



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**DETERMINACIÓN TEÓRICA DE
ESTRUCTURAS DE SUPERFICIE
EN NITRURO DE GALIO
DOPADO CON MANGANESO**

Fabián L. Sarmiento Villamil

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
Prof. "Jorge A. Sabato"

Determinación teórica de estructuras de superficie en Nitruro de Galio dopado con Manganeso(*)

por Ing. Fabian Leonardo Sarmiento

Directoras

Dra. Andrea Barral

Dra. Valeria Ferrari

(*)Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de los
Materiales

República Argentina

Agosto de 2012



A Dios

A mis padres, hermanos y hermana,

especialmente a Eduard y Lili, mis segundos padres

A Adriana, una mujer especial en mi vida

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
Agradecimientos	VII
1 Introducción	1
1.1 Breve historia de la espintrónica	2
1.2 Motivación del trabajo y antecedentes	3
1.3 Técnicas de cálculo	4
1.4 Objetivos	5
1.5 Estructura de la tesis	5
2 Nitruro de Galio en volumen	7
2.1 Estructura cristalina	7
2.2 Fundamentos teóricos de la aproximación de enlaces fuertes	10
2.3 Propiedades electrónicas obtenidas mediante el método de enlaces fuertes	14
2.4 Teoría de la funcional densidad	18
2.5 Propiedades electrónicas obtenidas mediante la teoría de la funcional densidad	25
3 Estructura electrónica de la superficie de GaN (000 $\bar{1}$)	31
3.1 Generalidades	31
3.2 Modelización de superficies	33
3.3 Proyección de estados de volumen	33

3.4	Superficies de Nitruro de Galio	34
3.5	Superficie de GaN(0001̄)	36
3.6	Propiedades estructurales	39
3.7	Propiedades electrónicas	39
4	Superficies de GaN(0001̄) dopadas con impurezas de Mn	51
4.1	Superficies de GaN dopadas con Mn	51
4.2	Termodinámica <i>ab initio</i>	54
4.3	Detalles computacionales	59
4.4	Potenciales químicos	60
4.5	Estabilidad relativa de los modelos	62
4.6	Propiedades estructurales	64
5	Conclusiones	69
	Apéndice	71
	A Proyección de orbitales	71
	B Código de diagonalización del Hamiltoniano	81
	C Imágenes de la relajación estructural de los modelos propuestos	87
	Lista de figuras	94
	Lista de tablas	95
	Bibliografía	97

Resumen

Los semiconductores dopados con iones magnéticos son materiales sumamente interesantes debido a las propiedades magnéticas que presentan, las cuales pueden ser potencialmente utilizadas en aplicaciones a dispositivos espintrónicos. Dentro de esta familia de materiales encontramos el Nitruro de Galio (GaN) dopado con átomos de manganeso (Mn), sobre el cual focalizamos el estudio en esta tesis. El principal objetivo de este trabajo es evaluar, mediante simulaciones de primeros principios, las heteroestructuras que se forman cuando el Mn es depositado en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). Planteamos diversos modelos estructurales de la misma, a partir de las observaciones experimentales realizadas por el grupo del Profesor A. Smith (*Ohio University*), con quien colaboramos en este trabajo.

En una primera etapa, evaluamos y analizamos la estructura de bandas del GaN en volumen, tanto en fase zincblenda como en fase wurtzita, empleando por un lado el método de enlaces fuertes y por otro lado, la teoría de la funcional densidad. Los gaps de energía obtenidos muestran que el GaN en volumen es un semiconductor de gap directo. Calculamos la densidad de estados para la fase wurtzita, observando que la banda de valencia está compuesta principalmente por orbitales de los átomos de N, mientras que la banda de conducción presenta contribuciones de orbitales provenientes tanto de átomos de Ga como de N. Nuestros resultados muestran un buen acuerdo con los obtenidos por otros autores en la literatura.

En una segunda etapa, investigamos las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) empleando técnicas de primeros principios. De este estudio observamos que la superficie presenta un carácter metálico, producto de tres bandas de superficie que cruzan el nivel de Fermi, dos de las cuales exhiben un comportamiento altamente dispersivo.

Finalmente estudiamos, desde el punto de vista energético y estructural, las posibles periodicidades que puede presentar la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) cuando se depositan átomos de Mn sobre la misma. Esta evaluación la realizamos proponiendo diferentes cubrimientos de la capa de Mn, obteniendo que el cubrimiento de $1/3$ de monocapa es el más favorable energéticamente. Es importante destacar que este cubrimiento está presente en la estructura $\sqrt{3}\times\sqrt{3} - R30^\circ$, que ha sido observada experimentalmente, y también en el arreglo periódico 3×3 con trímeros de Mn, siendo esta última la estructura energéticamente más estable.

Palabras clave: *Semiconductores dopados con iones magnéticos, Nitruro de Galio, superficies, método de enlaces fuertes, cálculos de primeros principios, propiedades electrónicas*

Abstract

Semiconductors doped with magnetic ions constitute very interesting materials due to their magnetic properties, which can potentially be used in applications to spintronic devices. To this family of materials belongs the system on which we focus on this thesis, namely Gallium Nitride (GaN) when doped with manganese atoms. The aim of this work is to evaluate, by means of first-principles simulations, the heterostructures found when depositing manganese on a GaN(000 $\bar{1}$) surface. We propose different structural models of the surface, inspired in experimental observations made by the group of Professor A. Smith (Ohio University) with whom we collaborate in this work.

In a first stage, we obtain and analyze the band structure of GaN bulk, both for the zincblende and wurtzite crystal structures, using both the tight binding method and the density functional theory. We calculate the density of states for wurtzite and the contribution of the different orbitals involved. The energy gaps show that GaN bulk is a direct bandgap semiconductor. We calculate the density of states for wurtzite and find that the valence band is mainly composed of N orbitals, whereas the conduction band has contributions from both Ga and N orbitals. Our results are in good agreement with those obtained by other authors in the literature.

In a second stage, we analyze the structural and electronic properties of GaN (000 $\bar{1}$)-1x1 surfaces using first-principles techniques. From this study we find that the surface presents a metallic character, as a result of three surface bands crossing the Fermi level, with two of them exhibiting a highly dispersive behavior.

Finally, we study the possible periodicities that might occur in the GaN(000 $\bar{1}$) surface when Mn atoms are deposited on it. We use a total energy approach focusing also on the structural properties of the system. We propose different coverages of the surface, obtaining that $1/3$ monolayer is the preferred coverage. Interestingly, this coverage is present in the experimentally observed $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ structure as well as in a 3×3 arrangement with trimers of manganese atoms, being the latter the energetically most stable structure.

Keywords: *Semiconductors doped with magnetic ions, Gallium Nitride, surfaces, tight binding method, first principles, electronic properties*

Agradecimientos

La preparación del presente trabajo de Tesis no hubiera sido posible sin la colaboración, apoyo y aliento de muchas personas, quienes de una u otra forma me han inspirado y han contribuido a que pudiera trabajar en ella.

A Valeria Ferrari y Andrea Barral, por dirigirme, por su paciencia y por creer en mí. Gracias. Espero que los lazos de amistad que hemos forjado se mantengan a lo largo del tiempo.

A mi familia, quienes han desempeñado un papel fundamental en estos años de trabajo y en mi vida. Mi madre, María, mi padre Alvaro y mis hermanos, Janner, Lili, Eduard, Vladimir y Jorge, siempre me han apoyado y ayudado. Siempre. Todo el esfuerzo y las cosas que han hecho por mí a lo largo de toda mi vida, sencillamente no se pueden "agradecer", ni hay forma de describirlo con palabras o de modo alguno. Parte de lo que soy, se los debo sin duda a ellos.

A mis compañeros de maestría Nico, Rodrigo, Gaby, Florencia, Edgar y Carlitos Misiones, con quienes compartí estos dos años y me supieron aguantar. Espero que nuestra amistad perdure por todos los tiempos.

A Blanca, por haberle devuelto la alegría a mi corazón.

A la familia Alvarez Cardenas, por su amistad y sus consejos.

A las autoridades del Instituto Sábató, especialmente los Doctores Manuel Irribaren y Ricardo Carranza, y de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme brindado la oportunidad de formar parte de estas Instituciones durante este tiempo.

Gracias a todos.

INTRODUCCIÓN

La continua miniaturización de equipos electrónicos, sumada a la necesidad de aumentar la funcionalidad manteniendo un consumo de energía reducido, se ha convertido en la actualidad en el motor propulsor de la tecnología a escalas nanoscópicas. En particular, la espintrónica, una tecnología electrónica en la cual además de utilizarse la corriente se pueda controlar el espín del electrón, es en nuestros días una de las áreas de investigación más activas en la ciencia de materiales y promete una verdadera revolución en la electrónica del futuro.

Uno de los puntos esenciales en este campo del conocimiento es la necesidad de encontrar materiales que sirvan como inyectores y detectores de portadores de carga polarizados en espín. Un ejemplo en el que este conocimiento ha sido fundamental lo constituye la mejora de órdenes de magnitud de sensibilidad en los sensores magnéticos por medio del fenómeno de Magnetorresistencia Gigante, usualmente denotado como *GMR* (por las siglas en inglés de *Giant Magnetoresistance*). La GMR es un efecto cuántico que se observa en multicapas magnéticas y no magnéticas nanoestructuradas, en las que aplicando un campo magnético, se puede modificar su resistencia eléctrica. El cambio en la resistencia de las multicapas ocurre cuando el campo magnético aplicado alinea los momentos magnéticos de las capas ferromagnéticas y esto se traduce en una disminución de la resistencia de la heteroestructura. Por el contrario, si estos momentos se alinean en forma antiparalela, se produce un aumento en la resistencia.

Como una extensión a los dispositivos basados en el efecto GMR, se han creado heteroestructuras en las cuales se reemplaza la capa no magnética por una delgada barrera túnel aislante, y de esta manera se obtienen las llamadas junturas túnel magnéticas (*MTJs*, del inglés *Magnetic Tunnel Junctions*). Estos sistemas presentan la llamada magnetorresistencia de efecto túnel (*TMR*, por las siglas de *Tunnel Magnetoresistance*), en la cual la corriente túnel depende de la orientación del espín de los electrodos. Los dispositivos basados en MTJs presentan mayores ventajas respecto a los dispositivos basados en GMR, tales como una fabricación más sencilla, preservación de la coherencia del espín por cientos de nanómetros y una circulación de corriente eléctrica por el sistema mucho menor, con lo cual el calor disipado por efecto Joule es también menor.

Esto ha provocado que una gran cantidad de trabajo de investigación actual se focalice en el estudio y el desarrollo de nuevos materiales magnéticos, fácilmente adaptables a la tecnología electrónica existente. Los requisitos que idealmente deben cumplir estos materiales son: poseer una alta polarización de espín y presentar compatibilidad estructural con los semiconductores actuales. Dos grandes familias de

materiales se destacan entre las que cumplen estos requisitos: los óxidos y los nitruros dopados. Estos últimos, tienen la ventaja de funcionar a temperatura ambiente o mayor (ya que la temperatura de Curie (T_c) -debajo de la cual el comportamiento magnético se establece- típicamente es del orden de 300 K o mayor) y presentan una buena adaptabilidad a la electrónica actual [1].

Los materiales semiconductores dopados con bajas concentraciones de átomos magnéticos, usualmente son conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (*DMS*) [2] y combinan recursos complementarios de materiales ferromagnéticos y de semiconductores. La principal característica de estos materiales es que los estados de magnetización podrían influir en las propiedades electrónicas a través de una interacción de intercambio de espines entre los momentos magnéticos locales y la carga presente en el semiconductor.

Dentro del grupo de materiales semiconductores a los cuales se les puede incluir una pequeña fracción de átomos magnéticos, encontramos el Nitruro de Galio (GaN). En efecto, en el año 2000, Dietl y colaboradores [3] predijeron que el GaN al ser dopado con impurezas de átomos de Mn (del orden del 5%) podría exhibir ferromagnetismo a temperatura mayor que la ambiente. En el año 2003, trabajos teóricos desarrollados por Newman *et al.* y Awschalom *et al.* [4, 5] mostraron que el GaN presentaba un tiempo de relajación de espín de tres órdenes de magnitud mayor que el GaAs. El tiempo de relajación está relacionado con el promedio de vida media para un estado y en los sistemas espintrónicos es importante que sea grande, del orden de nanosegundos, ya que ello permite el uso del espín como una unidad de información cuántica. La predicciones hechas en relación a la T_c [3] y la estimación del tiempo de relajación [4, 5], despertaron un enorme interés de la comunidad científica hacia este semiconductor. Además, este material posee un gap directo cercano al UV, es resistente al daño por radiación y puede formar soluciones sólidas con otros materiales como el InN y el AlN [6]. Las mencionadas características son algunas de las razones por las cuales el GaN constituye un material ampliamente estudiado en la actualidad.

1.1. Breve historia de la espintrónica

Los orígenes de la espintrónica se remontan a investigaciones sobre la influencia del espín en la conducción eléctrica en metales ferromagnéticos cuando en 1933, el físico F. Mott publicó su innovador concepto de conducción dependiente del espín y la posibilidad de considerar, dentro de un metal ferromagnético, los dos canales de espín del electrón como formas de conducción [7]. Cuarenta años después, la evidencia experimental de la polarización de la corriente de espín fue reportada por P. Tedrow y R. Meservey en películas de aluminio [8]. Estos investigadores realizaron una serie de experimentos en junturas del tipo ferromagneto/aislador/superconductor. Los resultados obtenidos mostraron que la corriente túnel de espín polarizado se mantenía aún por fuera de la región ferromagnética. Posteriormente en 1975, los experimentos desarrollados por M. Jullière en junturas de Fe/GeO/Co permitieron descubrir la TMR. En sus experimentos, Jullière midió un 14% de magnetorresistencia a una temperatura de 4.2 K. Durante décadas fue imposible igualar o superar el valor medido por Jullière. Sin embargo, en 1995 T. Miyazaky y N. Tezuka [9] y J. S. Moodera [10] reportaron, de forma independiente, las primeras medidas a temperatura am-

biente de la TMR, obteniendo valores mayores al 10 %. En 1988, experimentos en capas delgadas alternadas de metales ferromagnéticos y no magnéticos produjeron un descubrimiento de manera simultánea e independiente del fenómeno de la GMR por Albert Fert, en la Universidad de París-Sud en Orsay (Francia), y Peter Grünberg, en el Centro de Investigación de Jülich (Alemania) [11, 12, 13, 14], quienes posteriormente fueron galardonados con el Premio Nobel de Física 2007. El primer modelo teórico propuesto para describir la GMR fue publicado en 1989 por Camley y Barnas [15] y consistió en un modelo semiclásico de electrones libres, en el cual se calculaba la GMR teniendo en cuenta factores de *scattering* en volumen y en superficie. El mayor éxito de este modelo fue predecir la dependencia de la GMR con el espesor de las capas magnéticas, obteniéndose que la GMR tiende a cero como la inversa de dicho espesor.

La transición comercial desde la física básica a aplicaciones comerciales en el almacenamiento de la información fue posible gracias al trabajo desarrollado por S. S. Parkin, R. Bhadra y K. P. Roche en 1991 [16], quienes experimentalmente obtuvieron valores apreciables de GMR en heteroestructuras de Co/Cu a temperatura ambiente. En el mismo año, Dieny *et al.* observaron el efecto GMR en válvulas de espín [17]. Finalmente en el año 1997, Stuart Parkin y colaboradores, en el laboratorio Almadén de IBM, implementaron por primera vez las multicapas magnetorresistivas en cabezas lectoras de discos rígidos de computadoras, permitiendo un incremento notable en la densidad de información almacenada magnéticamente que podía ser leída de modo eficiente.

1.2. Motivación del trabajo y antecedentes

Una de las posibilidades de progreso en espintrónica se encuentra fuertemente ligada a la capacidad de controlar y manipular las propiedades magnéticas de los materiales, lo cual puede lograrse mediante la construcción de nanoestructuras que involucren átomos magnéticos. Dos técnicas en particular se destacan como las más apropiadas para la realización de este tipo de experimentos: la técnica de crecimiento epitaxial molecular (*MBE* del inglés *Molecular Beam Epitaxy*) [12] y la microscopía de barrido de efecto túnel (*STM* por las siglas en inglés de *Scanning Tunneling Microscope*) [18, 19]. La combinación de ambos procedimientos permite la construcción y estudio de diferentes nanoestructuras. Sin embargo, el análisis experimental derivado de estas técnicas se basa en modelos propuestos que necesitan ser validados mediante cálculos teóricos. Por lo tanto, es la combinación de estos experimentos con simulaciones lo que posibilita el estudio completo de nanoestructuras artificiales con propiedades electrónicas y magnéticas con funcionalidades que pueden ser utilizadas en dispositivos espintrónicos.

Durante los últimos años, varios grupos han reportado el crecimiento de GaN con manganeso usando diversas técnicas [20, 21, 22]. Uno de los principales desafíos en el crecimiento de este material es la limitada solubilidad del Mn en la matriz del GaN, debida principalmente a la formación de fases estables secundarias, tales como el Mn_3N_2 [23]. Esta característica ha sido aprovechada para producir bicapas semiconductoras/magnéticas con relaciones epitaxiales ideales, creando un nuevo material ferromagnético sobre el GaN, el MnGa, que crece con una orientación epitaxial bien definida formándose una interfaz casi perfecta entre los dos materiales

[12]. Recientemente, se ha reportado el crecimiento controlado de Mn sobre GaN en submonocapas atómicas y estudios posteriores de difracción electrónica revelaron estructuras lineales de Mn que permiten sugerir modelos de reconstrucciones superficiales de Mn sobre GaN [24].

El estudio del GaN dopado con Mn no sólo ha tenido avances en el campo experimental, también en el ámbito teórico se han realizado diversos estudios basados en técnicas de primeros principios. Estas investigaciones han buscado entender el efecto que tiene sobre las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas la variación de concentración de Mn en el GaN. Principalmente, los trabajos de investigación se han centrado en la evaluación de las propiedades resultantes al dopar el GaN con un sólo Mn en los sitios del catión de la red cristalina [25, 26, 27, 28, 29, 30]. Sin embargo, cuando la matriz de GaN es dopada con más de un átomo de Mn, el modelo de un solo átomo dopante no es adecuado. Es por ello que para el estudio teórico de formación de *clusters* y propiedades magnéticas y electrónicas en GaN dopado con Mn los investigadores han propuesto modelos como el del «par dopante» [31, 32], el cual ha sido ampliamente utilizado para evaluar el acoplamiento magnético entre dos átomos de Mn [33, 27, 34, 35] y el «polidopante», utilizado en sistemas dopados con más de dos átomos de Mn [36].

Una manera alternativa de realizar el dopaje de GaN con átomos magnéticos consiste en depositar epitaxialmente Mn, mediante técnicas MBE, sobre la superficie de GaN. Recientemente, Wang *et al.* [37] reportaron la formación de superficies ordenadas en la dirección de GaN(0001). Entre tanto, A. R. Smith y colaboradores lograron el crecimiento epitaxial de películas Mn en la dirección $[000\bar{1}]$ del GaN-wurtzita empleando MBE. Estudios de difracción electrónica e imágenes STM mostraron que la deposición de Mn en el GaN(000 $\bar{1}$) resultaba en reconstrucciones particulares y caracterizadas por una cierta periodicidad. En particular, en esta tesis abordamos el estudio teórico mediante cálculos *ab initio* de las diferentes periodicidades que aparecen en nanoestructuras de impurezas de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) con estructura wurtzita. Es importante destacar la relevancia de conjugar teoría y experimento en este tipo de problemática: el análisis de los experimentos no permite extraer en forma contundente la reconstrucción presente pero sí posibilita el bosquejo de modelos los cuales pueden ser evaluados mediante simulaciones que retroalimenten los experimentos y el conocimiento global del sistema bajo estudio.

1.3. Técnicas de cálculo

Para el cálculo de propiedades electrónicas podemos emplear métodos empíricos, semi-empíricos o *ab initio*. Los métodos semi-empíricos utilizan parámetros ajustables para el cálculo de propiedades de materiales y un ejemplo de estos métodos se encuentra en la aproximación de enlaces fuertes. Estos métodos tienen un bajo costo computacional y proporcionan una descripción cualitativa razonable, pero la exactitud en la predicción cuantitativa de la energía depende fuertemente de los parámetros elegidos. Por otro lado, los métodos *ab initio* predicen con mayor exactitud las propiedades electrónicas desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo, pero como contrapartida requieren un alto costo computacional. Como ejemplo de estos métodos podemos citar aquellos que implementan la teoría de Hartree-Fock y la teoría de la funcional densidad (*DFT* del inglés *density functional theory*).

Los cálculos basados en la teoría de la funcional densidad [38] se han constituido en las últimas décadas en una de las herramientas teóricas más precisas para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales reales. Los llamados cálculos de primeros principios se basan en la idea central de DFT que las propiedades electrónicas pueden escribirse como funcionales únicas de la densidad del estado fundamental.

En esta tesis, utilizamos la aproximación de enlaces fuertes como un primer acercamiento para la comprensión de las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores, en especial la estructura de bandas. Este método ha probado ser uno de los métodos más útiles y sencillos para el cálculo de tales propiedades y proporciona una descripción en el espacio real de las interacciones electrónicas. Esto permite entender características particulares de la estructura de bandas, la densidad de estados y de la estructura electrónica en general. Posteriormente, para estudiar las reconstrucciones de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) utilizamos técnicas de primeros principios que implementan la DFT, las cuales permiten simular el comportamiento de sólidos de forma realista a escala atómica.

1.4. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es encontrar, mediante modelos estructurales, una interpretación a resultados experimentales obtenidos en nanoestructuras de Mn crecidas sobre la superficie de Nitruro de Galio wurtzita, en particular la orientación (000 $\bar{1}$). Utilizando métodos *ab initio* nos proponemos validar diferentes modelos que son compatibles con lo observado en imágenes de microscopía y en experimentos de difracción.

Para llevar a cabo este objetivo, realizamos el trabajo en diferentes etapas que se han cumplido a través de una serie de objetivos específicos.

En una primera etapa, abordamos el estudio de las propiedades electrónicas del GaN en volumen, utilizando el método de enlaces fuertes y la DFT. En una segunda fase, estudiamos las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). Finalmente, nos abocamos al estudio de las diversas estructuras propuestas para las superficies de GaN(000 $\bar{1}$) dopadas con Mn, buscando la superficie más estable compatible con los resultados experimentales y analizándola desde el punto de vista estructural.

1.5. Estructura de la tesis

Esta tesis se ha dividido en 5 capítulos de la siguiente forma:

- Este capítulo contiene la introducción y antecedentes del tema. Además, se comentan de manera general las técnicas de cálculo y se presentan los objetivos trazados en el desarrollo de esta tesis.
- En el capítulo 2 se estudian las propiedades estructurales de las fases en las cuales cristaliza el GaN en volumen y se hace una descripción detallada de la metodología empleada. En particular, se describen la aproximación de enlaces

fuertes y la DFT. Finalmente, se presentan y analizan las propiedades electrónicas del GaN en fase wurtzita mediante cálculos de primeros principios, y se compara con los resultados obtenidos mediante el método de enlaces fuertes para la misma fase.

- En el capítulo 3 se estudian las propiedades electrónicas de la superficie de GaN $1 \times 1 - (000\bar{1})$ calculadas a partir de técnicas de primeros principios.
- En el capítulo 4 se proponen diversos modelos compatibles con las periodicidades observadas en superficies de GaN dopadas con átomos de Mn y se determina la superficie más estable evaluándola desde el punto de vista energético.
- En el capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo.

NITRURO DE GALIO EN VOLUMEN

En este capítulo exploramos las propiedades de volumen del semiconductor GaN como plataforma para abordar luego el estudio de la superficie y de las nanoestructuras que se forman al depositar Mn sobre la misma.

La mayor parte de los cálculos de esta tesis se realizaron mediante métodos primeros principios, basados en DFT. Como mencionamos previamente, estos métodos permiten simular el comportamiento de sólidos y moléculas en forma realista a escala atómica a partir de la resolución de las ecuaciones fundamentales que rigen el comportamiento de los materiales sin necesidad de ajuste a ningún dato experimental. Sin embargo, nos pareció conveniente tener un primer contacto con cálculos de estructura de bandas dentro de una aproximación mucho más simple, como es la aproximación de enlaces fuertes ya que este método resulta físicamente transparente para la descripción de la estructura electrónica de moléculas y sólidos. Por lo tanto, en la primera parte de este capítulo, construimos un Hamiltoniano de enlaces fuertes para estudiar las propiedades electrónicas del GaN en volumen y entender las características fundamentales de las bandas.

En la segunda parte, presentamos una introducción a DFT y finalmente, analizamos las propiedades electrónicas de la fase wurtzita del GaN, obtenidas por cálculos de primeros principios, y las contrastamos con los resultados obtenidos a través del método de enlaces fuertes.

2.1. Estructura cristalina

El Nitruro de Galio en volumen presenta, a presión ambiente, dos tipos de estructuras cristalina: zincblenda y wurtzita.

2.1.1. Estructura zincblenda

La estructura zincblenda pertenece al sistema cúbico y está compuesta por dos redes FCC interpenetradas, las cuales están desplazadas a lo largo de la diagonal de la celda cúbica por $\frac{1}{4}$ de la longitud de la diagonal. Constituye el equivalente a la estructura del diamante para compuestos binarios. La celda convencional contiene ocho átomos, cuatro de una especie y cuatro de otra. La misma está graficada en la Fig. 2.1a. Cada clase de átomo se encuentra rodeado de cuatro átomos del otro tipo, ubicados en los vértices de un tetraedro regular, como muestra la Fig. 2.1b.

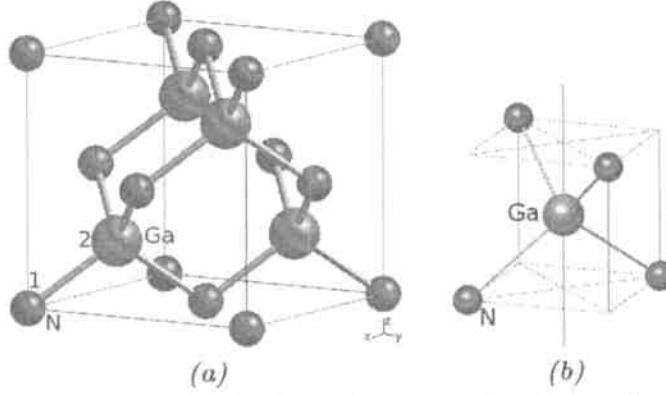


Figura 2.1: Estructura zincblenda. Las esferas pequeñas indican los átomos de N y las esferas grandes los átomos de Ga. (a) Celda cúbica convencional. Se muestran los átomos de la base 1,2; (b) Entorno de primeros vecinos del átomo de Ga en el cual se muestran las uniones tetraédricas.

El cristal de GaN en estructura zincblenda puede ser definido por los vectores primitivos de una red FCC:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}) \text{ y } \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z})$$

y una base diatómica, compuesta por un átomo de N ubicado en el origen y un átomo de Ga que se encuentra a una distancia de $\frac{1}{4}$ de la diagonal del cubo. La base de dos átomos se escribe entonces como:

$$\vec{d}_1^N = (0, 0, 0) \text{ y } \vec{d}_2^{Ga} = \frac{a}{4} (1, 1, 1)$$

donde a es el lado del cubo. Experimentalmente se ha medido que la constante de red de esta estructura es $a = 4,50 \text{ \AA}$ [39].

2.1.2. Estructura wurtzita

En analogía con la estructura zincblenda, la estructura wurtzita también puede ser considerada como dos redes que se interpenetran. Sin embargo, en este caso se trata de dos redes hexagonales compactas (HCP) desplazadas una respecto a la otra por $5/8$ del vector perpendicular a los planos hexagonales. Denotaremos como $\vec{c}$ a este vector normal a los planos de los hexágonos de la estructura.

La estructura wurtzita puede describirse como una red hexagonal compacta con una base de cuatro átomos, dos de cada especie. La celda convencional se representa en la Fig. 2.2a. La celda unidad tiene los ejes $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ y $\vec{a}_3$, con $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ y los ángulos entre los diferentes vectores son: $\angle(a_1, a_2) = 120^\circ$ y $\angle(a_1, a_3) = \angle(a_2, a_3) = 90^\circ$.

Una elección posible de vectores primitivos que describe esta estructura es:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}, 0 \right), \vec{a}_2 = (0, a, 0) \text{ y } \vec{a}_3 = (0, 0, c)$$

donde a es la distancia del lado hexagonal y c es la distancia repetida a lo largo del eje $\hat{z}$. Los correspondientes vectores que describen la base, están dados por:

$$\vec{d}_1^{Ga} = (0, 0, 0), \vec{d}_2^{Ga} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2} \right), \vec{d}_3^N = \left(0, 0, \frac{c}{8} \right) \text{ y } \vec{d}_4^N = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{5c}{8} \right)$$

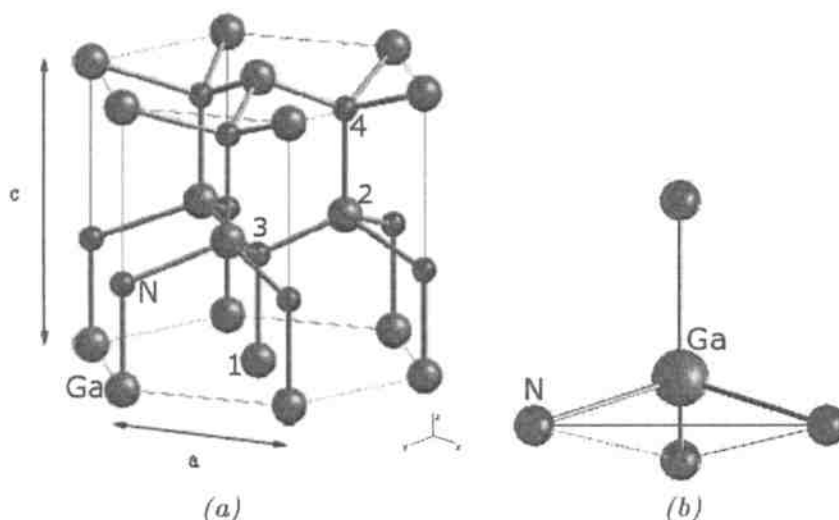


Figura 2.2: Estructura wurtzita. Las esferas pequeñas representan los átomos de N y las esferas grandes indican los átomos de Ga. (a) Celda convencional donde se muestran los átomos de la base 1, 2, 3 y 4; (b) Entorno de primeros vecinos del átomo de Ga en el cual se muestra el arreglo tetraédrico de la estructura wurtzita.

Los átomos de Ga están localizados en $\vec{d}_1$ y $\vec{d}_2$ y los de N en $\vec{d}_3$ y $\vec{d}_4$, como puede verse en la Fig. 2.2a. En la estructura wurtzita todos los átomos están coordinados tetraédricamente, es decir que el Ga está unido a cuatro átomos de N y viceversa, como puede observarse en la Fig. 2.2b.

Esta fase está relacionada con la zincblenda porque ambas estructuras pueden representarse mediante un apilamiento de planos hexagonales del mismo tipo, a lo largo de la dirección $[111]$ de la zincblenda. La wurtzita corresponde a una secuencia de apilamiento tipo AaBbAaBb (ver Fig. 2.3a), donde con letras mayúsculas indicamos los planos de aniones y con minúsculas, los de cationes. En este caso, los aniones son los átomos de N y los cationes son los átomos de Ga. La zincblenda en cambio presenta la secuencia de apilamiento del tipo AaBbCcAaBbCc (ver Fig. 2.3b). Las estructuras difieren a partir de los segundos vecinos debido a que cambia la secuencia de apilamiento.

Experimentalmente se encuentra que la fase wurtzita es la estructura cristalina más estable del GaN, aunque se puede obtener la fase zincblenda mediante técnicas de crecimiento epitaxial. Los parámetros de red experimentales del GaN en fase wurtzita, son $a = 3,190 \text{ \AA}$ y $c = 5,189 \text{ \AA}$ [40]. La estructura wurtzita suele caracterizarse mediante el parámetro $u = (1/3)(a^2/c^2) + 1/4$ [1], definido como el desplazamiento relativo entre anión y catión a lo largo del eje $\vec{c}$. Este parámetro para la estructura ideal, en la cual el factor de empaquetamiento es maximizado, es $u_0 = 0,375$. Experimentalmente se ha encontrado que el valor de u para el GaN-wurtzita es 0,377 [40]. Existe por lo tanto una desviación entre u_0 y u debido a que en los cristales reales de wurtzita, la relación c/a difiere de la ideal.

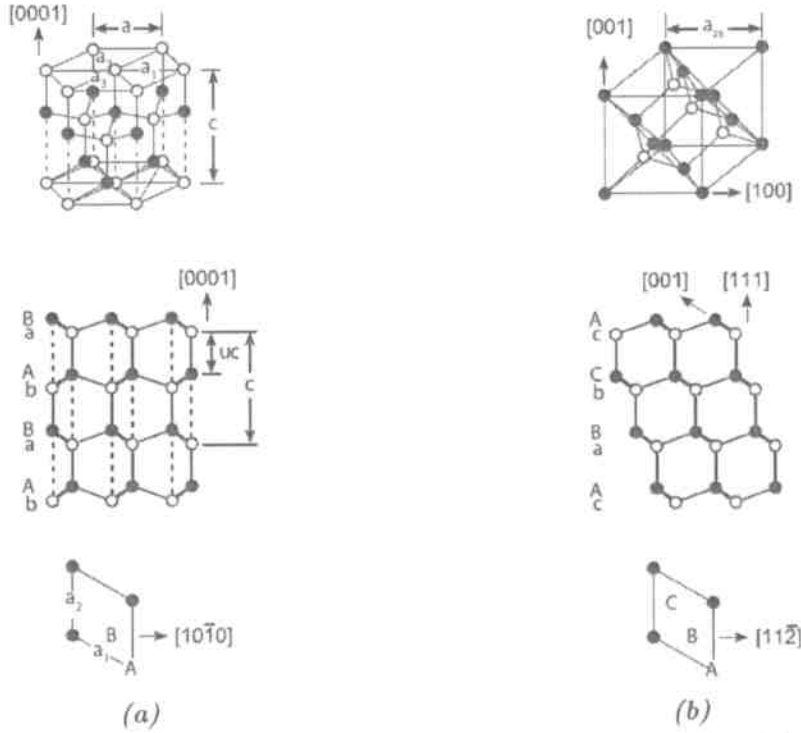


Figura 2.3: Secuencia de apilamiento para la estructura wurtzita (a) y para la estructura zincblenda (b). Los círculos cerrados y abiertos indican cationes y aniones, respectivamente. En nuestro caso, el catión es representado por el átomo de Ga y el anión por el átomo de N.

2.2. Fundamentos teóricos de la aproximación de enlaces fuertes

La aproximación de enlaces fuertes, también conocida por su nombre en inglés *Tight Binding (TB)*, es con frecuencia llamada *combinación lineal de orbitales atómicos* porque en ella se emplea un conjunto base de orbitales localizados en cada uno de los sitios de la estructura atómica. La aproximación TB fue uno de los primeros métodos empleados para el cálculo de la estructura de bandas y aún hoy se utiliza ya que permite describir adecuadamente las propiedades electrónicas de una manera cualitativa. En lo que sigue, describimos aspectos formales del desarrollo de la aproximación TB.

Un cristal es un sistema de muchos cuerpos que contiene núcleos y electrones en movimiento. Los estados de estas partículas están descriptos por las soluciones de la ecuación de Schrödinger completa del sólido, que es imposible de resolver en forma exacta. Por lo tanto, para conocer el comportamiento de los electrones en un sólido, es necesario introducir una serie de aproximaciones.

