

Propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la multicapa MnN/GaN: un estudio ab initio

Structural, electronic and magnetic properties of MnN/GaN multilayer: ab initio study

MIGUEL ESPITIA RICO

Licenciado en Matemáticas y Física, magister en Ciencias Física, candidato a doctor en Ciencias Físicas. Docente e investigador de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.

Contacto: mespitiar@udistrital.edu.co

CÉSAR ORTEGA LÓPEZ

Licenciado en Matemáticas y Física, magister en Ciencias Físicas, doctor en Ciencias Físicas. Docente e investigador de la Universidad de Córdoba. Montevía, Colombia.

Contacto: cortegal@correo.unicor.edu.co

ISABEL ESCOBAR ELIZALDE

Ingeniera Industrial. Docente e investigadora de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.

Contacto: iescobar@udistrital.edu.co

Fecha de recepción: 18 de agosto de 2012

Clasificación del artículo: reflexión

Fecha de aceptación: 1 de Noviembre de 2013 Financiamiento: Centro de Investigaciones de la Universidad de Córdoba

Palabras claves: multicapa MnN/GaN, propiedades electrónicas, propiedades estructurales.

Key words: MnN/GaN multilayer, electronic properties, structural properties.

RESUMEN

En este trabajo se realizan cálculos de primeros principios para investigar la estabilidad estructural, las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la multicapa 1x1 MnN/GaN. Los

cálculos fueron realizados utilizando el método ondas planas aumentadas y linealizadas FP-LAPW, como está implementado en el código wien2k. Se encontró que la fase más favorable de cristalización para la multicapa es la hexagonal tipo wurtzita, con posibilidad de adoptar, median-

te presión externa, la fase NaCl; así mismo, pudo verse que la presión de transición es $\sim 9,4$ GPa. A partir de la densidad de estados, se observó que la multicapa posee un comportamiento metálico y un momento magnético de 4 magnetones de bohr/celda. Por lo tanto, la multicapa se puede utilizar como un posible contacto metal/semiconductor y en espintrónica.

ABSTRACT

In this work, we perform first-principle calculations to investigate the structural stability as well

* * *

INTRODUCCIÓN

Los nitruros de metales de transición como el MnN han sido ampliamente estudiados teórica y experimentalmente, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, como alta dureza, elevado punto de fusión, alta resistencia al desgaste, a la corrosión y a la oxidación (Zoussi, 2005; Dridi, 2002 y Suzuki, 2000). Se ha encontrado que nitrato de manganeso MnN tiene un comportamiento metálico y que bajo condiciones normales de crecimiento cristalizan en la fase NaCl (Suzuki, 2000 y Márquez, 2005), mientras que el nitrato de galio GaN es un semiconductor que cristaliza normalmente en la estructura cristalina wurtzita (Arbouche, 2009 y Beloufa, 2009). Por otro lado, Vijay Rawat y Timothy Sands (Rawat, 2009) demostraron que es posible crecer multicapas de nitruros de metales de transición y nitrato de galio GaN, dado que, a pesar de la diferencia en la estructura cristalina, NaCl del nitrato de titanio TiN y wurtzita del GaN crecieron la multicapa de TiN/GaN usando la técnica *Reactive Pulsed Laser Deposition* (PLD).

El estudio de las multicapas basadas en nitruros de metales de transición y nitrato de galio GaN es de gran importancia actual, puesto que la com-

binación de las propiedades de los nitruros de metales de transición, como el nitrato de manganeso MnN junto con el carácter semiconductor del GaN, le abren a las multicapas 1x1 MnN/GaN un amplio espectro de aplicaciones, como por ejemplo ser utilizadas en dispositivos de altas temperaturas, altas potencias, como recubrimientos duros, como un contacto metal/semiconductor y en espintrónica, entre otras. Dada la posibilidad experimental de crecer multicapas de metales de transición con el semiconductor nitrato de Galio GaN y el gran número de posibles aplicaciones de la multicapa MnN/GaN, es importante realizar estudios que brinden información sobre la estabilidad estructural, las propiedades estructurales y electrónicas de esta multicapa. Por esta razón, en el presente trabajo se estudian en el marco de la teoría de la densidad funcional DFT las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la multicapa MnN/GaN.

