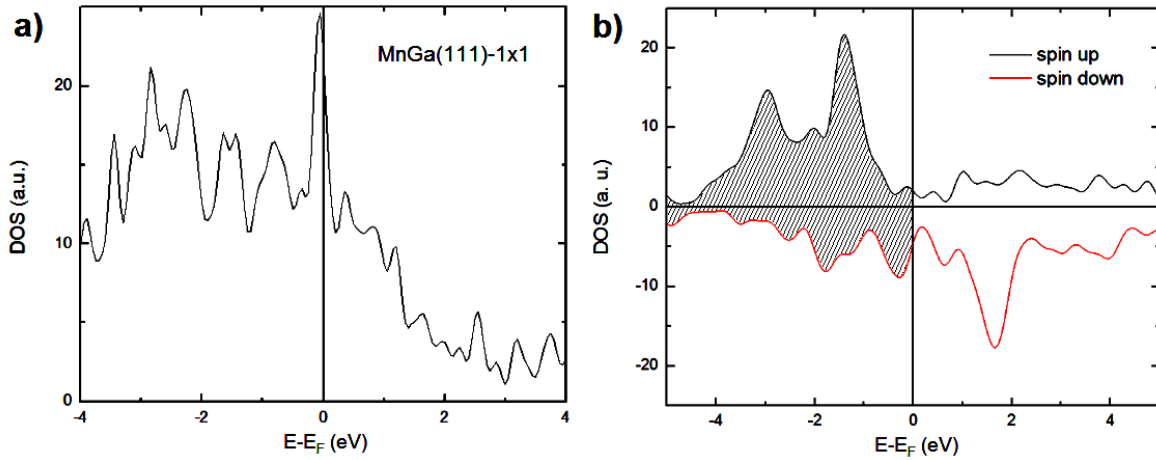
### 3.2.2 Propiedades electrónicas y magnéticas

La susceptibilidades de Pauli ( $\chi_{Pauli} \approx 2\mu_0 N(E_F) \mu_B^2$ ) es proporcional a la densidad de estados,  $N(E_F)$ , y si en la vecindad del nivel de Fermi en una gráfica de DOS se presentan picos estrechos y altos cerca del nivel de energía, la susceptibilidad de Pauli será grande. Cuando  $\chi_{Pauli}$  es lo bastante grande las bandas electrónicas pueden dividirse de forma espontánea en espín arriba y espín abajo. Esto sucede porque la ganancia relativa a la interacción de intercambio (es decir, la interacción de los electrones debidas al principio de exclusión de Pauli) es mayor que la pérdida de energía cinética. Esto sucede en algunos materiales conductores (como metales puros o aleaciones). El la separación espontanea trae como resultado el fenómeno conocido como ferromagnetismo itinerante. El criterio de

Stoner establece que si la densidad de estados,  $N(E_F)$ , en el nivel de Fermi multiplicado por el parámetro de Stoner,  $I$  (el cual mide la correlación de la fuerza de intercambio) es mayor que uno el material presentara propiedades ferromagnéticas [102, 103], matemáticamente:

$$N(E_F) I > 1 \quad (41)$$

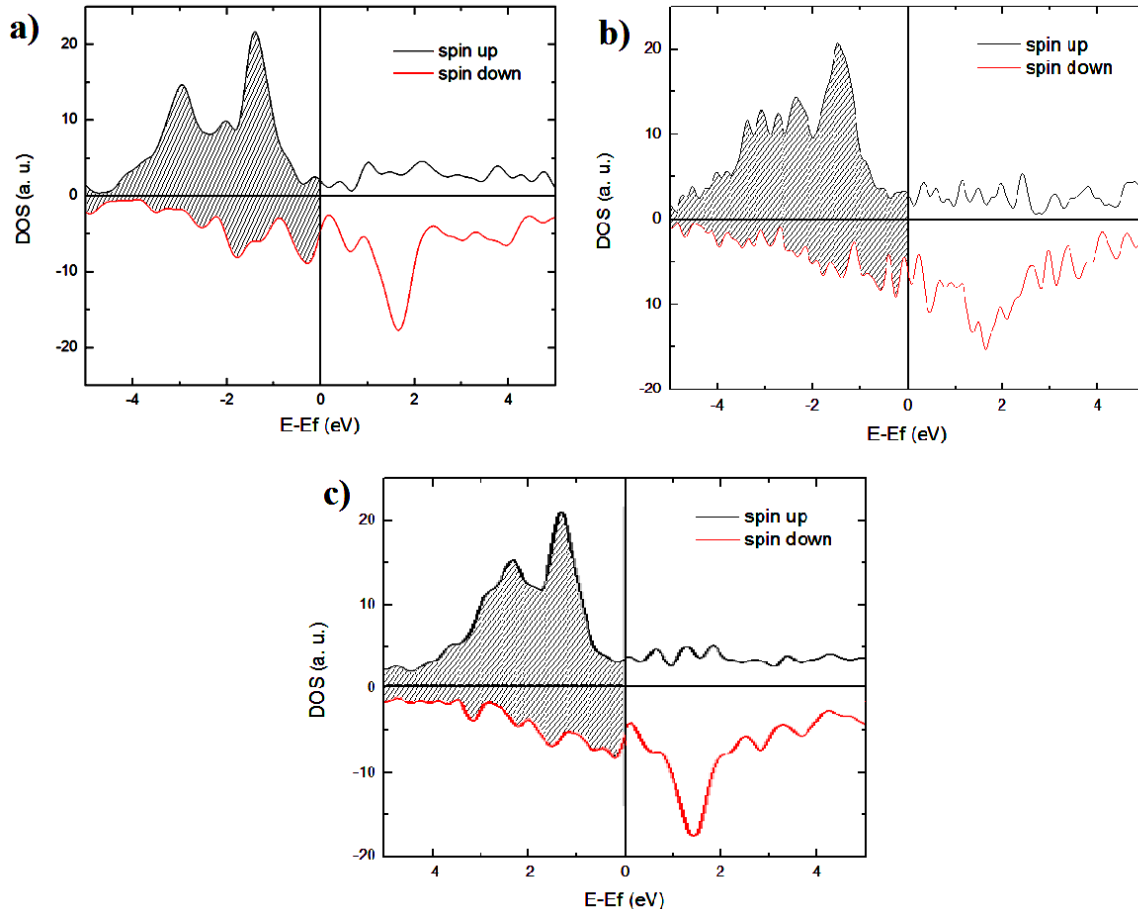
En nuestro caso podemos ver en la figura 24 a) que hay un pico delgado y alto cerca del nivel de Fermi en la densidad de estados para la aleación  $\text{MnGa}(111)\text{-}1\times 1$  (configuración no magnética), si bien este hecho no es suficiente para probar que el material podría presentar propiedades magnéticas, en la figura 24 b) podemos ver el DOS calculado para la misma geometría y estequiometría pero considerando el espín de los electrones. Si bien en teoría es posible calcular un sin número de configuraciones, debemos considerar que la más estable es aquella con energía total menor, siendo la configuración ferromagnética más estable que la configuración no magnética por 1.12 eV/par  $\text{MnGa}$ .



**Figura 24.** DOS de la aleación  $\text{MnGa}(111)\text{-}1\times 1$  tratándolo como sistema a) no magnético y b) ferromagnético.