Teniendo en cuenta que los electrones son mucho más livianos que los núcleos y sus velocidades son mucho mayores, la primera aproximación que se realiza es la de Born-Oppenheimer [41], la cual asume que los electrones se acomodan instantáneamente a una dada posición de los núcleos. De esta forma, la parte nuclear de la ecuación total del cristal se puede desacoplar de la contribución electrónica. La ecuación de

Schrödinger electrónica describe entonces el movimiento de los electrones en un dado potencial periódico fijo de los núcleos. Una segunda simplificación consiste en suponer que cada electrón se mueve en el campo promedio de los restantes, simplificando la ecuación de Schrödinger de muchos electrones a la ecuación para un electrón. Estas dos aproximaciones constituyen la base de la teoría de bandas.

El espectro de energías de los electrones que se propagan dentro de un sólido cristalino periódico consiste en un número infinito de bandas de energías continuas en el espacio k que pueden estar separadas por zonas de energías prohibidas. Como consecuencia de la periodicidad tridimensional del sólido, los autoestados electrónicos quedan caracterizados por su energía y por un vector de onda de Bloch $\vec{k}$ unívocamente definido dentro de la primera zona de Brillouin.

Considerando las simplificaciones mencionadas anteriormente, el Hamiltoniano para un electrón (con masa m) del cristal puede escribirse como:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.1)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética, el segundo representa el potencial periódico del cristal y $\vec{R}$ son los vectores de Bravais que generan el cristal. Este potencial puede modelarse aproximadamente con una suma de potenciales esféricos centrados en los diferentes átomos del cristal.

Las autoenergías E^α y las autofunciones $\psi^\alpha(\vec{r})$ del sistema se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger :

$$H\psi^\alpha(\vec{r}) = E^\alpha\psi^\alpha(\vec{r}) \quad (2.2)$$

En la aproximación de enlaces fuertes, la función de onda es expandida en una base de funciones localizadas alrededor de la posición de cada átomo del cristal, de modo que sólo algunos elementos de matriz del Hamiltoniano son importantes. Es decir, las funciones de onda $\psi^\alpha(\vec{r})$ de una partícula se escriben como una combinación lineal de orbitales atómicos u orbitales del tipo atómico modificados que denotamos como $\varphi_p(\vec{r})$:

$$\psi^\alpha(\vec{r}) = \sum_p c_p^\alpha \varphi_p(\vec{r}) \quad (2.3)$$

donde c_p^α son constantes llamadas coeficientes de expansión.

La expansión en términos de las funciones base conduce a un problema variacional en los coeficientes c_p^α . Minimizando con respecto a estos coeficientes el valor medio de la energía total escrito en la base de orbitales atómicos, el problema se reduce a resolver la siguiente ecuación de autovalores:

$$\sum_p (H_{qp} - E^\alpha S_{qp}) c_p^\alpha = 0 \quad (2.4)$$

donde H_{qp} son los elementos de matriz del operador Hamiltoniano en la base de los φ_p , cuya expresión es:

$$H_{qp} = \int \varphi_p^*(\vec{r}) H \varphi_q(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.5)$$

y S_{pq} son los elementos de la matriz de solapamiento entre los orbitales de la base:

$$S_{qp} = \int \varphi_p^*(\vec{r}) \varphi_q(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

En el caso de un sólido periódico se debe preservar la descripción de Bloch y por lo tanto, las funciones base adecuadas son:

$$\varphi_p(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_{i\nu}(\vec{r} - \vec{R}) \equiv \varphi_p^{\vec{k}i\nu} \quad (2.7)$$

donde $\phi_{i\nu}(\vec{r} - \vec{R})$ es un orbital localizado de simetría ν correspondiente al átomo i que se encuentra en la celda $\vec{R}$ y $\vec{k}$ es un vector de onda de Bloch de la primera zona de Brillouin. La suma se extiende sobre todos los sitios de la red que en principio son infinitos pero suponemos que hay N_s con el fin de introducir un factor de normalización. Como se ve en la ecuación (2.7) el subíndice p representa distintos valores de $\vec{k}$, i y ν .

Para que las funciones $\varphi_p(\vec{r})$ sean ortonormales, los orbitales $\phi_{i\nu}(\vec{r})$ no deben ser los atómicos, sino cierta combinación lineal de ellos que puede elegirse de modo que mantenga la simetría del orbital considerado [42]. En nuestros cálculos, trabajamos con este tipo de base. En ese caso, se tiene que la matriz de solapamiento se escribe como $S_{qp} = \delta_{qp}$ y la ecuación (2.4) se convierte en:

$$\sum_p (H_{qp} - E^\alpha \delta_{qp}) c_p^\alpha = 0 \quad (2.8)$$

Debido a que el Hamiltoniano del sólido periódico es invariante frente a traslaciones en vectores de la red, el operador Hamiltoniano debe ser diagonal en $\vec{k}$, es decir que:

$$H_{qp} = H_{i\mu i' \mu'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \quad (2.9)$$

Por lo tanto, el problema de autovalores se reduce a diagonalizar una matriz de $N_s \times N_o$ para cada $\vec{k}$, donde como recordamos N_s es el número de sitios de la celda y N_o número de orbitales por sitio.

Los elementos de matriz del Hamiltoniano son combinación lineal de integrales de hasta tres centros, donde los orbitales y el potencial están centrados en distintos sitios. El término de energía cinética de los elementos de matriz del Hamiltoniano siempre involucran uno o dos centros. Sin embargo, los términos de potencial pueden

dividirse en:

- Integrales de un centro, en los cuales tanto los orbitales como el potencial están centrados en el mismo sitio. Estos términos tienen la misma simetría que un átomo aislado en el espacio.
- Integrales de dos centros, donde los orbitales están centrados en diferentes sitios y el potencial en uno de ellos.
- Un caso especial de términos de dos centros corresponde a ambos orbitales centrados en el mismo sitio y el potencial centrado en un sitio diferente. Estos términos suman a los términos de un centro, pero dependen de la simetría del cristal.
- Integrales de tres centros, donde tanto los orbitales como el potencial están centrados en diferentes sitios.

En este trabajo nos basamos en un procedimiento desarrollado por Slater y Koster [43], en el cual se conservan las integrales de uno y dos centros entre vecinos próximos para el Hamiltoniano TB. Como las integrales de dos centros están relacionadas por operaciones de simetría, la idea de Slater y Koster fue tomar como parámetros a las integrales independientes y ajustarlas para que reprodujeran, en determinados puntos del espacio recíproco, las energías de bandas experimentales ó aquellas calculadas por métodos de cálculo más precisos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el operador H puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 H_{qp}(\vec{k}) &= H_{i'\mu',i\mu}(\vec{k}) \\
 &= \sum_{\vec{R}/|\vec{R}|<R_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int \phi_{i'\mu'}(\vec{r}) H \phi_{i\mu}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \\
 &= \sum_{\vec{R}/|\vec{R}|<R_0, \vec{R}\neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} t_{i'\mu',i\mu} + \epsilon_{i\mu} \delta_{i'i'} \delta_{\mu\mu'}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

donde $t_{i'\mu',i\mu}$ indica las integrales de dos centros. Es razonable suponer que el valor de estas integrales decrece a medida que aumenta la distancia entre sitios, en los cuales están centrados los orbitales. Por lo tanto, una simplificación consiste en despreciar todas las integrales que involucren sitios que están separados más allá de una distancia R_0 . Las $\epsilon_{i\mu}$ son las energías de sitio de los distintos orbitales, que se definen como:

$$\epsilon_{i\mu} = t_{i\mu i\mu} \tag{2.11}$$

El sistema de ecuaciones a resolver para cada valor de $\vec{k}$, resulta entonces:

$$\sum_{i'\mu'} \left[\sum_{\vec{R}/|\vec{R}|<R_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} t_{i\mu,i'\mu'} - E^\alpha(\vec{k}) \delta_{i'i'} \delta_{\mu\mu'} \right] c_{i'\mu'}^\alpha(\vec{k}) = 0 \tag{2.12}$$

Del desarrollo expuesto, se deduce que no es necesario conocer explícitamente la forma del Hamiltoniano ni de las funciones base para obtener la estructura de bandas. Esto es lo que hacemos en este trabajo, considerando los elementos de matriz del Hamiltoniano como parámetros tomados de la literatura. Es decir que, para obtener la estructura electrónica del GaN se tiene que resolver la ecuación (2.12) para los diferentes puntos $\vec{k}$ en direcciones de alta simetría.

2.3. Propiedades electrónicas obtenidas mediante el método de enlaces fuertes

2.3.1. Metodología de cálculo

Para aplicar el método de enlaces fuertes al cálculo de la estructura de bandas de GaN en volumen, el primer paso consiste en determinar la base de orbitales atómicos. La estructura electrónica para los átomos de Ga y N es la siguiente:

Ga: [Ar] $3d^{10}4s^24p^1$

N: [He] $2s^22p^3$

Teniendo en cuenta los electrones de valencia, la base mínima para describir las bandas de conducción y de valencia está formada por un estado s y tres estados p por átomo.

Como explicamos en la sección anterior, el siguiente paso para construir el Hamiltoniano es elegir un conjunto de parámetros: las integrales de dos centros y las energías de sitio para la base propuesta. Las integrales de dos centros están relacionadas por operaciones de simetría que reducen considerablemente el número de integrales independientes. En el trabajo de Slater y Koster [43] se derivan las 5 únicas integrales no nulas entre dos vecinos de diferentes especies ubicados sobre el eje $\hat{z}$ para cada distancia entre vecinos próximos en el caso que se consideren orbitales del tipo s y p . Estas integrales se conocen como parámetros de Slater y Koster. En el apéndice A explicamos con detalle estas relaciones. Las integrales entre vecinos ubicados en otra dirección se expresan en función de los cosenos directores que definen cada dirección y de los parámetros de Slater y Koster. Las energías de sitio de cada orbital constituyen otros dos parámetros por tipo de átomo, que denotamos como E_s y E_p , respectivamente.

Existen distintas maneras de parametrizar las integrales de dos centros y las energías de sitio. Una posibilidad es ajustar a las bandas experimentales y/o teóricas en distintos puntos de simetría para tantos autovalores como parámetros independientes se quieran determinar. Posteriormente, de la inversión del sistema lineal se obtienen los parámetros. En este trabajo empleamos los parámetros de la Ref. [44] para obtener las bandas del GaN en la estructura zincblenda, los cuales fueron ajustados para describir las energías de la estructura electrónica, especialmente en los puntos Γ y X , obtenidas a partir del método de cuasipartículas [45]. En el caso de la estructura wurtzita, usamos los parámetros de la Ref. [46] que fueron determinados ajustando la estructura de bandas con cálculos teóricos [45] y experimentos [47]. En la Tabla 2.1 detallamos los parámetros del modelo TB usados para los cálculos electrónicos del GaN en las diferentes estructuras.

	$E(s, N)$	$E(p, N)$	$E(s, Ga)$	$E(p, Ga)$	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{ps\sigma}$	$V_{pp\pi}$	$V_{pp\sigma}$
ZB	-13,016	3,169	-1,684	9,030	-8,780	2,824	3,138	-2,448	8,910
W	-11,012	0,005	1,438	10,896	-1,330	0,271	3,152	-1,839	3,012

Tabla 2.1: Energías de sitio y parámetros de Slater-Koster empleados en el cálculo de la estructura de bandas del GaN-zincblenda (ZB) y del GaN-wurtzita (W). Las energías y los parámetros están dados en eV.

Con los parámetros elegidos, se construye el Hamiltoniano para cada una de las estructuras. Para obtener las diferentes autoenergías a lo largo de los caminos de alta simetría elegidos, desarrollamos un programa en FORTRAN el cual se detalla en el Apéndice B, que emplea una rutina de diagonalización. En lo que sigue, describimos los resultados para las estructuras de bandas correspondientes a cada una de las estructuras de GaN, obtenidas con el método TB.

2.3.2. Zincblenda

Como mencionamos, la estructura zincblenda tiene dos átomos por celda y elegimos una base sp^3 centrada en cada sitio de la celda unidad. Por lo tanto, para obtener las bandas diagonalizamos una matriz 8×8 para cada punto $\vec{k}$. La Fig. 2.4 muestra la red recíproca de la estructura zincblenda y el camino elegido para graficar las bandas, el cual recorre los puntos de alta simetría $X \rightarrow \Gamma \rightarrow L$.

La estructura de bandas calculada se muestra en la Fig. 2.5. En la misma, podemos observar ocho bandas. Como tenemos ocho electrones de valencia por celda unidad, las cuatro bandas de más baja energía están completamente llenas, y constituyen las bandas de valencia, mientras que las otras cuatro bandas completamente desocupadas son las bandas de conducción. El origen de la energía lo fijamos en el máximo de la banda de valencia. Los resultados muestran que el GaN-zincblenda es un semiconductor de gap directo porque el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se presentan en el punto Γ . El valor de energía del gap es de 3,1 eV y está en muy buen acuerdo con los resultados experimentales, los cuales obtienen un gap de 3,2 eV para el GaN-zincblenda [48].

Comparamos la estructura electrónica obtenida con la presentada en la Ref.[45], calculada usando un método muy preciso que combina la DFT con cálculos de autoenergías de cuasipartículas. Encontramos que el método TB con una base sp^3 da una muy buena descripción de las bandas de valencia pero las bandas de conducción en cambio no están bien representadas, excepto en el punto Γ donde las energías han sido ajustadas. Una mejor descripción de las bandas de conducción se consigue por ejemplo, ampliando la base con un orbital de tipo atómico excitado de simetría s sobre cada átomo, teniendo así una base sp^3s^* de 10 estados para la estructura zincblenda. La inclusión del estado excitado en la base es físicamente importante para obtener una estructura de bandas correcta. El estado excitado se acopla con los estados de conducción repeliéndolos y en particular modifican el ancho de la banda de conducción [49]. Otra opción para mejorar las bandas de conducción puede ser

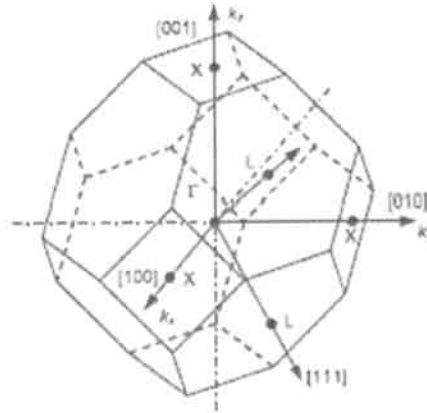


Figura 2.4: Primera zona de Brillouin de la estructura zincblenda. Se muestran los puntos de alta simetría X, Γ y L.

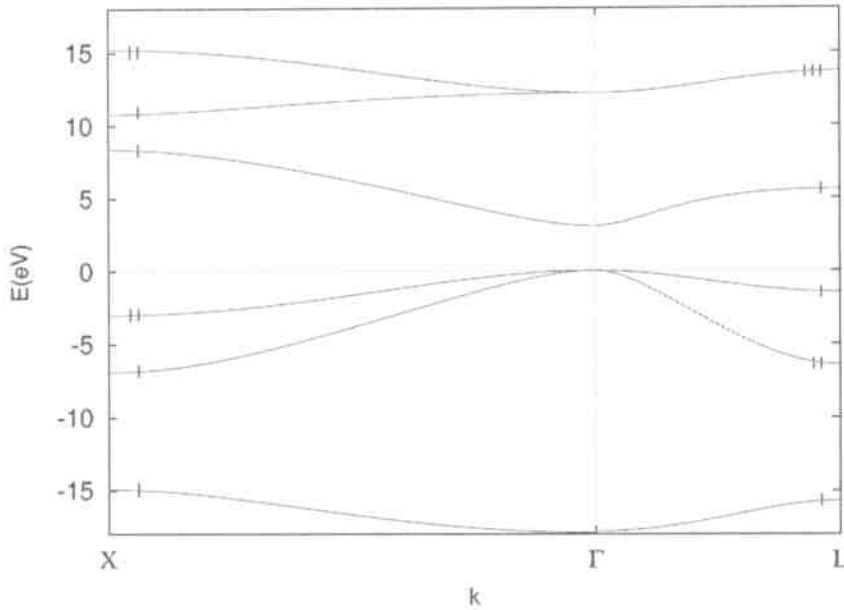


Figura 2.5: Estructura de bandas para el GaN en fase zincblenda obtenida mediante el método TB. El cero de energía corresponde al máximo de la banda de valencia. Las líneas verticales sobre cada banda indican la degeneración de la misma.

considerar elementos de matriz del Hamiltoniano hasta segundos vecinos. En ese caso, aumenta considerablemente la cantidad de elementos ajustables de 9 a 32 parámetros, y por lo tanto la complejidad del problema a resolver.

Analizamos los autovectores en los distintos puntos $\vec{k}$ para conocer el carácter de las bandas. La banda de más baja energía se origina principalmente en los estados s del N, los cuales se hibridizan con los orbitales s del Ga cerca del punto L. Las tres bandas de valencia superior tienen una contribución dominante de los orbitales p del N con una mezcla de orbitales sp del Ga. La hibridización con los estados sp del Ga aumenta continuamente a medida que nos alejamos del punto Γ . En particular,

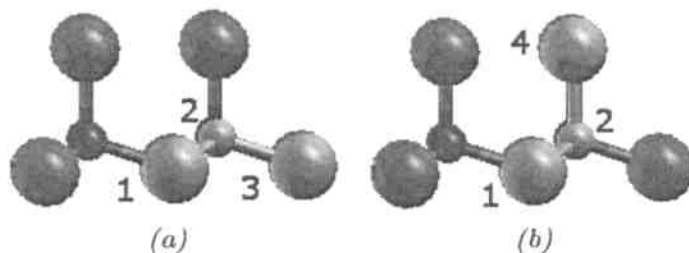


Figura 2.6: Ángulos que componen el ambiente tetraédrico (a) Se indica el ángulo entre los átomos 1,2 y 3, $109,48^\circ$; (b) Se muestra el ángulo medido entre los átomos 1,2 y 4, que es de $109,23^\circ$.

de estas tres bandas, la banda que no está degenerada tiene en el punto Γ una contribución importante del orbital p del N (74%) y menor de p del Ga (26%), mientras que en X domina el carácter s del Ga (66%) y en L el carácter sp del Ga (40% orbital del s y un 21% del orbital p).

Para la primera banda de conducción en el punto Γ predomina el orbital s del Ga (77%), y al acercarnos al punto X aumenta la hibridización con los estados p del N, en particular en X la contribución es de 66% p del N y 34% s del Ga. Del punto Γ al L , aumenta la mezcla con los orbitales p del Ga, siendo en L 70% p del Ga y 30% p del N. Las tres bandas de conducción superiores se originan mayoritariamente de la banda p del Ga con una mezcla de alrededor del 30% p del N. Este análisis concuerda con los resultados obtenidos por otros cálculos teóricos.

En conclusión, la aproximación TB con 9 parámetros ajustables que hemos empleado es apropiada para obtener una descripción exacta de las bandas de valencia y una descripción aproximada de las bandas de conducción del GaN en estructura zincblenda.

2.3.3. Wurtzita

Para la estructura wurtzita también empleamos una base sp^3 , y debido a que la celda unidad contiene cuatro átomos, es necesario resolver una matriz de 16×16 .

En esta estructura, los cuatro vecinos más cercanos a cualquier átomo no son equivalentes. Esto lo podemos comprender calculando los ángulos que conforman el entorno tetraédrico y las distancias a los cuatro primeros vecinos. En la Fig. 2.6 mostramos que el ángulo, formado por los átomos marcados como 1, 2 y 3 es de $109,48^\circ$, mientras que el ángulo formado por los átomos indicados en la figura como 1, 2 y 4 es de $109,23^\circ$. Las distancias medidas entre los átomos son: $d_{13} = 3,208\text{\AA}$, $d_{24} = 1,970\text{\AA}$ y $d_{12} = 1,961\text{\AA}$. Sin embargo, en nuestros cálculos tratamos como equivalentes a los átomos primeros vecinos ya que tomamos iguales a las integrales de dos centros para los cuatro pares de átomos. Esta aproximación tiene un efecto despreciable en el cálculo de la estructura de bandas [50].

En la Fig. 2.7 se muestra la red recíproca de la wurtzita y las líneas de alta simetría a lo largo de las cuales graficamos las bandas. La estructura de bandas obtenida al diagonalizar el Hamiltoniano a lo largo del camino $L \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow H$

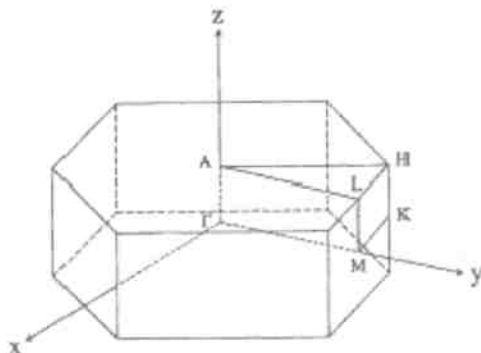


Figura 2.7: Primera zona de Brillouin para la estructura wurtzita y caminos de alta simetría. Se indican los puntos de alta simetría L, M, H, A y Γ

es presentada en la Fig. 2.8. Para analizar la estructura de bandas procedimos de la misma forma que para la estructura zincblenda. Ocupamos los estados desde la energía más baja hacia la energía más alta con los dieciséis electrones disponibles por celda unidad. Las primeras ocho bandas están completamente ocupadas y las ocho restantes se encuentran vacías. Al igual que la estructura zincblenda, el cero de energía lo establecimos en el máximo de la banda de valencia. El GaN en fase wurtzita es un semiconductor de gap directo en el punto Γ . El tamaño del gap obtenido es de 3,2 eV, mostrando un buen acuerdo con el valor experimental, el cual es de 3,35 eV [51, 47]. Al comparar las bandas obtenidas con las reportadas en la literatura, por un método que combina la DFT con cálculos de autoenergía [45], encontramos que las bandas de valencia presentan un acuerdo excelente y las bandas de conducción inferiores muestran un acuerdo razonable. No obstante, las bandas de conducción superiores no están adecuadamente descritas mediante la base utilizada. Una mejor descripción de las bandas se logra incluyendo más orbitales en la base o considerando más elementos de matriz en el Hamiltoniano similarmente a como mencionamos en la sección 2.3.2.

Estudiando los autovectores, encontramos que las bandas de valencia están derivadas principalmente de los estados p del N con una hibridización apreciable de los estados sp del Ga. La banda de conducción de más baja energía está compuesta mayoritariamente por los estados s del Ga mientras que las bandas de más alta energía son principalmente de carácter p del Ga.

De manera general, podemos concluir que la aproximación de enlaces fuertes con una base sp^3 reproduce de una manera precisa las bandas de valencia, y en menor acuerdo las bandas de conducción.

2.4. Teoría de la funcional densidad

En las últimas décadas se ha demostrado que los cálculos de primeros principios basados en la DFT constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para

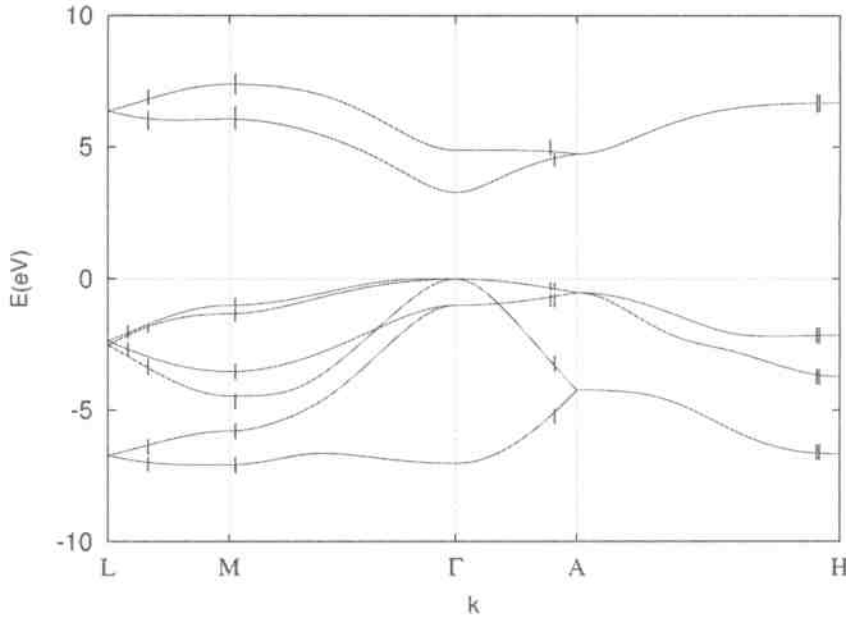


Figura 2.8: Estructura de bandas para la estructura wurtzita del GaN. El cero de energía está en el máximo de la banda de valencia. Mediante pequeñas líneas verticales indicamos la degeneración de las bandas.

el cálculo de propiedades de sólidos. La teoría de la funcional densidad originalmente formulada por P. Hohenberg y W. Kohn [38] es una formulación equivalente a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y es la base de todos los métodos modernos de cálculo de estructura electrónica de primeros principios. Los autores mostraron que la densidad de partículas en el estado fundamental de un sistema cuántico de muchos cuerpos podía ser considerada como una variable básica. Todas las propiedades del sistema podían escribirse como funcionales únicas de la densidad del estado fundamental. Esta formulación se aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ donde el Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

donde T y V_{ee} son los operadores de energía cinética y de interacción electrón-electrón, respectivamente. En nuestro caso el $V_{ext}(\vec{r})$ está dado por la interacción de Coulomb con los núcleos localizados en los sitios de la red cristalina.

El operador de energía cinética está dado por:

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.14)$$

donde el índice i se refiere a los electrones de valencia, m es la masa del electrón y p_i su momento.

Para un sistema Coulombiano (del tipo que consideramos aquí) el operador V_{ee} tiene la forma:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

que es la suma de los potenciales Coulombianos entre electrones ubicados en $\vec{r}_i$ y $\vec{r}_j$.

El término correspondiente al potencial efectivo que siente el electrón i debido al ión ubicado en $\vec{r}_A$ es dado por:

$$V_{ext} = \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (2.15)$$

Reemplazando estos términos en la ecuación (2.13) tenemos que H se escribe como:

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,A} V_A(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (2.16)$$

P. Hohenberg y W. Kohn establecieron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es una funcional de la densidad electrónica y puede ser escrita como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.17)$$

donde $F[\rho]$ es una funcional universal pero desconocida que depende sólo de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no del potencial $V_{ext}(\vec{r})$. Además demostraron que la funcional energía total obedece un principio variacional, es decir que es minimizada en la densidad del estado fundamental ρ_0 :

$$E[\rho] > E[\rho_0] = E_0 \quad \implies \quad \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.18)$$

donde $E[\rho]$ representa la energía evaluada en una densidad que no es la del estado fundamental. ρ_0 y E_0 indican la densidad electrónica y la energía del estado fundamental, respectivamente.

2.4.1. Ecuaciones de Kohn-Sham

Los trabajos de P. Hohenberg y W. Kohn no dan ninguna guía para construir la funcional energía, pero posteriormente W. Kohn y L. Sham desarrollaron un formalismo en el cual se reemplaza el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partículas independientes en un potencial efectivo. Esto permitió que la DFT sea en la actualidad el método más usado para el cálculo de propiedades electrónicas.

Dentro de este formalismo, la funcional de energía se escribe de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

donde $T_0[\rho]$ es la energía cinética de un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad $\rho(\vec{r})$ que la del cristal. El segundo término es la energía debida al potencial externo. El tercero es la componente de Hartree de la energía de interacción coulombiana electrón-electrón. El último término $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación electrónica y está formalmente definida como la diferencia entre la ecuación (2.19) y la energía total exacta. Incluye tanto el requerimiento cuántico que la función de onda sea antisimétrica como la correlación interelectrónica, una parte de la cual es la energía cinética del sistema interactuante no incluida en T_0 . Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán encontrando el mínimo de esta expresión con respecto a la densidad $\rho(\vec{r})$. La forma más usual de hacerlo es usando el formalismo desarrollado por W. Kohn y L. Sham [52], en el cual el problema de muchos cuerpos se reduce formal y exactamente al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo V_{ef} que deben ser resueltas autoconsistentemente y cuyo resultado es la densidad electrónica solución del problema. Ellas son:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, \rho) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.20)$$

con

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\vec{r}, \rho] \quad (2.21)$$

escribiendo la densidad electrónica como $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ y el potencial de correlación e intercambio como $v_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$. $|\psi_i(\vec{r})|^2$ indica la probabilidad de encontrar el electrón en el punto $\vec{r}$.

En materiales cristalinos el teorema de Bloch provee una mayor simplificación ya que la densidad de carga tiene la periodicidad de la red. Esto permite armar funciones de Bloch que para diferentes momentos estén acoplados sólo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad, pudiéndose resolver ecuaciones independientemente para cada uno de los puntos de la primer zona de Brillouin y cada una de ellas, a su vez se emplean para construir la densidad total.

2.4.2. Aproximación de la densidad local

Hasta aquí el problema fue tratado en forma exacta, pero hay un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham, la energía de intercambio y correlación. Para tratarla se realizan distintas aproximaciones, con diferentes rangos de validez. Una de las más usuales es la llamada aproximación de la densidad local (*LDA*). En las ecuaciones de Kohn-Sham se separa explícitamente la energía cinética de la

partícula independiente y los términos de Hartree de largo alcance, de forma que la funcional de correlación e intercambio pueda ser razonablemente aproximada a una funcional local o prácticamente local de la densidad. En esta aproximación, se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es en todo punto $\vec{r}$, la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad electrónica. Esta aproximación es exacta en el límite de un gas de electrones libres con densidad uniforme, y uno espera que esta aproximación también funcione razonablemente bien para sistemas con una densidad lentamente variable. Existen varias parametrizaciones para esta funcional realizadas usualmente como interpolaciones a límites conocidos y en general los resultados finales no dependen críticamente de su elección.

2.4.3. Funciones base

Hoy en día existe una gran variedad de técnicas numéricas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en sólidos cristalinos. La mayoría de ellos se basa en la introducción de un conjunto de funciones base en las cuales expandir las funciones de onda, lo cual puede escribirse en forma general como:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_{kn}^n \phi_{kn}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Al reemplazar la expresión (2.23) en las ecuaciones de Kohn-Sham se llega a un problema para los autovalores ϵ_{kn} y coeficientes de expansión c_{kn}^n

$$(H_k - \epsilon_{kn} S_k) c_{kn}^n = 0 \quad (2.24)$$

donde los elementos de matriz del hamiltoniano H_k y de la matriz de solapamiento de las funciones de onda S_k están dados por:

$$H_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) H \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

$$S_k^{n,n'} = \int \phi_{kn'}^*(\vec{r}) \phi_{kn}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.26)$$

La forma de plantear y resolver el problema de la teoría de la funcional de la densidad con la aproximación local depende básicamente de cuáles son las funciones de onda en las que se desarrollará la densidad electrónica y en qué forma se toman

los potenciales. Esta elección define las diferentes técnicas.

Diversos métodos permiten elegir funciones para formar su base de manera diferente. Cada método posee sus ventajas como la de ajustarse mejor para la descripción de un problema en particular o la de proveer información muy precisa acerca de un sistema. Las desventajas principalmente se encuentran relacionadas con los costos computacionales que involucran.

Los métodos pueden agruparse en tres categorías: método de esferas atómicas, método de ondas planas y método de funciones localizadas.

En esta tesis mostramos las principales características del método de funciones localizadas, ya que es el empleado en nuestros cálculos.

Funciones localizadas

Una de las formas más eficientes para realizar los cálculos consiste en emplear una base de funciones localizadas y confinadas a un radio fuera del cual, valgan estrictamente cero. Estos métodos permiten utilizar un número muy reducido de funciones para lograr la convergencia, con la ventaja de discriminar los costos computacionales utilizados.

Dentro del radio, los orbitales atómicos son expresados como un producto de una función radial $R(\vec{r})$ multiplicada por un armónico esférico Y_{lm} , en la siguiente forma:

$$\phi_{Ilmn}(\vec{r}) = R_{Il}(|\vec{r}|) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.27)$$

donde r_I indica la posición del átomo I , l , el momento angular, m la proyección del momento angular y n el orbital del átomo.

Es importante destacar que si las funciones radiales son elegidas apropiadamente, se necesitará un número muy pequeño de funciones para construir una base con la cual se pueda describir el sistema en forma muy precisa. Además, esto trae consigo una reducción considerable de los tiempos de procesador y de la cantidad de memoria necesaria para alcanzar la convergencia del sistema.

Este método también permite la interpretación física de los resultados en forma directa como por ejemplo, análisis de población, densidad de estados proyectada, etc.

Sin embargo, el método descrito presenta la desventaja de no poseer una forma sistemática de alcanzar la convergencia, es decir no hay una única manera de ampliar la base con la que se está describiendo el sistema. Por ello, suele ser necesario tiempo y esfuerzo considerables, tanto computacional como humano, para encontrar una base apropiada para la descripción del sistema y no hay una única manera de hallar las funciones que formarán la base. Existen programas que utilizan orbitales Gaussianos u orbitales de Slater, y otros que construyen orbitales numéricos apropiados para cada problema [53].

2.4.4. Código SIESTA

A partir de DFT, se han desarrollado una gran variedad de códigos con diferentes formas de representar la densidad, el potencial y los orbitales del sistema. Podemos clasificar en dos grandes grupos estos códigos: métodos *all electron* y métodos

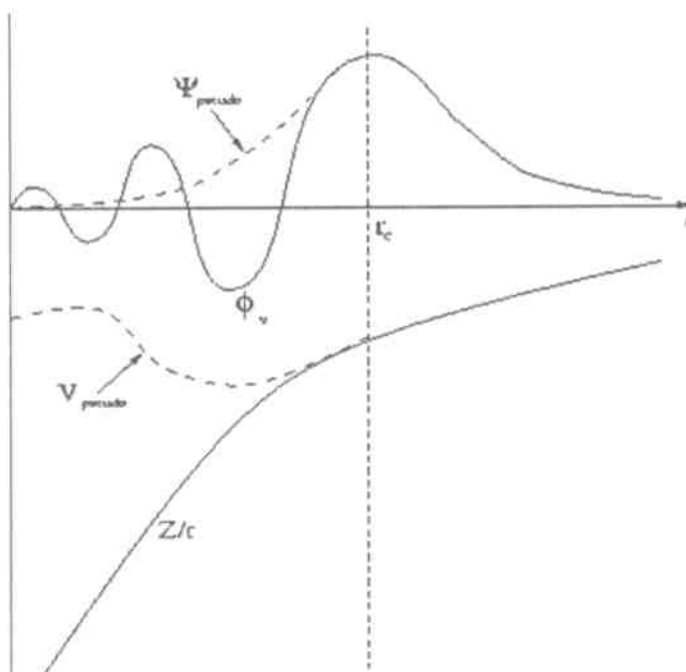


Figura 2.9: Imagen esquemática del potencial de un electrón real (línea continua) y el potencial de un pseudoelectrón (línea discontinua). También se indican sus correspondientes funciones de onda.

que emplean pseudopotenciales. Los primeros resuelven la ecuación de Schrödinger en todo el espacio mientras que los segundos resuelven numéricamente la ecuación de Kohn-Sham para el pseudo-átomo aislado. Se denomina pseudo-átomo porque se considera la aproximación que cada núcleo atómico, sumado a los electrones de todas las capas completas, es representado mediante un pseudopotencial. Se busca encontrar entonces, las autofunciones y los autovalores de un Hamiltoniano que corresponde al de los electrones de la capa de valencia que ven únicamente un pseudonúcleo representado por un pseudopotencial V_{ps} más suave que el potencial iónico original actuando sobre unas pseudofunciones de ondas suaves $\phi_v(r)$ (ver Fig. 2.9). Estas pseudofunciones se pueden expandir mediante un número mucho más pequeño de funciones base, lo que hace que el tiempo de cálculo quede reducido considerablemente. Existen distintos códigos que utilizan pseudopotenciales y para el sistema bajo estudio utilizaremos el SIESTA [53] que usa una base formada por la combinación lineal de orbitales atómicos. La naturaleza localizada de la base y la descripción con pseudopotenciales, permite resolver sistemas con mayor número de átomos que los códigos *all electron*. El código SIESTA es muy flexible y permite simulaciones rápidas utilizando una base mínima y cálculos muy precisos utilizando bases múltiples y de polarización, dependiendo de la precisión deseada y de los recursos computacionales de que se dispone. Otra ventaja que ofrece este programa, al igual que todos los que utilizan una base de orbitales atómicos, es que facilita enormemente el análisis de los resultados desde un punto de vista químico.