Particularmente, hay un interés en determinar la estabilidad relativa de la multicapa MnN/GaN; inicialmente fue estudiada la estabilidad de la multicapa en las fases cristalinas NaCl y wurtzita debido a que estas son los estados bases de los compuestos binarios MnN y GaN, respectivamente. Adicionalmente, se trabajó la estabilidad de la

multicapa en la fase zincblenda. Pudo encontrarse que la fase más favorable para la multicapa es la modelada en la estructura wurtzita. Para 9,4 GPa, cálculos realizados predicen la posibilidad de una transición de fase de la estructura wurtzita a la estructura NaCl.

METODOLOGÍA

Los cálculos se realizan dentro del marco de la teoría del funcional densidad (DFT) y usando ondas planas aumentadas potencial completo (FP-LAPW), lo cual está implementado en el paquete WIEN2k (Blaha, 2009). Los efectos de correlación e intercambio de los electrones se tratan usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (Perdew, 2004). En el método LAPW la celda se divide en dos tipos de regiones: las esferas atómicas centradas en los sitios nucleares y la región intersticial entre las esferas no superpuestas. Dentro de las esferas atómicas las funciones de ondas se reemplazan por funciones atómicas, mientras que en la región intersticial, la función se expande en ondas planas. La densidad de carga y los potenciales se expanden en armónicos esféricos hasta $l_{max}=10$ dentro de las esferas atómicas y la función de onda en la región intersticial se expande en ondas planas, con un parámetro de corte $K_{max} = 8/R_{mt}$, donde R_{mt} es el radio más pequeño de la esfera atómica en la celda unitaria y K_{max} es la magnitud del vector k más grande de la red recíproca. Para asegurar convergencia en la integración de la primera zona de Brillouin se utilizaron 1600 puntos, lo que corresponde a 140 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase NaCl, 126 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase Zincblenda y 144 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase wurtzita. Las integrales sobre la zona de Brillouin se resuelven usando la aproximación especial puntos k de Monkhorst-Pack. La autoconsisten-

cia se logra exigiendo que la convergencia de la energía total sea menor que 10^{-4} Ry.

Para la expansión del potencial en la región intersticial, se considera $G_{max} = 12$. Los radios Muffin-tin fueron de 1,6 bohr para el N, 1,95 bohr para el Ga y 1,85 para el Mn. Los cálculos se realizan teniendo en cuenta la polarización de espín, debido a la presencia del átomo Mn en la multicapa. Con el fin de determinar la fase de cristalización más estable a una presión y temperatura finita, y una posible transición de fase cristalina producida por presión, la energía libre de Gibb $G = E + pV + TS$ podría ser usada. Puesto que las transiciones de fase para los nitruros de metales de transición han sido repostadas y las transiciones de la estructura NaCl \rightarrow wurtzita son independientes de la temperatura (Sheng, 2008), el último término de la energía de Gibb puede ser despreciado, y trabajando con la entalpía, la energía libre de Gibb se simplifica a: $H = E + PV$ (González, 2007; Mancera, 2004 y Takeuchi, 2002). Se usa esta ecuación para las tres estructuras cristalinas consideradas en este trabajo; sin embargo, no se puede excluir la posible existencia de otras estructuras estables o metaestables para la multicapa MnN/GaN.

Para obtener la constante de red, el volumen mínimo, el módulo de volumen y la energía de cohesión de cada estructura estudiada, los datos calculados fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan (ecuación (1)).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Donde B_0 es el módulo de volumen, su primera derivada es B'_0 , V_0 es volumen de equilibrio de la celda y E_0 es la energía de cohesión.