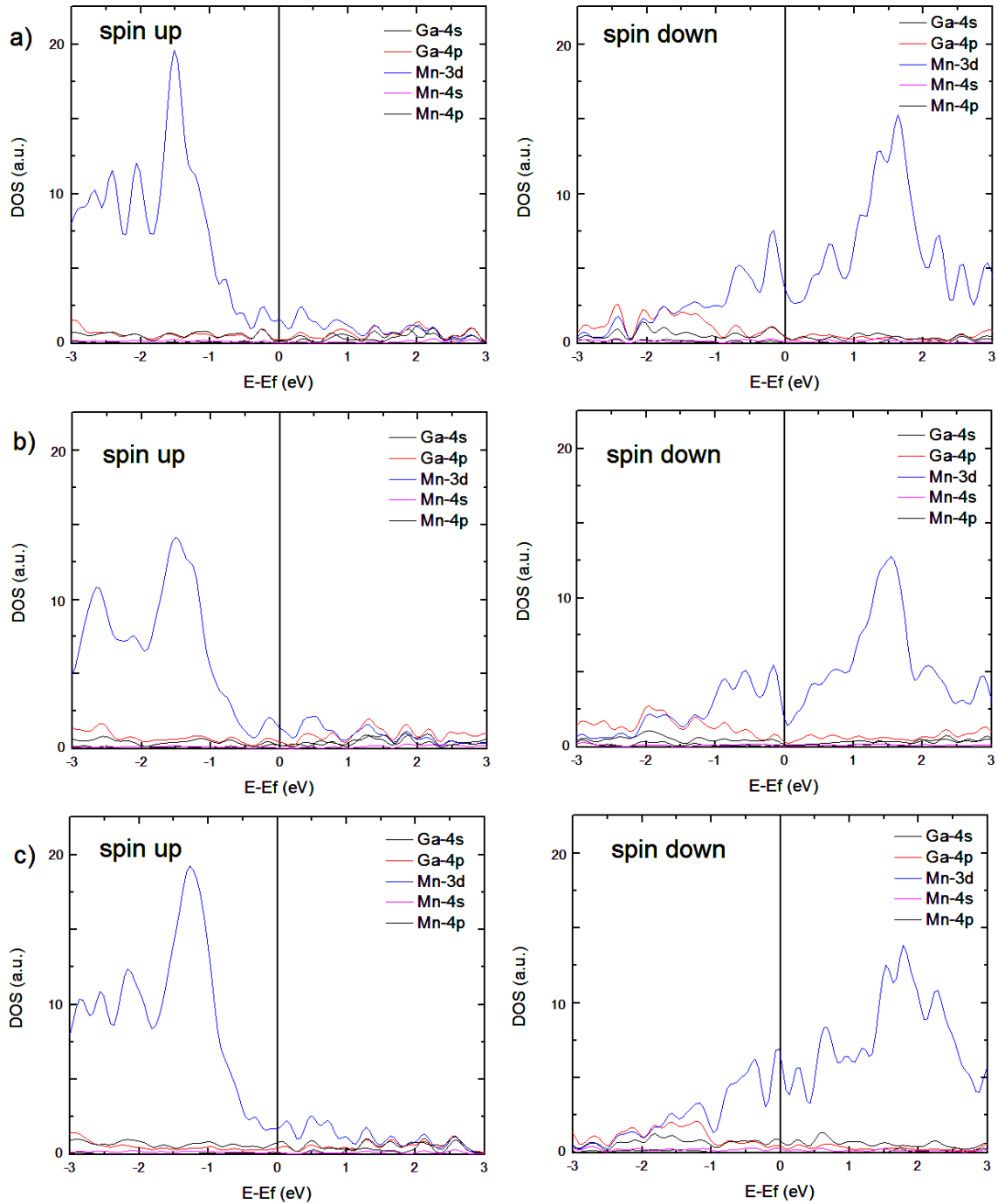
Para la aleación  $\text{MnGa}(111)$  se consideraron 2 periodicidades superficiales  $1\times 1$  y  $2\times 1$ , donde esta última se puede generar de cuatro formas distintas, ya sea con vacancias o sustituciones selectivas de una de las especies. Las vacancias no son muy estables (ver la siguiente sección) por lo que se prepararon las superceldas con sustitución, denominadas rica en Mn y rica en Ga haciendo referencia a que elemento está en exceso (sustituyendo al otro).

En la figura 25, se muestra la densidad de estados total calculada para estas tres periodicidades: a) 1x1 o estequiometrica (Mn:Ga = 1:1), b) rica en manganeso y c) rica en galio. Se observa que en todos los casos el material es un conductor, con más estados ocupados con espín hacia arriba que con espín hacia abajo, por lo que el momento magnético total es diferente de cero. El cero fue colocado en el nivel de Fermi.



**Figura 25.** DOS considerando el espín para la superficie GaMn(111) con periodicidad a) 1x1 y 2x1, b) rico en Mn, c) rico en Ga. El cero coincide con el último estado ocupado.

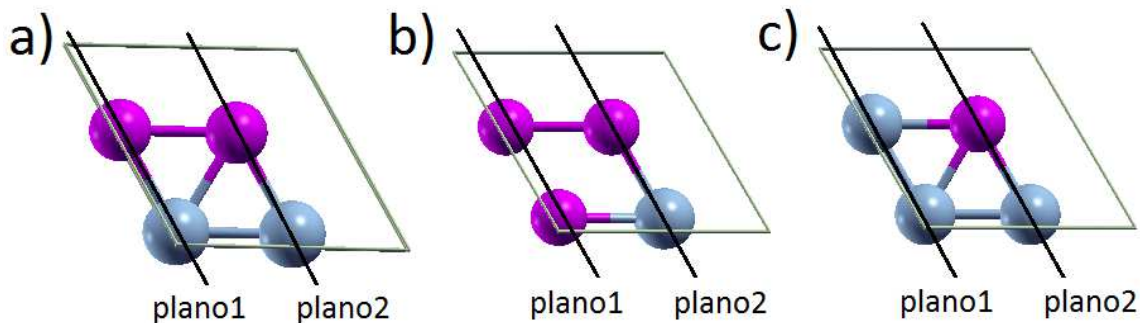
En la figura 26, se grafica la PDOS correspondiente a las periodicidades a) 1x1, 2x1 rica en Mn en b) y rica en Ga en c) considerando el espín. En todos los casos el mayor número de estados en la vecindad del nivel de Fermi provienen de los orbitales 3d del Mn. Esto sugiere pensar en la posibilidad de tener un efecto de contraste químico en el que la especie con más estados alrededor del nivel de Fermi brilla demasiado en las imágenes de STM haciendo virtualmente invisible a la otra especie.



**Figura 26.** PDOS correspondientes a la aleación MnGa(111) con periodicidades superficiales: a) 1x1, 2x1 rica en Ga en b) y rica en Mn en c). Del lado izquierdo se presentan los PDOS para los estados con electrones con espín hacia arriba. Del lado derecho los que contienen los electrones con espín hacia abajo. El valor cero de la energía corresponde al nivel de Fermi.

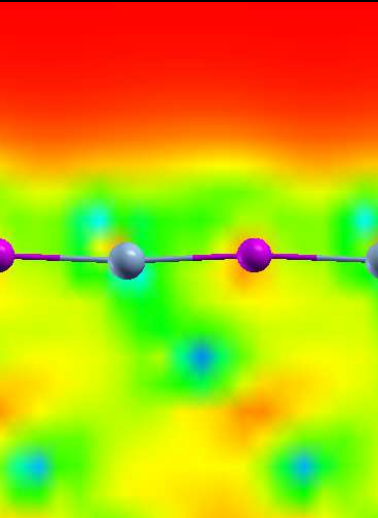
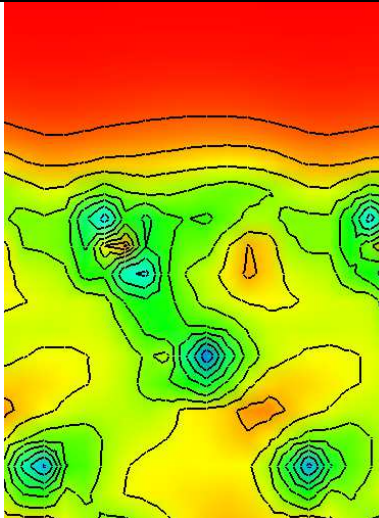
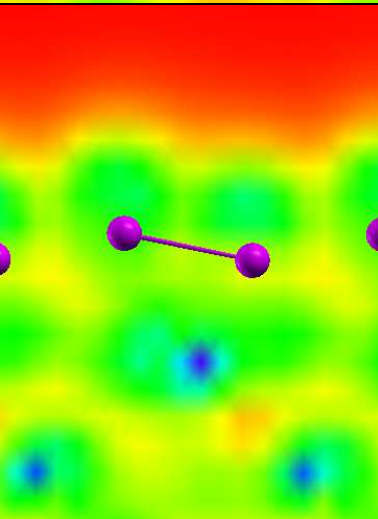
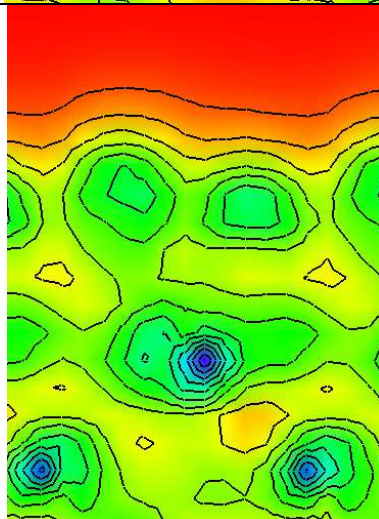
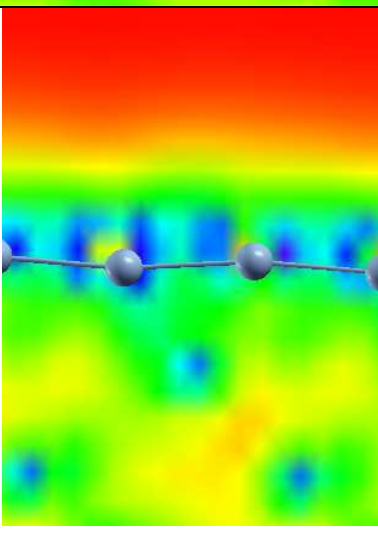
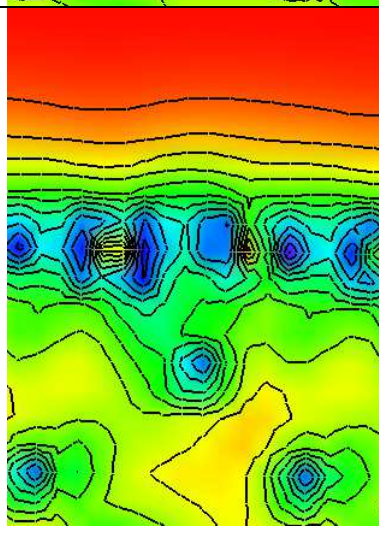
Al calcular la densidad de estados local encontramos que los estados del Mn aunque son mucho más que los del Ga están más localizados. Como las imágenes de STM se obtienen del valor de la corriente de tunelamiento y esta es proporcional al número de electrones que saltan de la muestra a la punta (visualización de estados ocupados) o viceversa (visualización de estados desocupados), por lo tanto la especie que tenga más electrones saltando de o hacia la punta brillará más. La corriente de tunelamiento es proporcional al número de estados disponibles en la vecindad del nivel de Fermi, pero también depende de la distancia, siendo esta dependencia más importante por lo que al estar muy localizados los estados del Mn estos casi no se mueven y el Ga tiene más saltos, haciendo que este átomo destaque más visualmente en las imágenes de STM experimentales. Las imágenes simuladas de STM se presentan en la sección 3.3.4.