2.5. Propiedades electrónicas obtenidas mediante la teoría de la funcional densidad

2.5.1. Metodología de cálculo

Orientamos nuestro estudio hacia las propiedades electrónicas del GaN-wurtzita, ya que como mencionamos en párrafos anteriores, es la fase más estable del Nitruro de Galio y sobre la cual, mediante técnicas experimentales, se han construido las nanoestructuras de átomos magnéticos que estudiamos en esta tesis.

Para el cálculo de sus propiedades electrónicas, empleamos el código SIESTA dentro de la aproximación LDA, usando el potencial de intercambio y correlación de Ceperly-Adler [54] en la parametrización de Perdew-Zunger [55]. Se emplearon pseudopotenciales no locales del tipo Troullier-Martins [56], que conservan la norma y los cuales son factorizados según el método de Kleinman-Bylander [57]. Se consideran efectos relativistas [45].

Tanto los pseudopotenciales como las bases usadas para nuestros cálculos fueron desarrolladas en la Ref. [58]. Existen discrepancias en la literatura en torno a la necesidad de incluir a los electrones $3d$ del Ga en el core o de tratarlos como electrones de valencia. Basándonos en la Ref. [58], el pseudopotencial para el átomo de Ga considera los electrones $3d$ en el core pero utiliza correcciones no lineales para tenerlos en cuenta. El pseudopotencial del Ga fue generado usando la configuración atómica $4s^2 4p^1 4d^0$ y los radios de corte fueron 2,08, 2,3 y 3,3 bohr para los orbitales s , p y d , respectivamente. En el caso del N usamos una configuración atómica $2s^2 2p^3 3d^0$, con radios de corte de 1,37 bohr para cada uno de los canales s , p y d . Las funciones de onda de valencia fueron expandidas en una base doble ζ polarizada de orbitales atómicos numéricos localizados para todos los átomos. Estos pseudopotenciales y estas bases fueron usadas en trabajos teóricos anteriores y se encontraron en muy buen acuerdo con resultados experimentales en GaN [58].

En el estudio de este sistema empleamos un *cutoff* de 300 Ry para realizar las integraciones numéricas en el espacio real y una muestra de puntos k de 24 Å en el esquema de Monkhorst-Pack [59] para las integraciones en la primera zona de Brillouin.

2.5.2. Wurtzita GaN

En la Fig. 2.10a se observa la estructura de bandas obtenida mediante métodos primeros principios. El cero de energía se estableció en el máximo de la banda de valencia. Lo primero que observamos es que la aproximación LDA permite reproducir el carácter directo del gap. El gap de energía resultante en el punto Γ es de 2,7 eV. Si lo comparamos con el valor experimental reportado por Logothetidis *et al.* [47] el cual es de 3,35 eV, encontramos que difieren en un 19,4%. Es sabido que la aproximación LDA subestima el valor del gap sistemáticamente, siendo necesarios por ejemplo, cálculos con correcciones de cuasipartículas para obtener un mejor acuerdo con los experimentos.

Comparando los resultados mostrados en la Fig. 2.10a con cálculos de cuasipartículas [45] observamos un acuerdo excelente para las bandas ocupadas y las principales diferencias se encuentran en las bandas de conducción.

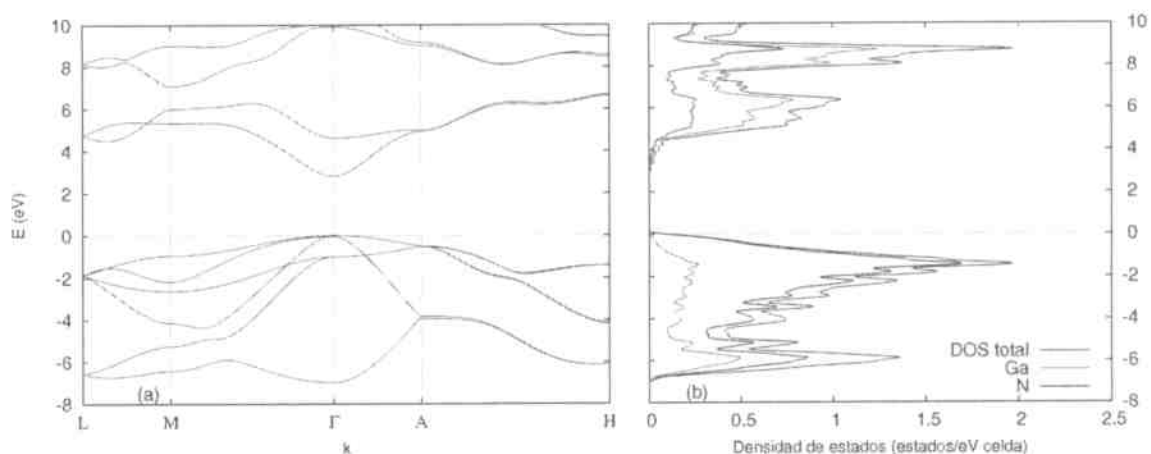


Figura 2.10: (a) Estructura de bandas; (b) Densidad de estados proyectada en distintos átomos para el GaN en la estructura wurtzita.

La Fig. 2.10b muestra la densidad de estados proyectada (PDOS) con las contribuciones de los distintos tipos de átomos, la cual se presenta haciendo coincidir las escalas de energía con el gráfico de las bandas para facilitar su comprensión. Comparando la parte (a) y (b) de la Fig. 2.10, podemos apreciar que las bandas de valencia están compuestas predominantemente de orbitales pertenecientes a átomos de N. Mientras que las las bandas de conducción tienen contribuciones tanto de orbitales de átomos de Ga como de átomos de N.

En la Fig. 2.11 graficamos la PDOS separando las contribuciones de los dos átomos de Ga (Ga_1 y Ga_2) y de los dos átomos de N (N_3 y N_4) que forman la celda unidad del GaN-wurtzita. No observamos diferencias en la PDOS entre los diferentes átomos de Ga ni entre los átomos de N. Esto se debe a que cada una de las especies de átomos presenta el mismo entorno y solamente hay un cambio en las orientaciones alrededor del eje $\vec{c}$.

En la Fig. 2.12a mostramos la PDOS para los orbitales p_x , p_y y p_z del Ga y del N. Debido al entorno, la contribución de los orbitales p_z , en las dos especies de átomos, es diferente a la contribución de los orbitales p_x y p_y . A partir de este gráfico vemos que las bandas de valencia tienen carácter predominantemente tipo p del N y una contribución menor de los orbitales s y p del Ga. Mientras que las bandas de conducción están dominadas por los orbitales s y p del Ga y en menor grado, por los orbitales p del N.

Resumiendo, estudiamos la estructura electrónica del GaN en volumen usando los métodos: Hamiltoniano TB y DFT. Encontramos que el GaN en volumen es un semiconductor de gap directo. Al comparar las estructuras de bandas obtenidas para el GaN-wurtzita con ambos métodos, encontramos que la principal diferencia está en

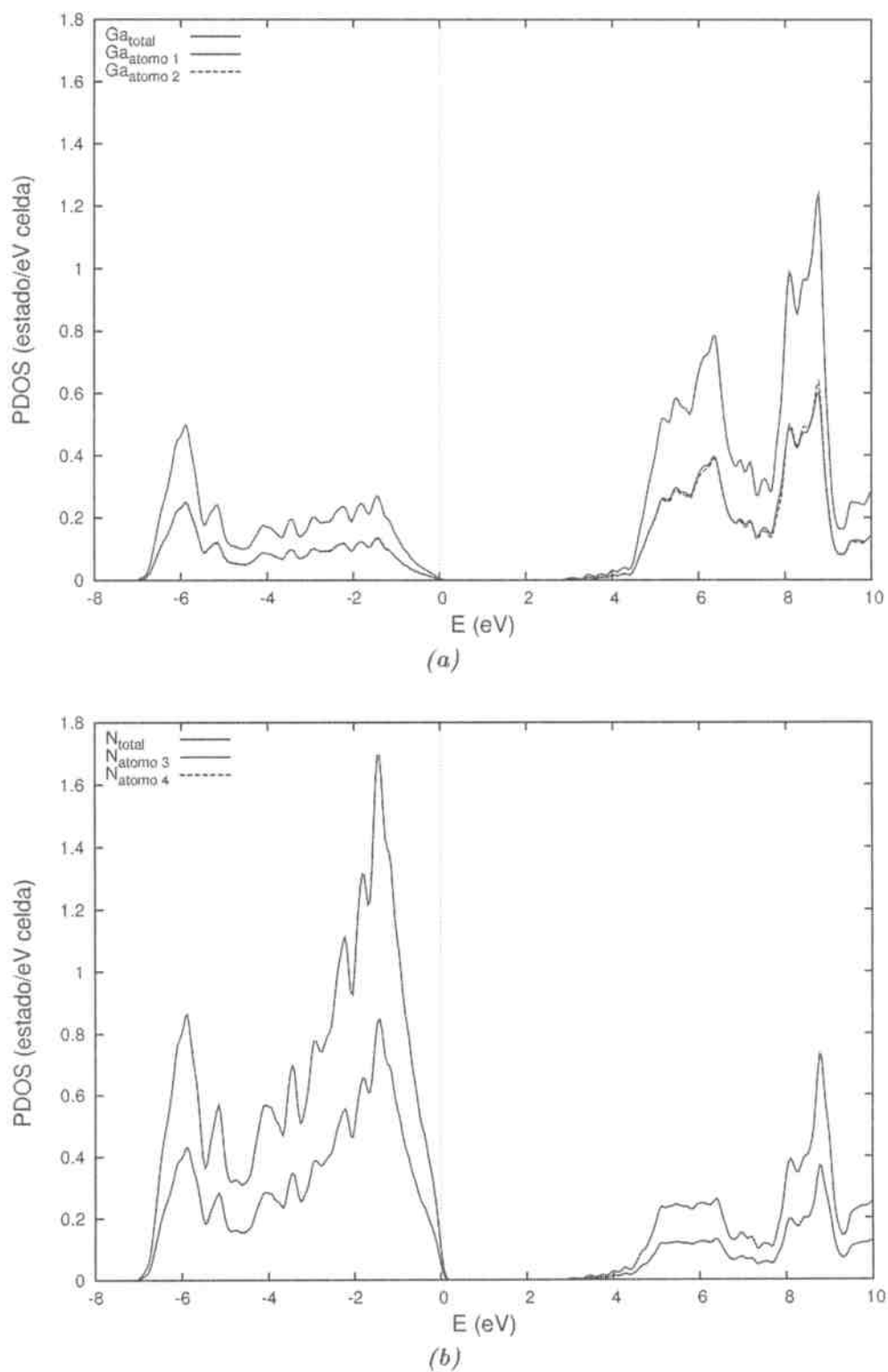


Figura 2.11: Densidad de estados parcial (PDOS) para los átomos de Ga y N del GaN-wurtzita. (a) Contribución de los átomos de Ga de la celda unidad, Ga_1 y Ga_2 ; (b) Contribución de los dos átomos de N, N_3 y N_4 .

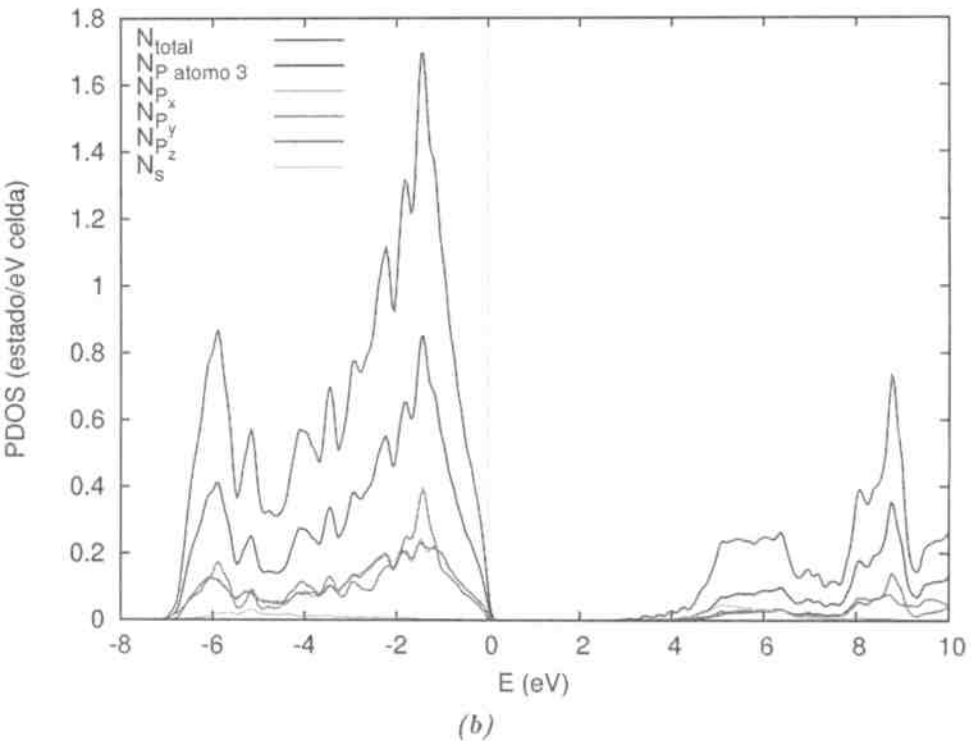
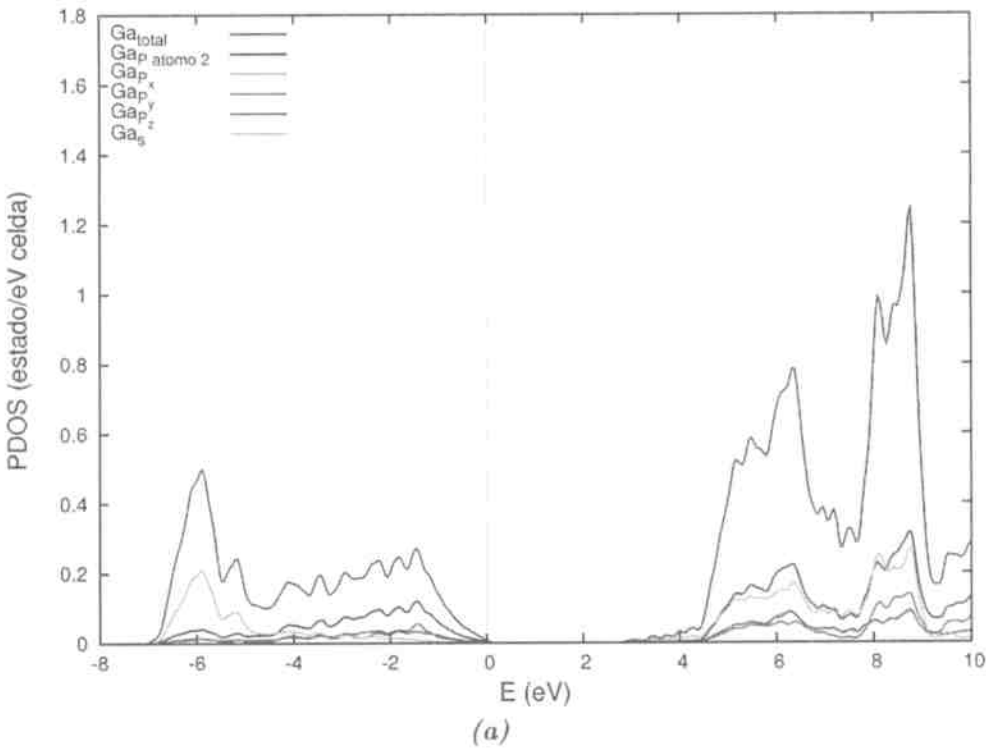


Figura 2.12: Densidad de estados parcial (PDOS) para los orbitales s y p del Ga y N del GaN-wurtzita en volumen. (a) PDOS en orbitales de Ga; (b) PDOS en orbitales de N.

el valor numérico del gap, siendo el gap dado por el método TB más cercano al obtenido experimentalmente. Este resultado es esperable ya que los parámetros usados en nuestro Hamiltoniano TB fueron ajustados a los resultados experimentales. Por otro lado, ambos métodos reproducen muy bien las bandas de valencia y concuerdan en las contribuciones de los distintos orbitales tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA SUPERFICIE DE GaN (000 $\bar{1}$)

El estudio y caracterización de superficies e interfaces es importante para diversos procesos tecnológicos, como lo es por ejemplo la fabricación de semiconductores. Las propiedades de los átomos en una superficie son diferentes a aquellas que se presentan en el seno del cristal. Por lo tanto, para el estudio de tales propiedades es necesario emplear diferentes técnicas que permiten simular la superficie y predecir de manera aproximada las características del sistema.

Dentro de los materiales de mayor interés tecnológico en la actualidad encontramos el GaN. Este material presenta superficies con características muy particulares, las cuales teórica y experimentalmente, han sido estudiadas intensamente durante los últimos años. En el GaN wurtzita, las direcciones de crecimiento de mayor relevancia son la [0001] y la [000 $\bar{1}$]. La dirección [000 $\bar{1}$] presenta diversas reconstrucciones, tales como 1x1, 3x3, 6x6 y c(6x12). En este capítulo nos abocamos hacia el estudio de las propiedades electrónicas de la superficie 1x1, ya que constituyen las superficies crecidas experimentalmente que motivan nuestro trabajo.

Iniciamos este capítulo mostrando las propiedades generales que presentan las superficies. Posteriormente, describimos la metodología para la proyección de estados de volumen y comentamos brevemente algunos trabajos experimentales y teóricos realizados sobre las superficies de Nitruro de Galio. Por último, analizamos los resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio*, correspondientes a la estructura electrónica de la superficie GaN (000 $\bar{1}$)-1x1.

3.1. Generalidades

Los cristales reales se encuentran limitados por superficies. Entendemos por superficie de un sólido cristalino en el vacío a las capas atómicas exteriores del sólido, en las cuales las posiciones de los átomos difieren de modo significativo de las posiciones que tendrán en el seno del cristal o sustrato. Por este motivo, las superficies presentan propiedades estructurales y electrónicas distintas a las propiedades de volumen.

Debido a la ausencia de átomos vecinos en la parte superior de la superficie, las fuerzas interatómicas en la superficie se modifican considerablemente con respecto a las existentes en el volumen. Por lo tanto, las condiciones de equilibrio para los átomos de la superficie son diferentes a las condiciones de los átomos del interior del

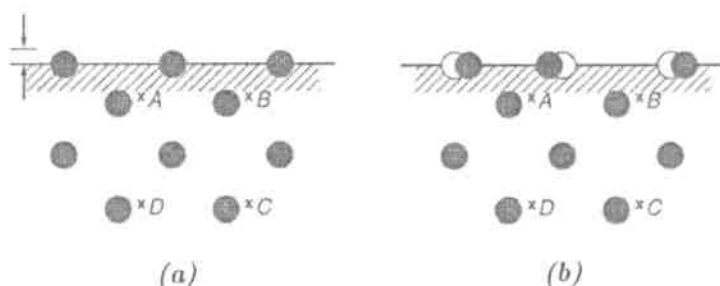


Figura 3.1: (a) Superficie con relajación (b) Superficie con reconstrucción

sustrato. Para minimizar la energía del sistema frecuentemente los átomos superficiales deben desplazarse de la posición normal que ocuparían en el volumen. Tales desplazamientos originan en la superficie los fenómenos de relajación y reconstrucción. En la relajación todos los átomos de una o más capas se desplazan rígidamente buscando nuevas posiciones de equilibrio. Como podemos apreciar en la Fig. 3.1a, la primera capa se ha desplazado hacia el interior del sólido. Éste es el caso más frecuente, pero también puede hacerlo hacia el vacío o lateralmente. Nótese que la periodicidad paralela a la superficie se ha conservado: el punto A sigue siendo equivalente al punto B y lo mismo sucede con el punto C y el punto D. Es decir, la celda unidad no cambia. Entre tanto en la reconstrucción, los átomos de una o más capas buscan individualmente nuevas posiciones de equilibrio. Esto se traduce en una modificación en la simetría y en el tamaño de la celda unidad. En la Fig. 3.1b se observa un caso de reconstrucción, en la misma dos átomos de la primera capa se han juntado formando pares y como consecuencia se ha producido un cambio de la periodicidad paralela a la superficie: el punto A (C) ya no es más equivalente al punto B (D).

Inclusive en una superficie ideal, pensada como un volumen truncado, parte de las simetrías existentes en el interior del sólido (volumen) desaparecen por la interrupción abrupta de la periodicidad perpendicular a la superficie. Sólo se mantiene la simetría traslacional en las direcciones del plano de la superficie. Entonces, al considerar el tamaño finito del cristal, desaparece la condición de periodicidad tridimensional y se producen cambios en la estructura de bandas del sistema en comparación con las bandas del volumen. Una de las consecuencias más importantes de la presencia de la superficie es la aparición de nuevos niveles de energía electrónicos en zonas prohibidas de la estructura de bandas del sistema en volumen. Un electrón cuya energía corresponde a uno de estos niveles, está localizado espacialmente cerca de la superficie del cristal. A estos estados se los conoce como *estados de superficie*.

Los distintos métodos teóricos que se usan para estudiar las propiedades electrónicas de la superficie son básicamente los usados para sistemas perfectamente periódicos en tres dimensiones. Esencialmente se usa la aproximación de un electrón y se resuelve la ecuación de Schrödinger introduciendo condiciones de contorno adecuadas.

3.2. Modelización de superficies

Para calcular teóricamente las propiedades estructurales y electrónicas de una superficie, es necesario modelarla. En esta tesis, empleamos una geometría de espesor finito, un *film* ó *slab*. Esta aproximación supone que la superficie del *film* es una buena representación de la superficie de un sistema semi-infinito. Este último, tiene un número infinito de átomos dentro de la celda unidad bidimensional. Al ser reemplazado por un sistema finito en la dirección perpendicular a la superficie, el cálculo de la estructura electrónica del cristal semi-infinito se reduce a un problema de autovalores de dimensión finita. Para que esta aproximación sea válida, los átomos de la capa central del *film* deben tener propiedades comparables a los átomos de volumen, asegurándonos de esta forma que las dos superficies del *film* no interactúan.

3.3. Proyección de estados de volumen

Como hemos mencionado, la presencia de la superficie destruye la simetría traslacional en la dirección normal a la misma, conservándose sólo la simetría de traslación dentro del plano de la superficie. Por lo tanto, para un cristal semi-infinito se puede definir una red de Bravais bidimensional en el plano de superficie. Sólo habrá periodicidad si nos trasladamos en un vector de la red de Bravais 2D. Asociada a esta red de Bravais, tenemos el espacio recíproco, el cual también es bidimensional. En estas circunstancias de pérdida de simetría, el momento cristalino $\vec{k}$ de volumen deja de ser un buen número cuántico. Aún así, podemos seguir clasificando los estados electrónicos del sistema semi-infinito por su energía y un vector de onda de Bloch bidimensional paralelo a la superficie, $\vec{k}_{\parallel}$, que está unívocamente definido dentro de un polígono que es la zona de Brillouin superficial (SBZ).

Para un cristal semi-infinito, la mayoría de las soluciones de la ecuación de Schrödinger del sistema serán funciones de Bloch estacionarias dentro del cristal pero que decaen exponencialmente en el vacío. Los niveles de energía de estas soluciones prácticamente no difieren de la estructura electrónica obtenida para el volumen. Junto a estos estados, se obtienen soluciones adicionales cuya función de onda decae tanto hacia el vacío como hacia el sustrato y por lo tanto, están localizadas en la vecindad de la superficie. La energía de estos estados, llamados estados de superficie, caen dentro de zonas prohibidas de la estructura electrónica del volumen. Entonces, podemos identificar a los estados de superficie proyectando los estados de volumen del sistema en la zona de Brillouin bidimensional correspondiente al sistema semi-infinito. Para hacerlo escribimos al vector de onda $\vec{k}$ de los estados de volumen como una suma, $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$ donde $\vec{k}_{\parallel}$ y $\vec{k}_{\perp}$ son las componentes del vector $\vec{k}$ paralela y perpendicular a la superficie, respectivamente. A cada valor de $\vec{k}_{\parallel}$ de la zona de Brillouin superficial le corresponde un conjunto de $\vec{k}_{\perp}$ de la zona de Brillouin de volumen. Las bandas de energía de este conjunto de $\vec{k}_{\perp}$ pueden proyectarse sobre la zona de Brillouin de superficie. Para cada $\vec{k}_{\parallel}$, habrá rangos continuos de energía donde existirán estados de volumen y zonas de energía en los cuales ningún estado de volumen existe (o *gaps*). Los estados de superficie caen en estos *gaps* de la proyección de las bandas de volumen sobre la zona de Brillouin bidimensional.

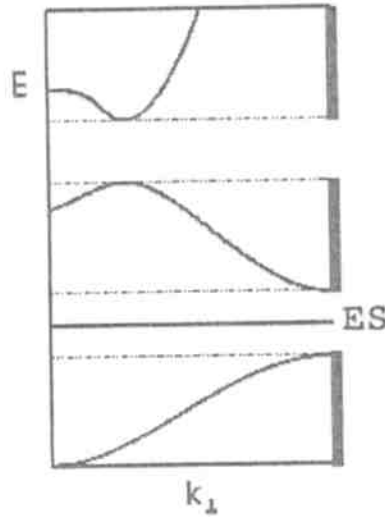


Figura 3.2: Estructura de bandas de un sistema unidimensional infinito y semiinfinito. La línea gruesa corresponde a la proyección de las bandas de volumen. Un estado de superficie indicado con ES, aparece en uno de los gaps.

Como ejemplo, podemos pensar en un sistema unidimensional formado por una cadena de átomos infinita. Supongamos que la estructura de bandas de esta cadena está representada en la Fig. 3.2 por las curvas delgadas continuas. El vector de onda $\vec{k}$ de los estados de volumen está representado por $\vec{k}_\perp$. Crear una superficie en este sistema, implica convertir al sistema en una cadena semi-infinita. La “superficie” está formada por el átomo del extremo de la cadena, por lo tanto la zona de Brillouin de la superficie está formada únicamente por un punto. La proyección de las bandas de “volumen” está indicada por la líneas gruesas en la Fig. 3.2. En la proyección se observan dos *gaps* y un estado de superficie en uno de ellos, el cual es indicado por ES.

En un sistema real debemos repetir el procedimiento anterior para todos los $\vec{k}_\parallel$ de la SBZ. La Fig. 3.3 podría corresponder a la estructura de bandas de volumen de un metal. La zona sombreada representa la proyección de las bandas de volumen sobre la SBZ. Las líneas punteadas caracterizan estados de superficie, los cuales se extienden en un rango de $\vec{k}_\parallel$.

3.4. Superficies de Nitruro de Galio

La dirección de crecimiento más frecuente del GaN-wurtzita es la normal al plano $\{0001\}$, donde los átomos se encuentran arreglados en bicapas que consisten de dos capas hexagonales, una formada por aniones (N) y la otra por cationes (Ga). Estas superficies son polares. Podemos distinguir dos orientaciones de crecimiento: el GaN(0001) y el GaN(000 $\bar{1}$).

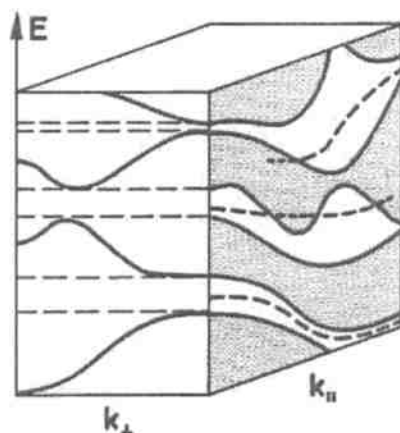


Figura 3.3: Estructura electrónica de un cristal. El área sombreada representa la proyección de las bandas de volumen sobre la ZBS. Las líneas de puntos en la dirección $k_{\parallel}$ indican bandas de estados de superficie.

Las orientaciones (0001) y (000 $\bar{1}$) no son equivalentes entre sí. Las superficies ideales del GaN(0001) y GaN(000 $\bar{1}$) terminadas en Ga son mostradas en la Fig. 3.4. Teniendo en cuenta que en el volumen cada átomo en la estructura wurtzita presenta un entorno tetraédrico, de la Fig. 3.4c observamos que en la superficie (0001) cada átomo de Ga tiene un enlace no saturado, usualmente llamado *dangling bond*. Un *dangling bond* es un enlace químico asociado con un átomo en la capa de la superficie el cual no se une con un segundo átomo pero que extiende su enlace hacia el exterior de la superficie. El átomo de Ga de la superficie está ligado a tres átomos de N en la segunda capa. Mientras que en la superficie (000 $\bar{1}$) el átomo de Ga de la superficie se ubica directamente sobre el átomo de N y tiene tres *dangling bonds*.

Experimentalmente se encontró que estas superficies tienen únicos grupos de reconstrucciones [60], es decir, las reconstrucciones superficiales encontradas en el GaN(0001) no se presentan en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). Para el GaN(0001) fueron reportadas experimentalmente las reconstrucciones de superficies con celda unidad «1x1», 2x2, 4x4, 5x5 y 6x4 [60, 61]. Entre tanto, el GaN(000 $\bar{1}$) presenta experimentalmente las reconstrucciones 1x1, 3x3, 6x6 y c(6x12) [60]. La reconstrucción 1x1, la cual es la estructura más estable en la dirección [000 $\bar{1}$], consiste en una monocapa de átomos de Ga localizados sobre los átomos de N, mostrando una periodicidad igual a la del GaN-wurtzita en volumen. A esta estructura también se le conoce con el nombre de Ga *adlayer* (*adlayer*, acrónimo del inglés *adsorbed layer*).

Existen en la actualidad diversas técnicas para lograr el crecimiento de *films* sobre sustratos. En particular, la técnica MBE y la técnica por deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD por las siglas en inglés de *Metalorganic chemical vapour deposition*) son empleadas para lograr el crecimiento de *films* de GaN. En la MBE el crecimiento de láminas delgadas se produce mediante la interacción de uno o más haces moleculares térmicos con la superficie de un sustrato cristalino a una temperatura determinada en condiciones de ultra alto vacío (UHV). La técnica MOCVD involucra el uso de precursores para proporcionar una presión de vapor suficiente para permitir el transporte de elementos constituyentes en fase vapor.

La obtención de uno u otro tipo de superficie está fuertemente influenciado por el sustrato empleado para su elaboración [60] y la técnica de crecimiento. Ha sido

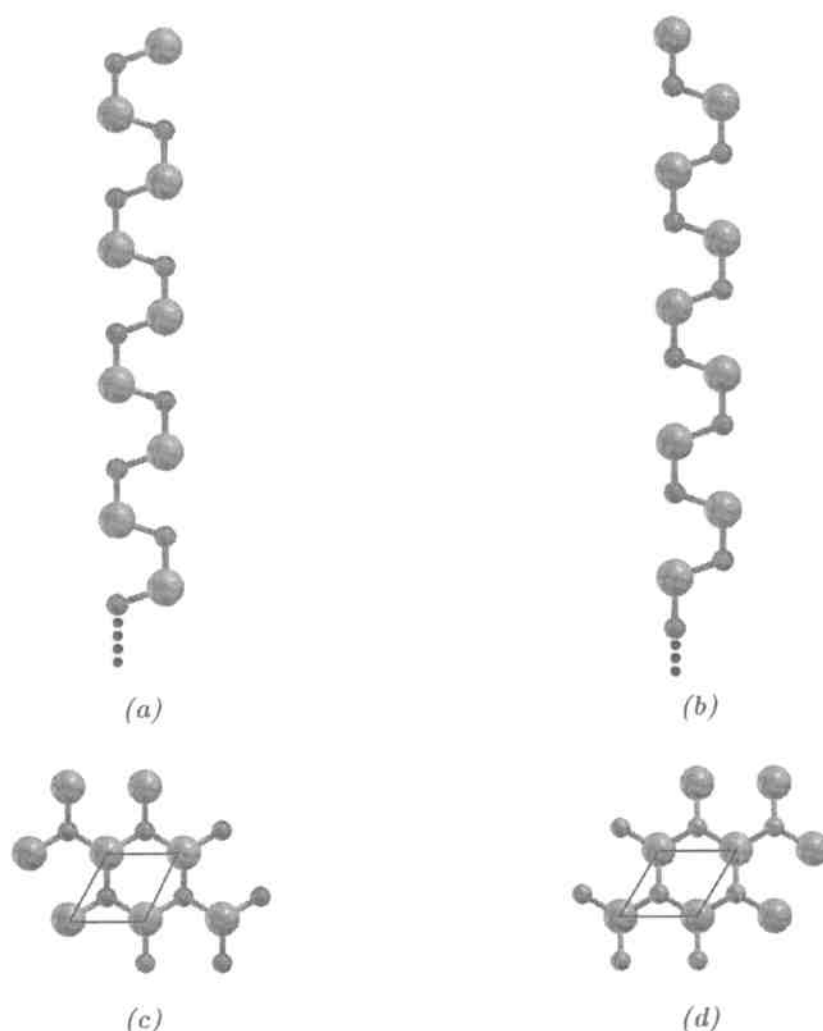


Figura 3.4: Vista lateral de superficies ideales de GaN. (a) (0001); (b) (000 $\bar{1}$). Vista desde arriba de las superficies de GaN-1x1: (c) (0001); (d) (000 $\bar{1}$). En (c) esferas grandes indican átomos de Ga, las esferas pequeñas azules indican átomos de N. En (d) las esferas pequeñas naranjas indican átomos de Ga que se encuentran en el tercer plano. La celda unidad bidimensional en cada caso está representada con líneas negras.

reportado que en sustratos de zafiro de alta calidad, empleando MOVCD, se logra obtener el crecimiento en la dirección (0001) [62]. Mientras que al emplear la técnica MBE, utilizando el mismo tipo de sustrato, comúnmente se obtiene la superficie (000 $\bar{1}$) [60].

3.5. Superficie de GaN(000 $\bar{1}$)

En esta tesis estamos interesados en estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de nanoestructuras de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$). Estas nanoestructuras se forman al depositar átomos de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Por tal razón, como punto de partida para la comprensión de dichos sistemas, en este capítulo estudiamos en detalle la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1.

A. R. Smith (*Ohio University*) y sus colaboradores [61] estudiaron experimentalmente la reconstrucción de superficies de GaN(0001) y GaN (000 $\bar{1}$) por medio de las técnicas STM, difracción de electrones de alta energía (*RHEED* por las siglas de *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) y en el aspecto teórico, usando métodos de primeros principios. Encontraron experimentalmente que la superficie 1x1, en donde la distancia entre las capas de Ga y N presenta una longitud de enlace igual a 1.97 Å (comparado a la longitud de enlace de 1.94 Å en el GaN en volumen), es la estructura más estable para el GaN(000 $\bar{1}$). Además hallaron que las dos superficies estudiadas presentan carácter metálico.

3.5.1. Detalles de cálculo

Para estudiar la estructura electrónica de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 realizamos cálculos de primeros principios basados en el formalismo de la DFT dentro de la aproximación de LDA. En particular, para llevar a cabo estos cálculos usamos el código SIESTA [53].

Modelamos la superficie empleando una supercelda periódicamente repetida en la dirección perpendicular a la superficie. La celda unidad consta de 20 capas alternadas de átomos de Ga y N, es decir 10 bicapas de GaN y una región de vacío de 15 Å, la cual fue empleada para prevenir interacciones entre *slabs*. La celda unidad es una red hexagonal con parámetros de red: $a = 3,19\text{Å}$, definido en el plano de la superficie y $c = 40\text{Å}$, perpendicular a la misma. Los parámetros de la celda unidad están indicados en la Fig. 3.5.