RESULTADOS

Propiedades estructurales

La multicapa 1x1 MnN/GaN, modelada en la fase NaCl mediante la intercalación de una capa de GaN y una capa de MnN a lo largo del eje z, cristaliza en una estructura tetragonal con grupo espacial 123 (P4/mmm); la modelada en la fase wurzita cristaliza en una estructura perteneciente al grupo espacial 156 (P3m1), y la modelada en la fase zincblenda cristaliza en la estructura perteneciente al grupo espacial 122 I-42d.

Las constantes de red de la multicapa y los valores c/a , el volumen mínimo (V_0), el módulo de volumen (B_0) y la energía mínima (E_0) de la multicapa 1x1 MnN/GaN calculadas en las estructuras wurzita, zincblenda y NaCl son mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros estructurales

Fase	a (Å)	c/a	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	E_0 (eV)
Wurzita	3,19	1,639	47,37	181,0	- 17,54
NaCl	3,02	1,412	38,16	223,4	- 17,04
Zincblenda	4,57	-	47,78	182,3	- 17,40

Fuente: elaboración propia.

Se observa que el valor más pequeño del mínimo de energía E_0 ocurre en la fase wurzita; por lo tanto, la estructura más favorable de cristalización para la multicapa 1x1 MnN/GaN es la hexagonal tipo wurzita. Los valores de los módulos de volumen son altos, lo que confirma que esta multicapa posee alta dureza y esto la hace atractiva para posibles aplicaciones a altas temperaturas y en recubrimientos duros.

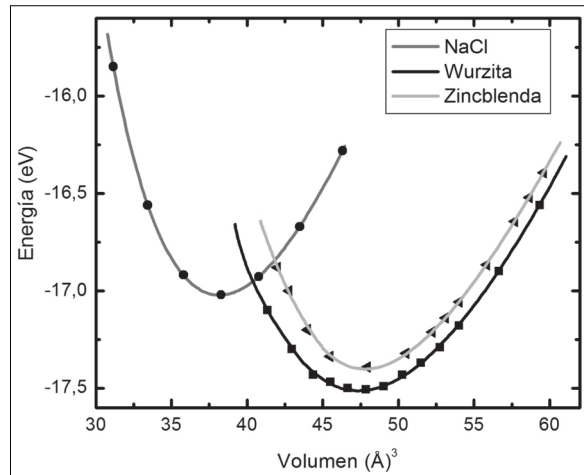


Figura 1. Energía total en función del volumen y ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan para las tres estructuras estudiadas de la multicapa 1x1 MnN/GaN

Fuente: elaboración propia.

La figura 1 muestra las curvas de energía total como una función del volumen y ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan (ecuación (1)) para cada una de las tres fases estructurales consideradas en el presente estudio. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad de la multicapa MnN/GaN.

Se ha tomado como cero la suma de las energías de los átomos neutros del Mn, Ga y N aislados; por consiguiente, el valor absoluto del mínimo de la energía de cada curva es la energía de cohesión de la multicapa MnN/GaN en la fase correspondiente. En la figura 1 se observa que cada estructura considerada es metaestable, ya que existe un mínimo de energía en la curva correspondiente. La fase estructural más estable calculada en el estado base ($T=0$ °K) es la hexagonal tipo wurzita, debido a que su valor mínimo de energía es el más bajo de todas las curvas examinadas. Esto confirma el resultado mostrado en la tabla 1.

En la figura 1 se observa que la curva correspondiente a la fase más estable hexagonal tipo wurzita se cruza con la curva de la estructura NaCl de menor volumen de equilibrio, lo que indica una tran-

sición de fase de la multicapa de la fase wurtzita a la fase NaCl. La energía mínima E_0 de la multicapa MnN/GaN en la fase NaCl es $0,5 \text{ eV}$ (fórmula unidad) más alta que la correspondiente a la fase wurtzita. Lo anterior impide que espontáneamente haya un cambio de fase; por lo tanto, la transición de fase en la multicapa se debe inducir aplicando una presión externa. Con el fin de describir la transición de fase, se calculó la entalpía en función de la presión para cada estructura. Al sobreponer las rectas de entalpía en función de la presión, como se muestra en la figura 2, se obtiene un valor de $P_T = 9,4 \text{ GPa}$ para la presión de transición.