En la figura 27 mostramos los planos considerados al calcular la densidad de estados local (LDOS) para los sistemas a) MnGa(111)-1x1, MnGa(111)-1x2 b) rica en Ga, y c) rica en Mn.

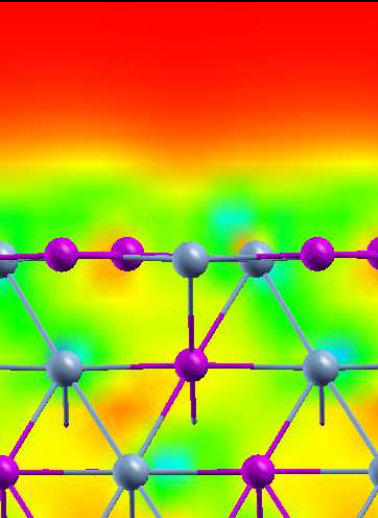
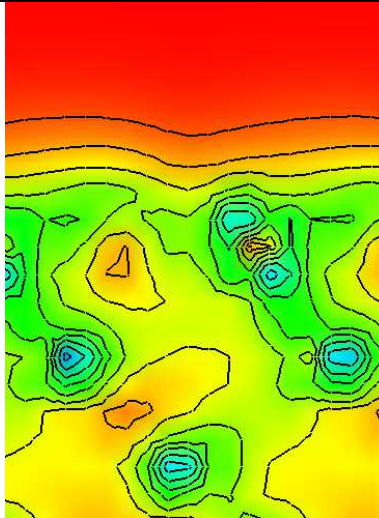
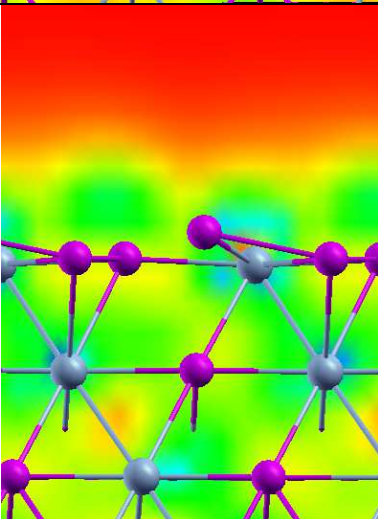
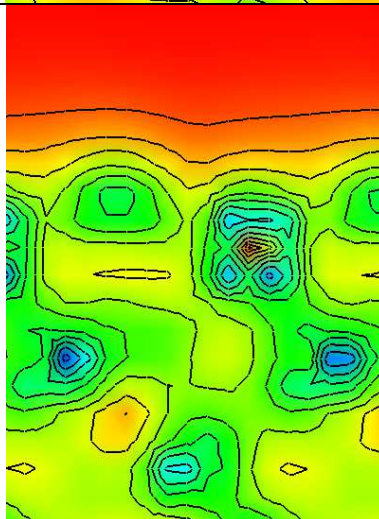
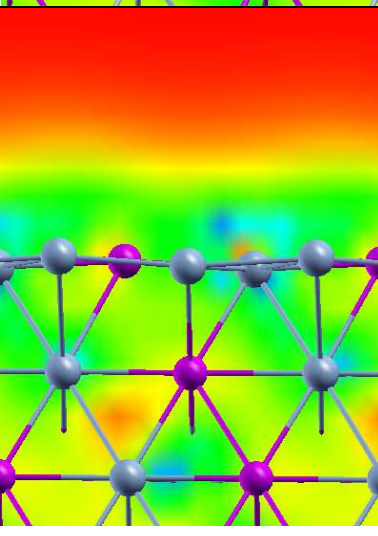
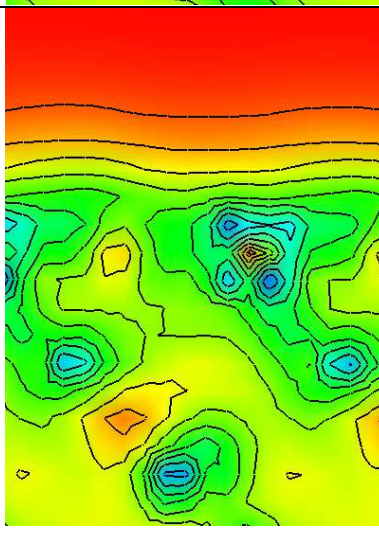


**Figura 27.** Planos considerados para el cálculo de la densidad de estados local de los sistemas a) MnGa(111)-1x1, MnGa(111)-1x2 b) rica en Ga, y c) rica en Mn. Las esferas moradas representan átomos de Ga y las esferas grises átomos de Mn.

En la tabla 5 se presentan las imágenes de la densidad de estados local para el plano1 y en la tabla 6 los correspondientes al plano 2, mostrados en la figura 27, de las periodicidades estudiadas de la superficie (111) de la aleación MnGa. Donde los círculos grises representan átomos de Mn y los morados átomos de Ga.

Sistema (plano 1)	LDOS y átomos	LDOS e isolíneas
<p><b>MnGa(111)-1x1</b></p>		
<p><b>MnGa(111)-2x1</b> Rica en Ga</p>		
<p><b>MnGa(111)-2x1</b> Rica en Mn</p>		

**Tabla 5.** LDOS para el plano 1 de los sistemas MnGa(111)-1x1, MnGa(111)-2x1 rico en Ga y MnGa(111)-2x1 rico en Mn. Los círculos grises representan átomos de Mn y los morados átomos de Ga.

Sistema (plano 2)	LDOS y átomos	LDOS e isolíneas
<p><b>MnGa(111)-1x1</b></p>		
<p><b>MnGa(111)-2x1</b> <b>Rica en Ga</b></p>		
<p><b>MnGa(111)-2x1</b> <b>Rica en Mn</b></p>		

**Tabla 6.** LDOS para el plano 2 de los sistemas MnGa(111)-1x1, MnGa(111)-2x1 rico en Mn y MnGa(111)-2x1 rico en Ga. los círculos grises representan átomos de Mn y los morados átomos de Ga.

El programa quantum ESPRESSO nos permite calcular el momento magnético de cada átomo en la supercelda. Con estos valores podemos obtener el momento magnético por capa atómica, o para toda la supercelda. En las tablas 7, 8 y 9 podemos ver los valores del momento magnético para las periodicidades 1x1 (tabla 7), 2x1 rico en Ga (tabla 8) y 2x1 rico en Mn (tabla 9).

Sistema	1x1 estequiométrico		
Átomo	Mn	Ga	Par MnGa
Capa	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{MnGa}$
<b>1 (superficie)</b>	3.65	-0.31	3.34
<b>2</b>	2.94	-0.23	2.71
<b>3</b>	2.94	-0.23	2.71
<b>4</b>	2.92	-0.23	2.69
<b>5</b>	2.94	-0.23	2.71
<b>6</b>	2.94	-0.23	2.71
<b>7 (superficie)</b>	3.65	-0.31	3.34
<b>Promedio de la supercelda</b>	3.14	-0.26	2.89

**Tabla 7.** Momento magnético de cada átomo de Mn y Ga, por capa atómica y para toda la supercelda de la aleación MnGa(111)-1x1, estequiométrica.

Sistema	2x1 rico en Ga		
Átomo	Mn	Ga	Par MnGa
Capa	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{MnGa}$
<b>1 (superficie)</b>	3.46	-0.20 -0.11 -0.20	1.47
<b>2</b>	2.88 3.14	-0.24 -0.24	2.77
<b>3</b>	2.92 2.96	-0.24 -0.24	2.70
<b>4</b>	2.90 2.98	-0.25 -0.25	2.69
<b>5</b>	2.96 2.92	-0.24 -0.24	2.70
<b>6</b>	3.14 2.88	-0.24 -0.24	2.77
<b>7 (superficie)</b>	3.46	-0.20 -0.11 -0.20	1.47
<b>Promedio de la supercelda</b>	3.05	-0.22	2.37

**Tabla 8.** Momento magnético de cada átomo de Mn y Ga, por capa atómica y para toda la supercelda de la aleación MnGa(111)-2x1, rica en Ga.