Usamos el potencial de correlación e intercambio de Ceperley-Alder [54] y pseudopotenciales del tipo Troullier-Martins [56], que conservan la norma y son factorizados según el método de Kleinman-Bylander [57]. El pseudopotencial y las bases para los átomos de Ga y N se generaron de la manera descrita en la Sección 2.5 para el cálculo de volumen.

En el capítulo anterior describimos que el código SIESTA [53] emplea funciones base que tienen la forma de orbitales atómicos estrictamente localizados, que se anulan más allá de un radio de confinamiento. Esta característica hace que las bases óptimas para describir las propiedades en un sistema en volumen no sean suficientemente completas para determinar correctamente las propiedades de la superficie del sistema, en particular el decaimiento de las funciones de onda en la región de vacío [63], y por lo tanto, tampoco la energía de superficie, la función trabajo y las energías de los estados de superficie. Una manera sencilla de solucionar este problema, es aumentar el radio de confinamiento para las funciones base de los átomos de la superficie. Por lo tanto, para el átomo de Ga en la superficie, empleamos funciones base con radios de corte de 8, 9 y 5,50 bohr para los canales *s*, *p* y *d* respectivamente, los cuales son mayores que los usados para el resto de los átomos de Ga que componen el *slab*.

El carácter polar de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 introduce algunas complicaciones en los cálculos de *slabs*, debido a que las capas que están expuestas en la superficie son de diferente tipo. Esto podría dar lugar a una transferencia de carga artificial entre *slabs*. El efecto del potencial electrostático que resulta de la transferencia de carga ficticia cambia la posición relativa y la relación de dispersión de las bandas de estados de superficie, modificándose la estructura de bandas de la superfi-

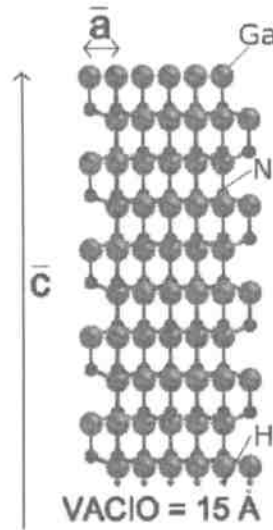


Figura 3.5: Celda unidad empleada en el cálculo de la estructura electrónica del $\text{GaN}(000\bar{1})-1\times 1$.

cie. Un procedimiento usual para evitar la transferencia de carga y desacoplar ambas superficies es depositar átomos artificiales de hidrógeno (H) con carga fraccionaria sobre la superficie del *film* que no se esté interesado en estudiar [64]. Recordemos que el átomo de Ga presenta tres electrones de valencia mientras que el N tiene cinco electrones en el orbital más externo. Al formar el GaN, cada uno de los átomos está unido a cuatro vecinos y los electrones de valencia se distribuyen de formal tal que cada enlace no saturado de los cationes (Ga) está ocupado con $3/4 e^-$ y cada enlace no saturado de los aniones (N) con $5/4 e^-$. Naturalmente, cuando acercamos átomos cargados con $1,25e^-$ a los *dangling bond* del Ga se forman uniones perfectamente covalentes. Cuando la longitud de unión Ga-pseudohidrógeno es la correcta, el átomo ficticio de H forma un enlace ligante completamente ocupado con el *dangling bond* del Ga y evita la transferencia de carga entre las superficies de los *slabs* permitiendo de esa forma simular la presencia de volumen. Consecuentemente, todos los *dangling bond* de la superficie que no queremos estudiar, desaparecen. Entonces, empleamos átomos ficticios de H, con una carga neutra y electrónica de $1,25e^-$, para saturar el *dangling bond* del átomo de Ga de la superficie del *slab* que no nos interesa. Para encontrar la distancia adecuada a la cual ubicar los pseudo-Hidrógenos, se diseña una molécula de GaH_4 con los pseudo-Hidrógenos formando un entorno tetraédrico alrededor del átomo de Ga y se encuentran las coordenadas relajadas. En el caso de los átomos de H artificiales, el pseudopotencial fue generado usando la configuración atómica $1s^1 2p^0$, con radios de corte de 1,49 bohr para cada uno de los orbitales *s* y *p*.

En el estudio de este sistema empleamos un *cutoff* de 300 Ry para realizar las integraciones numéricas en el espacio real y una muestra de puntos *k* de 24 $\text{\AA}$, de acuerdo al esquema propuesto por Monkhorst-Pack [59] para las integraciones en la primera SBZ.

GaN	d_{12}	d_{23}	d_{34}
Volumen	1,94	0,65	1,94
Superficie	2,00	0,64	1,95

Tabla 3.1: Distancias entre átomos Ga y N para la superficie relajada de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 y el GaN-volumen. Las distancias entre capas son etiquetadas como d_{ij} con $i = 1, 3$ y $j = 2, 4$. El índice i indica la capa superior compuesta por átomos de Ga y el índice j la capa inferior formada por átomos de N.

3.6. Propiedades estructurales

Comenzamos estudiando las propiedades estructurales de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Relajamos las posiciones de los átomos del *film* cercanos a la superficie. Con el fin de evitar relajaciones innecesarias mantuvimos fijas las posiciones de los átomos de las últimas 9 capas del *film*. Optimizamos la estructura hasta que todas las fuerzas entre átomos fueran menores a 0,04 eV/Å.

Luego de la relajación, la geometría atómica de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 muestra una expansión vertical entre el Ga de la superficie y el átomo de N que se encuentra debajo de él. Las distancias entre las primeras capas del *film* están dadas en la Tabla 3.1 junto a las distancias equivalentes en volumen. En la Fig. 3.6 indicamos la numeración empleada en cada una de las capas del *slab* que se utilizó para medir la distancia entre las capas Ga-N. La distancia entre la primera y la segunda capa de la superficie relajada (d_{12}) es igual a 2,00 Å. Entre tanto, la distancia entre las dos primeras capas en el GaN en volumen es de 1,94 Å, es decir, la expansión vertical es de 0,06 Å, que corresponden a una variación de 2,94 % respecto a su posición en volumen. La distancia medida entre la segunda y tercera capa indica que la segunda bicapa se desplaza hacia el interior del *slab* aproximadamente por 0,01 Å con respecto a su posición en el volumen, representando una variación del 0,52 %. Comparamos las distancias entre las capas que componen la superficie a lo largo de la dirección $\vec{c}$, y las capas equivalentes en volumen. A partir de las capas 4-5 no observamos variación alguna entre la distancia medida en el *film* y su correspondiente en el volumen.

En la Fig. 3.7 presentamos el desplazamiento que sufren cada una de las capas del *film* relajado respecto de las capas equivalentes en volumen. De esta figura observamos que a partir de la capa 9 los átomos de la superficie presentan distancias aproximadas a las distancias de volumen. Esto indica que el tamaño del *film* es adecuado para representar la superficie. Estos resultados están en buen acuerdo con otros cálculos teóricos [37].

3.7. Propiedades electrónicas

En la Fig. 3.8 presentamos la densidad de estados (DOS) obtenida para el *film* de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Comparando la DOS del *film* con la DOS del GaN en volumen

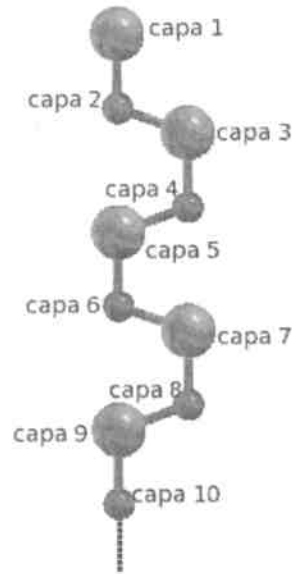


Figura 3.6: Representación esquemática del slab de $\text{GaN}(000\bar{1})-1\times 1$ donde se muestra la numeración de las 10 primeras capas del slab.

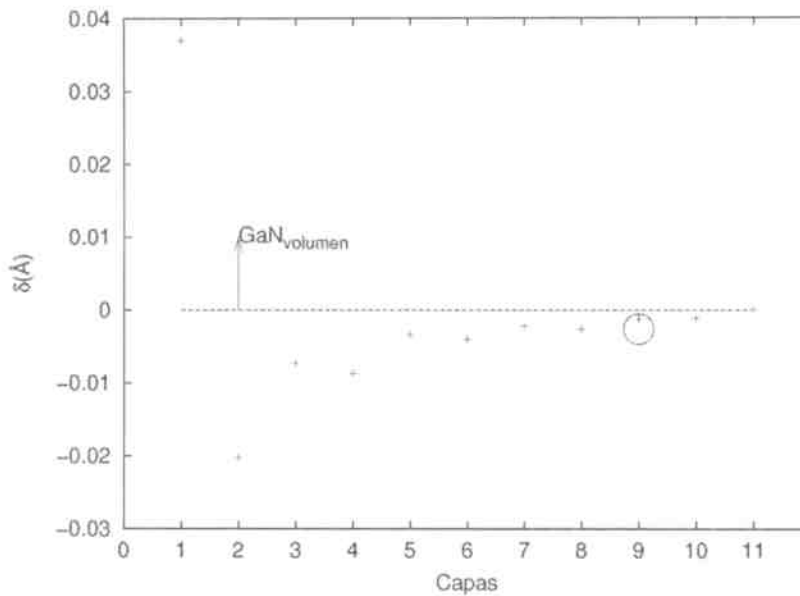


Figura 3.7: Distancia (δ , donde $\delta = z_{\text{relajado}} - z_{\text{ideal}}$) para las capas que componen el film de $\text{GaN}(000\bar{1})-1\times 1$. La estructura ideal tiene las posiciones atómicas correspondientes al GaN en volumen. Con un círculo azul se señala la capa que presenta una distancia aproximada a la de volumen. Las diferentes capas se ilustran en la Fig. 3.6. Las capas doce a la veinte no se muestran en la figura, ya que se mantienen fijas, por lo tanto $\delta = 0$.

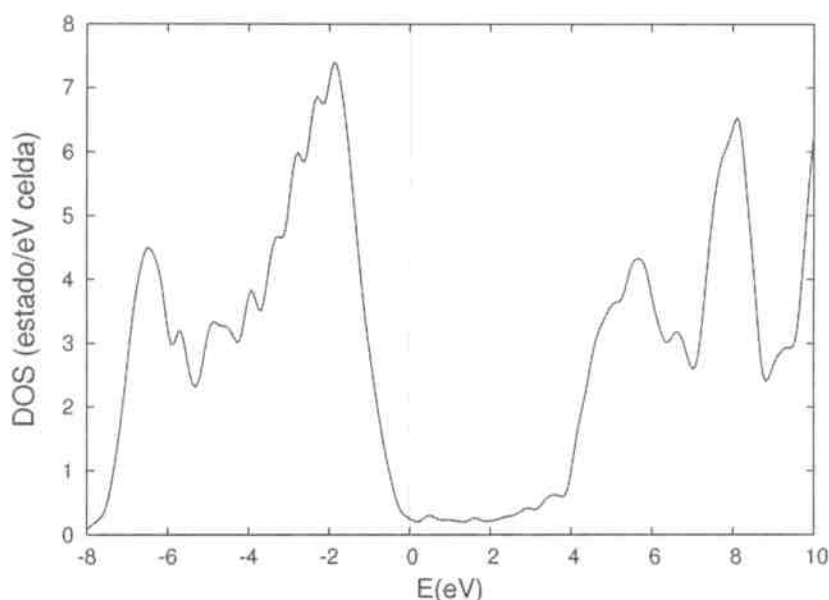


Figura 3.8: Densidad de estados del film de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi.

(graficada en la Fig. 2.10b), observamos que a diferencia de lo que ocurre en el volumen, entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción existen estados electrónicos en el *film*. Estos estados, son estados de superficie. Es decir que mientras el GaN en volumen es un semiconductor, el *film* de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 presenta carácter metálico.

Para tener más detalles acerca del comportamiento de la estructura electrónica de la superficie estudiamos la densidad de estados proyectada capa por capa. La Fig. 3.9 muestra las PDOS de la capa 1 a la 10 comparadas con la PDOS de la capa equivalente en volumen (línea azul en la Fig. 3.9). Como es de esperar, a medida que nos alejamos de la superficie del *film*, la PDOS de las diferentes capas tiende a tener el comportamiento de la PDOS en volumen. A partir de esta secuencia de gráficos encontramos que para un *slab* formado por 20 capas, la PDOS del plano 9 es prácticamente la PDOS del volumen. Este comportamiento nos garantiza que el tamaño elegido para el *slab* es adecuado para el estudio de las propiedades electrónicas de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1.

De esta serie de gráficos, también observamos que los estados presentes en la zona de energía del *gap* del semiconductor de GaN en volumen se originan principalmente en el Ga de la superficie y el peso de los estados va decayendo a medida que nos acercamos al centro del *slab*. Este comportamiento no es sorprendente ya que esperamos que la redistribución de carga en la superficie sea mayor que en las otras capas del *slab*.

Para estudiar la composición de la DOS del *film* de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 separamos la contribución de los átomos de Ga de los átomos de N que componen el *slab*. La Fig. 3.10 muestra la DOS del *film* de GaN. Como se aprecia en la gráfica, las bandas

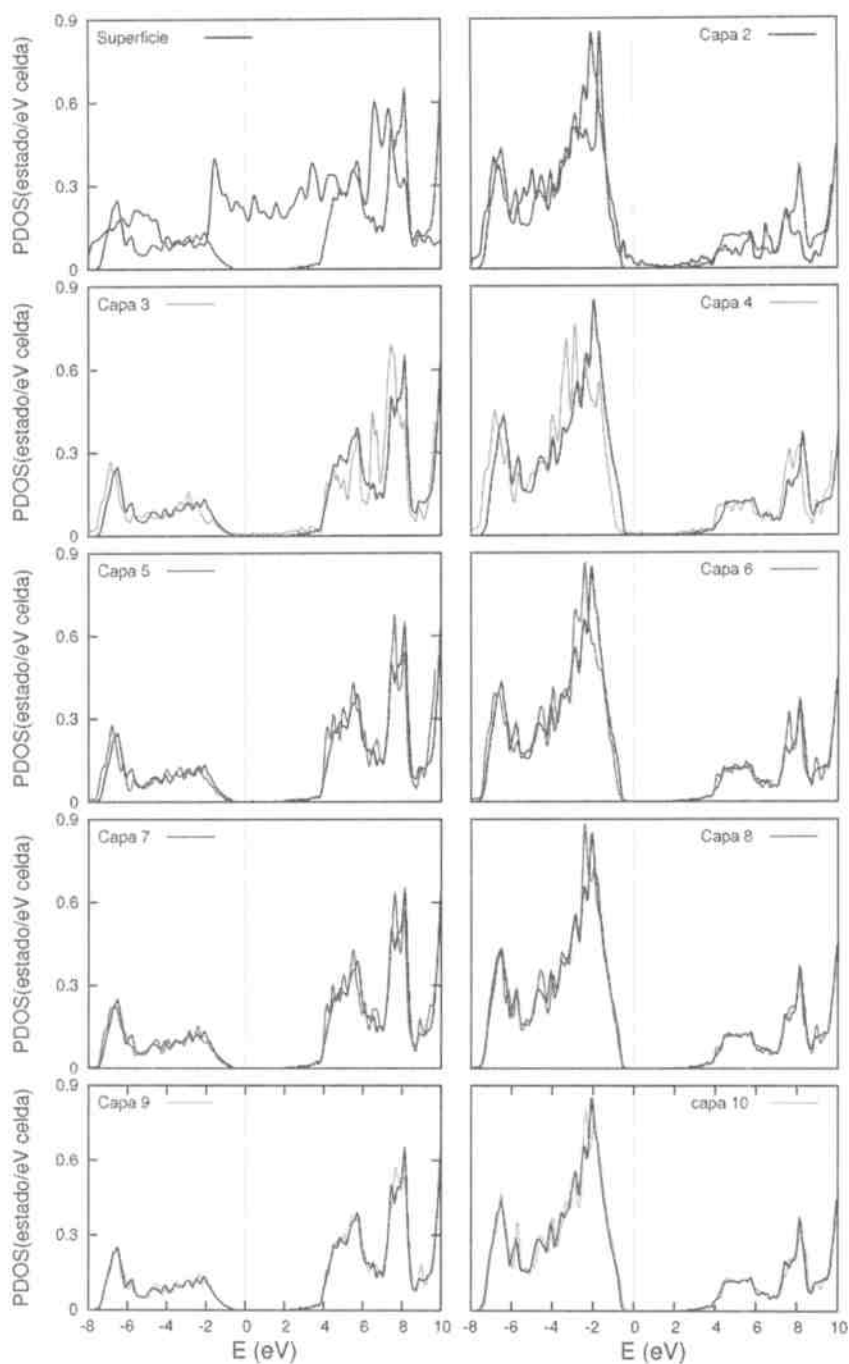


Figura 3.9: Comparación entre la PDOS por capas (desde la capa 1, que representa la superficie, hasta la capa 10) del film de $\text{GaN}(000\bar{1})\text{-}1\times 1$ y del GaN en volumen. La primera columna corresponde a átomos de Ga y la segunda columna a átomos de N en las distintas capas del film. La línea azul indica la PDOS del átomo equivalente en volumen. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi. Las diferentes capas se ilustran en la Fig. 3.6.

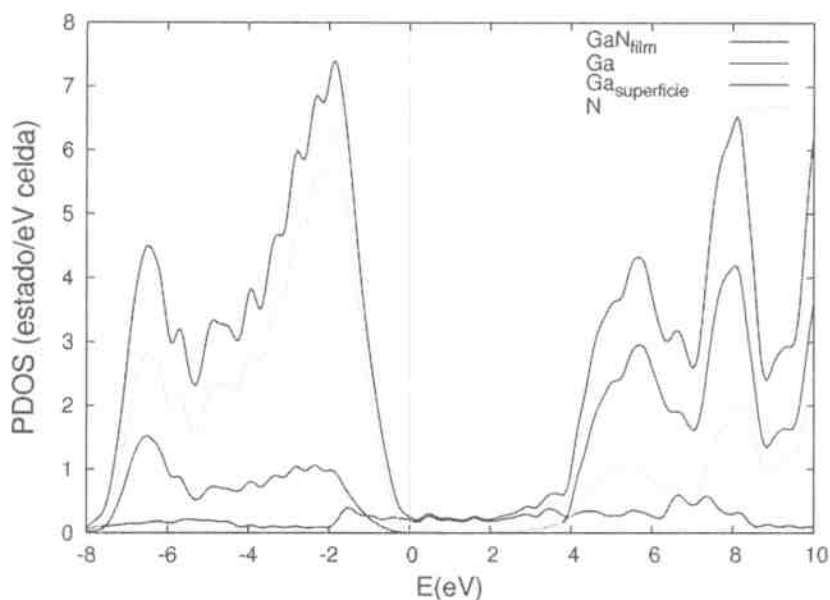


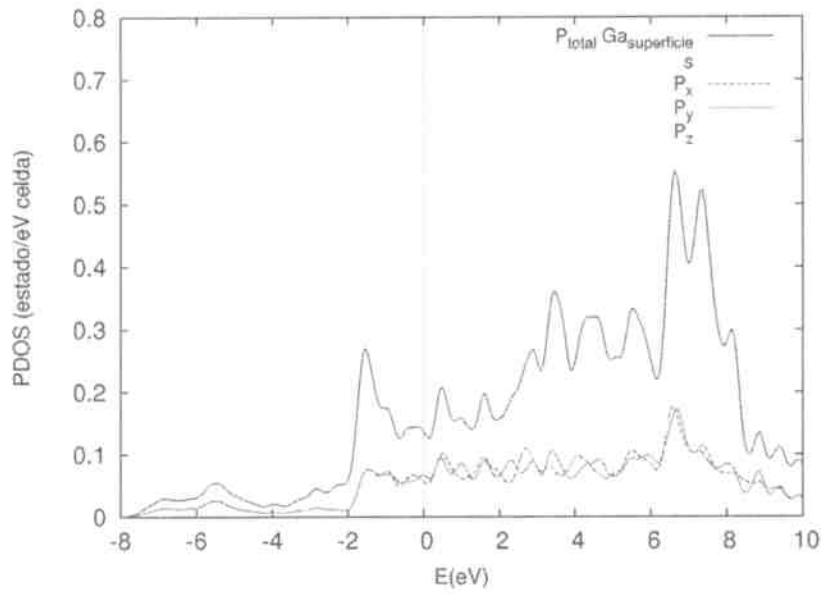
Figura 3.10: Densidad parcial de estados del film de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Se ubica el nivel de Fermi con una línea punteada. En particular, mostramos la contribución de los átomos de Ga, Ga de superficie y N.

de valencia están compuestas predominantemente por orbitales de los átomos de N. Mientras que las bandas de conducción presentan una mayor contribución de los átomos de Ga. Obviamente es el mismo comportamiento encontrado para la DOS del GaN en volumen.

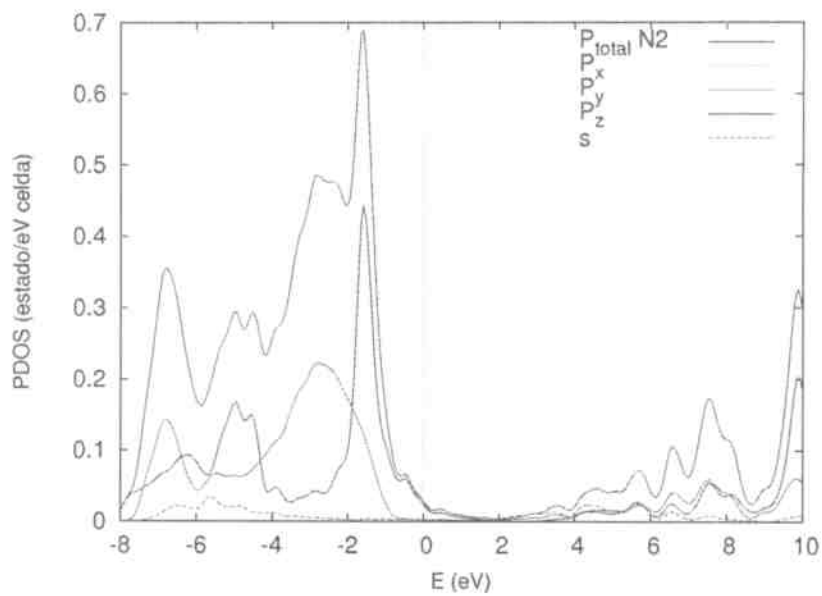
También analizamos las contribuciones orbitales a la PDOS de las dos primeras capas de la superficie. La primera capa está compuesta por átomos de Ga de la superficie y la segunda capa por átomos de N. La Fig. 3.11a muestra que la contribución de los orbitales del átomo de Ga de superficie a la PDOS es únicamente una mezcla de los orbitales p . En la Fig. 3.11b vemos que la contribución del átomo de N presenta una mezcla de orbitales p y una baja contribución del orbital s . Más detalles respecto a la composición de los estados superficiales son dados en la Sección 3.7.3.

3.7.1. Proyección de estados de volumen

Dado que los estados superficiales aparecen en *gaps* de simetría de la proyección de la estructura de bandas de volumen sobre la SBZ, el siguiente paso para el estudio de la estructura electrónica de superficies consiste en obtener esta proyección. Calculamos la estructura electrónica del volumen de GaN considerando una celda unidad formada por 20 capas con un átomo por capa. La Fig. 3.12 muestra la zona de Brillouin de volumen de una red recíproca junto con la zona de Brillouin proyectada de la superficie correspondiente a la dirección [0001]. El camino de alta simetría elegido para proyectar las bandas de volumen en la SBZ es $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$. Graficamos la estructura de bandas del volumen en la celda unidad mencionada a lo largo de este camino. Este procedimiento de alguna manera equivale a proyectar



(a)



(b)

Figura 3.11: Densidad de estados parcial de las dos primeras capas de la superficie: (a) Ga de superficie; (b) Segunda capa, compuesta por átomos de N. El nivel de Fermi está marcado con una línea punteada. En (b) la contribución del orbital p_y coincide exactamente con la del orbital p_x .

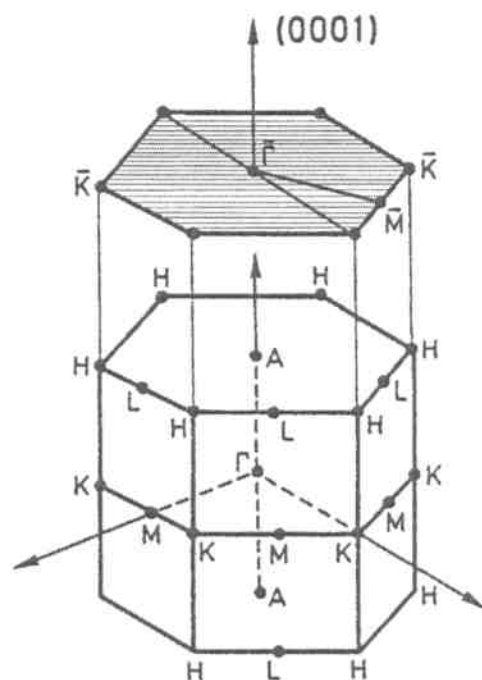


Figura 3.12: Relación entre la primera zona de Brillouin Superficial (región sombreada) de una red hexagonal y la correspondiente zona de Brillouin de volumen.

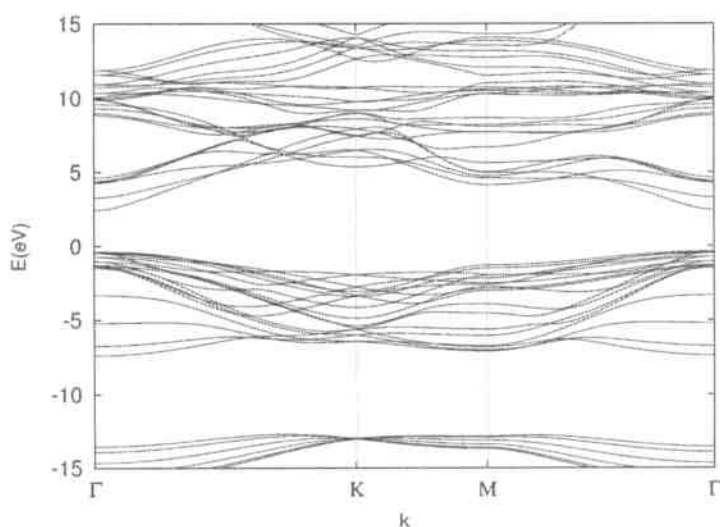


Figura 3.13: Estructura de bandas de volumen proyectada en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1

las bandas de volumen GaN en la primera SBZ del GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. La Fig. 3.13 muestra la proyección de las bandas de volumen. Observamos que la estructura de bandas proyectada tiene un gap directo de 2,7 eV, al igual que en el volumen, en el punto Γ de la SBZ. Este gap es considerablemente más pequeño que el reportado experimentalmente de 3,35 eV [47]. Como ya lo describimos en la Sección 2.5.2, esta subestimación del gap es típica de los cálculos de LDA.

3.7.2. Estructura de bandas de la superficie

La estructura de bandas de la superficie está representada en la Fig. 3.14 a lo largo del mismo camino en el espacio recíproco que el usado en la Fig. 3.13. Comparamos ambos gráficos para identificar las bandas de estados de superficie. Observamos que aparecen tres bandas, dos de las cuales son altamente dispersivas, en *gaps* de la estructura de volumen proyectada. Denominamos a estas bandas como B_1 , B_2 y B_3 (ver Fig. 3.14). Estas bandas de estados corresponden a estados de superficie. Las bandas B_2 y B_3 tienen un comportamiento similar a bandas de electrón libre. La banda B_1 se encuentra totalmente llena. La banda B_2 se encuentra totalmente vacía y presenta un mínimo localizado aproximadamente en 0,6 eV sobre el cero de energía cerca del punto K de la primera zona de Brillouin mientras que la banda B_3 está parcialmente ocupada.

La superficie presenta carácter metálico, ya que los estados de superficie cruzan el nivel de Fermi. La característica metálica de la superficie obtenida aquí muestra un buen acuerdo con otros trabajos reportados en la literatura [37, 61].

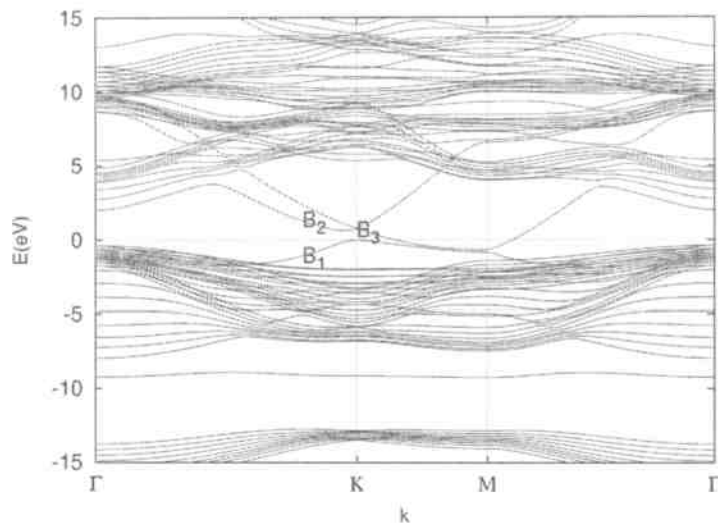


Figura 3.14: Estructura de bandas del slab de $\text{GaN}(000\bar{1})\text{-}1\times 1$. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi.

Por último en la Fig. 3.14 observamos la presencia de una banda adicional que no está presente en la proyección de las bandas de volumen, aproximadamente a 9 eV por debajo del nivel de Fermi. En la sección siguiente a partir del estudio de las funciones de onda encontramos que esta banda se origina en la capa de pseudo-hidrógenos empleada para pasivar el slab. Por lo tanto, debemos tener en cuenta que esta banda electrónica es un artificio del método usado en la técnica de pasivación.

3.7.3. Funciones de onda de los estados de superficie

Para entender el comportamiento de los estados de superficie estudiamos el carácter de las funciones de onda de las tres bandas de superficie. Graficamos la amplitud al cuadrado de las funciones de onda de los estados B_1 , B_2 y B_3 en el punto K de la primera SBZ.

La Fig. 3.15 muestra las características de las funciones de onda en la superficie del *slab* del estado $B1$. Observamos que el peso de la función de onda decae hacia el centro del *film*. Este rasgo se repite en las próximas dos funciones de onda graficadas de las bandas $B2$ y $B3$ y es una característica general de los estados de superficie. Además, observamos que esta función de onda es predominantemente de carácter p_z de los átomos de Ga de la superficie. Entre tanto, en la subsuperficie los átomos de N tienen una fuerte contribución de los orbitales p_z (Fig. 3.15c). Este estado puede asociarse con un *dangling bond* cuya densidad de carga es perpendicular a la superficie. Es esperable que haya un solapamiento pequeño entre los orbitales de la superficie y entonces que no sea muy dispersiva.

En las Figs. 3.16 y 3.17 mostramos las amplitudes al cuadrado de las funciones de onda de los estados correspondientes a las bandas $B2$ y $B3$ en el punto K de la SBZ. Dado que estos estados son degenerados en el punto K las funciones de onda de dichos estados exhiben características similares. Como se aprecia en las figuras, estos estados muestran una fuerte contribución de los orbitales p_x y p_y de los átomos de Ga de la superficie. Por lo tanto el origen de las bandas $B2$ y $B3$ está asociado a los *dangling bonds* que tienen una importante densidad de carga paralela a la superficie y por lo tanto el solapamiento es considerable y redundante en bandas altamente dispersivas.

Los resultados obtenidos aquí para las bandas de superficie $B1$, $B2$ y $B3$ son similares a los reportados en la literatura [37].

Resumiendo, en este capítulo estudiamos la geometría y la estructura electrónica de la superficie de GaN (000 $\bar{1}$)-1x1. El rasgo principal encontrado a partir de la relajación de la superficie es la expansión vertical de la primera capa del *film*. En lo que se refiere a su estructura electrónica encontramos que esta superficie presenta tres bandas superficiales y un carácter metálico dado por bandas altamente dispersivas generadas por los orbitales p_x y p_y del Ga de la superficie.

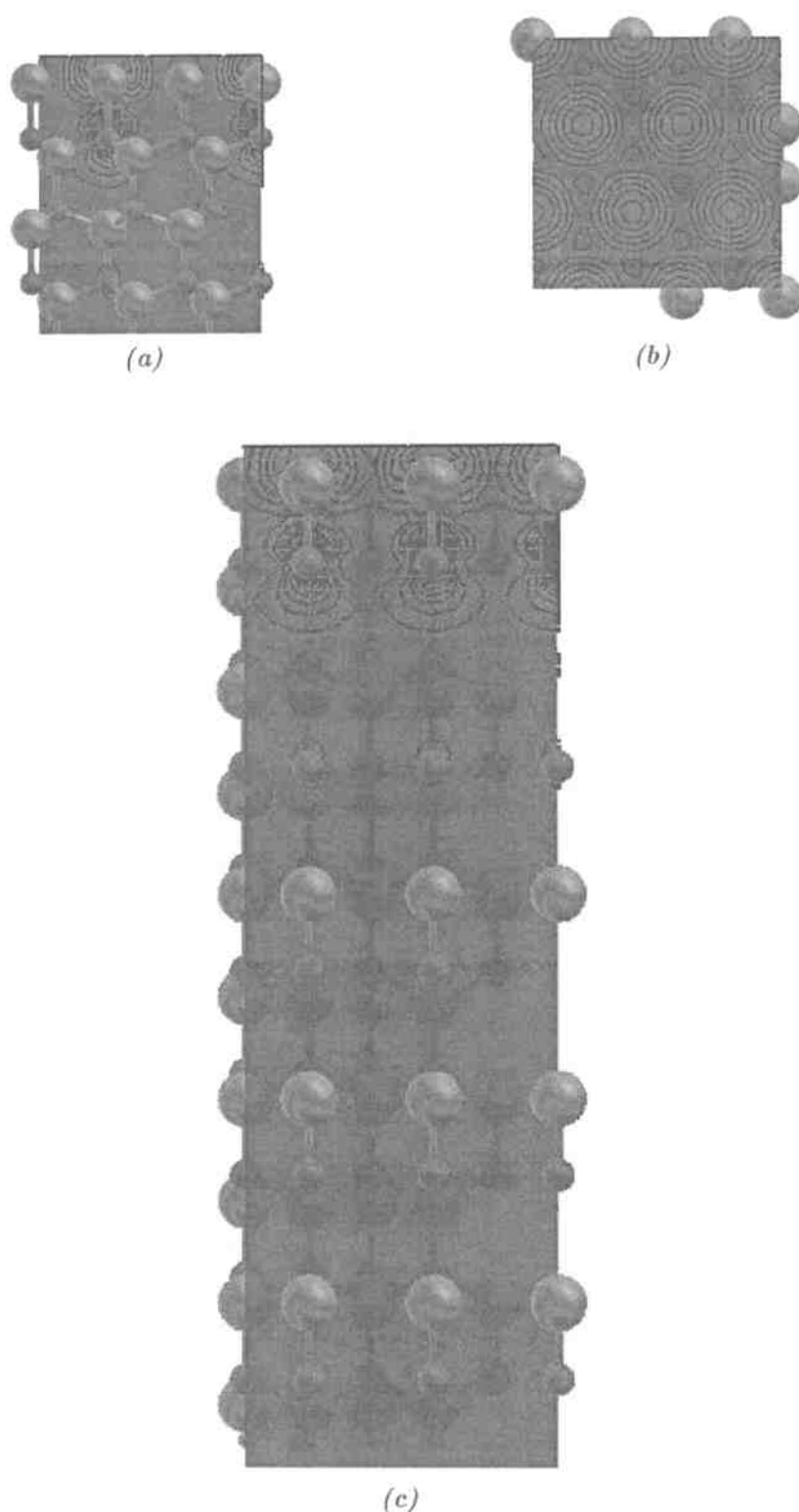


Figura 3.15: Amplitud al cuadrado de la función de onda del estado B1 en el punto K de la zona de Brillouin superficial. (a)-(c) Vista lateral de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas, átomos de N.