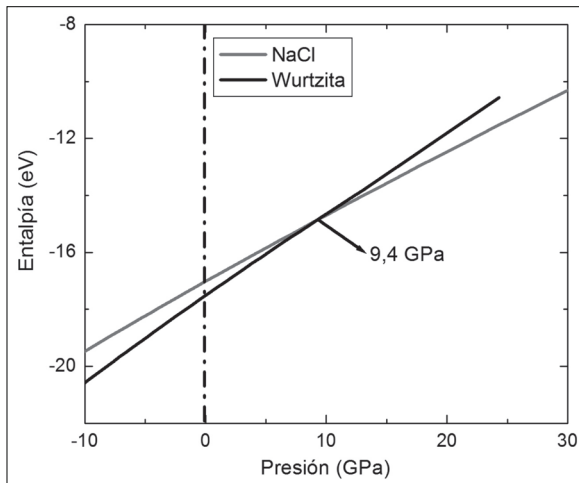


Figura 2. Entalpía en función de la presión para la multicapa MnN/GaN en las fases wurtzita y NaCl con una presión de transición de $9,4 \text{ GPa}$

Fuente: elaboración propia.

Nótese que antes de la transición ($p < P_T$) el valor más bajo de la entalpía corresponde a la fase wurtzita, lo cual indica estabilidad relativa de esta fase en ese rango de presiones; mientras que después de la transición ($p > P_T$) la fase NaCl tiene la entalpía más baja, aspecto que confirma su estabilidad en esta región del diagrama de fase. Durante la transición de fase se presenta una reducción del 19,44% del volumen de la multicapa, cuando pasa de $47,37 \text{ \AA}^3$ en la fase wurtzita a $38,16 \text{ \AA}^3$ en la fase NaCl. También se encontró que el módulo

de volumen de la multicapa MnN/GaN en la fase NaCl aumenta significativamente respecto al módulo de volumen en la fase wurtzita, lo que indica que la cristalización de la multicapa MnN/GaN en la fase NaCl da como resultado un material mucho más rígido que en la fase wurtzita.

Propiedades electrónicas y magnéticas

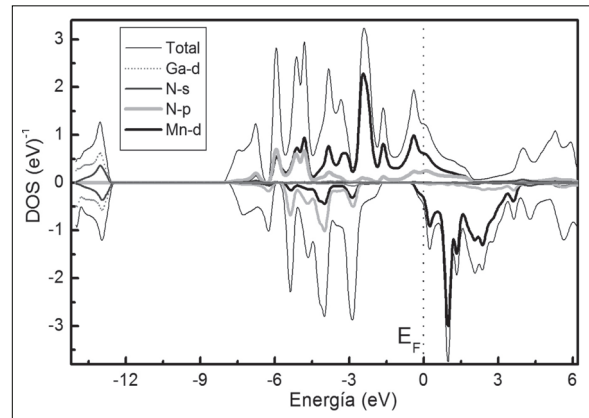


Figura 3. Densidad de estados total y parcial del MnN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio

Fuente: elaboración propia.

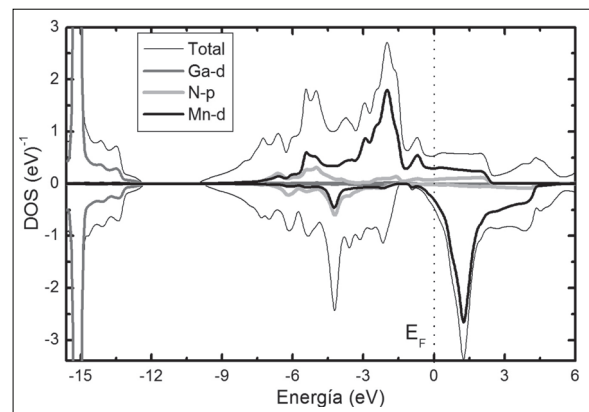


Figura 4. Densidad de estados total y parcial del MnN/GaN en la fase NaCl en el volumen de equilibrio

Fuente: elaboración propia.