Sistema	2x1 rico en Mn		
Átomo	Mn	Ga	Par MnGa
Capa	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{átomo}$	$\mu_B/\text{MnGa}$
<b>1 (superficie)</b>	3.73	-0.26	5.43
	3.68		
	3.72		
<b>2</b>	3.01	-0.24	2.76
	2.98	-0.24	
<b>3</b>	2.95	-0.23	2.72
	2.94	-0.23	
<b>4</b>	2.94	-0.24	2.70
	2.96	-0.24	
<b>5</b>	2.94	-0.23	2.72
	2.95	-0.23	
<b>6</b>	2.98	-0.24	2.76
	3.01	-0.24	
<b>7 (superficie)</b>	3.72	-0.26	5.43
	3.68		
	3.73		
<b>Promedio de la supercelda</b>	3.24	-0.24	3.50

**Tabla 9.** Momento magnético de cada átomo de Mn y Ga, por capa atómica y para toda la supercelda de la aleación MnGa(111)-2x1, rica en Mn.

De las tablas 7, 8 y 9 notamos que la magnitud de los momentos magnéticos de los átomos de las especies presentes (Mn, Ga) se incrementa mientras se alejan del centro de la estructura, es decir, al perder el ambiente de volumen el momento magnético se incrementa. También podemos constatar que los átomos de Mn tienen un momento magnético mayor al de los átomos de Ga en todos los casos y que apuntan en direcciones opuestas. En términos de los valores promedios por capa atómica el efecto del cambio en la estequiometría de las capas superficiales es muy drástico, cambiando de  $1.47 \mu_B/\text{capa atómica}$  para el caso rico en Ga a  $5.43 \mu_B/\text{capa atómica}$  para el caso rico en Mn pasando por  $3.34 \mu_B/\text{capa atómica}$  para el caso estequiométrico. Con respecto al valor promedio obtenido para toda la supercelda tenemos que el momento magnético es de  $2.37 \mu_B/\text{MnGa}$  para el caso rico en Ga,  $2.89 \mu_B/\text{MnGa}$  para el caso estequiométrico y  $3.5 \mu_B/\text{MnGa}$  para el caso rico en Mn, con lo que podemos ver que el valor del momento magnético es muy sensible a la estequiometría del sistema. El valor del momento magnético para el caso MnGa(111)-1x1 ( $2.89 \mu_B/\text{MnGa}$ ) es el más cercano al valor obtenido para el caso en el volumen llamado

ferromagnético ( $2.78 \mu_B/\text{MnGa}$ ), sin embargo, el efecto de la superficie modifica la magnitud del momento magnético promedio obtenido. El ordenamiento magnético para las superficies estudiadas y para el caso nombrado ferromagnético en el volumen es el mismo, es decir, el momento magnético de los átomos de Mn es mayor al de los átomos de Ga y tienen orientaciones opuestas.

### 3.2.3 Propiedades energéticas

En esta sección se comparara la estabilidad de sistemas con números de átomos diferentes y periodicidades diferentes. Consideraremos un barrido desde condiciones de crecimiento ricas en Mn hasta las condiciones de crecimiento ricas en Ga. Esto lo logramos variando el valor del potencial químico de los componentes, de tal forma que adquieren el valor que tienen en el volumen únicamente en los extremos de la gráfica y valores intermedios entre estos dos puntos. Estos valores deben satisfacer

$$\mu_{Ga} - \mu_N = -0.98eV. \quad (41)$$

Esta restricción nos permite variar los potenciales químicos de tal forma que la diferencia entre ellos no sea mayor al valor de la  $E_f$  del GaN en el volumen.

En la figura 28 se muestra como varía la energía de formación para los diferentes casos tratados cuando se va desde condiciones de crecimiento ricas en Mn a condiciones ricas en Ga. Se probaron los casos con vacancias de galio: (1x2) 1Ga y manganeso: (1x2) 1Mn, para la periodicidad de la superficie 1x1; vacancias de galio: (2x2) Ga *adatom* y manganeso: (2x2) Mn *adatom*, para la periodicidad de la superficie 2x1. Estos casos resultaron ser los menos favorables. La línea horizontal etiquetada como (1x2) ideal 1Ga 1Mn corresponde al caso 1x1 ideal, el cual es el más favorable en un rango de flujos de crecimiento cerca de la proporción Mn:Ga = 1:1 la cual describe el patrón de filas observado. Por otro lado los casos con más átomos de galio ((2x2) 3Ga 1Mn) o manganeso ((2x2) 1Ga 3Mn) son más favorables en condiciones ricas de crecimiento del átomo en

exceso, algo que uno puede esperar. En nuestro caso, como el crecimiento es ligeramente rico en Mn, el cual describe muy bien el patrón hexagonal observado en las imágenes de STM experimentales, puede dar lugar a regiones en las que se conserva la estequiometría y regiones donde tienen una concentración ligeramente mayor de Mn.

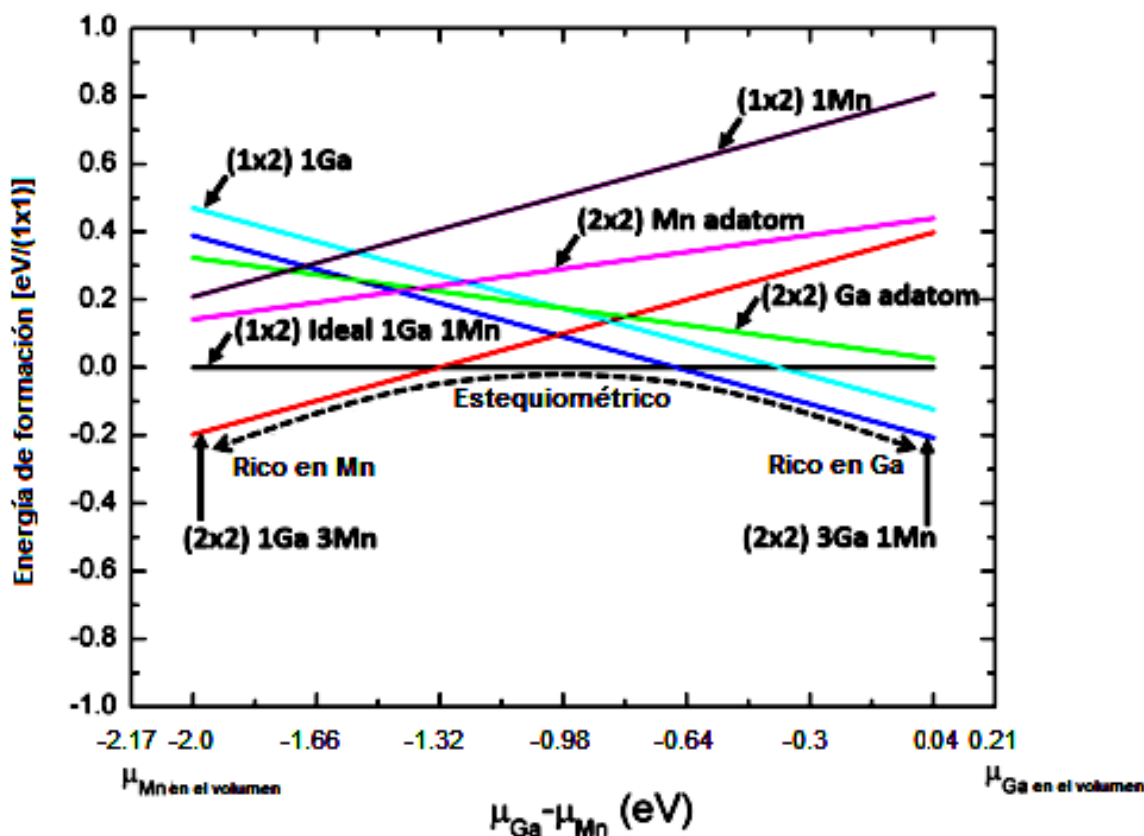
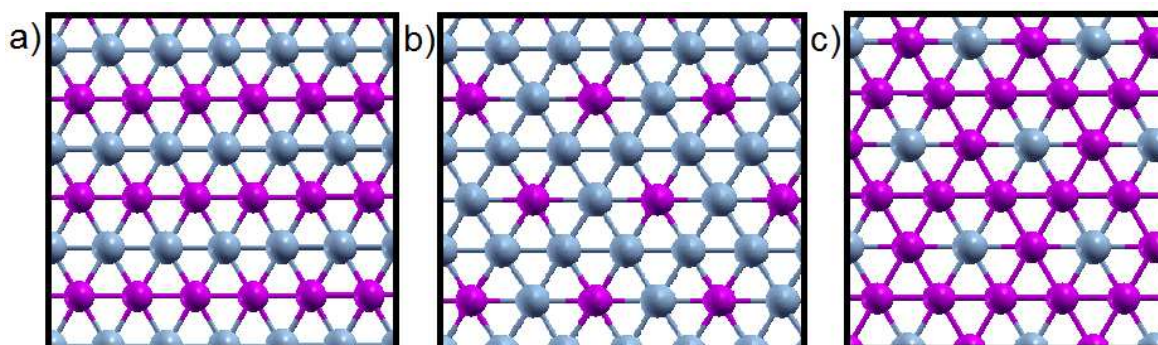


Figura 28. Energía de formación superficial para varios modelos que podrían describir los patrones observados en las imágenes de STM experimentales como función de las condiciones de crecimiento, yendo de crecimiento rico en Mn a rico en Ga.