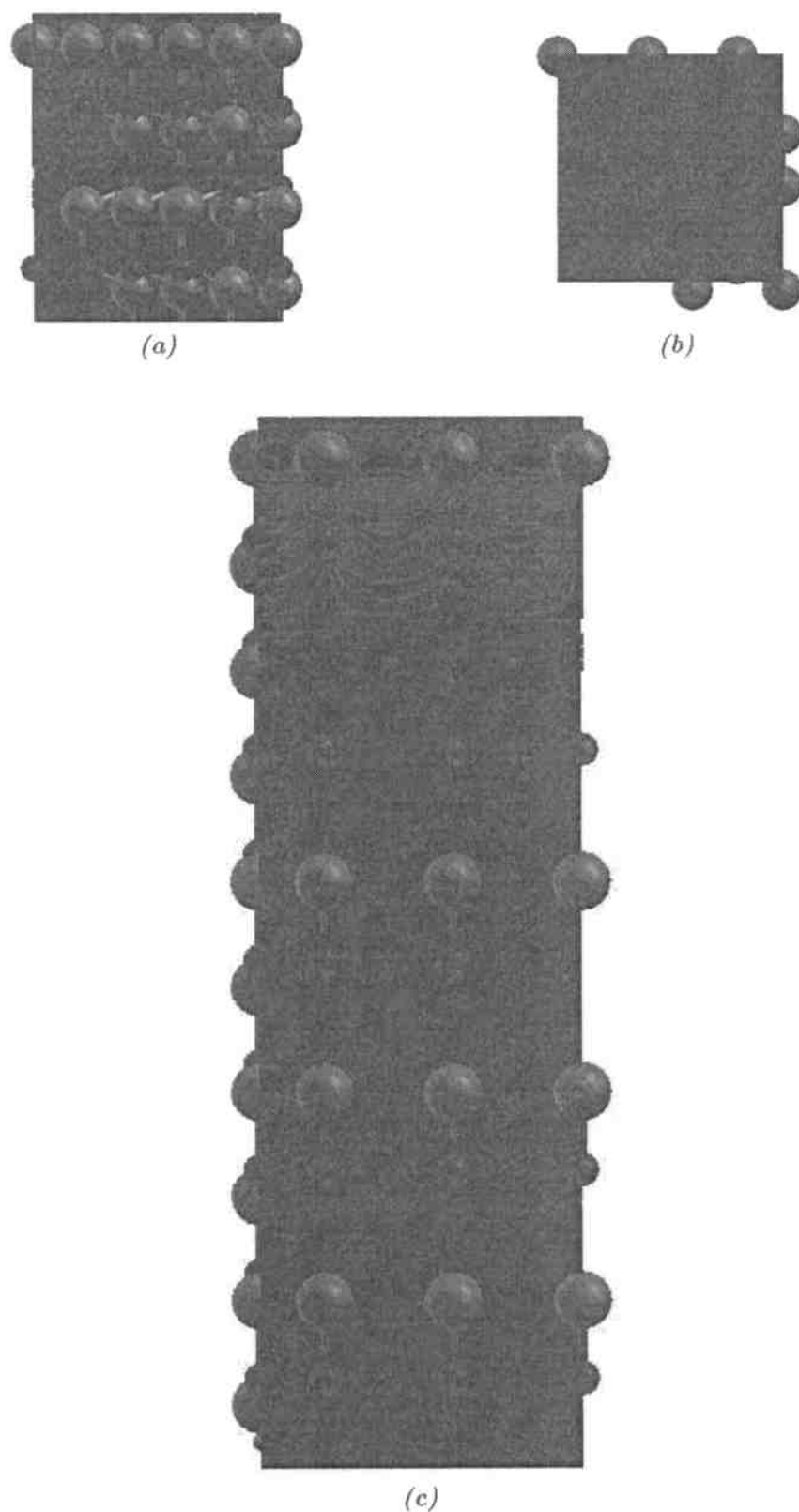


Figura 3.16: Amplitud al cuadrado de la función de onda del estado B2 en el punto K de la zona de Brillouin superficial. (a)-(c) Vista frontal de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas átomos de N.

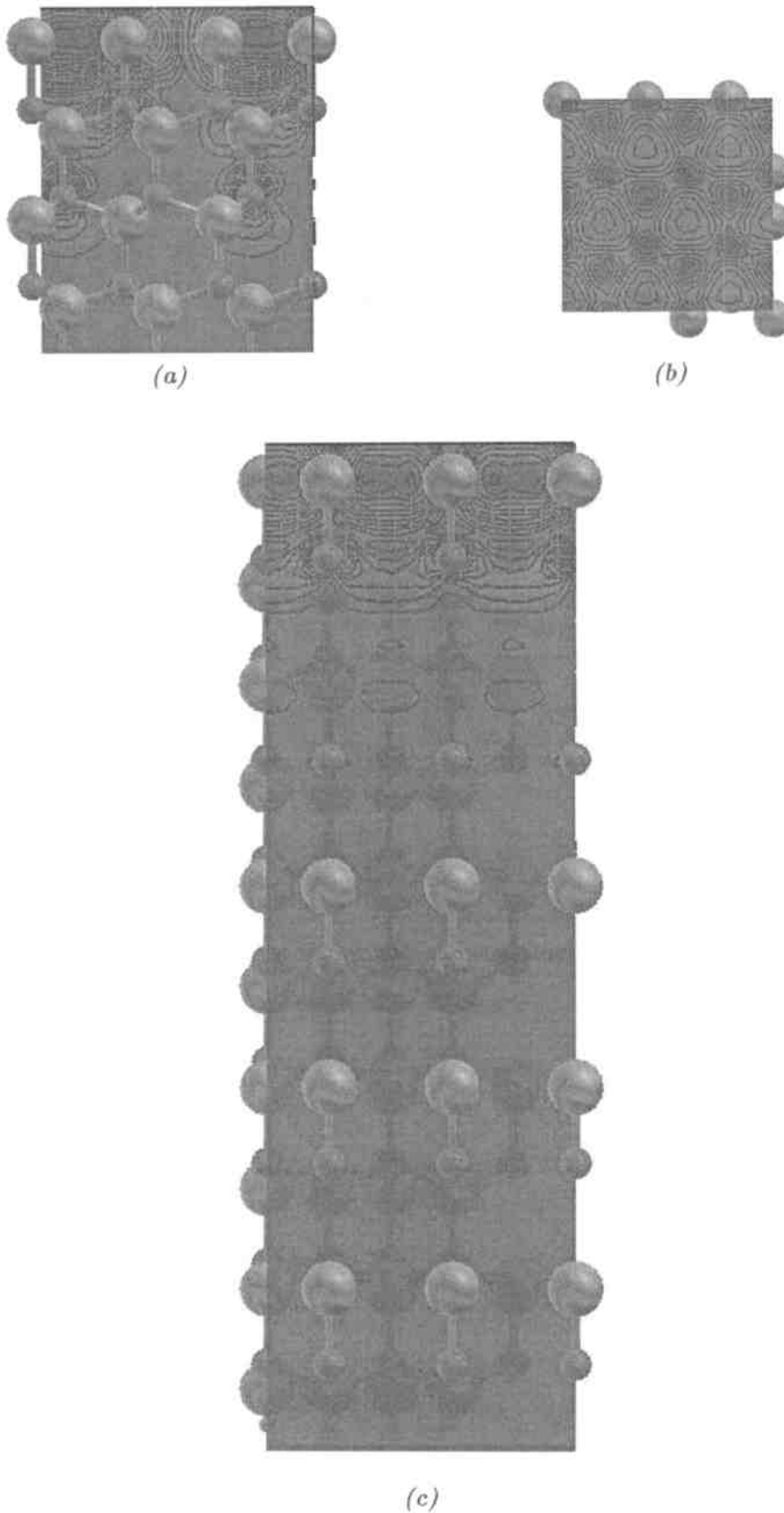


Figura 3.17: Amplitud al cuadrado de la función de onda en el punto K de la zona de Brillouin superficial. (a)-(c) Vista frontal de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas, átomos de N.

SUPERFICIES DE $\text{GaN}(000\bar{1})$ DOPADAS CON IMPUREZAS DE Mn

Partiendo de los conocimientos adquiridos en el capítulo anterior, donde focalizamos el estudio en las propiedades electrónicas de la superficie limpia de $\text{GaN}(000\bar{1})$ - 1×1 , en este capítulo simulamos heteroestructuras que se observan al depositar Mn en la capa de Ga *adlayer* [21]. Experimentalmente, uno de los principales desafíos para el crecimiento de estos materiales es que el Mn presenta una baja solubilidad en la matriz de GaN. Sin embargo, recientemente diversos grupos de investigación han logrado el crecimiento satisfactorio de *films* de GaN dopado con átomos de Mn [20, 21, 22]. En esta tesis, focalizamos nuestro estudio en heteroestructuras obtenidas por el grupo del Prof. A. Smith (*Ohio University*) con quien colaboramos. A partir del análisis de difracción electrónica y de imágenes STM [20] obtenidas sobre estos *films*, proponemos y estudiamos diferentes modelos compatibles con las estructuras de Mn producidas experimentalmente.

Desde el punto de vista teórico, sistemas de este tipo también han sido estudiados mediante técnicas de primeros principios. Estos estudios han mostrado el efecto que tiene el dopar la matriz de GaN, tanto considerando el caso de bajo dopaje con una impureza de Mn [25, 26, 27, 28, 29] como también teniendo en cuenta la posibilidad de tener *clusters* de átomos de Mn [36]. Estos trabajos teóricos evalúan el efecto del dopante sobre una matriz de GaN en volumen. Nuestro trabajo, en cambio, se encuentra orientado a la evaluación de propiedades de sistemas ordenados que se forman al depositar diferentes concentraciones de átomos de Mn sobre la superficie de un sustrato de $\text{GaN}(000\bar{1})$.

Este capítulo se desarrolla de la siguiente forma: Inicialmente, mostramos las periodicidades consideradas para superficies de $\text{GaN}(000\bar{1})$ dopadas con átomos de Mn, teniendo en cuenta los antecedentes experimentales. Posteriormente, describimos el formalismo termodinámico y la combinación con cálculos de energía DFT para evaluar cuál es la estructura más estable energéticamente. Por último, examinamos la relajación estructural que sufren las estructuras energéticamente más estables.

4.1. Superficies de GaN dopadas con Mn

4.1.1. Antecedentes experimentales

Mediante la técnica MBE, Smith y colaboradores [20] lograron el crecimiento de nanoestructuras de Mn sobre la superficie limpia de $\text{GaN}(000\bar{1})$. Estas nanoes-

estructuras fueron posteriormente caracterizadas mediante difracción de electrones reflejados de alta energía y STM. Durante el experimento, los investigadores observaron dos periodicidades: 3×3 y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. El experimento se desarrolló de la siguiente manera: a una temperatura aproximadamente de 100°C los investigadores depositaron 0,3 ML de Mn y observaron que la superficie presentaba un ordenamiento periódico 3×3 [20]. La imagen STM correspondiente a la periodicidad 3×3 se observa en la Fig. 4.1a. Esta figura muestra un arreglo regular de protusiones con periodicidad 3×3 y un ordenamiento atómico de corto y largo alcance. Al aumentar la temperatura, alrededor de 105°C , y sin modificar la concentración de átomos de Mn, los patrones de difracción mostraron un comportamiento diferente, los cuales son característicos de la periodicidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ [20], siendo esta última estructura estable hasta una temperatura de 750°C . La correspondiente imagen STM de la configuración $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ se aprecia en la Fig. 4.1b. Al disminuir la temperatura, los investigadores observaron que la periodicidad 3×3 no se volvía a presentar. Esta circunstancia, indica que la periodicidad 3×3 es una configuración metaestable.

4.1.2. Modelos teóricos

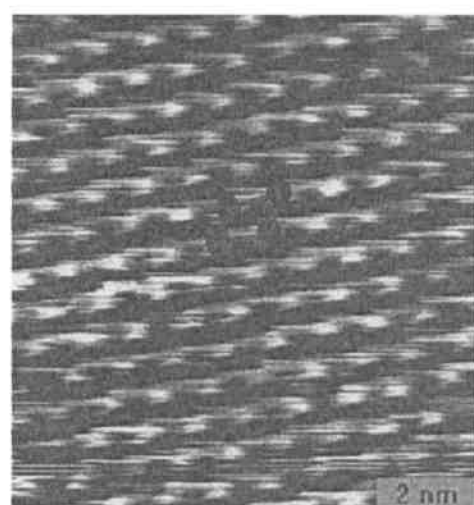
Tomando como punto de partida los resultados experimentales descriptos en el apartado 4.1.1, estudiamos diferentes estructuras de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) y comparamos con los resultados experimentales. Proponemos modelos con diferentes periodicidades para la superficie de GaN al ser dopada con átomos de Mn. Junto a los modelos para nanoestructuras de Mn con las periodicidades observadas en los experimentos, 3×3 y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, también estudiamos modelos con otras periodicidades tales como 1×1 y $\sqrt{3} \times 1$.

En nuestros modelos, asumimos que a bajas temperaturas, menores que 100°C , los átomos de Mn no pueden atravesar la densa capa de Ga *adlayer*, es decir, que los Mn se encuentran sobre la superficie, son adátomos. Esta suposición implica la existencia de una barrera de energía involucrada en el proceso de intercambio de átomos de Mn y Ga de la superficie, que a temperaturas menores a 100° no puede ser superada.

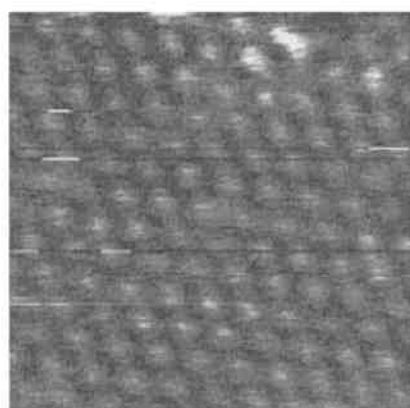
En principio, para la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) existen diferentes sitios de adsorción. En nuestro trabajo, consideramos sólo los huecos de la superficie como posibilidades para la adsorción del Mn. La Fig. 4.2a muestra la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) limpia. Es posible distinguir dos tipos de huecos: H3 ó T4. El sitio H3 (ver Fig. 4.2b) es un hueco a igual distancia de tres átomos de Ga en la superficie. Entre tanto, el sitio T4 (Fig. 4.2c) es un hueco a igual distancia de tres átomos de Ga, pero con la diferencia que en este caso directamente debajo del átomo de Mn hay un átomo de Ga.

A continuación describimos las periodicidades estudiadas.

- 1×1 . Esta configuración presenta un arreglo periódico 1×1 . Aunque experimentalmente esta superficie no se observa al depositar átomos de Mn en una estructura «Ga *adlayer*» del GaN [21], la hemos considerado desde el punto de vista teórico para poder comprender cómo se compara este caso límite que presupone un cubrimiento total de la superficie con las periodicidades observadas experimentalmente. Consideramos dos modelos, uno en el cual todos los



(a)



(b)

Figura 4.1: Imágenes STM que muestran las periodicidades observadas en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) dopada con Mn: (a) 3×3 (b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. En (a) los círculos rojos representan la celda unidad indicando la periodicidad 3×3 [20].

sitios H3 (ver Fig. 4.3a) están ocupados por átomos de Mn, y otro donde los lugares T4 son ocupados por Mn (ver Fig. 4.3b).

- 3×3 . En este modelo hay un ordenamiento de átomos con una periodicidad 3×3 . Dentro de esta configuración proponemos dos modelos: 3×3 con un átomo de Mn y 3×3 con tres adátomos de Mn, que denominamos trímero (Figs. 4.4c, 4.4d, 4.4e y 4.4f). Para el modelo 3×3 con un único átomo, consideramos que el átomo de Mn puede ubicarse en las posición H3 ó T4. Las configuraciones de trímeros fueron elegidas de tal forma que los tres adátomos de Mn se encuentran tan cerca como fuera posible entre ellos con el fin de imitar las correspondientes imágenes STM (ver Fig. 4.1a). Dentro de la configuración de trímeros, estudiamos cuatro modelos diferentes. Dos modelos de trímeros en los cuales los adátomos están en posición T4 y otros dos con los átomos de Mn en H3. Los modelos con los trímeros en posición T4 (ó H3) se diferencian entre sí porque uno de ellos posee un átomo de Ga de la superficie en el centro

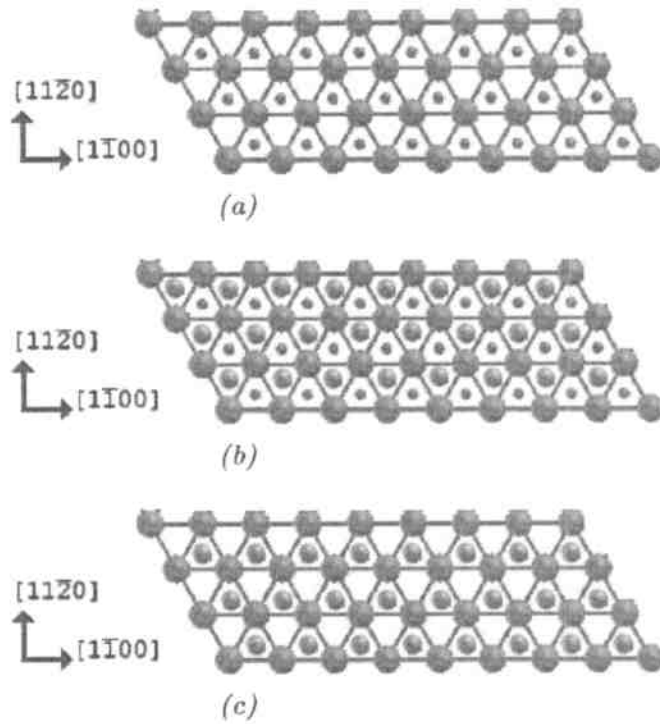


Figura 4.2: (a) Superficie limpia «Ga adlayer» del GaN (b) y (c) Superficies de GaN dopadas con átomos de Mn en las estructuras consideradas para el estudio de monocapas de Mn absorbidas. En particular: (b) Mn en posición H3; (c) Mn en posición T4. En (a) y (b) las esferas de menor tamaño representan átomos de Ga en la subsuperficie.

del trímero (ver Figs. 4.4c (H3) y 4.4d (T4)), mientras que el otro no lo tiene (Fig. 4.4e (H3) 4.4f (T4)).

- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. El ordenamiento periódico de esta superficie es descrito por una celda unidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ con un átomo de Mn en la celda unidad. Para este sistema, estudiamos los modelos con átomo de Mn en posición H3 (ver Fig. 4.5a) y T4 (Fig. 4.5b).
- $\sqrt{3} \times 1$: Este modelo presenta una periodicidad $\sqrt{3} \times 1$ con un átomo de Mn en la celda unidad. Las configuraciones en posiciones H3 y T4 se muestran en las Figs. 4.6a y 4.6b, respectivamente. Aunque experimentalmente esta periodicidad no es observada, este sistema se evalúa desde el punto de vista teórico cómo una herramienta para entender como se compara este caso con los patrones obtenidos en el experimento y con el objeto de explorar otro cubrimiento de la capa de Mn.

4.2. Termodinámica *ab initio*

Para el estudio de las propiedades de superficies e interfaces, como es en nuestro caso la superficie de GaN dopada con átomos de Mn, es importante conocer y comprender la estructura atómica superficial. Para la evaluación de tales propiedades,



Figura 4.3: Modelo de la superficie de GaN mostrando la celda unidad considerada (señalada por líneas negras) al dopar con átomos de Mn para la periodicidad 1×1 : (b) En posición H3; (c) En posición T4. Los átomos de menor tamaño representan átomos de Ga en la subsuperficie.

partimos de las energías totales obtenidas de los cálculos de estructura electrónica y las empleamos como variables de entrada para determinar la estabilidad relativa de los distintos modelos propuestos. A continuación mostramos de manera general la metodología para determinar termodinámicamente la superficie más estable [65].

En nuestro análisis tomamos como punto inicial la hipótesis de una superficie en equilibrio termodinámico con una fase de referencia para cada una de las especies atómicas i a una dada temperatura T y presión p . En este desarrollo, vamos a suponer que la superficie puede intercambiar cierta cantidad de átomos con la fase de referencia sin que se presente una variación de la temperatura o la presión en el sistema y que el número total de átomos de la especie i (N_i^{tot}) se mantiene constante. El potencial termodinámico apropiado para las condiciones fijas de presión p y temperatura T para un dado N_i^{tot} es la energía libre de Gibbs. $G_{slab}(T, p, \{N_i\})$ y $G^{(i)}(T, p, \{N_i^{ref}\})$ representan respectivamente la energía libre de la superficie (la cual es modelada por un *slab*) y de las fases de referencia i . $\{N_i\}$ es el número de átomos de las diferentes especies que forman el *slab*, y $\{N_i^{ref}\}$ es el número de átomos de la especie i en la fase de referencia. Por lo tanto,

$$N_i^{total} = N_i + N_i^{ref} \quad (4.1)$$

En equilibrio termodinámico la estructura más estable es aquella que minimiza la energía libre de Gibbs del sistema combinado, formado por el *slab* y las fases de referencia.

$$G_{slab}(T, p, \{N_i\}) + \sum_i G^{(i)}(T, p, N_i^{ref}) \quad (4.2)$$

donde $G^{(i)}$ se define como:

$$G^{(i)}(T, p, N_i^{ref}) = (N_i^{tot} - N_i)\mu_i(T, p) \quad (4.3)$$

siendo μ_i es el potencial químico de la especie i .

Al restar la energía libre de Gibbs total, expresada en función del número total de átomos ($\sum_i N_i^{tot} \mu_i(T, p)$), de la ecuación (4.2) y normalizar el resultado a una energía por área (A), podemos definir la energía libre de Gibbs de la superficie como:

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[G_{slab}(T, p, \{N_i\}) - \sum_i N_i \mu_i(T, p) \right] \quad (4.4)$$

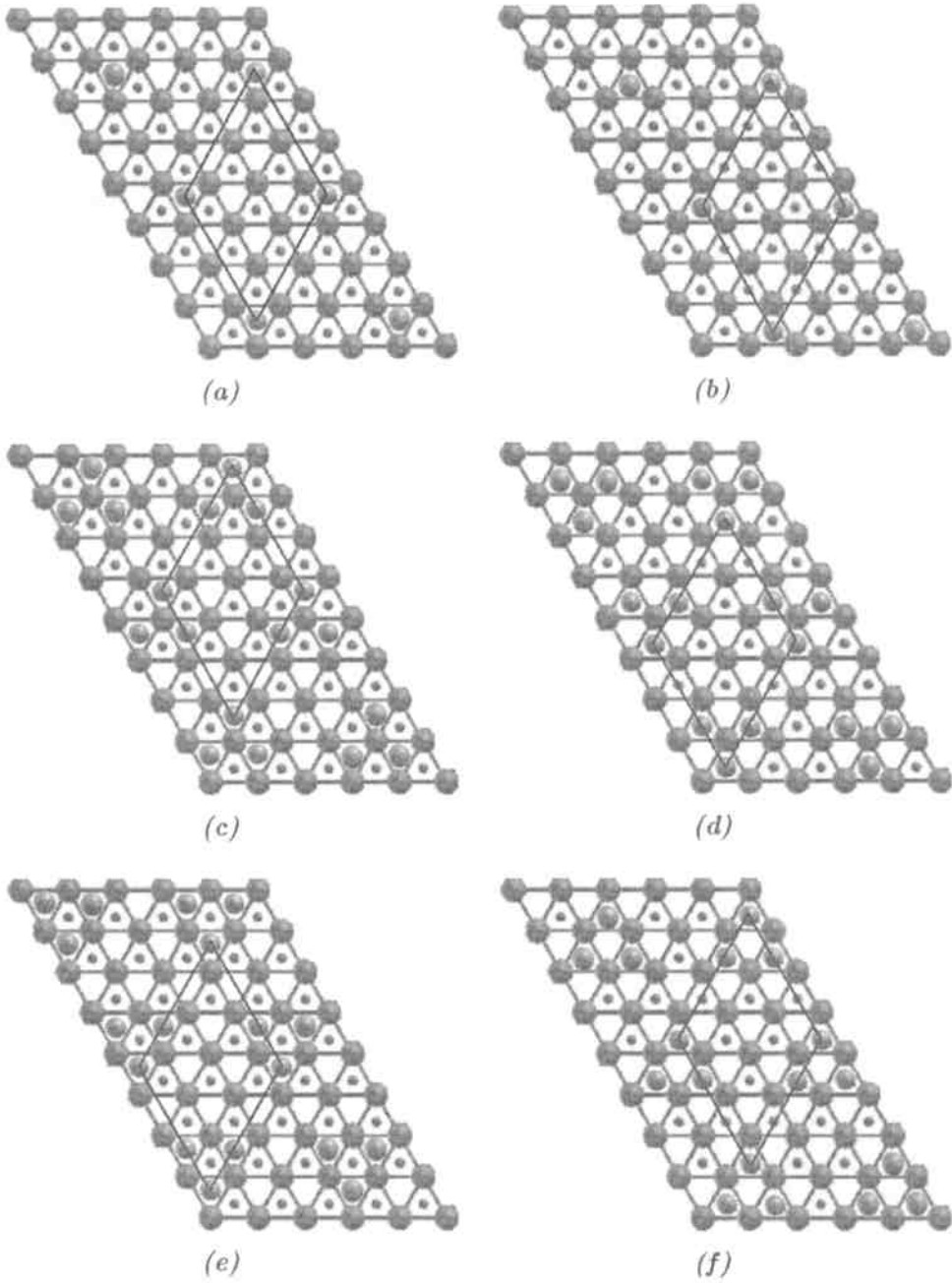


Figura 4.4: Modelos estructurales de la superficie de GaN en los cuales se muestra la celda unidad evaluada (señalada por líneas negras) al dopar con un sólo átomo de Mn ((a) y (b)) ó con trímeros de Mn ((c)-(f)) para la periodicidad 3×3 . En particular, (a) un átomo de Mn en posición H3; (b) un átomo de Mn en posición T4; (c) Trímero de Mn en H3 con átomos de Ga en el centro; (d) Trímero de Mn en T4 con Ga central; (e) Trímero de Mn en H3 sin átomos de Ga en el centro; (f) Trímero de Mn en T4 sin Ga central. En la subsuperficie los átomos de Ga están representados por esferas pequeñas.

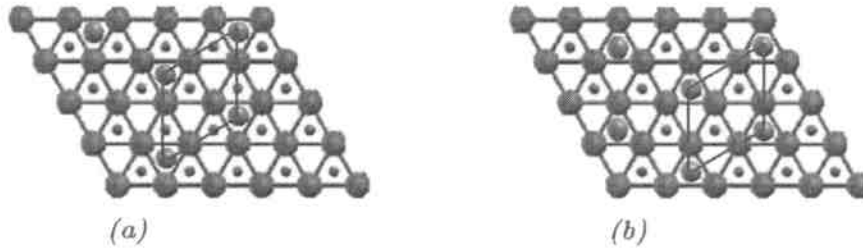


Figura 4.5: Vista esquemática del modelo estructural de la superficie de GaN en la cual se muestra la celda unidad estudiada (marcada por líneas negras) considerando dopaje con átomos de Mn para el ordenamiento periódico $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. (a) En posición H3; (b) En posición T4. En la subsuperficie los átomos de Ga se han representado por átomos de un tamaño más pequeño.

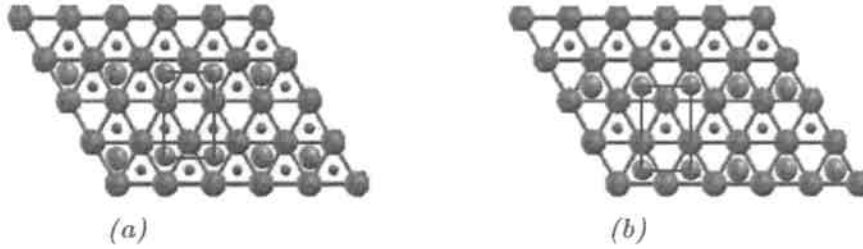


Figura 4.6: Modelo de la superficie de GaN donde se muestra la celda unidad considerada (indicada por líneas negras) al dopar con átomos de Mn para la periodicidad $\sqrt{3} \times 1$: (a) En posición H3; (b) En posición T4. Los Ga son representados en la subsuperficie por átomos de menor tamaño.

En equilibrio termodinámico los potenciales químicos son determinados por la temperatura y la presión. Entonces, la estructura de superficie óptima y la composición a una dada T y p puede ser determinada minimizando la ecuación (4.4) con respecto al número de partículas N_i . Sin embargo, determinar la G_{slab} a través de los cálculos de energía electrónica no es muy práctico. Por tal razón, tomamos una aproximación diferente: calculamos la energía libre de la superficie de una serie de modelos de superficies, con diferente estructura y composición, como función de los potenciales químicos. Dado los potenciales químicos, predecimos la estructura de superficie más estable como el modelo de superficie con la energía libre más baja. En un segundo paso, los potenciales químicos están relacionados a las condiciones de temperatura y presión del experimento al asumir que la superficie está en equilibrio termodinámico con la fase de referencia.

Particularizando la ecuación (4.4) para el GaN dopado con Mn y considerando que las especies i en este sistema son el Ga, el N y el Mn, tenemos que:

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} [G_{slab}(T, p, N_{Ga}, N_N, N_{Mn}) - N_{Ga}\mu_{Ga}(T, p) - N_N\mu_N(T, p) - N_{Mn}\mu_{Mn}(T, p)] \quad (4.5)$$

donde los potenciales químicos μ_{Ga} , μ_N y μ_{Mn} no son independientes.

$$\mu_{Ga}(T, p) + \mu_N(T, p) = g_{volumen}^{GaN}(T, p) \quad (4.6)$$

siendo $g_{volumen}^{GaN}$ la energía libre de Gibbs por partícula.

Teniendo en cuenta esta última ecuación podemos eliminar uno de los potenciales químicos de la ecuación (4.5) y obtenemos:

$$\begin{aligned} \gamma(T, p) = & \frac{1}{A} [G_{slab}(T, p, N_{Ga}, N_N, N_{Mn}) - N_{Ga}g_{volumen}^{GaN}(T, p) \\ & + (N_{Ga} - N_N)\mu_N(T, p) - N_{Mn}\mu_{Mn}(T, p)] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Como estamos interesados en determinar la estabilidad relativa de superficies con diferente composición, es útil introducir una estructura de referencia con energía libre de Gibbs $G_{slab}^0(T, p)$, la cual está conformada por un número de partículas N_{Ga}^0 , N_N^0 y N_{Mn}^0 . Definimos el cambio de la energía libre de superficie $\Delta\gamma(T, p)$ como la diferencia de la ecuación (4.7) para una superficie elegida y la superficie de referencia.

$$\begin{aligned} \Delta\gamma(T, p) = & \frac{1}{A} [G_{slab}(T, p, \Delta N_{Ga}, \Delta N_N, \Delta N_{Mn}) - \Delta N_{Ga}g_{volumen}^{GaN}(T, p) \\ & - G_{slab}^0(T, p) + (\Delta N_{Ga} - \Delta N_N)\mu_N(T, p) - \Delta N_{Mn}\mu_{Mn}(T, p)] \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde $\Delta N_{Ga} = N_{Ga} - N_{Ga}^0$, $\Delta N_N = N_N - N_N^0$ y $\Delta N_{Mn} = N_{Mn} - N_{Mn}^0$. La diferencia $\Delta\gamma(T, p)$ es negativa si la superficie calculada es más estable que la superficie de referencia y positiva en caso contrario.

El potencial químico μ_i se define como la derivada de la energía libre de Gibbs $G = E + PV - TS$ para una dada fase con respecto al número de partículas de la especie i , es decir, dG/dn_i . En equilibrio termodinámico, el potencial químico μ_i puede ser considerado como la energía libre por partícula en cada uno de los reservorios para la especie i . Para estados condensados (por ejemplo, la superficie de GaN dopada con átomos de Mn, el GaN en volumen), el término PV de la energía libre de Gibbs es despreciable comparado a las contribuciones de los otros términos a la energía libre. Entonces, la energía libre de Gibbs es la energía total en el punto cero más un término negativo [66], el cual es dependiente de la temperatura e involucra una simple integral de calor específico [67]. Aunque el término dependiente de la temperatura puede ser incluido, lo ignoramos por las siguientes razones. Primero, no es factible calcular las entropías de los estados de volumen y de superficie. Segundo, el término dependiente de la temperatura tiende a cancelarse para las diferencias entre la energía libre de los diferentes estados condensados, así que su contribución es pequeña. Tercero, esta aproximación ha estado implícita en trabajos recientes de cálculos de transiciones de fase, los cuales emplean la DFT, y solamente usan la energía a $T = 0$, mostrando un acuerdo razonable. Por lo tanto, para fases condensadas, ignoramos la dependencia de la temperatura y establecemos que el potencial químico μ es igual a la energía total E por átomo calculada a $T = 0$. Con estas consideraciones, reemplazamos la energía libre de Gibbs de la superficie por la correspondiente energía total directamente obtenida de los cálculos DFT. Por lo tanto, podemos expresar la ecuación (4.8) de la siguiente forma:

$$\Delta\gamma(T, p) = \frac{1}{A} [E_{slab}(\Delta N_{Ga}, \Delta N_N, \Delta N_{Mn}) - E_{slab}^0 - \Delta N_N E_{volumen}^{GaN} + (\Delta N_{Ga} - \Delta N_N) \mu_N(T, p) - \Delta N_{Mn} \mu_{Mn}(T, p)] \quad (4.9)$$

El límite superior de los potenciales químicos en la ecuación (4.9) son dados por la energía total E_0 de los elementos en su estado puro más estable, es decir:

$$\mu_{N_2} \leq \frac{1}{2} E_0^{N_2}, \mu_{Ga} \leq E_0^{Ga}, \mu_{Mn} \leq E_0^{Mn} \quad (4.10)$$

Estos límites superiores son tomados como energía de punto cero y los potenciales químicos están relacionados a la energía de los elementos de la siguiente forma:

$$\Delta\mu_{Mn} = \mu_{Mn} - E_0^{Mn} \quad (4.11)$$

$$\Delta\mu_{Ga} = \mu_{Ga} - E_0^{Ga} \quad (4.12)$$

y

$$\Delta\mu_{N_2} = \mu_{N_2} - \frac{1}{2} E_0^{N_2} \quad (4.13)$$

Los límites inferiores de los potenciales químicos están determinados por la energía de formación del compuesto.

Dado que en nuestros sistemas no hay cambios en el número de átomos de Ga y N, tenemos que $\Delta N_{Ga} = 0$ y $\Delta N_N = 0$. Con la consideración anterior y las restricciones impuestas por los límites de los potenciales químicos, podemos escribir la ecuación (4.9) de la siguiente forma:

$$\Delta\gamma(T, p) = \frac{1}{A} [E_{slab}(\Delta N_{Mn}) - E_{slab}^0 - \Delta N_{Mn} E_0^{Mn} - \Delta N_{Mn} \Delta\mu_{Mn}] \quad (4.14)$$

Una de las limitaciones de los estudios de termodinámica *ab initio* es que su confiabilidad está restringida a las configuraciones estructurales consideradas. Si la fase realmente más estable no es incluida en el conjunto de estructuras que se están evaluando, naturalmente la aproximación no considerará dicha estructura.

4.3. Detalles computacionales

Para modelar cada una de las diferentes superficies propuestas utilizamos el mismo *slab* del capítulo 3, el cual fue diseñado para describir de forma apropiada las propiedades electrónicas de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$).

En el cómputo de las energías totales para cada una de las diferentes superficies, empleamos la DFT dentro de la aproximación LDA usando el código SIESTA [53]. El potencial de intercambio y correlación, así como la parametrización del mismo, el

pseudopotencial, el método de factorización para el pseudopotencial, y las funciones base y los pseudopotenciales para los átomos de Ga y N, son los mismos que se describieron en la Sección 2.5. Los electrones $3d$ del Ga son incluidos en el core utilizando correcciones no lineales, al igual que en el resto de la tesis y tomando como base la Ref [58]. Para el átomo de Ga de la superficie, empleamos la expansión de las funciones base y los parámetros que se describen en la Sección 3.5.1. Los radios de corte para las funciones base para el átomo de Mn son 1,39 bohr, 1,88 bohr, 1,48 bohr y 1,88 bohr para los orbitales s , p , d y f respectivamente. Para la generación del pseudopotencial del átomo de Mn empleamos la siguiente configuración atómica $3s^2 3p^6 3d^5 4f^0$. En nuestros cálculos se tienen en cuenta efectos relativistas y no se considera la interacción espín-orbita.

Como explicamos en el capítulo anterior, dado el carácter polar de las superficies evaluadas es necesario, para cada una de ellas, emplear una capa de átomos ficticios de H con una carga iónica y electrónica de 1,25e, los cuales saturan los *dangling bonds* de la última capa del *film* (en la dirección [0001]). La configuración atómica para la generación del pseudopotencial y los radios de corte para los átomos artificiales de H empleados aquí son los mismos que se usaron en la Sección 3.5.1.

Para las integraciones en el espacio real utilizamos un *cutoff* de 300 Ry. El tamaño de la muestra de puntos k para las integraciones en la primera zona de Brillouin, según el esquema de Monkhorst-Pack [59], es de $24 \text{ \AA}$ para las estructuras bajo estudio. En todas las superficies permitimos la relajación total de las diez primeras capas atómicas, de acuerdo a lo descrito en la Sección 3.6 hasta lograr que la fuerza máxima entre átomos sea inferior a $0,04 \text{ eV/\AA}$.

Como un primer paso para la relajación del sistema, encontramos la distancia vertical del átomo de Mn respecto de la superficie «Ga *adlayer*» que minimiza la energía total, manteniendo fijo el resto de los átomos del *slab*. La altura en la cual la energía del sistema es mínima, tanto para las reconstrucciones con adátomos en posición H3 como para T4, es elegida como altura inicial y a partir de ella efectuamos los cálculos relajando las capas del *slab* (tal como se describe en la Sección 3.5.1). Este proceso se llevó a cabo para todas las estructuras propuestas. Como un ejemplo, en la Fig. 4.7, graficamos la energía total para el caso de la monocapa de Mn sobre la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 como función de la altura del Mn respecto a la superficie de GaN. Indicamos con un círculo azul la altura de Mn que minimiza la energía del sistema sin relajación.

4.4. Potenciales químicos

Los potenciales químicos dependen de las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolla el experimento. Para nuestro sistema, recordando que todas las especies que la componen se encuentran en equilibrio termodinámico e imponiendo ciertas pautas de crecimiento, tales como condiciones ricas en nitrógeno (en el caso que haya exceso de N en la superficie) bajo la cual $\mu_N = 1/2\mu_{N_2}$ ó en condiciones ricas en Ga (por ejemplo, si existe un exceso de Ga durante el crecimiento de la muestra) donde $\mu_{Ga} = \mu_{Ga_{volumen}}$ [60], el potencial químico de las otras especies puede ser determinado a partir de la ecuación (4.6). Por lo tanto, los potenciales termodinámicos deben satisfacer las condiciones de contorno: $\mu_N < 1/2\mu_{N_2}$ y $\mu_{Ga} <$

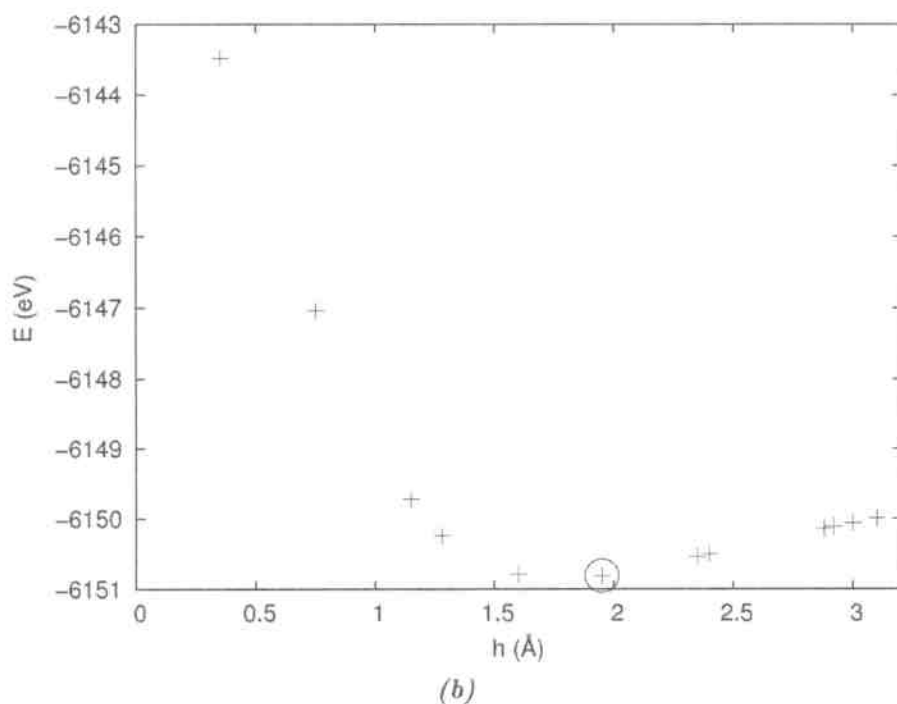
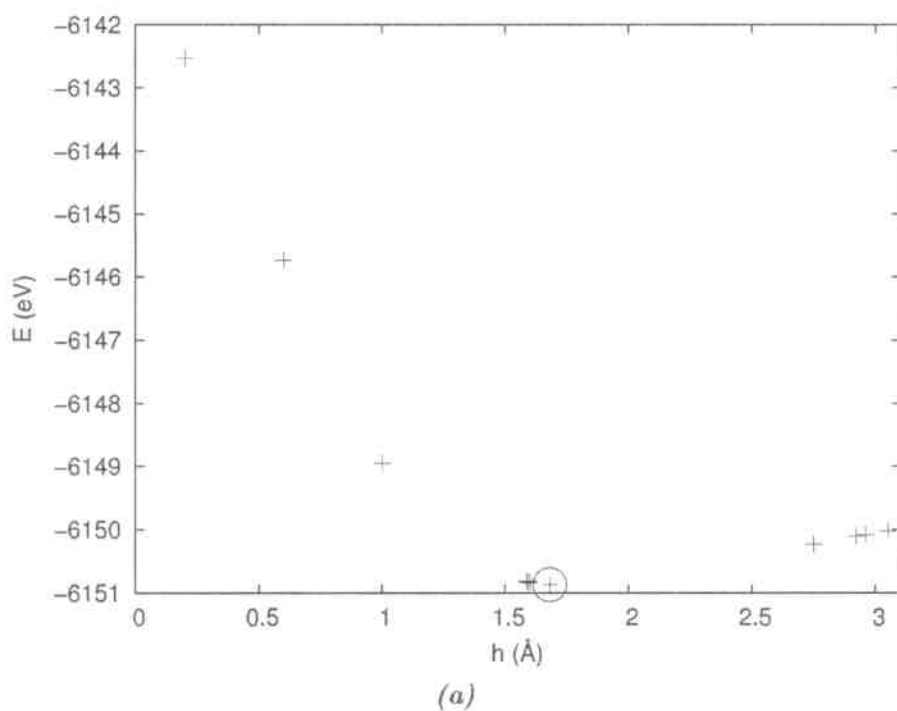


Figura 4.7: Gráfico de la energía total del sistema considerando el átomo de Mn en posición H3 (a) y T4 (b) a diferentes alturas respecto de la superficie de $\text{GaN}(000\bar{1})$ -1x1 para el caso de la monocapa de Mn. Con un círculo azul se señala la altura que se toma como punto de partida para relajar el sistema.

$\mu_{Ga(volumen)}$, ya que si éste no fuera el caso, el GaN sería termodinámicamente inestable con respecto a la formación de moléculas de N_2 ó de Ga en volumen. Entonces, para condiciones ricas en nitrógeno, $\Delta\mu_{Ga} = E_{GaN(volumen)} - 1/2E_{N_2}$, y bajo condiciones ricas en Ga, $\Delta\mu_N = E_{GaN(volumen)} - E_{Ga(volumen)}$.

El potencial químico para el Mn es evaluado al asumir equilibrio térmico con la estructura MnN *rocksalt* [68] y GaMn [36] bajo condiciones ricas en Ga y N respectivamente. Por lo tanto, tenemos que bajo condiciones ricas en N, $\Delta\mu_{Mn} = E_{MnN(volumen)} - 1/2E_{N_2}$, cuyo valor es de $-3,76$ eV y bajo condiciones ricas en Ga, $\Delta\mu_{Mn} = E_{GaMn(volumen)} - E_{Ga}$, el cual es de $-2,9$ eV. Los valores para el $\Delta\mu_{Mn}$ empleados son más estables que los obtenidos para el α -Mn por $0,86$ eV y $0,40$ eV/Mn respectivamente [36].

4.5. Estabilidad relativa de los modelos

Las periodicidades propuestas fueron examinadas y la estabilidad relativa de dichas estructuras se evaluó dentro del rango de potenciales químicos termodinámicamente posibles para el Mn de acuerdo a lo descrito en la sección anterior. Como los modelos propuestos se diferencian en el número de átomos de Mn, la estabilidad relativa entre las diferentes superficies se determina comparando la energía $\Delta\gamma$ de cada uno de los modelos propuestos en función de $\Delta\mu_{Mn}(T, p)$. La composición y la geometría de la superficie más estable es aquella que minimiza la energía libre de superficie definida en la ecuación (4.14).

Comenzamos evaluando la estabilidad relativa de las seis configuraciones con periodicidad 3×3 . Tomamos como sistema de referencia la superficie 3×3 -T4, por lo tanto tenemos que $E_{slab}^0 \equiv E_{slab}^{3 \times 3-T4}$. Teniendo en cuenta esto, la ecuación (4.14) toma la siguiente forma:

$$\Delta\gamma(T, p) = \frac{1}{9A_{celda\ 1 \times 1}} (E_{slab}(\Delta N_{Mn}) - E_{slab}^{3 \times 3-T4} - \Delta N_{Mn} E_0^{Mn} - \Delta N_{Mn} \Delta\mu_{Mn}(T, p)) \quad (4.15)$$

donde $A_{celda\ 1 \times 1}$ es el área de la celda unidad 1×1 .

En la ecuación (4.15) la variación de átomos de Mn (ΔN_{Mn}) entre la superficie de referencia y cada una de las configuraciones de trímeros evaluadas -3×3 con trímeros de Mn en posición T4 (con ó sin átomo de Ga en el centro) y 3×3 con trímeros de Mn en H3 (con ó sin átomo de Ga central)- es de dos átomos. Entre tanto, el ΔN_{Mn} entre el arreglo ordenado 3×3 -H3 y la configuración de referencia es nulo.

La Fig. 4.8 muestra el diagrama de estabilidad relativa para los diferentes modelos con periodicidad 3×3 . Los modelos con un solo adátomo, tanto en H3 como en T4, no son favorables en comparación a los modelos de trímeros. En un amplio rango de potenciales químicos las estructuras en H3 y T4 sin Ga central resultan ser energéticamente favorables. En particular, en la figura observamos que en el rango entre $-3,6$ eV y $-2,9$ eV el arreglo más estable es el trímero de adátomos de Mn en H3 sin Ga central.

Comparamos los modelos en posición H3 y T4 para la periodicidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. Para esta periodicidad, como ambos modelos presentan el mismo número de átomos

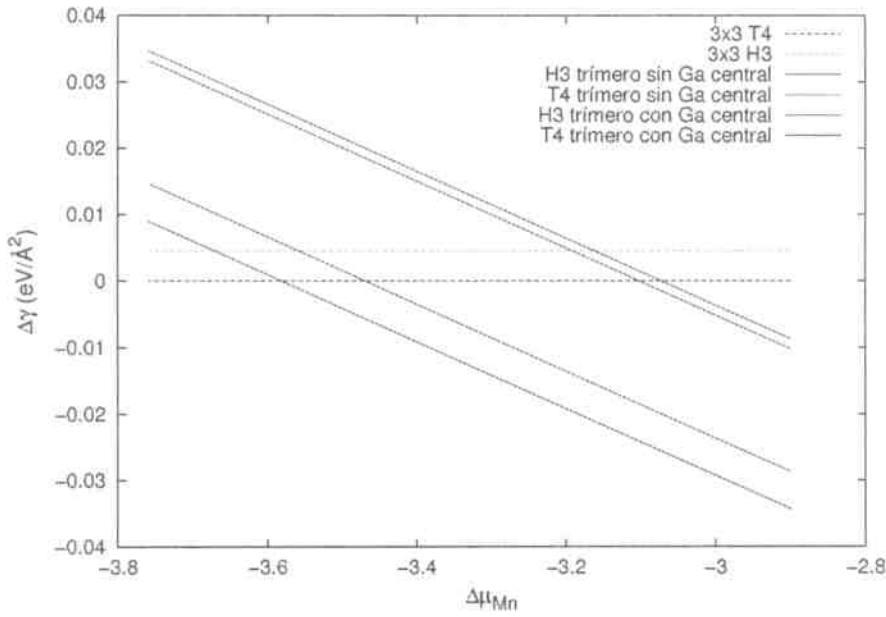


Figura 4.8: Estabilidad relativa para los diferentes modelos con periodicidad 3×3 . Las líneas punteadas corresponden a las periodicidades 3×3 con un solo adátomo. Las líneas sólidas corresponden al modelo 3×3 con trímeros de adátomos de Mn. En este caso, ambos modelos, H3 y T4 pueden tener el trímero con un átomo de Ga en el centro o sin un átomo de Ga en el centro como es indicado en la leyenda de la figura.

de Mn, N y Ga, es suficiente comparar la energía total de los dos modelos para saber cuál es la más estable. Obtuvimos que la superficie de más baja energía es aquella que presenta el adátomo en H3.

Esta comparación también la hicimos para los modelos con periodicidades 1×1 y $\sqrt{3} \times 1$. Para el arreglo periódico 1×1 encontramos que la superficie de más baja energía es aquella que presenta el adátomo de Mn en posición H3. Entre tanto, la configuración con el átomo de Mn en posición H3 es la superficie más estable para la periodicidad $\sqrt{3} \times 1$.

Comparamos la estabilidad entre los distintos modelos propuestos para evaluar la influencia de los diferentes cubrimientos de Mn. Estos cubrimientos se explican a continuación. Para la configuración 3×3 con un adátomo la celda unidad es nueve veces la celda unitaria de la estructura 1×1 . Por lo tanto, hay un átomo de Mn por cada nueve celdas unidades de la periodicidad 1×1 y tenemos un cubrimiento de $1/9$ ML. Para la 3×3 con trímero de Mn hay 3 átomos de Mn por cada nueve celdas unitarias, lo que equivale a $1/3$ ML. Mientras que para la estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ tenemos un átomo de Mn por cada tres celdas unitarias 1×1 , lo que representa $1/3$ ML. Finalmente, en la configuración $\sqrt{3} \times 1$, hay un átomo de Mn por cada 2 celdas unitarias de la periodicidad 1×1 . Esto equivale a $1/2$ ML. Resumiendo, la concentración de Mn en los modelos, 3×3 con un adátomo de Mn, 3×3 con trímero de Mn, $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, $\sqrt{3} \times 1$ y 1×1 , es $1/9$ ML, $1/3$ ML, $1/3$ ML, $1/2$ ML y cubrimiento total de la superficie (es decir 1 ML), respectivamente.

Para la evaluación de la estabilidad de estas configuraciones tomamos como sistema de referencia la estructura 3×3 -T4 y empleamos la ecuación (4.15), donde el

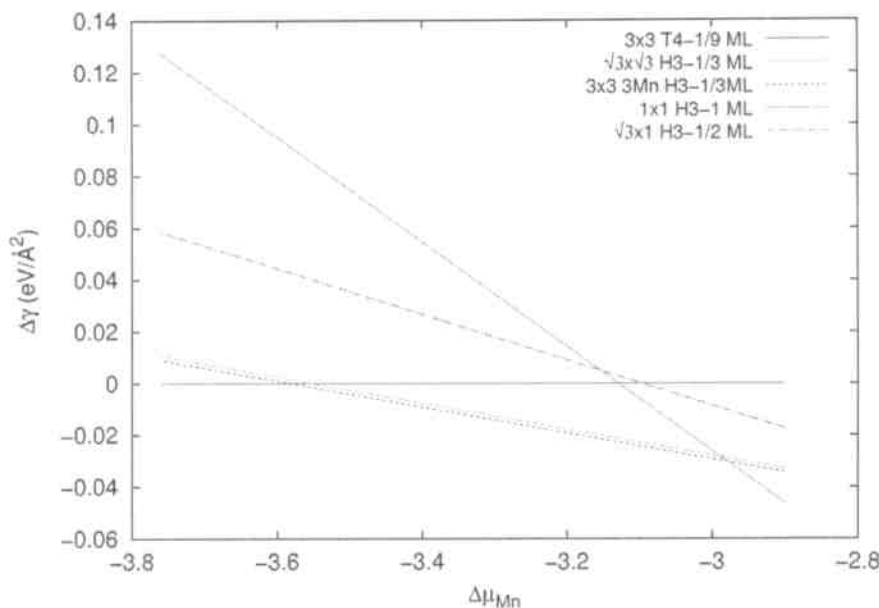


Figura 4.9: Estabilidad relativa para las estructuras con diferente periodicidad y cubrimiento de Mn como se indica en la leyenda. En cada caso, los modelos T4 y H3 son considerados y solamente la estructura de más baja energía es representada.

ΔN_{Mn} es dos para las estructuras 3x3 3 Mn, $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, $\sqrt{3} \times 1$ y de 8 átomos para la estructura 1x1.

En la Fig. 4.9 presentamos el diagrama de estabilidad relativa entre los diferentes modelos evaluados. Observamos que en gran parte del rango de potencial químico las dos estructuras que prevalecen son la 3x3 con trimero y $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, siendo en particular el trimero la estructura más estable según nuestros cálculos. Es interesante notar, por un lado que los dos modelos de más baja energía presentan las periodicidades observadas en el experimento. Por otro lado, ambas estructuras tienen un recubrimiento de $1/3$ ML de Mn con lo cual sería posible una transición de una estructura a otra sin cambiar la concentración de Mn.

4.6. Propiedades estructurales

4.6.1. Relajación estructural

En esta sección mostramos el comportamiento estructural de los átomos del sistema 3x3 con trimero de Mn (ver Fig. 4.10), el cual es el de más baja energía, y de la superficie $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ con el adátomo de Mn (Fig. 4.11). En el apéndice C mostramos la relajación estructural de los modelos propuestos evaluados en esta tesis.

A continuación, analizamos la estructura de trimero sin Ga en el centro en posición H3. La Fig. 4.10a muestra que el trimero de Mn empuja los tres átomos vecinos

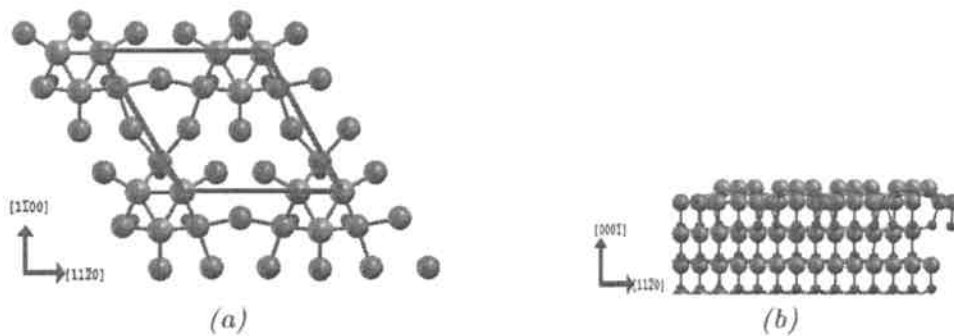


Figura 4.10: Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del modelo estructural relajado de la superficie GaN dopada con trímero de Mn. En particular: (a) y (b) En posición H3 sin átomo de Ga en el centro.

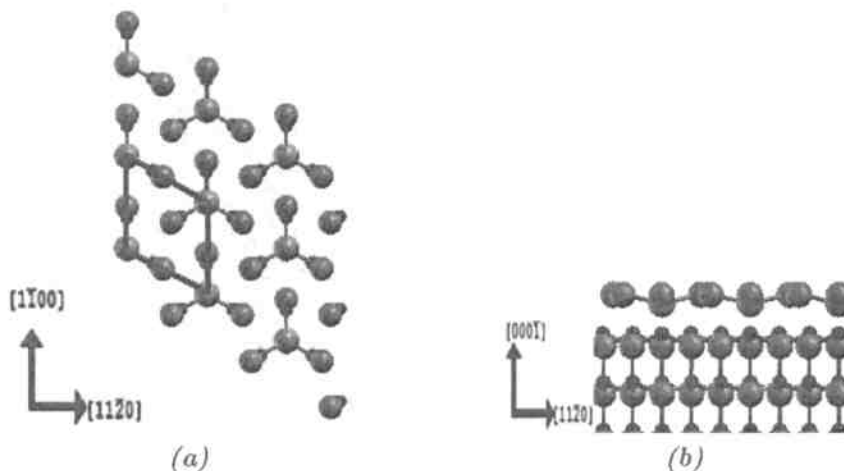


Figura 4.11: Representación esquemática de la superficie relajada de $\text{GaN} \sqrt{3}x\sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con átomos de Mn. En particular se muestra la vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del sistema. (a) y (b) En posición H3.

de «Ga adlayer» (tres primeros átomos adyacentes en los bordes del trímero), alejándolos del centro del trímero y exponiendo los átomos de N. Los segundos tres átomos vecinos al trímero de Mn (en los vértices del trímero) son desplazados en menor medida por esta distorsión. Mientras que los tres átomos de Ga no vecinos al trímero de Mn son distorsionados más debido a que ellos son vecinos de los tres primeros átomos de Ga desplazados, ésto se evidencia como un ligero cambio de los átomos de Ga fuera de una línea recta a lo largo de la dirección $[11\bar{2}0]$ haciendo que dichos átomos parezcan escalonados. Este empuje hacia fuera es observado en la Fig. 4.10b donde vemos una rotación de los enlaces de Ga-N lejos de la dirección normal $[000\bar{1}]$. Los átomos de Mn se aproximan a la monocapa de «Ga adlayer» debido al desplazamiento lateral de los átomos de Ga. Por último, observamos que la estructura final consiste del trímero de Mn seguido por el Ga adlayer, el cual está unido a los átomos de N en la tercera capa. A partir de la cuarta capa, la secuencia de bicapas de GaN se mantiene.

Es interesante notar que las estructuras de trímeros son energéticamente privilegiadas sobre los sistemas con un sólo adátomo. Para ambos trímeros, H3 ó T4, la estructura de más baja energía es la del trímero sin el adátomo de Ga en el centro. En las estructuras trímeros con (ó sin adátomo de Ga) en el centro del trímero, la

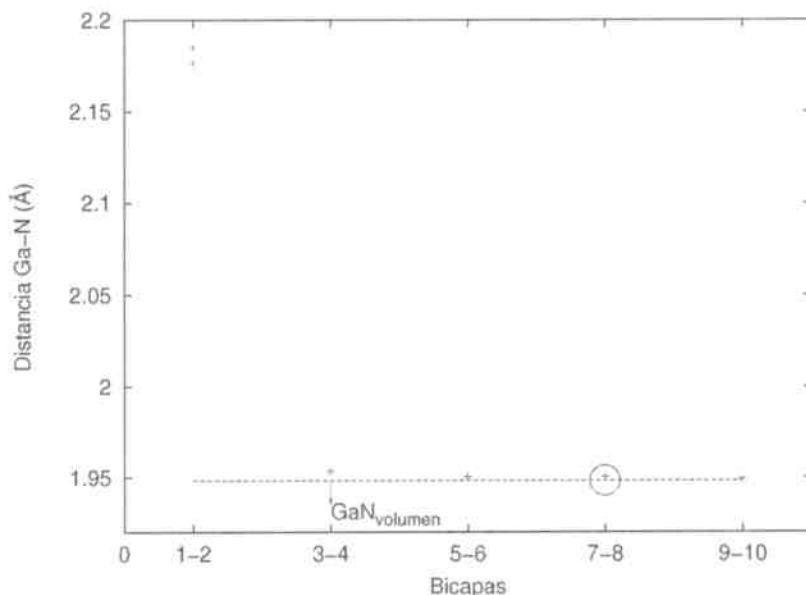


Figura 4.12: Distancias Ga-N a lo largo de las bicapas que conforman el film de $\text{GaN}\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ dopada con Mn. El círculo indica la capa en la cual la superficie presenta la misma distancia Ga-N que en el GaN en volumen.

distancia Mn-Mn cambia de $3,19\text{Å}$ a $2,65\text{Å}$ (ó $2,74\text{Å}$), como consecuencia de las relajaciones atómicas.

Para la configuración $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ en posición H3, comparamos la distancia Ga-N de cada uno de los átomos de las bicapas en el sistema relajado con su equivalente en el volumen. Como es de esperar, a medida que nos apartamos de la superficie (ver Fig. 4.12) la distancia Ga-N presenta en el *film* la misma distancia que en el volumen. También, medimos los ángulos tanto en el plano vertical (α) (ver Fig. 4.13), como en el plano horizontal (β) (ver Fig. 4.14) en el *film* y en el volumen. Dado que la celda unidad es más grande en el sistema $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ que en el volumen, podemos decir que esta configuración presenta dos entornos, los cuales llamamos «entorno 1» y «entorno 2». Comparamos tales entornos con el entorno que presentan los átomos en el volumen y observamos que en las tres primeras capas del *film* se produce una deformación angular máxima del 7,8 %. El ángulo formado por las siguientes tres capas, tanto en el «entorno 1» como en el «entorno 2», tiene una variación angular respecto al volumen de alrededor del 0,62 %. En las siguientes capas de la estructura, como es de esperar los ángulos son idénticos a los de la estructura en volumen.

En la Fig. 4.14, observamos que los ángulos medidos en el *film* a lo largo del plano horizontal presentan una variación máxima respecto a los ángulos de volumen de 1,62 %. Este máximo se presenta en la primera bicapa de GaN. También vemos que a partir de la tercera bicapa los ángulos medidos presentan valores similares a los de volumen.

En resumen, en este capítulo determinamos, mediante termodinámica *ab initio*, que las estructuras que presentan un cubrimiento de $1/3$ de monocapa, son las más

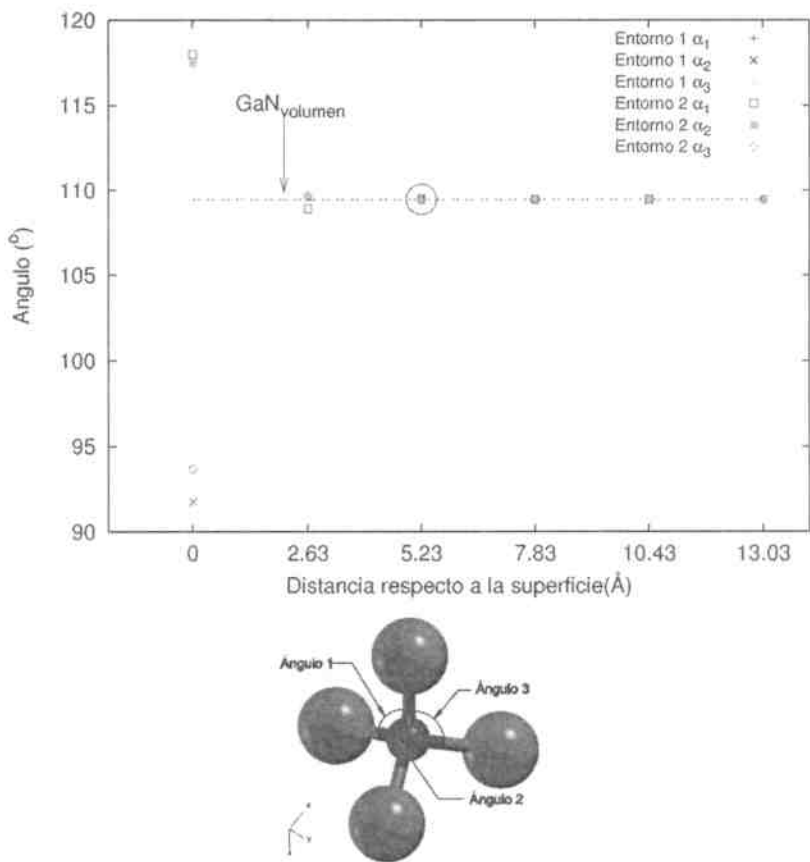


Figura 4.13: Ángulos medidos entre los átomos de Ga-N-Ga en el plano vertical en el film de $\text{GaN}\sqrt{3}\times\sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con Mn en las diferentes bicapas de GaN a medida que nos alejamos de la superficie. Las distancias son medidas respecto a la superficie. En el gráfico, el círculo indica el ángulo que presenta el mismo valor que en el GaN en volumen. En la figura inferior, los números indican los ángulos medidos entre los átomos. Las distancias son medidas respecto a la superficie.

probables de ser encontradas en el rango de potencial químico considerado. Estas estructuras son las superficies 3×3 con trímero de Mn y $\sqrt{3}\times\sqrt{3} - R30^\circ$, siendo el modelo con trímeros de Mn el más estable energéticamente.

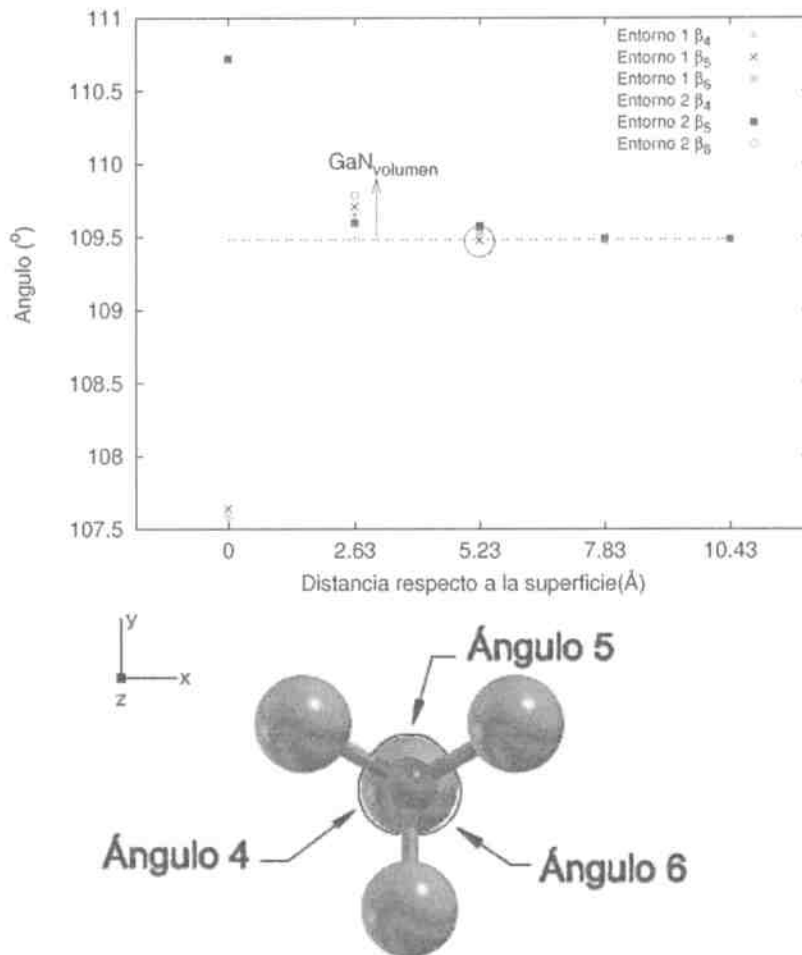


Figura 4.14: Ángulos medidos entre los átomos Ga-N-Ga en el plano horizontal en el film de $\text{GaN}\sqrt{3}x\sqrt{3} - \text{R}30^\circ$ dopada con Mn en las distintas bicapas de GaN a medida que nos alejamos de la superficie. Las distancias son medidas respecto a la superficie. En el gráfico, el círculo indica el ángulo que presenta el mismo valor que en el GaN en volumen. En la figura inferior, los números indican los ángulos medidos entre los átomos.

CONCLUSIONES

En esta tesis se ha abordado el estudio de superficies GaN dopadas con átomos de Mn empleando técnicas de primeros principios. En particular, se han evaluado los diferentes arreglos periódicos que se forman al depositar átomos de Mn en las superficies de GaN(000 $\bar{1}$). La motivación principal de este trabajo ha surgido de los experimentos llevados a cabo por el grupo del profesor A. Smith (Universidad de Ohio), quienes lograron el crecimiento de películas epitaxiales de Mn sobre GaN(000 $\bar{1}$) empleando la técnica MBE. Esta tesis se ha nutrido con este aporte experimental, lo cual ha hecho posible esbozar modelos que se han evaluado energéticamente mediante simulaciones, permitiendo un conocimiento más completo del sistema.

A continuación mostramos en orden de desarrollo las principales conclusiones de esta tesis:

- Se ha estudiado la estructura de bandas del GaN en volumen para las dos estructuras en las cuales cristaliza: zincblenda y wurtzita. Para tal estudio se ha empleado el método de enlaces fuertes, el cual ha sido abordado como un primer paso para comprender las características usualmente involucradas en estructura de bandas. Mediante este método se ha encontrado que las bandas de valencia son descritas adecuadamente. También, se ha observado que algunas bandas de conducción presentan un acuerdo razonable, mientras que otras requerirían una ampliación de la base para una descripción apropiada, lo cual esta fuera del alcance de este trabajo. Se ha obtenido un gap de energía directo en el punto Γ de 3.1 eV y 3.2 eV para las fases zincblenda y wurtzita, respectivamente. El gap encontrado para cada una de las fases del GaN, muestra muy buena similitud con el valor obtenido experimentalmente para cada una de ellas. Este acuerdo es en parte consecuencia de la elección de los parámetros usados para el método TB, los cuales han sido tomados de datos experimentales.
- Posteriormente, se ha encarado el estudio de GaN en volumen en fase wurtzita mediante cálculos de la teoría de la funcional densidad en la aproximación LDA. Se ha encontrado un gap de 2.7 eV en el punto Γ , el cual está en desacuerdo con el valor experimental. La discrepancia encontrada entre el valor experimental y calculado se debe a la conocida subestimación del gap de energía se que obtiene usando la aproximación LDA. Analizando la densidad de estados se ha encontrado que las bandas de valencia presentan una contribución predominante del orbital p de los átomos de N. Entre tanto, las bandas

de conducción están compuestos principalmente por orbitales s y p del Ga y en menor proporción por orbitales p del N.

- Se han evaluado las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Mediante una relajación de los átomos de la estructura, se ha encontrado que el mayor desplazamiento se produce en la primera bicapa. Este corrimiento hacia afuera es alrededor de 2,94 % respecto al volumen. A medida que nos alejamos de la superficie del *film* esta deformación va disminuyendo paulatinamente en las sucesivas capas.
- Se han proyectado las bandas de volumen en la SBZ y graficado la estructura de bandas del *film*. Al comparar la proyección y la estructura de bandas del *slab* notamos la presencia de dos bandas altamente dispersivas, correspondientes a estados de superficie. Se ha encontrado que la superficie presenta carácter metálico, mostrando un buen acuerdo con los resultados experimentales. Además se ha observado que la densidad de estados proyectada de la superficie se encuentra dominada principalmente por los orbitales p del átomo de Ga de superficie.
- Finalmente, se ha abordado el estudio de las periodicidades que se forman en la superficie de GaN cuando es dopada con átomos de Mn. Desde el punto de vista energético, se ha determinado que la monocapa de $1/3$ es la más estable a bajas temperaturas. Este cubrimiento está presente en las estructuras $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ y 3×3 con trímero de Mn, siendo este último el modelo más estable desde el punto de vista energético. Nuestros resultados muestran un buen acuerdo con los arreglos periódicos observados a bajas temperaturas.