### 3.2.4 Imágenes simuladas de STM

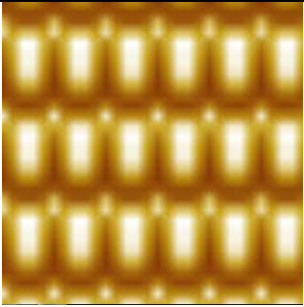
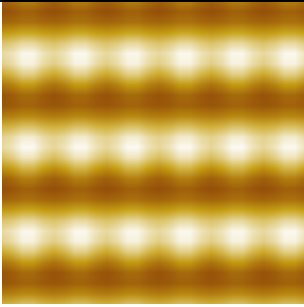
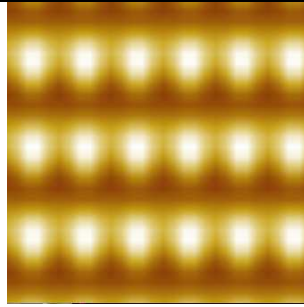
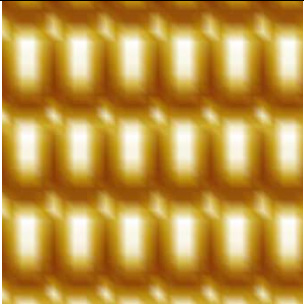
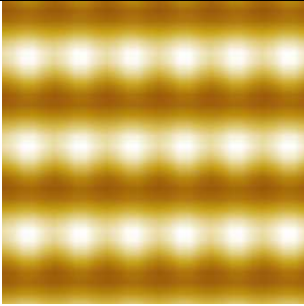
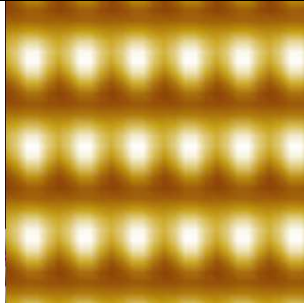
El cálculo de las imágenes de STM considera 3 modelos que se presentan en la figura 29 para las reconstrucciones superficiales a) 1x1, b) 2x1 rica en Mn y c) 2x1 rica en Ga. El tamaño y posición de los átomos coincide con las imágenes simuladas del sistema correspondiente.



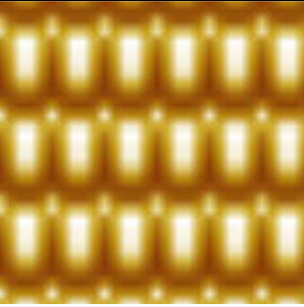
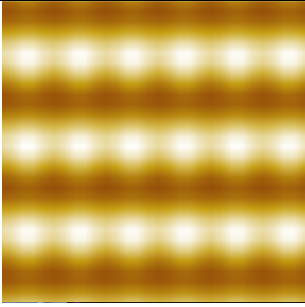
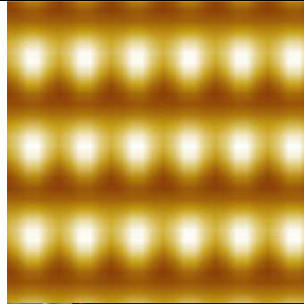
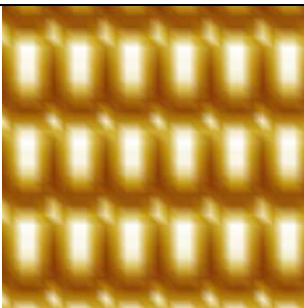
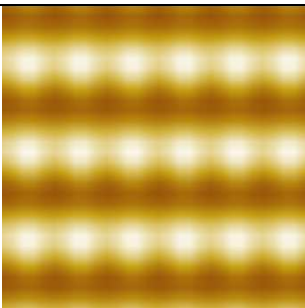
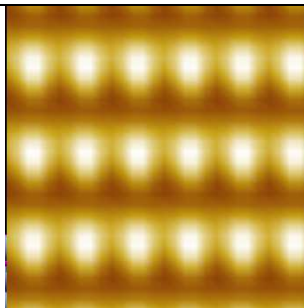
**Figura 29.** Modelos usados para el cálculo de las imágenes de STM de las reconstrucciones superficiales a) 1x1, b) 2x1 rica en Mn y c) 2x1 rica en Ga.

Para obtener las imágenes de STM tomamos en cuenta los resultados experimentales con los cuales debemos comparar. Usamos un voltaje de polarización para la muestra igual al utilizado en los experimentos, 6.45 y 12.3 mV. Estimamos la distancia de separación entre la aguja y la muestra. En los cálculos consideramos que la separación entre la muestra y la aguja es de: 1, 2 y 3 Å.

Las imágenes calculadas para la periodicidad 1x1 usando los voltajes y distancias antes mencionados, con las dos polarizaciones posibles (positiva y negativa para la muestra), se encuentran resumidas en las tabla 10 (6.45 mV) y tabla 11 (12.3 mV). Se aprecia que debido a que los voltajes utilizados son muy pequeños, no hay un efecto significativo en las imágenes calculadas de STM. La distancia que mejor representa el patrón de filas observado experimentalmente se obtiene cuando la distancia entre la muestra y la aguja es de 3 Å.

Bias (meV)	Distancia entre la muestra y la punta de la aguja.		
	1 Å	2 Å	3 Å
6.45			
-6.45			

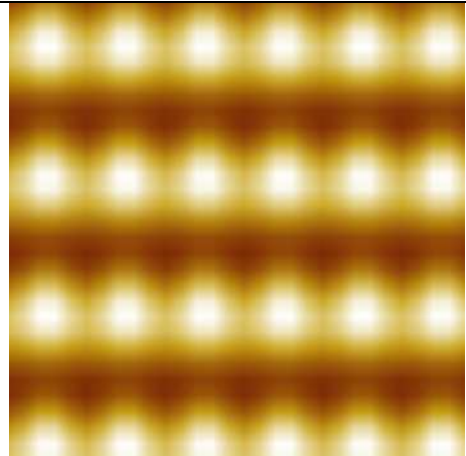
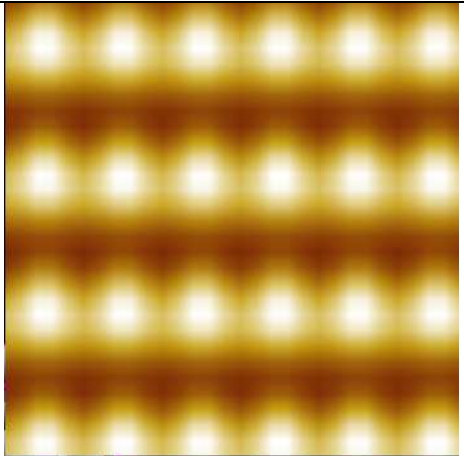
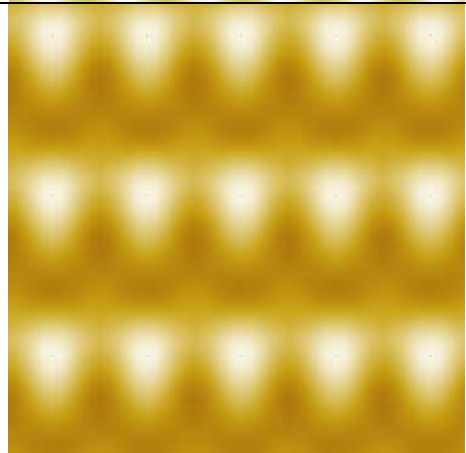
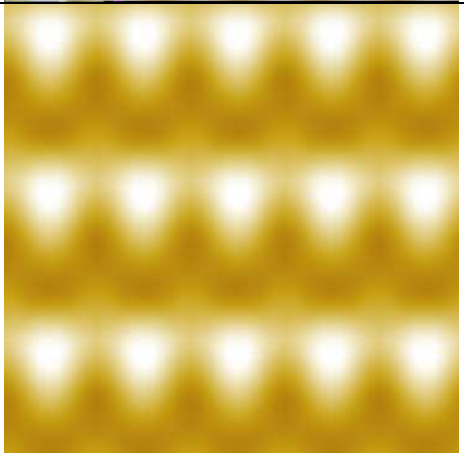
**Tabla 10.** Imágenes calculadas de STM para MnGa(111)-1x1 con +/- 6.45 mV de bias aplicado a la muestra, y con la punta de la aguja a 1, 2 and 3 Å de separación de la muestra.

Bias (meV)	Distancia entre la muestra y la punta de la aguja.		
	1 Å	2 Å	3 Å
12.3			
-12.3			

**Tabla 11.** Imágenes calculadas de STM para MnGa(111)-1x1 con +/- 12.3 mV de bias aplicado a la muestra, y con la punta de la aguja a 1, 2 and 3 Å de separación de la muestra.

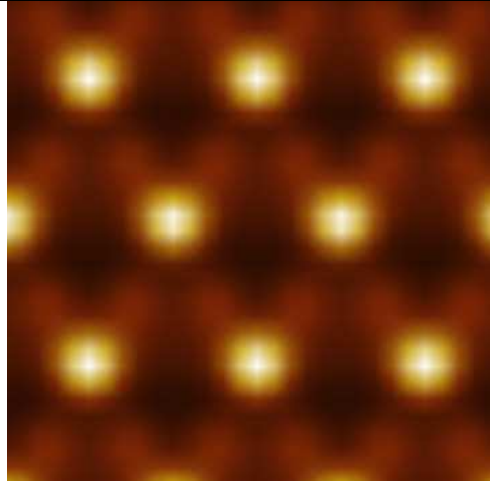
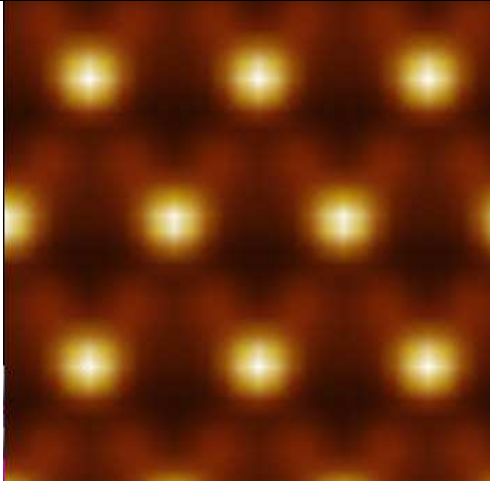


Como no hay un efecto significativo debido al voltaje aplicado, en lo sucesivo se considerará solo el voltaje de 6.45 mV con sus dos polarizaciones para el sistema MnGa(111)-1x1 y +/- 12.3 mV para el sistema MnGa(111)-2x1, ya sea rico en Mn o Ga, pues estos son los valores usados experimentalmente para la obtención de estas imágenes. En todos los casos se usará una distancia de separación de 3 Å.

Se debe tomar en cuenta que para el caso de la periodicidad 1x1 en ambas superficies, aunque tengan la misma geometría en la capa atómica más externa, debido al apilamiento, la segunda capa atómica modifica la forma de las imágenes simuladas. Esto lo podemos observar en las imágenes de la tabla 12. Este efecto de la segunda capa atómica, no se presenta en las imágenes calculadas para la periodicidad 2x1.

Superficie	Bias 6.45 mV	Bias -6.45 mV
(111) superior		
(111) inferior		

**Tabla 12.** Imágenes calculadas de STM para la superficie superior e inferior del sistema MnGa(111)-1x1 a 3 Å de separación y +/- 6.45 mV.

Para el sistema MnGa(111)-2x1 rico en Mn y rico en Ga, las imágenes calculadas de STM se encuentran resumidas en la tabla 13. Ambas superficies presentan un patrón hexagonal, sin embargo sólo las del caso rico en Mn reproducen las imágenes experimentales. Una vez determinados los parámetros adecuados para el cálculo de las imágenes de STM, se procede a recalcularlas usando un detalle más fino y con mejor calidad.

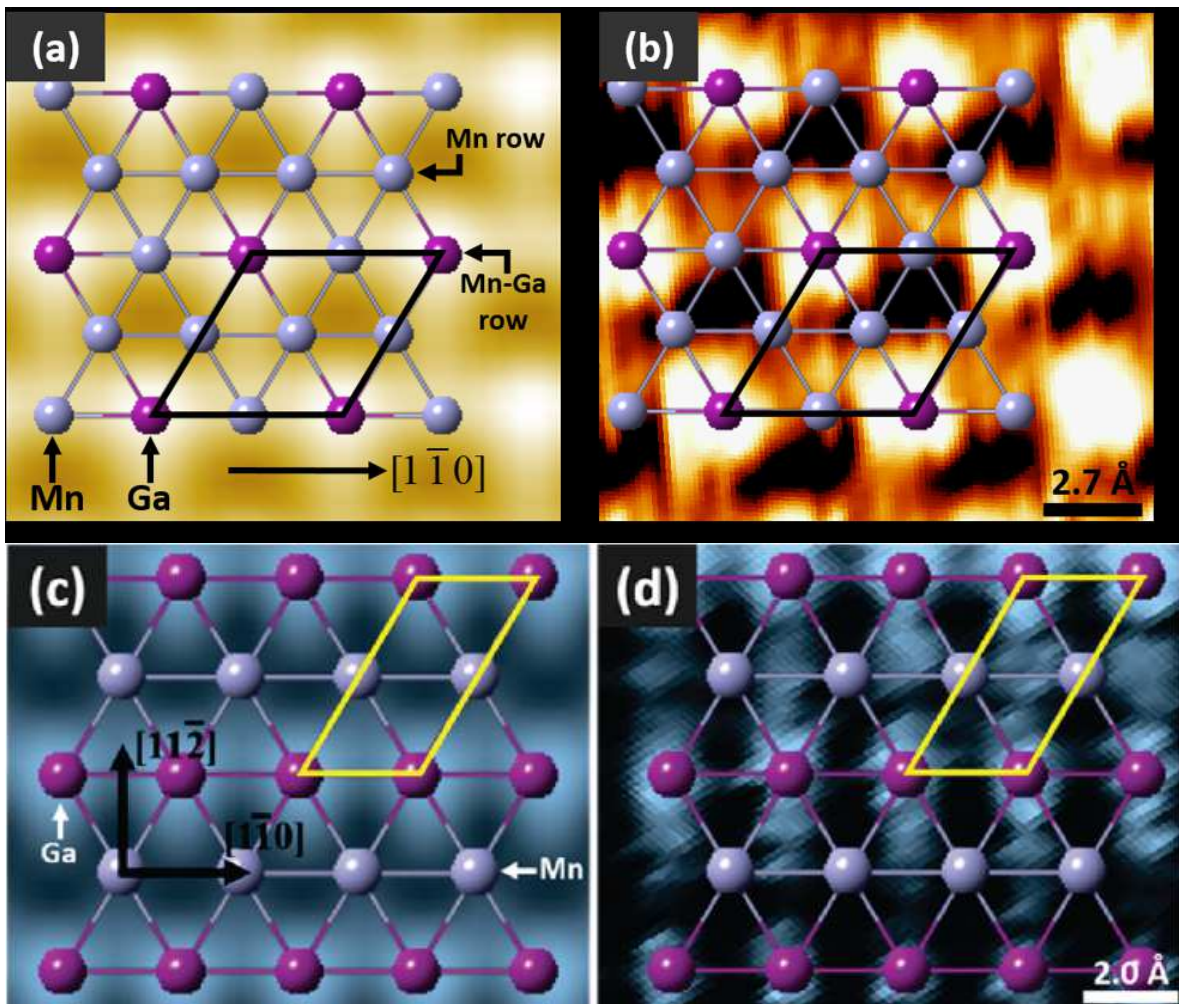
Rico en	Bias 12.3 mV	Bias -12.3 mV
Ga		
Mn		

**Tabla 13.** Imágenes calculadas de STM del sistema MnGa(111)-2x1 rico en Mn y Ga. Todas a 3 Å de separación y +/- 12.3 mV.

A las nuevas imágenes de STM se les colocó encima el modelo utilizado para el cálculo, teniendo cuidado de que el origen y la escala de ambas imágenes coincidan. En la

figura 30 podemos comparar las imágenes calculadas con las imágenes de alta resolución obtenidas experimentalmente.

En la figura 30 a) tenemos la imagen calculada de STM para la periodicidad 2x1 rica en Mn y en b) la imagen experimental de la región que presenta el patrón hexagonal. En c) y d) están las imágenes de STM, calculada y experimental, para el sistema MnGa(111)-1x1 que presenta el patrón de filas, la imagen calculada de la superficie inferior representa mejor lo observado experimentalmente. En todos los casos se superpuso el modelo utilizado para los cálculos.



**Figura 30.** Imágenes de STM calculadas, a) y c), y experimentales, b) y d), para la aleación MnGa(111) con periodicidad superficial 1x1, a) y b), y 2x1 rica en Mn, c) y d).

---

## Conclusiones

---

En esta tesis hemos presentado estudios de las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de nanoalambres (NWs) y nanotubos (NTs) de GaN, y de la superficie MnGa(111), además de las propiedades magnéticas de la aleación MnGa. Para lo cual realizamos cálculos de la energía total usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) según se encuentra desarrollada en el código PWscf del paquete quantum ESPRESSO.

Los NWs se construyeron a lo largo de la dirección [0001] de la fase wurtzita del GaN. Cinco diferentes diámetros de NWs se han investigado. Los NT se construyeron con estructuras zigzag y *armchair*. Después de relajar las estructuras atómicas de los NW se encontró que los átomos de Ga se mueven hacia el centro de la estructura y los átomos de N en la dirección opuesta. Este efecto es más acentuado para los átomos de la superficie. Cuando los diámetros de los dos NTs estudiados son del mismo orden las energías de formación son similares, sin embargo, comparados con NWs de diámetros similar y estructura wurtzita, estos últimos son más estables. La estabilidad de los NWs se incrementa con el diámetro. Los diagramas de bandas y DOS muestran que estas configuraciones unidimensionales tienen el comportamiento de semiconductores. Sin embargo, el ancho de la brecha energética no despliega un comportamiento monotonico; para el NW con diámetro más pequeño el ancho de la brecha es grande, crece con el diámetro y después disminuye cuando el diámetro aumenta aún más. En el límite de diámetro grande la brecha energética tiende al valor del material volumétrico. Las estructuras despliegan transiciones directas para todas las estructuras 1D excepto el NT *armchair* que tiene una banda prohibida indirecta. La PDOS de los sistemas 1D del GaN presenta estructuras tales que para energías cercanas, pero menores a la banda prohibida, se originan de los orbitales 2p del N y para energías mayores la principal contribución es de los orbitales 4p del Ga.