Una continuación natural de este trabajo sería el estudio de las propiedades electrónicas de las superficies de GaN dopadas con átomos de Mn, en particular analizando la influencia de las diferentes concentraciones de Mn y periodicidades sobre la estructura de bandas y densidades de estados. Por otro lado, sería necesario investigar el efecto que produce la inclusión de un dopante magnético como el Mn sobre las propiedades magnéticas del sistema. Este estudio sería particularmente importante con miras a posibles aplicaciones del GaN dopado con Mn en futuros dispositivos espintrónicos.

PROYECCIÓN DE ORBITALES

En este apéndice calculamos las proyecciones de los orbitales de valencia s y p para las estructuras zincblenda y wurtzita. Estas proyecciones fueron empleadas en el Capítulo 2 para determinar los elementos de matriz del Hamiltoniano.

La interacción entre los orbitales atómicos produce dos nuevos orbitales. Uno de los orbitales resultante es simétrico con respecto al intercambio de los dos átomos y es conocido como orbital enlazante, mientras que el otro orbital, el cual es antisimétrico, es conocido como orbital antienlazante. Consideremos un sistema con dos átomos de diferentes especies. Las funciones base del primer átomo son: $|s_1\rangle$, $|x_1\rangle$, $|y_1\rangle$ y $|z_1\rangle$ y en el segundo átomo son: $|s_2\rangle$, $|x_2\rangle$, $|y_2\rangle$ y $|z_2\rangle$. Dado que el orbital s es esféricamente simétrico, los electrones de valencia no muestran ninguna preferencia, en particular por la orientación de sus vecinos más cercanos. La interacción entre dos orbitales s se denomina $ss\sigma$ (ver Fig. A.1) y es una cantidad negativa debido a que presentan el mismo signo. En el caso de orbitales p , hay dos formas de solapamiento. Cuando los orbitales se solapan a lo largo de la dirección del orbital p , como es mostrado en la Fig. A.2, forman uniones σ . Esta integral de salto es positiva debido al solapamiento del lóbulo positivo del orbital $|z_1\rangle$ con el lóbulo negativo del orbital $|z_2\rangle$. Cuando los orbitales se solapan en una dirección perpendicular al eje p , los orbitales forman uniones Π (ver Fig. A.3). Este tipo de integral de salto es una cantidad negativa debido al solapamiento entre los dos lóbulos positivos y los dos lóbulos negativos. En resumen, para enlaces que contienen solamente electrones de valencia en los orbitales s y p hay cinco parámetros de overlap no ceros (para sistemas de diferentes especies) y linealmente independientes. Estos parámetros son:

1. $\langle s | H | s \rangle = ss\sigma$
2. $\langle s | H | p_y \rangle = sp\sigma$
3. $\langle p_y | H | s \rangle = ps\sigma$
4. $\langle p_y | H | p_y \rangle = pp\sigma$
5. $\langle p_x | H | p_x \rangle = pp\pi$



Figura A.1: Solapamiento de dos orbitales s vecinos. El orbital resultante es un orbital $ss\sigma$

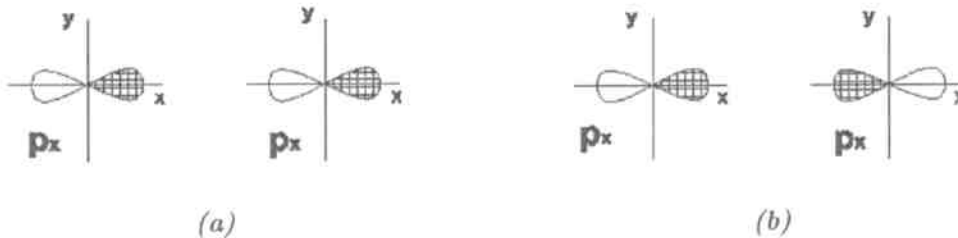


Figura A.2: Solapamiento de dos orbitales p_x a lo largo del eje x que forman dos tipos de orbitales: (a) enlazantes σ y, (b) antienlazantes σ

Dependencia angular de las integrales de hopping s-p y p-p

Al asignar estados p a un átomo debemos elegir un sistema de coordenadas para definir las direcciones a lo largo de las cuales se encuentran los orbitales p_x , p_y y p_z . Al rotar un átomo respecto al otro y elegir el centro como el origen del sistema de coordenadas, la integral de hopping $ss\sigma$ obviamente es invariante. Sin embargo, las integrales $s-p$ y $p-p$, cambian. En la Fig. A.4 mostramos la interacción entre un estado s en el origen y un orbital p_x en un átomo donde el eje de unión está a un ángulo θ del eje x . Podemos expresar el orbital p_x como una combinación de orbitales p en el sistema de coordenadas rotado (el cual es designado por el símbolo prima ($'$)). Denominamos el eje de unión como x' y z' un eje normal al eje de rotación y al eje rotado. Los p_x pueden ser expresados como una combinación lineal de orbitales p'_x y p'_z : $p_x \cos\theta + p_z \sin\theta$, como es mostrado en la Fig. A.4. El orbital s en el origen, dada su simetría, es el mismo en el sistema rotado y no rotado. El elemento de matriz del Hamiltoniano entre el orbital s en el origen y el orbital p'_x es $sp\sigma$ mientras que entre el orbital s y el orbital p'_z es cero. En conclusión, lo que hemos hecho es descomponer el orbital p_x en sus componentes paralela y perpendicular al eje de unión.

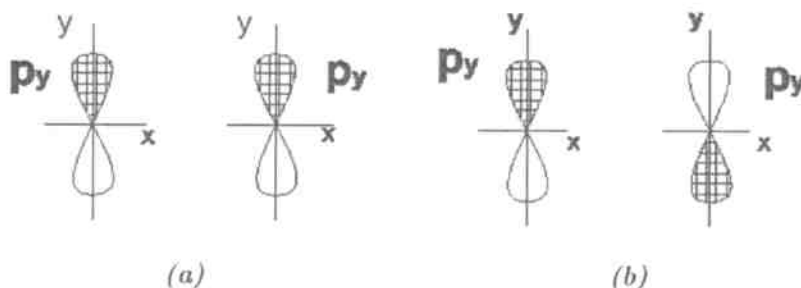


Figura A.3: Overlap de dos orbitales p_y para formar orbitales: (a) enlazantes π y, (b) antienlazantes π

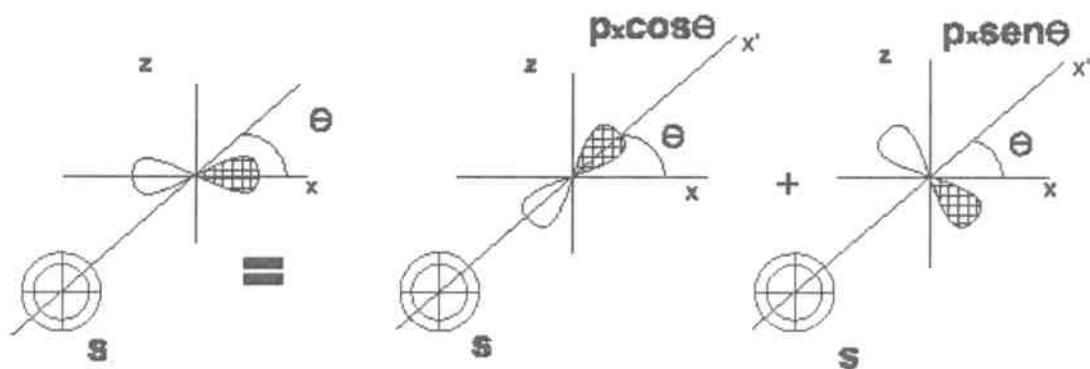


Figura A.4: Interacción entre un orbital s y un orbital p_x .

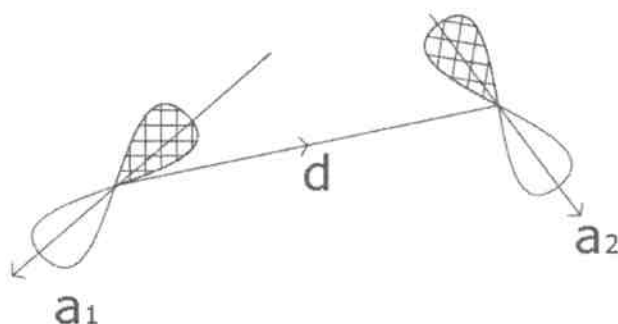


Figura A.5: Interacción entre orbitales p

En lo que sigue, consideraremos la interacción entre orbitales p . Para este tipo de interacción descomponemos el orbital p en una componente paralela y otra perpendicular al eje de unión. En la Fig. A.5 mostramos la interacción entre un orbital p del átomo 1, cuyo eje es $\vec{a}_1$ y un orbital p del átomo 2, cuyo eje es $\vec{a}_2$. El eje de unión está a lo largo del vector $\vec{d}$. Las componentes $(\vec{a}_1 \cdot \vec{d})$ y $(\vec{a}_2 \cdot \vec{d})$ paralelas al eje de unión dan una contribución $(\vec{a}_1 \cdot \vec{d})(\vec{a}_2 \cdot \vec{d})(pp\sigma)$ mientras que las componentes $\vec{a}_1 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{d})\vec{d}$ y $\vec{a}_2 - (\vec{a}_2 \cdot \vec{d})\vec{d}$ normal al eje de unión dan una contribución $(\vec{a}_1 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{d})\vec{d}) \cdot (\vec{a}_2 - (\vec{a}_2 \cdot \vec{d})\vec{d})(pp\pi)$. Por lo tanto, tenemos que:

$$\langle a_1 | H | a_2 \rangle = (\vec{a}_1 \cdot \vec{d})(\vec{a}_2 \cdot \vec{d})(pp\sigma) + (\vec{a}_1 - (\vec{a}_1 \cdot \vec{d})\vec{d}) \cdot (\vec{a}_2 - (\vec{a}_2 \cdot \vec{d})\vec{d})(pp\pi) \quad (A.1)$$

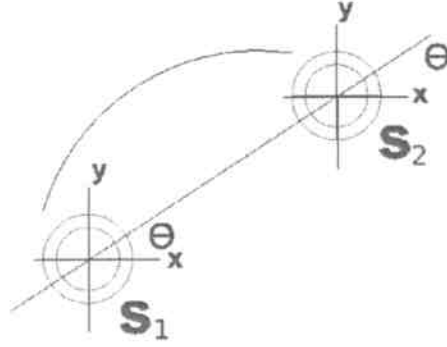


Figura A.6: Proyección de orbitales s_1 - s_2

Zincblenda

De acuerdo a la aproximación TB los elementos de la matriz en la manera descrita en la ecuación (2.12), forman una matriz de 8×8 . Al aplicar argumentos de simetría el número de elementos no ceros y linealmente independientes de la matriz del Hamiltoniano, estos elementos se reducen.

A continuación desarrollamos algunos elementos de matriz del Hamiltoniano para la estructura zincblenda, teniendo en cuenta los criterios de proyección de orbitales descritos al inicio de este capítulo y las formulaciones dadas por la aproximación del enlace fuerte.

Consideramos la interacción entre el orbital del átomo de N (s_1) y del átomo de Ga (s_2), como se muestra en la Fig. A.6.

El elemento de la matriz H_{s_1, s_2} está dado por:

$$\begin{aligned} H_{s_1, s_2} &= \langle \phi_{s_1} | H | \phi_{s_2}(\vec{r}_j) \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}} \\ &= \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right] \end{aligned} \quad (A.2)$$

donde el átomo 1 se encuentra en el origen y d_β (con $\beta = 1$ hasta 4) son las posiciones de sus 4 vecinos más cercanos ver Fig. 2.2, con:

$$\vec{d}_1 = \frac{a}{4} (111)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4} (1\bar{1}\bar{1})$$

$$\vec{d}_3 = \frac{a}{4} (\bar{1}1\bar{1})$$

$$\vec{d}_4 = \frac{a}{4} (\bar{1}\bar{1}1)$$

Recordando que $e^{i(\frac{k\alpha}{4})} = \cos(\frac{k\alpha}{4}) + i\sin(\frac{k\alpha}{4})$, donde $\alpha = x, y$ ó z se tiene que:

$$\begin{aligned}
 H_{s_1 s_2} &= e^{i\left(\frac{k_y a}{4}\right)} \left[\cos\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right) + i \sin\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right) \right. \\
 &\quad \left. - i \sin\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right) \right] V_{ss\sigma} + e^{-i\left(\frac{k_y a}{4}\right)} \left[\cos\left(\frac{k_x a}{4} - \frac{k_z a}{4}\right) \right. \\
 &\quad \left. + i \sin\left(\frac{k_x a}{4} - \frac{k_z a}{4}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{4} - \frac{k_z a}{4}\right) \right. \\
 &\quad \left. + i \sin\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right) \right] V_{ss\sigma}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Al aplicar identidades trigonométricas y desarrollar la ecuación (A.3):

$$H_{s_1 s_2} = 4 \left[\cos \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} - i \sin \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4} \right] V_{ss\sigma} \tag{A.4}$$

Reescribiendo esta ecuación (A.4), se obtiene:

$$H_{s_1 s_2} = V_{ss} * g_0 \tag{A.5}$$

donde

$$g_0 = \cos \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} - i \sin \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4}$$

y

$$V_{ss} = 4V_{ss\sigma}$$

A continuación se examinará el elemento de la matriz $H_{s_1 p_{x2}}$,

$$\begin{aligned}
 H_{s_1 p_{x2}} &= \langle \phi_{s1} | H | \phi_{px2}(\vec{r}_{jl}) \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jl}} \\
 &= \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right] \langle \phi_{s1} | \phi(\vec{r}_{jl}) \rangle
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[e^{i\left(\frac{k_x a}{4} + \frac{k_y a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right)} - e^{i\left(-\frac{k_x a}{4} - \frac{k_y a}{4} + \frac{k_z a}{4}\right)} + e^{i\left(\frac{k_x a}{4} - \frac{k_y a}{4} - \frac{k_z a}{4}\right)} \right. \\
 &\quad \left. - e^{i\left(-\frac{k_x a}{4} + \frac{k_y a}{4} - \frac{k_z a}{4}\right)} \right] \frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Procediendo de la misma manera que en la ecuación A.3, se tiene que:

$$H_{s_1 p_{x2}} = \frac{4V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}} \left[i \sin \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} - \cos \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4} \right] \tag{A.8}$$

$$H s_1 p_{x2} = 4g_1 V_{sp} \quad (\text{A.9})$$

donde

$$g_1 = i \sin \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} - \cos \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4}$$

y

$$V_{sp\sigma} = \frac{4V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}$$

Los otros elementos de la matriz, $H_{s_1 p_{y2}}, H_{p_{x1} p_{x2}}$, etc., también pueden ser expresados en términos de los parámetros de overlap $V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}$ y $V_{pp\sigma_x}$. Por ejemplo, $H_{p_{y1} p_{y2}}$ contiene cuatro términos que involucran los 4 vectores de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}$ y el elemento de matriz $H_{p_{y1} p_{y2}} = \langle \phi_{p_{y1}} | H | \phi_{p_{y2}}(\vec{r}_{j1}) \rangle$ tiene que ser descompuesto en los componentes σ y π como es mostrado en la Fig. A.5.

Es conveniente introducir un nuevo conjunto de parámetros de solapamiento para la estructura zincblenda.

$$V_{ss} = V_{ss\sigma} \quad (\text{A.10})$$

$$V_{sp} = \frac{4V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}} \quad (\text{A.11})$$

$$V_{xx} = \left(\frac{4V_{pp\sigma}}{3} \right) + \left(\frac{4V_{pp\pi}}{3} \right) \quad (\text{A.12})$$

$$V_{xx} = \left(\frac{4V_{pp\sigma}}{3} \right) - \left(\frac{4V_{pp\pi}}{3} \right) \quad (\text{A.13})$$

E_s y E_p representan las energías de sitio de los orbitales s y p respectivamente. En el Hamiltoniano, las energías de sitio son los elementos de la diagonal principal. Los parámetros g_2 y g_3 (g_0 y g_2 fueron calculados previamente) surgen de sumar sobre el factor como fue mostrado en la ecuación A.2. Ellos son definidos por:

$$g_2 = -\sin \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} + i \cos \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4}$$

$$g_3 = -\sin \frac{k_x a}{4} \sin \frac{k_y a}{4} \cos \frac{k_z a}{4} + i \cos \frac{k_x a}{4} \cos \frac{k_y a}{4} \sin \frac{k_z a}{4}$$

La matriz de 8x8 para los orbitales s y p [49] se muestra a continuación:

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_2 & X_1 & Y_1 & Z_1 & X_2 & Y_2 & Z_2 \\ S_1 & E_{sa} & V_{ss}g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{sp}g_1 & V_{sp}g_2 & V_{sp}g_3 \\ S_2 & V_{ss}g_0^* & E_{sc} & -V_{sp}g_1^* & -V_{sp}g_2^* & -V_{sp}g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ X_1 & 0 & -V_{sp}g_1 & E_{pa} & 0 & 0 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 \\ Y_1 & 0 & -V_{sp}g_2 & 0 & E_{pa} & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 \\ Z_1 & 0 & -V_{sp}g_3 & 0 & 0 & E_{pa} & V_{xy}g_2 & V_{xy}g_1 & V_{xx}g_0 \\ X_2 & V_{sp}g_1^* & 0 & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & E_{pc} & 0 & 0 \\ Y_2 & V_{sp}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_1^* & 0 & E_{pc} & 0 \\ Z_2 & V_{sp}g_3^* & 0 & V_{xy}g_2^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_0^* & 0 & 0 & E_{pc} \end{pmatrix} \quad (A.14)$$

Wurtzita

En esta estructura procedemos a proyectar los orbitales y calcular el Hamiltoniano de manera análoga a como lo hicimos para la zincblenda. Este consiste en una matriz de 16x16 [69], para cada uno de los puntos en el espacio $\vec{k}$. El Hamiltoniano para la estructura wurtzita es en este caso:

$$\begin{pmatrix} \underline{E_a} & \underline{0} & \underline{H_{13}} & \underline{H_{14}} \\ \underline{0} & \underline{E_a} & \underline{H_{14}} & \underline{H_{24}} \\ \underline{H_{13}^*} & \underline{H_{14}^*} & \underline{E_c} & \underline{0} \\ \underline{H_{14}^*} & \underline{H_{24}^*} & \underline{0} & \underline{E_c} \end{pmatrix} \quad (A.15)$$

Cada uno de los elementos en la ecuación (A.15) es una matriz de 4x4. Los elementos de la matriz de sitio para los aniones (átomos 1 y 2) son los siguientes:

$$E_a = \begin{pmatrix} s_1 & p_{z1} & p_{x1} & p_{y1} \\ s_1 & E_{sa} & E_{spza} & 0 & 0 \\ p_{z1} & E_{spza} & E_{pza} & 0 & 0 \\ p_{x1} & 0 & 0 & E_{pxa} & 0 \\ p_{y1} & 0 & 0 & 0 & E_{pya} \end{pmatrix} \quad (A.16)$$

donde E_{spza} es cero y $E_{pza} = E_{pxa} = E_{pya}$ en la aproximación en la cual el ambiente local es tetraédrico.

Las matrices de sitio E_c para el catión, para los átomos 3 y 4, tienen la misma forma como la anterior matriz E_a , excepto que se c reemplaza por a en todos los elementos.

Las matrices fuera de sitio son $\underline{H_{14}} = g_3 * M_{14}$, $\underline{H_{24}} = g_2 * M_{24}$ y $\underline{H_{13}} = g_3 * M_{13}$.

La interacción entre los elementos 1 y 4 es descrita por la siguiente ecuación:

$$M_{14} = \begin{pmatrix} s_1 & p_{z1} & p_{x1} & p_{y1} \\ s_1 & U_{ss} & U_{sa} & 0 & 0 \\ p_{z1} & U_{sz} & U_{zz} & 0 & 0 \\ p_{x1} & 0 & 0 & U_{xx} & 0 \\ p_{y1} & 0 & 0 & 0 & U_{yy} \end{pmatrix} \quad (A.17)$$

La interacción entre los elementos 2 y 4, es descrita por la ecuación que mostramos a continuación:

$$M_{24} = \begin{pmatrix} s_4 & p_{z4} & p_{x4} & p_{y4} \\ s_2 & f_0^* U'_{ss} & f_0^* U'_{sz} & -f_1^* U'_{sx} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3^* U'_{sx} \\ p_{z2} & f_0^* U'_{zs} & f_0^* U'_{zz} & -f_1^* U'_{zx} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3^* U'_{zx} \\ p_{x2} & -f_1^* U'_{xs} & -f_1^* U'_{xz} & f_1^* U'_{xs} + \frac{3}{4} f_2^* (U'_{xx} + U'_{yy}) & \frac{\sqrt{3}}{4} f_2^* (U'_{xx} + U'_{yy}) \\ p_{y2} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3^* U'_{xs} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3^* U'_{xz} & \frac{\sqrt{3}}{4} f_3^* (U'_{xx} - U'_{yy}) & f_1^* U'_{yy} + \frac{3}{4} f_2^* (U'_{xx} + U'_{yy}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

y la interacción entre los elementos 1 y 3 es:

$$M_{13} = \begin{pmatrix} s_3 & p_{z3} & p_{x3} & p_{y3} \\ s_1 & f_0 U'_{ss} & f_0 U'_{sz} & f_1 U'_{sx} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3 U'_{sx} \\ p_{z1} & f_0 U'_{zs} & f_0 U'_{zz} & f_1 U'_{zx} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3 U'_{zx} \\ p_{x1} & f_1 U'_{xs} & f_1 U'_{xz} & f_1 U'_{xs} + \frac{3}{4} f_2 (U'_{xx} + U'_{yy}) & \frac{\sqrt{3}}{4} f_3 (U'_{xx} - U'_{yy}) \\ p_{y1} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3 U'_{xs} & \frac{\sqrt{3}}{2} f_3 U'_{xz} & \frac{\sqrt{3}}{4} f_3 (U'_{xx} - U'_{yy}) & f_1 U'_{yy} + \frac{3}{4} f_2 (U'_{xx} + U'_{yy}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

donde

$$g_1(\vec{k}) = e^{i\left(\frac{-\vec{k}_1}{3} + \frac{\vec{k}_2}{3} + \frac{\vec{k}_3}{8}\right)}$$

$$g_2(\vec{k}) = e^{i\left(\frac{\vec{k}_1}{3} - \frac{\vec{k}_2}{3} + \frac{\vec{k}_3}{8}\right)}$$

$$g_3(\vec{k}) = e^{i\left(\frac{\vec{k}_3}{8}\right)}$$

$$f_0(\vec{k}) = e^{i\vec{k}_1} + e^{-i\vec{k}_2} + 1$$

$$f_1(\vec{k}) = e^{i\vec{k}_1} - \frac{1}{2} - \frac{1e^{-i\vec{k}_2}}{2} + 1$$

$$f_2(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k}_2}$$

$$f_3(\vec{k}) = 1 - e^{-i\vec{k}_2}$$

donde $\vec{k} = \vec{k}_1 \vec{b}_1 + \vec{k}_2 \vec{b}_2 + \vec{k}_3 \vec{b}_3$, con $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ y $\vec{b}_3$ vectores de la red recíproca. Por lo tanto, $\vec{b}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}a}, 0, 0\right)$, $\vec{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{a}, 0\right)$ y $\vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{1}{c}\right)$.

Los diferentes parámetros de la aproximación TB, U_{ij} y u_{ij} , con $i, j = s, x, y$ y z , no son independientes. La relación entre los elementos de la wurtzita (U_{ij}, U'_{ij} y u'_{ij}) y los de la zincblenda y la notación estándar de Slater-Koster son dados en la Tabla A.1.

wurtzita	zincblenda	Slater-Koster
$4U_{ss}$	$V(s, s)$	$4V(ss\sigma)$
$\frac{4}{3}[U_{zz} + 2U_{xx}]$	$V(x, x)$	$\frac{4}{3}[V(pp\sigma) + 2V(pp\pi)]$
$\frac{4}{3}[U_{zz} - U_{xx}]$	$V(x, y)$	$\frac{4}{3}[V(pp\sigma) - V(pp\pi)]$
$-\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)U_{sz}$	$V(sa, pc)$	$\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)V(sp\sigma)$
$u_{ss} - U_{ss}$	$V(pa, sc)$	$\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)V(ps\sigma)$
$\frac{1}{3}[u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}] - \frac{1}{3}[2U_{xx} + U_{zz}]$	0	0
$\frac{1}{2}[u_{xx} + u_{yy} - 2u_{zz}] - \frac{1}{3}[U_{zz} + U_{xx}]$	0	0
$\frac{3}{8}[u_{xx} - u_{yy}] - \frac{1}{3}[U_{zz} - U_{xx}]$	0	0
$\sqrt{3}u_{sz} + \frac{1}{\sqrt{3}}U_{sz}$	0	0
$-\sqrt{3}u_{sz} - \frac{1}{\sqrt{3}}U_{sz}$	0	0
$\frac{\sqrt{3}}{4}u_{sx} + \frac{1}{\sqrt{3}}U_{sz}$	0	0
$-\frac{\sqrt{3}}{4}u_{sx} - \frac{1}{\sqrt{3}}U_{sz}$	0	0
$\left(\frac{3\sqrt{2}}{4}\right)u_{zx} - \left(\frac{1}{3}\right)[U_{zz} - U_{xx}]$	0	0
$\left(\frac{3\sqrt{2}}{4}\right)u_{xz} - \left(\frac{1}{3}\right)[U_{zz} - U_{xx}]$	0	0

Tabla A.1: Relación entre los parámetros TB correspondientes a cada una de las estructuras del GaN en volumen, wurtzita y zincblenda, y la notación Slater-Koster [43]

Teniendo en cuenta las relaciones de la Tabla A.1, podemos determinar las siguientes ecuaciones para los diferentes parámetros TB de la estructura wurtzita u'_s y U'_s :

$$\begin{aligned}
 U_{ss} &= \frac{1}{4}V(s, s) & U_{sz} &= -\frac{\sqrt{3}}{4}V(sa, pc), \\
 U_{zs} &= \frac{\sqrt{3}}{4}V(pa, sc) & U_{zz} &= \frac{1}{4}[V(x, x) + 2V(x, y)], \\
 U_{xx} &= \frac{1}{4}[V(x, x) - V(x, y)] & u_{ss} &= U_{ss}, \\
 u_{sz} &= -\frac{1}{3}U_{sz} & u_{sx} &= -\frac{2\sqrt{2}}{3}U_{sz}, \\
 u_{zs} &= -\frac{1}{3}U_{zs} & u_{zz} &= \frac{1}{4}V(x, x) - \frac{1}{6}V(x, y), \\
 u_{zx} &= \frac{1}{3\sqrt{2}}V(x, y) & u_{xs} &= -\frac{2\sqrt{2}}{3}U_{zs}, \\
 u_{xz} &= -\frac{1}{3\sqrt{2}}V(x, y) & u_{xx} &= \frac{1}{9}(U_{xx} + 8U_{zz}), \\
 u_{yy} &= U_{xx}
 \end{aligned}$$

CÓDIGO DE DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO

El código fuente en lenguaje de programación FORTRAN que se muestra a continuación, diagonaliza el Hamiltoniano (ver ecuación (2.12)) para los diferentes puntos $\vec{k}$ en las direcciones de alta simetría para la estructura wurtzita. Otro código similar se desarrolló para la estructura zincblenda, cambiando los parámetros de Slater-Koster y las dimensiones de la matriz del Hamiltoniano a diagonalizar como se explica en el Capítulo 2.

CODIGO

```

COMPLEX EKR,HAMIL,A1,f0,f1,fmas,fmenos,g1,g2,g3,Ea,Ec,M14,M24,M13
. ,work
REAL K1, K2, K3, K11, K22, K33, R1,R2,R3,Uss, Usz, Uzs, Uzz,Uxx
. ,Uszp, Uzsp, Ussp, Uxsp,Uzpz, Uzxp, Uxsp, Uxzp, Uxxp, Uyyp
integer NK, info, lwork
PARAMETER (nnorb=16,ndj=16,lwork=2*ndj-1)
DIMENSION HAMIL(nnorb,nnorb),A1(nnorb,nnorb),D(nnorb),ES(4),
. SK(5),K11(1000), K22(1000), K33(1000),Ea(4,4),Ec(4,4),
. M14(4,4),M24(4,4),M13(4,4),work(lwork),rwork(3*ndj-2)
C FUNCIONES : #####
EKR(R1,R2,R3)=CEXP(CMPLX(0.,R1*K1+R2*K2+R3*K3))
C #####
print*, 'cuantos puntos k?'
read*, NK
C ARMAR LOS PUNTOS K O LEER LOS PUNTOS K
C momentaneamente los leemos
open(unit=8,file='klistLA.dat',status='old')
do ik=1,NK
read(8,*) K11(ik),K22(ik),K33(ik)
enddo
C LEEMOS LOS PARAMETROS
open(unit=1,file='parametros',status='old')
read(1,*)
do i=1,4
read(1,*) ES(i)
enddo

```

```

read(1,*)
do i=1,5
read(1,*) SK(i)
enddo
C ARMAMOS EL Hamiltoniano
C Construccion de las matrices Ea y Ec
do i=1,4
do j=1,4
Ea(i,j)=0.0
Ec(i,j)=0.0
enddo
enddo
C Construccion de las matrices de energia de sitio
Ea(1,1)=Es(1)
Ea(2,2)=Es(2)
Ea(3,3)=Es(2)
Ea(4,4)=Es(2)
Ec(1,1)=Es(3)
Ec(2,2)=Es(4)
Ec(3,3)=Es(4)
Ec(4,4)=Es(4)
C Construccion de la matriz M14
do i=1,4
do j=1,4
M14(i,j)=0.0
enddo
enddo
M14(1,1)=0.25*SK(1)
M14(1,2)=-(SQRT(3.0)/4)*SK(4)
M14(2,1)=(SQRT(3.0)/4)*SK(5)
M14(2,2)=0.25*(SK(2)+(2*SK(3)))
M14(3,3)=0.25*(SK(2)-SK(3))
M14(4,4)=0.25*(SK(2)-SK(3))
C Calculamos para cada punto k
print *, NK
C EMPIEZO LA ITERACION PARA DISTINTOS PUNTOS K
do inij= 1,NK
PRINT*,inij
K1=K11(inij)
K2=K22(inij)
K3=K33(inij)
print*, 'puntos k'
print*, K1,K2,K3
C Definimos las funciones
g1=EKR(-0.33333333,0.33333333,0.125)
g2=EKR(0.33333333,-0.33333333,0.125)
g3=EKR(0.0,0.0,-0.375)

```

```

f0=EKR(1.0,0.0,0.0)+1+EKR(0.0,-1.0,0.0)
f1=EKR(1.0,0.0,0.0)-0.5-0.5*EKR(0.0,-1.0,0.0)
fmas=1+EKR(0.0,-1.0,0.0)
fmenos=1-EKR(0.0,-1.0,0.0)
print*, 'funciones'
print*, g1, g2, g3, f0, f1, fmas, fmenos
C Calculo de los parametros de la wurtzite en funcion de los
C parametros de la zinc blenda
Uss = 0.25*SK(1)
Ussz = -SQRT(3.0)*SK(4)*(1/4)
Uzs = SQRT(3.0)*SK(5)*(1/4)
Uzz = 0.25*(SK(2)+2*SK(3))
Uxx = 0.25*(SK(2)-SK(3))
Ussp = Uss
Uszp = -(1/3)*Ussz
Usxp = (-2/3)*SQRT(2.0)*Ussz
Uzsp = (-1/3)*Uzs
Uzzp = 0.25*SK(2)-(1/6)*SK(3)
Uzxp = (1/3)*(1/sqrt(2.0))*SK(3)
Uxsp = (-2/3)*(sqrt(2.0))*Uzs
Uxzp = (-1/3)*(1/sqrt(2.0))*SK(3)
Uxxp = (1/9)*(Uxx+8*Uzz)
Uyyp = Uxx
print*, 'Parametros de Slater'
print*, Uss, Ussz, Uzs, Uzz, Uxx, Uszp, Uzsp, Ussp, Usxp, Uzzp
C Construcccion de la matriz M24
do i = 1,4
do j = 1,4
M24(i,j) = 0.0
enddo
enddo
M24(1,1)= conjg(f0)*0.25*SK(1)
M24(1,2)= conjg(f0)*Usszp
M24(1,3)= -conjg(f1)*Usxp
M24(1,4)= (-sqrt(3.0)/2)*conjg(fmenos)*Usxp
M24(2,1)= conjg(f0)*Uzsp
M24(2,2)= conjg(f0)*Uzzp
M24(2,3)= -conjg(f1)*Uzxp
M24(2,4)= (-sqrt(3.0)/2)*conjg(fmenos)*Uzxp
M24(3,1)= -conjg(f1)*Uxsp
M24(3,2)= -conjg(f1)*Uxzp
M24(3,3)= conjg(f1)*Uxxp+(3/4)*conjg(fmas)*(Uxxp+Uyyp)
M24(3,4)= (-sqrt(3.0)/4)*conjg(fmenos)*(Uxxp-Uyyp)
M24(4,1)= (-sqrt(3.0)/2)*conjg(fmenos)*Uxsp
M24(4,2)= (-sqrt(3.0)/2)*conjg(fmenos)*Uxzp
M24(4,3)= (-sqrt(3.0)/4)*conjg(fmenos)*(Uxxp-Uyyp)
M24(4,4)= conjg(f1)*Uyyp+(3/4)*conjg(fmas)*(Uxxp+Uyyp)

```

C Construcción de la matriz M13

```
do i = 1,4
do j = 1,4
M13(i,j)= 0.0
enddo
enddo
M13(1,1)= f0*Ussp
M13(1,2)= f0*Uzsp
M13(1,3)= f1*Usxp
M13(1,4)= (sqrt(3.0)/2)*fmenos*Usxp
M13(2,1)= f0*Uzsp
M13(2,2)= f0*Uzzp
M13(2,3)= f1*Uzxp
M13(2,4)= (sqrt(3.0)/2)*fmenos*Uzxp
M13(3,1)= f1*Uxsp
M13(3,2)= f1*Uxzp
M13(3,3)= f1*Uxxp+((3/4)*fmas*(Uxxp+Uyyp))
M13(3,4)= (-sqrt(3.0)/4)*fmenos*(Uxxp-Uyyp)
M13(4,1)= (sqrt(3.0)/2)*fmenos*Uxsp
M13(4,2)= (sqrt(3.0)/2)*fmenos*Uxzp
M13(4,3)= (-sqrt(3.0)/4)*fmenos*(Uxxp-Uyyp)
M13(4,4)= f1*Uyyp+((3/4)*fmas*(Uxxp+Uyyp))
print*, 'Matriz M13'
print*, M13
```

C Ensamble de las matrices Ea, Ec, M14, M24, M13 para la construcción
C del Hamiltoniano.

```
do i = 1,4
do j = 1,4
HAMIL(i,j)= Ea(i,j)
enddo
enddo
do i = 9,12
do j = 1,4
HAMIL(i,j) = g1*M13(i,j)
enddo
enddo
do i = 13,16
do j = 1,4
HAMIL(i,j) = g3*M14(i,j)
enddo
enddo
do i = 5,8
do j = 5,8
HAMIL(i,j) = Ea(i,j)
enddo
enddo
do i = 5,8
```

```

do j = 9,12
  HAMIL(i,j) = g3*M14(i,j)
enddo
enddo
do i = 5,8
  do j = 13,16
    HAMIL(i,j) = g2*M24(i,j)
  enddo
enddo
do i = 9,12
  do j = 1,4
    HAMIL(i,j) = conjg(g1*M13(j,i))
  enddo
enddo
do i = 9,12
  do j = 5,8
    HAMIL(i,j) = conjg(g3*M14(j,i))
  enddo
enddo
do i = 9,12
  do j = 13,16
    HAMIL(i,j) = Ec(i,j)
  enddo
enddo
do i = 13,16
  do j = 1,4
    HAMIL(i,j) = conjg(g3*M14(j,i))
  enddo
enddo
do i = 13,16
  do j = 5,8
    HAMIL(i,j) = conjg(g2*M24(j,i))
  enddo
enddo
do i = 13,16
  do j = 13,16
    HAMIL(i,j) = Ec(i,j)
  enddo
enddo
C Diagonalizo el Hamiltoniano
DO i=1,nnorb
DO j=1,nnorb
  Al(i,j)=0
END DO
END DO
DO i=1,Nnorb
DO j=1,i

```

```

Al(i,j)=CMPLX(HAMIL(i,j))
END DO
END DO
print*, 'Entro en CHEEV'
PRINT*, INIJ
call CHEEV('V','L',nnorb,Al,ndj,D,work,lwork,rwork,INFO)
PRINT*, 'SALGO DE cheev'
print*, inij
if(INFO.ne.0) then
WRITE(3,*) 'info',INFO
endif
C en la matriz D salen los autovalores
write(4,100) K1,K2,K3,(D(J),J=1,Nnorb)
enddo
100 FORMAT(145(1x,f11.7))
end

```

IMÁGENES DE LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MODELOS PROPUESTOS

En este apéndice mostramos las superficies relajadas de los modelos propuestos en el Capítulo 4 (ver Figs. C.1, C.2, C.3, C.4, C.5)

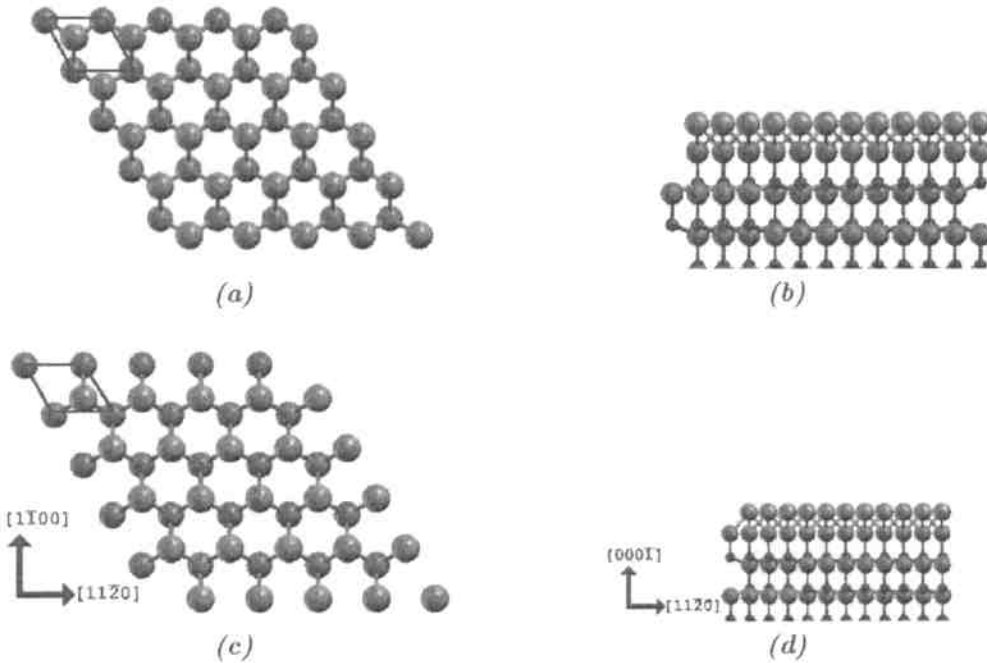


Figura C.1: Vista desde arriba (izquierda) y lateral (derecha) de la supercie GaN 1×1 con un átomo de Mn donde se muestra la relajación de los átomos: (a) y (c) En posición H3; (b) y (d) En posición T4.