Estudios experimentales de la formación de la superficie (111) de la aleación MnGa muestran una estructura plana con terrazas y dos patrones de superficie. Los cálculos que

hemos realizado se comparan con estos resultados. En base a las energías de formación e imágenes calculadas de STM se determinó que las estructuras corresponden a la periodicidad  $1 \times 1$ , para explicar el patrón de filas, y  $2 \times 1$  rica en manganeso, para explicar el patrón hexagonal. La estructura más estable corresponde a la configuración ferromagnética. La densidad de estados total (DOS) considerando el espín muestra que el material es conductor y el PDOS que la mayor parte de los estados alrededor del nivel de Fermi proviene de los orbitales Mn-3d. La densidad de estados local sugiere que los estados del Mn están muy localizados por lo que en las imágenes de STM se observan como puntos brillantes a las posiciones de los átomos de Ga. Las comparaciones entre los resultados experimentales de STM y los cálculos reportados en esta tesis muestran excelente acuerdo.

---

## Referencias bibliográficas

---

- 1.- C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7<sup>a</sup> edición, John Wiley & Sons, Inc. USA, 1996, pp. 179, 180, 199-202, 221-225.
- 2.- R. A. Smith, Semiconductors, second edition, Cambridge, Great Britain, 1978, pp. 1-15, 444-446.
- 3.- G. E. Rodgers, Descriptive Inorganic, Coordination, & Solid-State Chemistry, tercera edición, Brooks/Cole Cengage Learning, 2002, pp. 157-188.
- 4.- M. Di Ventra, Electrical Transport in Nanoscale Systems, primera edición, Cambridge University Press, 2008, pp. 1-10, 21, 75.
- 5.- L. I. Berger, Semiconductor Materials, Editorial CRC, USA, 1997, pp. 15-20, 131-134.
- 6.- K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M. E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, Semicond. Sci. Technol. 25 (2010) 024009.
- 7.- C. Thelander, L. E. Froberg, C. Rehnstedt, L. Samuelson, L. E. Wernersson, IEEE Electron Device Lett. 29 (2006) 206–8.
- 8.- F. Zhou, J. H. Seol, A. L. Moore, L. Shi, Q. L. Ye, R. Scheffler, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 9651–7.
- 9.- M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Muller, C. Ronning, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 051101.
- 10.- V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, M. Tchernycheva, J. C. Harmand, V. M. Ustinov, Phys. Rev. E 77 (2008) 031606.
- 11.- H. Ohno, Science 281 (1998) 951.
- 12.- S. J. Pearton, D. P. Norton, R. Frazier, S. Y. Han, C. R. Abernathy, and J. M. Zavada, IEEE Proc. Circuits Dev. Sys. 152 (2005) 312.
- 13.- E. Lu, D. C. Ingram, A. R. Smith, J. W. Knepper, and F. Y. Yang, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 14101.
- 14.-Kangkang Wang, Noboru Takeuchi, Abhijit V. Chinchore, Wenzhi Lin, Yinghao Liu, and Arthur R. Smith, Physical Review B 83 (2011) 165407.
- 15.- H. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- 16.- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

- 17.- J.M. Seminario, P. Politzer, Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry, Vol. 2, Elsevier, Netherlands, 1995, pp. 3-47.
- 18.- T. Udagawa, M. Tachikawa, Multi-Component Molecular Orbital Theory, primera edición, Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 5-21.
- 19.- R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, primera edición. Oxford University Press, 1989, pp. 47-69.
- 20.- C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, Second Edition, Jonh Wiley & Sons, England, 2002, pp. 249-298.
- 21.- A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Norskov, Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces, primera edición, Elsevier, 2008, pp. 146-149.
- 22.- A. R. Leach, Molecular Modelling, Principles and Applications, Second Edition, Prentice Hall, England, 2001, pp. 126-161.
- 23.- E. Engel, R. M. Dreizler, Theoretical and Mathematical Physics, Density Functional Theory an Advanced Course, primera edición. Springer Ed., 2011, pp. 11-101.
- 24.- W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, segunda edición, Wiley-VCH, 2001, pp. 3-88.
- 25.- W. Konh, Electronic Structure of Matter - Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (1999)
- 26.- K. I. Ramachandran, G. Deepa K. Namboori, Computational Chemistry and Molecular Modeling, Principles and Applications, Springer, Berlin, 2008, pp. 171-192.
- 27.- R. A. Evarestov, Quantum Chemistry of Solids, the LCAO First Principles Treatment of Crystals, primera edición, Springer, 2007, pp. 147-158, 231-239.
- 28.- P. J. H. Denteneer, W. van Hareringen, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 4127.
- 29.- D. P. Chong, Recent Advances in Density Functional Methods, Vol. 1, World Scientific, Singapore, 1995, pp. 45-51.
- 30.- M. P. Teter, M. C. Payne, D. C. Allan, Phys. Rev. B 40 (1989) 12255.
- 31.- J. C. A. Boeyens, Chemistry from First Principles, primera edición, Springer, 2008, pp. 54, 122, 125, 207.
- 32.- E. G. Lewars, Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, segunda edición, Springer, 2011, pp. 21-35, 175-255.

- 33.- S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, primera edición, K. U. Leuven, Belgium, 2002, pp. 1-14.
- 34.- D. W. Rogers, Computational Chemistry Using the PC, tercera edición, John Wiley & Sons, Ltd. 2003, pp. 231-258.
- 35.- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- 36.- J. Leszczynski, R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics, Methods and Applications, primera edición, Springer, 2011, pp.32, 32, 263-268, 345-348.
- 37.- D. C. Young, Computational Chemistry, A Practical Guide for Applying Techniques to real-World Problems, Wiley-Interscience, 2001, pp. 19-21, 42-45.
- 38.- P. K. Chattaraj, Chemical Reactivity Theory, A density Functional View, CRC Press, 2009, pp. 83-104.
- 39.- Y. M. Juan, E. Kaxiras, Phys. Rev. B 51 (1995) 9521.
- 40.- D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory, A Practical Introduction, primera edición, Wiley, 2009, pp. 7-14, 41, 55.
- 41.- J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Methods, Cambridge, UK, 2005, pp.139-141.
- 42.- K. W. Kolasinski, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, segunda edición, John Wiley & Sons, Ltd. 2008, pp. 11-56.
- 43.- G. Ertl, Reactions at Solid Surfaces, primera edición, John Wiley & Sons, Ltd. 2009, pp. 24-46.
- 44.- F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, second edition, Wiley, England, 2007, pp 82-114.
- 45.- E. Canadell, M. L. Doublet, C. Iung, Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids, primera edición, Oxford University Press, 2012, pp. 44-71.
- 46.- D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- 47.- H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev B, 13 (1976) 5188.
- 48.- W. A. Harrison, Elementary Electronic Structure, primera edición, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999, pp. 179-206.
- 49.- G. P. Francis, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 4395.

- 50.- R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge, United Kingdom, 2004, pp. 73-96.
- 51.- A. D. Corso, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235118.
- 52.- D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- 53.- J. Ihm, A. Zunger, M. L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 4409.
- 54.- G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 8245.
- 55.- C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, primera edición, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, pp. 2-14.
- 56.- R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I, Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, second edition, Springer, Berlin 1996, pp. 21-53.
- 57.- A. Foster, W. Hofer, *Scanning Probe Microscopy, Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*, Springer, Berlin, 2006, pp. 78-93.
- 58.- K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science, An introduction*, Springer, Germany, 2003, pp. 156-164.
- 59.- R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III, Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, second edition, Springer, Germany, 1996, pp. 1-19.
- 60.- A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2602.
- 61.- J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998.
- 62.- N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Segunda edición, Butterworth Heinemann, 1998, pp. 216-265, 406-471, 1040-1062.
- 63.- R. Chang, *Química*, séptima edición, Mc Graw Hill, United States, 2005, pp. 11-17, 46.
- 64.- J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend, *Chemistry & Chemical Reactivity*, octava edición, Brooks/Cole Cengage, 2012, pp. 11, 55, 58-62.
- 65.- K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16310.
- 66.- Hongwei Li, Alan H. Chin, and Mahendra K. Sunkara, *Adv. Mater.* 18 (2006) 216–220.
- 67.- R. T. Senger, S. Tongay, E. Durgun, S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 075419.
- 68.- P. J. Pauzauskie, D. J. Sirbully, P. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 143903.