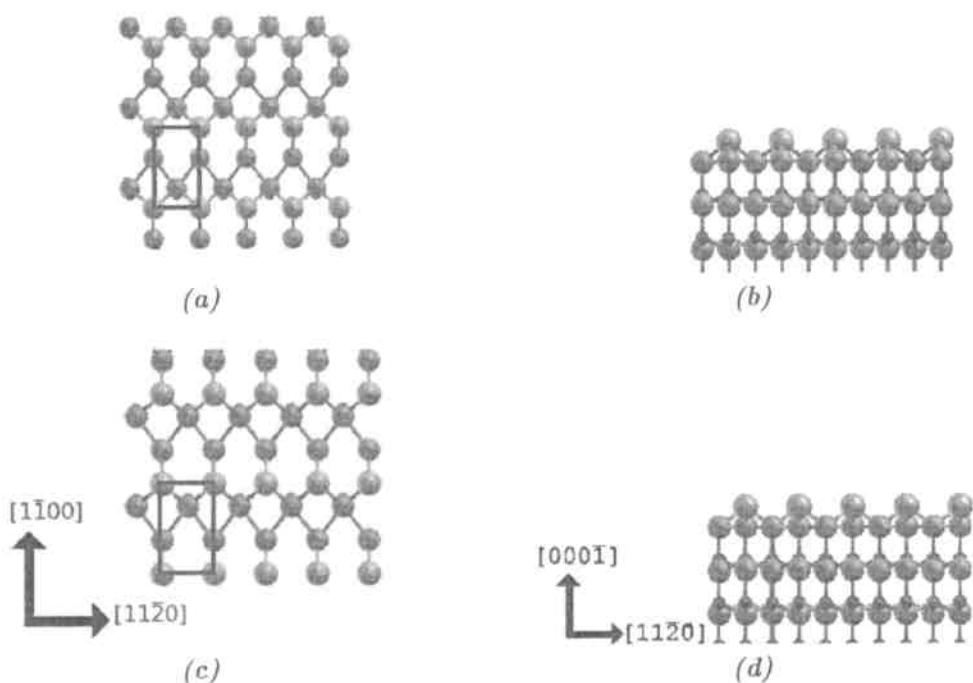


Figura C.2: Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) de la superficie relajada $\sqrt{3} \times 1$ de GaN dopada con átomos de Mn. En particular, (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.

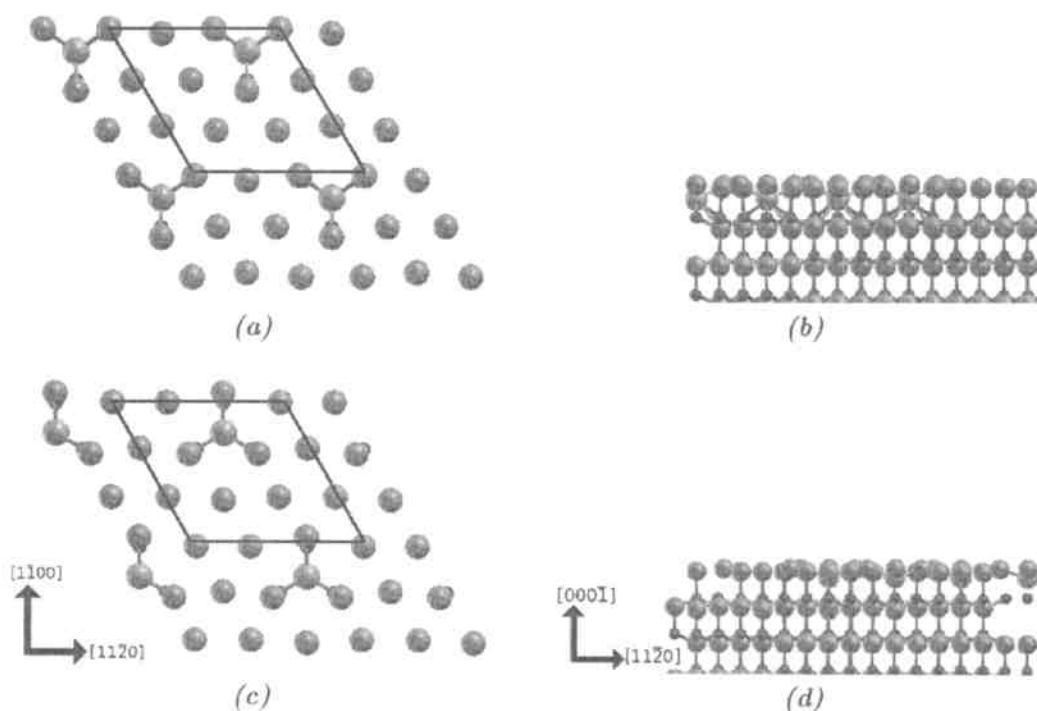


Figura C.3: Superficies relajadas de GaN 3×3 dopada con un átomo de Mn. Las vistas desde arriba se ubican a la izquierda y las laterales a la derecha. (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.

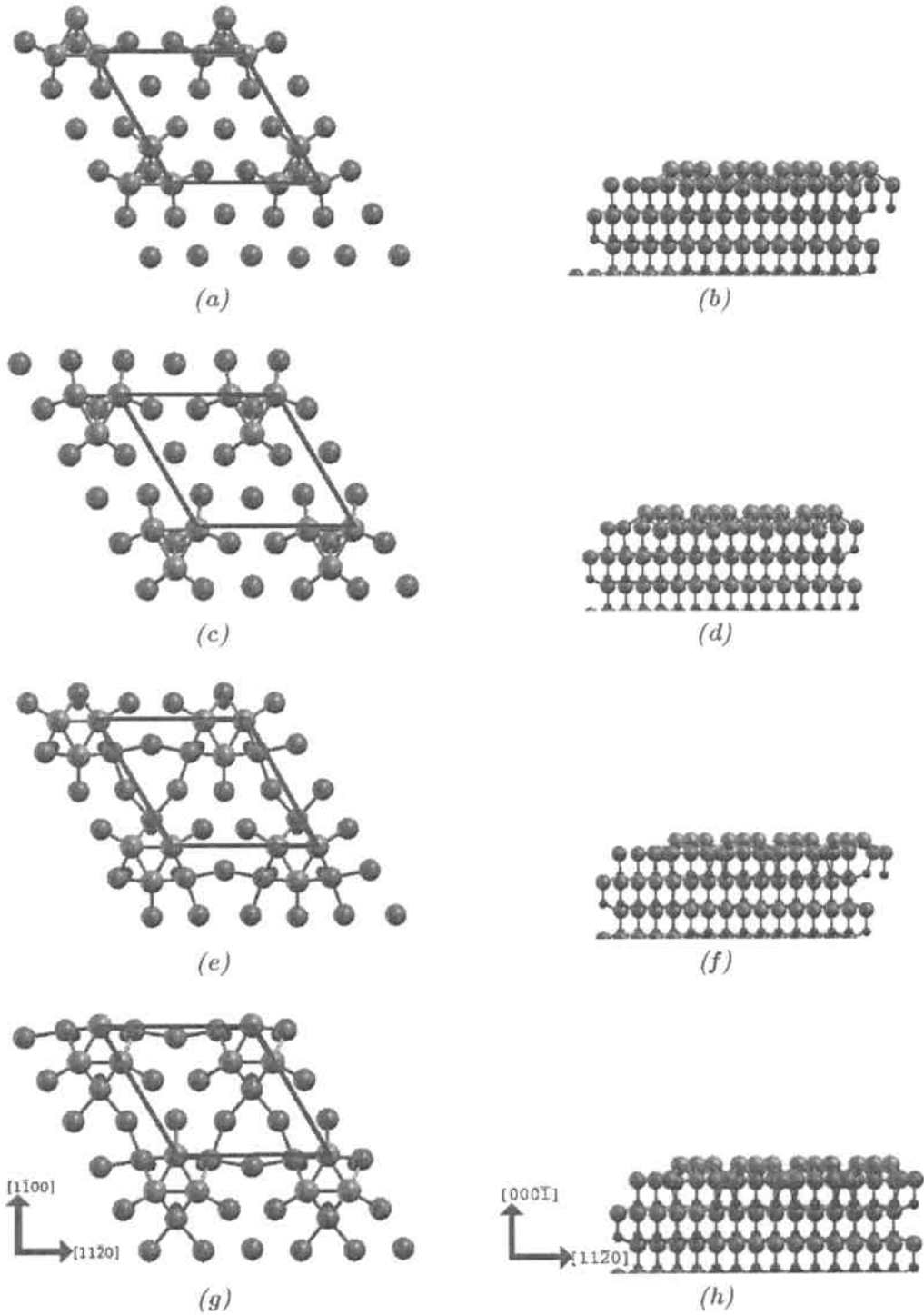


Figura C.4: Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del modelo estructural relajado de la superficie GaN dopada con trímero de Mn. En particular: (a) y (b) En posición H3 con átomo de Ga en el centro; (c) y (d) En posición T4 con átomo de Ga central; (e) y (f) En posición H3 sin átomo de Ga en el centro; (g) y (h) En posición T4 sin átomo de Ga central.

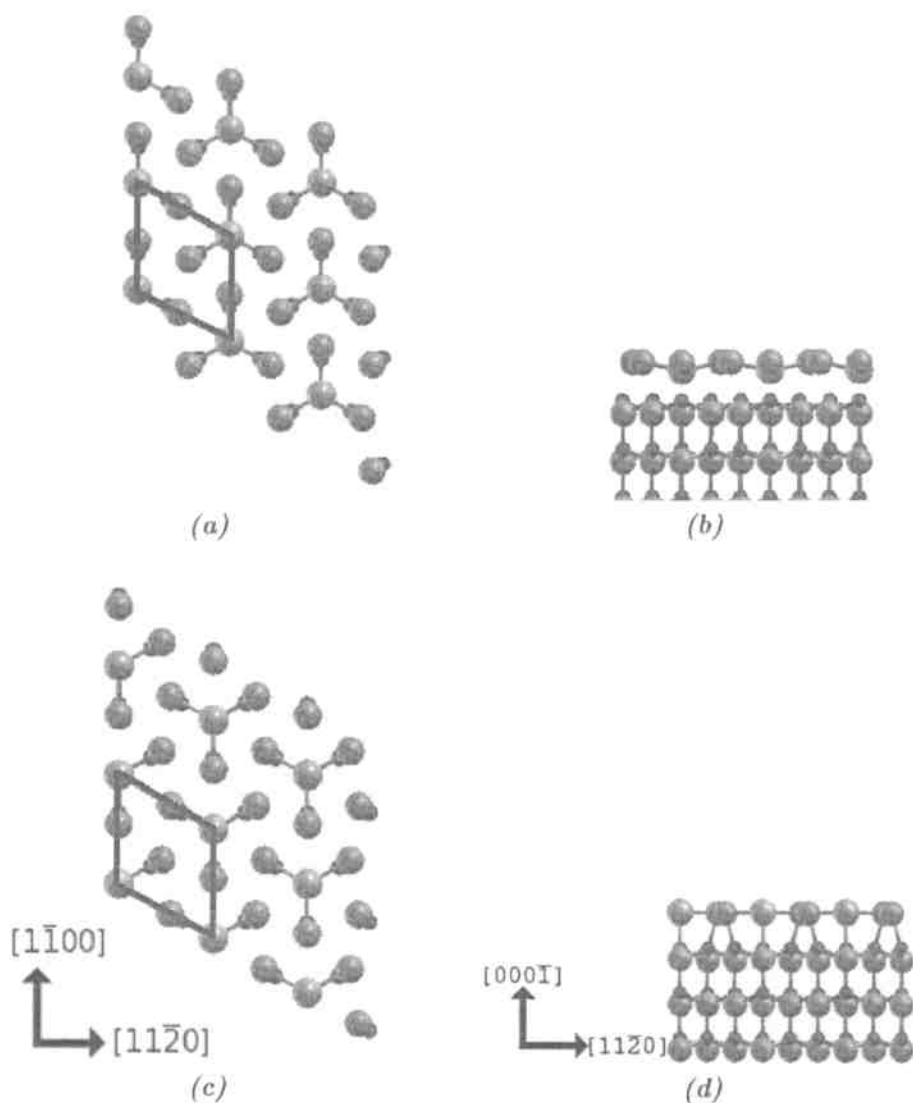


Figura C.5: Representación esquemática de la superficie relajada de GaN $\sqrt{3}x\sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con átomos de Mn. En particular se muestra la vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del sistema. (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.

Lista de figuras

2.1.	Estructura zincblenda	8
2.2.	Estructura wurtzita	9
2.3.	Secuencia de apilamiento para la estructura wurtzita (a) y para la estructura zincblenda (b). Los círculos cerrados y abiertos indican cationes y aniones, respectivamente. En nuestro caso, el catión es representado por el átomo de Ga y el anión por el átomo de N.	10
2.4.	Primera zona de Brillouin de la estructura zincblenda	16
2.5.	Estructura de bandas para el GaN en fase zincblenda obtenida mediante el método de TB	16
2.6.	Ángulos que componen el ambiente tetraédrico	17
2.7.	Primera zona de Brillouin para la estructura wurtzita y caminos de alta simetría.	18
2.8.	Estructura de bandas del wurtzita GaN	19
2.9.	Imagen del potencial de un electrón real y de un pseudoelectrón y de sus correspondientes funciones de onda	24
2.10.	Estructura de bandas y densidad de estados proyectada en distintos átomos para la estructura wurtzita	26
2.11.	Densidad de estados parcial (PDOS) para los átomos de Ga y N del GaN-wurtzita	27
2.12.	Densidad de estados parcial (PDOS) para los orbitales <i>s</i> y <i>p</i> del Ga y N del GaN-wurtzita en volumen.	28
3.1.	Fenómenos presentes en una superficie	32
3.2.	Estructura de bandas unidimensional finito	34
3.3.	Proyección de bandas de volumen	35
3.4.	Vista lateral de superficies ideales de GaN. (a) (0001); (b) (000 $\bar{1}$). Vista desde arriba de las superficies de GaN-1x1: (c) (0001); (d) (000 $\bar{1}$). En (c) esferas grandes indican átomos de Ga, las esferas pequeñas azules indican átomos de N. En (d) las esferas pequeñas naranjas indican átomos de Ga que se encuentran en el tercer plano. La celda unidad bidimensional en cada caso está representada con líneas negras.	36
3.5.	Superficie de GaN(000 $\bar{1}$) -1x1	38
3.6.	Numeración capas de slab.	40
3.7.	Distancia interatómica entre las capas que componen la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) -1x1 y las capas que componen el en volumen	40

3.8.	Densidad de estados del <i>film</i> de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi.	41
3.9.	Comparación entre la PDOS por capas (desde la capa 1, que representa la superficie, hasta la capa 10) del <i>film</i> de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1 y del GaN en volumen. La primera columna corresponde a átomos de Ga y la segunda columna a átomos de N en las distintas capas del <i>film</i> . La línea azul indica la PDOS del átomo equivalente en volumen. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi. Las diferentes capas se ilustran en la Fig. 3.6.	42
3.10.	Densidad parcial de estados del <i>film</i> de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1. Se ubica el nivel de Fermi con una línea punteada. En particular, mostramos la contribución de los átomos de Ga, Ga de superficie y N.	43
3.11.	Densidad de estados proyectada de las dos primeras capas	44
3.12.	Relación entre la primera zona de Brillouin Superficial (región sombreada) de una red hexagonal y la correspondiente zona de Brillouin de volumen.	45
3.13.	Estructura de bandas proyectada en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$)-1x1.	45
3.14.	Estructura de bandas slab GaN(000 $\bar{1}$)- 1x1.	46
3.15.	Amplitud al cuadrado de la función de onda del estado <i>B1</i> en el punto <i>K</i> de la zona de Brillouin superficial. (a)-(c) Vista lateral de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas, átomos de N.	48
3.16.	Amplitud al cuadrado de la función de onda del estado <i>B2</i> en el punto <i>K</i> de la zona de Brillouin superficial. (a)-(c) Vista frontal de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas átomos de N.	49
3.17.	Amplitud al cuadrado de la función de onda en el punto <i>K</i> de la zona de Brillouin superficial.(a)-(c) Vista frontral de la función de onda; (b) Vista desde arriba. Las esferas grandes representan átomos de Ga de la superficie y las esferas pequeñas, átomos de N.	50
4.1.	Imágenes STM que muestran las periodicidades observadas en la superficie de GaN(000 $\bar{1}$) dopada con Mn: (a) 3x3 (b) $\sqrt{3}x\sqrt{3} - R30^\circ$. En (a) los círculos rojos representan la celda unidad indicando la periodicidad 3x3 [20].	53
4.2.	(a) Superficie limpia «Ga <i>adlayer</i> » del GaN (b) y (c) Superficies de GaN dopadas con átomos de Mn en las estructuras consideradas para el estudio de monocapas de Mn absorbidas. En particular: (b) Mn en posición H3; (c) Mn en posición T4. En (a) y (b) las esferas de menor tamaño representan átomos de Ga en la subsuperficie.	54
4.3.	Celdad unidad de las diferentes reconstrucciones de superficie de GaN dopado con átomos de Mn sin relajar	55

4.4.	Modelos estructurales de la superficie de GaN en los cuales se muestra la celda unidad evaluada (señalada por líneas negras) al dopar con un sólo átomo de Mn ((a) y (b)) ó con trímeros de Mn ((c)-(f)) para la periodicidad 3×3 . En particular, (a) un átomo de Mn en posición H3; (b) un átomo de Mn en posición T4; (c) Trímero de Mn en H3 con átomos de Ga en el centro; (d) Trímero de Mn en T4 con Ga central; (e) Trímero de Mn en H3 sin átomos de Ga en el centro; (f) Trímero de Mn en T4 sin Ga central. En la subsuperficie los átomos de Ga están representados por esferas pequeñas.	56
4.5.	Vista esquemática del modelo estructural de la superficie de GaN en la cual se muestra la celda unidad estudiada (marcada por líneas negras) considerando dopaje con átomos de Mn para el ordenamiento periódico $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. (a) En posición H3; (b) En posición T4. En la subsuperficie los átomos de Ga se han representado por átomos de un tamaño más pequeño.	57
4.6.	Continuación celdad unidad de las diferentes reconstrucciones de superficie de GaN dopado con átomos de Mn sin relajar	57
4.7.	h ideal de la superficie de GaN- $1 \times 1(000\bar{1})$ dopada con Mn	61
4.8.	Estabilidad relativa para los diferentes modelos con periodicidad 3×3 . Las líneas punteadas corresponden a las periodicidades 3×3 con un solo adátomo. Las líneas sólidas corresponden al modelo 3×3 con trímeros de adátomos de Mn. En este caso, ambos modelos, H3 y T4 pueden tener el trímero con un átomo de Ga en el centro o sin un átomo de Ga en el centro como es indicado en la leyenda de la figura.	63
4.9.	Estabilidad relativa para las estructuras con diferente periodicidad y cubrimiento de Mn como se indica en la leyenda. En cada caso, los modelos T4 y H3 son considerados y solamente la estructura de más baja energía es representada.	64
4.10.	Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del modelo estructural relajado de la superficie GaN dopada con trímero de Mn. En particular: (a) y (b) En posición H3 sin átomo de Ga en el centro.	65
4.11.	Representación esquemática de la superficie relajada de GaN $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con átomos de Mn. En particular se muestra la vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del sistema. (a) y (b) En posición H3.	65
4.12.	Distancias Ga-N a lo largo de las bicapas que conforman el <i>film</i> de GaN $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con Mn. El círculo indica la capa en la cual la superficie presenta la misma distancia Ga-N que en el GaN en volumen.	66
4.13.	Ángulos medidos entre los átomos de Ga-N-Ga en el plano vertical en el <i>film</i> de GaN $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ dopada con Mn en las diferentes bicapas de GaN a medida que nos alejamos de la superficie. Las distancias son medidas respecto a la superficie. En el gráfico, el círculo indica el ángulo que presenta el mismo valor que en el GaN en volumen. En la figura inferior, los números indican los ángulos medidos entre los átomos. Las distancias son medidas respecto a la superficie.	67

4.14. Ángulos medidos entre los átomos Ga-N-Ga en el plano horizontal en el <i>film</i> de $\text{GaN}\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ dopada con Mn en las distintas bicapas de GaN a medida que nos alejamos de la superficie. Las distancias son medidas respecto a la superficie. En el gráfico, el círculo indica el ángulo que presenta el mismo valor que en el GaN en volumen. En la figura inferior, los números indican los ángulos medidos entre los átomos.	68
A.1. Overlap de dos orbitales para formar orbitales σ enlazantes y antienlazantes	72
A.2. Overlap de dos orbitales p_x	72
A.3. Overlap de dos orbitales p_y	72
A.4. Interacción entre un orbital s y un orbital p_x	73
A.5. Interacción entre orbitales p	73
A.6. Proyección de orbitales s_1-s_2	74
C.1. Diferentes reconstrucciones de superficie de GaN dopadas con átomos de Mn.	87
C.2. Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) de la superficie relajada $\sqrt{3}\times 1$ de GaN dopada con átomos de Mn. En particular, (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.	88
C.3. Superficies relajadas de GaN 3×3 dopada con un átomo de Mn. Las vistas desde arriba se ubican a la izquierda y las laterales a la derecha. (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.	88
C.4. Vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del modelo estructural relajado de la superficie GaN dopada con trímero de Mn. En particular: (a) y (b) En posición H3 con átomo de Ga en el centro; (c) y (d) En posición T4 con átomo de Ga central; (e) y (f) En posición H3 sin átomo de Ga en el centro; (g) y (h) En posición T4 sin átomo de Ga central.	89
C.5. Representación esquemática de la superficie relajada de $\text{GaN}\sqrt{3}\times\sqrt{3}-R30^\circ$ dopada con átomos de Mn. En particular se muestra la vista desde arriba (derecha) y lateral (izquierda) del sistema. (a) y (b) En posición H3; (c) y (d) En posición T4.	90

Lista de tablas

2.1.	Energías de sitio y parámetros de transferencia empleados en el cálculo de la estructura de bandas del GaN-zincblenda y del GaN-wurtzita.	15
3.1.	Distancias entre átomos Ga y N para la superficie relajada de GaN (000 $\bar{1}$)-1x1 y el GaN-volumen. Las distancias entre capas son etiquetadas como d_{ij} con $i = 1, 3$ y $j = 2, 4$. El índice i indica la capa superior compuesta por átomos de Ga y el índice j la capa inferior formada por átomos de N	39
A.1.	Relación entre los parámetros TB correspondientes a cada una de las estructuras del GaN en volumen, wurtzita y zincblenda, y la notación Slater-Koster [43]	79

Bibliografía

- [1] R. Quay, *Gallium Nitride Electronics*. Springer Series in Materials Science, 2008.
- [2] S. A. and Chambers, "Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics," *Surface Science Reports*, vol. 61, pp. 345–381, Oct 2006.
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors," *Science*, vol. 287, pp. 1019–1022, Feb 2000.
- [4] S. Krishnamurthy, M. van Schilfgaarde, and N. Newman, "Spin lifetimes of electrons injected into GaAs and GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 1761–1763, Jul 2003.
- [5] B. Beschoten, E. Johnston-Halperin, D. K. Young, M. Poggio, J. E. Grimaldi, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, E. L. Hu, and D. D. Awschalom, "Spin coherence and dephasing in GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 121202, Mar 2001.
- [6] Z. Q. Yang and Z. Z. Xu, "Electronic and optical properties of wurtzite GaN:A theoretical approach," *Acta Physica Sinica Overseas Edition*, vol. 6, pp. 597–605, 1997.
- [7] N. F. Mott, "The Electrical Conductivity of Transition Metals," *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 153, pp. 699–717, 1936.
- [8] P. M. Tedrow and R. Meservey, "Spin-Paramagnetic Effects in Superconducting Aluminum Films," *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 5098–5108, Dec 1973.
- [9] T. Miyazaki and N. Tezuka, "Giant Magnetic Tunneling Effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 139, pp. L231–L234, Jan 1995.
- [10] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 3273–3276, Apr 1995.
- [11] A. Fert, "Albert Fert - Nobel Lecture." http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/fert-lecture.html/, Dec 2007. Online; accessed 12 Mar 2012.

- [12] E. Lu, D. C. Ingram, A. R. Smith, J. W. Knepper, and F. Y. Yang, "Reconstruction Control of Magnetic Properties during Epitaxial Growth of Ferromagnetic $Mn_{3-\delta}Ga$ on Wurtzite GaN(0001)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 146101, Oct 2006.
- [13] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2472–2475, Nov 1988.
- [14] P. Grunberg, "Peter Grunberg - Nobel Lecture." http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/grunberg-lecture.html, Dec 2007. Online; accessed 12 Mar 2012.
- [15] R. E. Camley and J. Barnas, "Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 664–667, Aug 1989.
- [16] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, "Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 2152–2155, Apr 1991.
- [17] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, "Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1297–1300, Jan 1991.
- [18] A. R. Smith, R. Yang, H. Yang, A. Dick, J. Neugebauer, and W. R. Lambrecht, "Recent Advances in Atomic-Scale Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy," *Microscopy Research and Technique*, pp. 72–84, 2005.
- [19] A. R. Smith, "Atomic-Scale Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: a Review," *Journal of Scanning Probe Microscopy*, Feb 2006.
- [20] A. R. Smith, "Ordered Manganese Structures in Wurtzite Gallium Nitride (000 $\bar{1}$) Surface Studied Tunneling Microscopy and First Principles Theory." Private communications, Dec 2011.
- [21] A. Chinchore, K. Wang, L. Wenzhi, J. Pak, and A. R. Smith, "Atomic layer structure of manganese atoms on wurtzite Gallium Nitride (000 $\bar{1}$)," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 3, Nov 2008.
- [22] Z. Sofer, D. Sedmidubsky, J. Stejskal, J. Hejtmanek, M. Marysko, K. Jurek, M. Vaclavu, V. Havranek, and A. Mackova, "Growth and characterization of GaN:Mn layers by MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 5025–5027, Nov 2008.
- [23] M. Zajac, R. Doradzinski, J. Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld-Sosnowska, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Palczewska, E. Grzanka, and W. Gebicki, "Magnetic and optical properties of GaMnN Magnetic Semiconductor," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1276–1278, Feb 2001.

- [24] A. Chinchore, K. Wang, J. P. Wenzhi Lin, and A. R. Smith., "Atomic layer structure of Manganese atoms on wurtzite Gallium Nitride (000 $\bar{1}$)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 181908, Nov 2008.
- [25] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material Design of GaN-Based Ferromagnetic Diluted Magnetic Semiconductors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 2, No. 5B, pp. L485–L487, 2001.
- [26] L. M. Sandratskii, P. Bruno, and J. Kudrnovsky, "On-site Coulomb interaction and the magnetism of (GaMn)N and (GaMn)As," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 195203, May 2004.
- [27] Z. S. Popovic, S. Satpathy, and W. C. Mitchel, "Electronic structure of the substitutional versus interstitial manganese in GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 161308, Oct 2004.
- [28] B. Sanyal, O. Bengone, and S. Mirbt, "Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 205210, Nov 2003.
- [29] S.-H. Wei, X. G. Gong, G. M. Dalpian, and S.-H. Wei, "First-principles study of Mn-induced local magnetic moments in host semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 144409, Apr 2005.
- [30] Y.-J. Zhao, W. T. Geng, K. T. Park, and A. J. Freeman, "Electronic and magnetic properties of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ Role of Mn defect bands," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 035207, Jun 2001.
- [31] L. M. Sandratskii, P. Bruno, and S. Mirbt, "Effect of the Mn clustering in (GaMn)N on the magnetic transition temperature," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 045210, Jan 2005.
- [32] B. K. Rao and P. Jena, "Giant Magnetic Moments of Nitrogen-Doped Mn Clusters and their Relevance to Ferromagnetism in Mn-Doped GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 185504, Oct 2002.
- [33] X. Luo and R. M. Martin, "Jahn-Teller distortion and ferromagnetism in the dilute magnetic semiconductors GaAs:Mn and cubic GaN:Mn," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035212, Jul 2005.
- [34] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Mariette, H. Ohta, and Y. A. Uspenskii, "Electronic structure, magnetic ordering, and optical properties of GaN and GaAs doped with Mn," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 045203, Jul 2002.
- [35] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, "Low-temperature ferromagnetism in (Ga, Mn)N: *Ab initio* calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 201202, Nov 2002.
- [36] X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, "Neutral and charged embedded clusters of Mn in doped GaN from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 045201, Jul 2007.

- [37] F.-H. Wang, P. Krüger, and J. Pollmann *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 035305, Jun 2001.
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [39] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *The Properties of Group III Nitrides*.
- [40] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor deposited singlecrystalline GaN," *Apply. Phys.*, vol. 15, pp. 327–329, Aug 1994.
- [41] M. Born and J. Oppenheimer *Ann.Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [42] P. O. Lowdin, "On the Non Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 1498–1524, Aug 1949.
- [43] J. C. Slater and G. F. Koster, "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem," *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1498–1524, Jun 1954.
- [44] M. Ferhat, M. C. A. Zaqui, and B. Khelifa, "Empirical Tight-Binding Band Structure of Zinc-Blende Nitrides GaN, AlN, and BN," *Phys. Stat. So. (b)*, vol. 195, pp. 415–424, Jul 1995.
- [45] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, "Quasiparticle band structure of AlN and GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 11810–11816, Oct 1993.
- [46] S. Schulz, *Electronic and Optical properties of Quantum Dots: A Tight Binding Approach*. PhD thesis, University of Bremen.
- [47] S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona, and T. D. Moustakas, "Optical properties and temperature dependence of the interband transitions of cubic and hexagonal GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 18017–18029, Dec 1994.
- [48] T. Lei, T. D. Moustakas, and et al., "Epitaxial growth and characterization of zinc blende Gallium Nitride on (001) silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 4933–4943, Jul 1992.
- [49] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, "A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 44, no. 5, pp. 365–378, 1983.
- [50] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, "Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 946–956, Jul 1983.
- [51] E. Kasper, N. Koshida, and e. a. T.P. Pearsall, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17a. New York: Springer, 1982.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent equations including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.

- [53] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method for *ab initio* order n materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. A1133–A1138, Nov 2002.
- [54] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [55] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [56] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [57] L. Kleinman and D. M. Bylander, "Efficacious Form for Model Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 1425–1428, May 1982.
- [58] H. A. H. AL-Brithen, R. Yang, M. B. Haider, C. Constantin, E. Lu, A. R. Smith, N. Sandler, and P. Ordejón, "Scanning Tunneling Microscopy and Surface Simulation of Zinc-Blende GaN(001) Intrinsic 4x Reconstruction: Linear Gallium Tetramers?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 146102, Sep 2005.
- [59] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [60] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, and J. E. Northrup, "Reconstructions of the GaN(000 $\bar{1}$) Surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 3934–3937, Nov 1997.
- [61] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. E. Northrup, "Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 2114, Jun 1998.
- [62] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young, and J. W. Steeds, "Characterization of dislocations in GaN by transmission electron diffraction and microscopy techniques," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 770–772, May 1996.
- [63] S. Garcia-Gil, A. Garcia, N. Lorente, and P. Ordejón, "Optimal strictly localized basis sets for noble metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 075441, Feb 2009.
- [64] K. Shiraishi, "A New Slab Model Approach for Electronic Structure Calculation of Polar Semiconductor Surface," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 59, p. 3, Jul 1990.
- [65] B. Meyer, "Surface Phase Diagrams from *ab initio* Thermodynamics," *Computing*, vol. 31, pp. 411–418, 2006.
- [66] G.-X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, "First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 7649–7663, Oct 1988.

- [67] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [68] W. R. L. Lambrecht, M. Prikhodko, and M. S. Miao, "Electronic structure and magnetic interactions in MnN and Mn_3N_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 174411, Nov 2003.
- [69] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow, "Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 935–945, Jul 1983.