- 69.- Y. D. Jho, J. S. Yahng, E. Oh, D. S. Kim, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035334.
- 70.- E. Lu, D. C. Ingram, A. R. Smith, J. W. Knepper, and F. Y. Yang, *Physical Review Letters* 97 (2006) 146101.
- 71.- A. Kiejna and K. F. Wojciechowski, *Metal Surface Electron Physics*, primera edición, Elsevier Science Ltd., 1996, pp. 3-28.
- 72.- D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, REVERTÉ S. A. Barcelona, 1993, pp. 44, 45.
- 73.- H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, primera edición, Springer, 2006, pp. 2-29, 103-106, 413, 445-463.
- 74.- A. G. Sharpe, *Química inorgánica*, segunda edición, REVERTÉ S. A. Barcelona, 1993, pp. 53, 114.
- 75.- D. L. Dheeraj, G. Patriarche, H. Zhou, T. B. Hoang, A. F. Moses, S. Gronsberg, A. T. J. van Helvoort, B. O. Fimland, H. Weman, *Nano Lett.* 8 (2008) 4459–63.
- 76.- M. Moewe, L. C. Chuang, V. G. Dubrovskii, C. Hasnain, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 044313.
- 77.- J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 766–73.
- 78.- P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, L. Samuelson, *Nature Nanotech.* 4 (2009) 50–5.
- 79.- B. W. Jacobs, V. M. Ayres, M. A. Crimp, K. McElroy, *Nanotechnology* 19 (2008) 405706.
- 80.- M. E. Pistol, C. E. Pryor, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 115319.
- 81.- K. Lee, S. Lee, S. N. Holmes, J. Ham, W. Lee, C. H. W. Barnes, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 245310.
- 82.- H. J. Ryu, Z. Aksamija, D. M. Paskiewicz, S. A. Scott, M. G. Lagally, I. Knezevic, M. A. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 256601.
- 83.- J. S. Milne, A. C. H. Rowe, S. Arscott, Ch. Renner, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 226802.
- 84.- E. G. Gadret, G. O. Dias, L. C. O. Dacal, Jr., C. V. S. Ruffo, F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, T. Chiamonte, M. A. Cotta, L. H. G. Tizei, D. Ugarte, A. Cantarero, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 125327.

- 85.- S. Li, X. Ding, J. Deng, T. Lookman, J. Li, X. Ren, J. Sun, A. Saxena, Phys. Rev. B 82 (2010) 205435.
- 86.- Z. Li, K. Bao, Y. Fang, Z. Guan, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Xu, Phys. Rev. B 82 (2010) 241402.
- 87.- V. Laneuville, F. Demangeot, R. Péchou, P. Salles, A. Ponchet, G. Jacopin, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, M. Tchernycheva, and F. H. Julien, K. March, L. F. Zagonel, R. Songmuang, Phys. Rev. B 83 (2011) 115417.
- 88.- B. W. Jacobs, V. M. Ayres, R. E. Stallcup, A. Hartman, M. A. Tupta, A. D. Baczewski, M. A. Crimp, J. B. Halpern, M. He and H. C. Shaw, Nanotechnology 18 (2007) 475710.
- 89.- D. J. Sirbuly, M. Law, H. Yan and P. Yang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15190.
- 90.- L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. De Luna Bugallo, G. Jacopin, F. H. Julien, L. F. Zagonel, K. March, O. Stephan, M. Kociak, R. Songmuang, Nano Lett. 10 (2010) 2939.
- 91.- A. Das, J. Heo, M. Jankowski, W. Guo, L. Zhang, H. Deng, and P. Bhattacharya, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 066405.
- 92.- J. L. Johnson, Y. Choi, A. Ural, W. Lim, J.S. Wright, B.P. Gila, F. Ren, and S.J. Pearton, Journal of Electronic Materials 38 (2009) 4.
- 93.- E. Nieto, J. F. Fernández, P. Duran, and C. Moure, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 33 (1994) 245-258.
- 94.- S. Baroni, A. dalCorso, S. deGironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, (<http://www.democritos.it>)
- 95.- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- 96.- A. Kokalj: J. Mol. Graphics Modelling, 1999, Vol. 17, 176-179. Code available from <http://www.xcrisden.org/>.
- 97.- G. H. Coccoletzi, N. Takeuchi, Quantum Matter 2 (2013) 2164-7615.
- 98.- Bougrov V., Levinshtein M.E., Romyantsev S.L., Zubrilov A., in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* . Eds. Levinshtein M.E., Romyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 1-30.
- 99.- Noboru Takeuchi, Sergio E. Ulloa, Phys. Rev. B 65 (2002) 235307.
- 100.- Z. X. Yang, J. Li, D. S. Wang, K. M. Zhang, X. Xie, J. Magn. Mater. 182 (1998) 369.

- 101.- A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater. 187 (1998) 105.
- 102.- O Gunnarsson, J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976) 587.
- 103.- Mario Reis, Fundamentals of Magnetism, primera edición, Ed. Elsevier USA, 2013, pp. 147-156.

---

## Contribuciones

---

Los resultados discutidos en este trabajo de tesis fueron presentados en los eventos:

- 1.- March Meeting, organizado por la American Physical Society (APS), que se llevó a cabo del 27 de febrero al 2 de Marzo del 2012 en Boston, MA, USA. Se presentó la charla titulada: “Surface Structure of  $\text{Li}_0\text{-MnGa}(111)$  Ultra-Thin Films Studied Using Scanning Tunneling Microscopy and First Principles Calculations”.
  - 2.- V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, organizada por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C., el cual se llevó a cabo del 24 al 28 de Septiembre del 2012 en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. Se presentó la platica titulada: “First Principles Calculations and Scanning Tunneling Microscopy Studies for the  $\text{MnGa}(111)$  Surface”.
  - 3.- En el 4<sup>th</sup> Mexican Workshop on Nanostructured Materials, que tuvo lugar en Puebla, Pue. México, del 19 al 22 de Marzo del 2013, en el que se presentó el poster titulado: “Density functional theory studies of GaN nanowires: structural and electronic properties”.
  - 4.- En el International Multidisciplinary Joint Meeting, Nanoscience and Condensed Matter Physics, que se llevó a cabo del 15 al 17 de Mayo del 2013 en Morelia, Michoacán. Se presentó el poster titulado: “First principle calculation of the structural and electronic properties of GaN nanowires”.
-

Como parte del proceso de formación, durante el doctorado se escribió un artículo del trabajo realizado en la maestría y se participó en la colaboración que produjo como resultado otra publicación. Las referencias de ambos trabajos mencionados son:

1.- Reyes Garcia-Diaz, Gregorio H. Coccoletzi, Noboru Takeuchi, "Initial stages of the growth of Al on GaN(0001)", *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 2419-2422.

2.-L. Palomino-Rojas, Reyes Garcia-Diaz, Gregorio H. Coccoletzi, Noboru Takeuchi, "Ab-initio studies of the adsorption of a B ad-atom on GaN surfaces", *Journal of Crystal Growth* 338 (2012) 62-68.

También se prepararon manuscritos de los resultados aquí presentados y fueron enviados a revistas internacionales para su revisión, de los cuales el siguiente ya fue publicado en línea:

APPLIED PHYSICS LETTERS **103**, 161606 (2013)

### **Heteroepitaxial growth and surface structure of $L_{1-x}$ MnGa(111) ultra-thin films on GaN(0001)**

Andrada-Oana Mandru,<sup>1</sup> Reyes Garcia Diaz,<sup>1,2</sup> Kangkang Wang,<sup>1,a)</sup> Kevin Cooper,<sup>1</sup> Muhammad Haider,<sup>1,3</sup> David C. Ingram,<sup>1</sup> Noboru Takeuchi,<sup>1,2</sup> and Arthur R. Smith<sup>1,b)</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics and Astronomy, Nanoscale and Quantum Phenomena Institute, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA*

<sup>2</sup>*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 14, Ensenada Baja California, Código Postal 22800, Mexico*

<sup>3</sup>*Department of Physics, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, 31261, Saudi Arabia*

(Received 31 July 2013; accepted 6 October 2013; published online 18 October 2013)

$L_{1-x}$ -structured MnGa(111) ultra-thin films were heteroepitaxially grown on GaN(0001) under lightly Mn-rich conditions using molecular beam epitaxy. Room-temperature scanning tunneling microscopy (STM) investigations reveal smooth terraces and angular step edges, with the surface structure consisting primarily of a  $2 \times 2$  reconstruction along with small patches of  $1 \times 2$ . Theoretical calculations were carried out using density functional theory, and the simulated STM images were calculated using the Tersoff-Hamman approximation, revealing that a stoichiometric  $1 \times 2$  and a Mn-rich  $2 \times 2$  surface structure give the best agreement with the observed experimental images. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4826203>]

El segundo fue enviado y aceptado por la revista Quantum Matter y lleva por título: "First principle calculations of the structural and electronic properties of GaN nanowires", en espera para su publicación.

---



## **MEMORANDUM**

Para: Dr. Romeo de Coss Gómez (Presidente)  
Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez.  
Dr. Antonio Flores Riveros.  
Dr. Umapada Pal.  
Dr. Noboru Takeuchi Tan, (Asesor).

De: Dra. Lilia Meza Montes, Coordinadora del Programa de Ciencia de Materiales.

Asunto: Examen de Grado de Doctorado en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales del M.C. Reyes García Díaz.

Fecha: Lunes 07 de Abril de 2014

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico los ha designado integrantes del Comité de Examen de Grado de Doctorado en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del M.C. Reyes García Díaz, con la tesis titulada: *"Estudios de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras de semiconductores compuestos"*, que presentará el próximo viernes 25 de abril de 2014 a las 10:00hrs. en el auditorio del IFUAP.

ATENTAMENTE

**Dra. Lilia Meza Montes**  
*Coordinadora del Programa*



DraLMM\*LAEmhr  
C.c.p. Expediente.