La figura 3 muestra la densidad de estados total y parcial en la fase más favorable calculada en este trabajo y la figura 4 muestra la densidad de estados total y parcial en la fase NaCl. Se encontró que tanto la fase wurtzita como la NaCl la multicapa MnN/GaN presentan un comportamiento metálico, en oposición al GaN tipo wurtzita, que tiene un comportamiento semiconductor (gap experimental $\sim 3,4$ eV). El comportamiento metálico de la multicapa 1x1 MnN/GaN está determinado principalmente por los electrones Mn-d y en una mínima proporción por los electrones N-p. Por otro lado, el acoplamiento entre los estados metálicos Mn-d y los estados no metálicos N-p resultan en un fuerte enlace covalente responsable de la alta dureza del compuesto (Jhi, 2001).

En la fase wurtzita, mostrada en la figura 3, la banda de valencia está dividida en tres regiones: la primera entre ~ -15 eV y ~ -13 eV está gobernada principalmente por los estados Ga-d con una pequeña contribución de los estados N-s; la segunda entre $\sim -7,5$ eV y $\sim -2,5$ eV está dominada por los estados híbridos N-p y Mn-d en la misma proporción; la tercera región comprendida entre $\sim -2,5$ eV y el nivel de Fermi —la densidad de espín arriba— está dominada casi en su totalidad por los estados Mn-d con una mínima contribución de los electrones N-p, mientras que en esa misma región, la contribución de espín abajo es prácticamente cero. La multicapa presenta un comportamiento magnético con valor de 4,0 magnetones de Bohr/celda; además, se observa mayor localización de los estados de espín arriba, indicada por los picos cercanos al nivel de Fermi y constituidos básicamente por los estados Mn-d.

En la fase NaCl (figura 4), la banda de valencia, presenta una región profunda alrededor de los ~ -15 eV, constituida principalmente por el estado Ga-d; la región comprendida entre ~ -9 eV y el nivel de Fermi —la densidad de espín arriba— está gobernada principalmente por los electrones

Mn-d y en menor contribución, por los electrones N-p, en tanto que para la densidad de espín abajo los electrones Mn-d y N-p contribuyen prácticamente en la misma proporción. Entre ~ -3 eV y el nivel de Fermi se observa mayor localización de los estados de espín arriba, indicada por los picos cercanos al nivel de Fermi y constituidos básicamente por los estados Mn-d. En esta misma región la contribución de espín abajo es menor que la contribución de espín arriba. La multicapa presenta un comportamiento magnético con un valor de 2,96 magnetones de Bohr/celda.

CONCLUSIONES

Se reportan cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 de MnN/GaN. Pudo encontrarse que los valores de los módulos de volumen calculados son bastante altos, lo cual significa que la multicapa es muy rígida, aspecto que la hace atractiva para posibles aplicaciones a altas temperaturas, altas potencias y en recubrimientos duros. A partir de la densidad de estados, se encuentra que la multicapa, tanto en la fase NaCl y wurtzita, presenta comportamiento metálico, debido a los orbitales *d-Mn* y *p-N* que atraviesan el nivel. Por otro lado, la multicapa MnN/GaN posee propiedades magnéticas debidas a la polarización de los espines de los electrones pertenecientes a los orbitales *d-Mn*, con 2,96 magnetones de Bohr/celda en la fase NaCl y de 4,0 magnetones de Bohr/celda en la fase wurtzita; esto le abre a la multicapa la posibilidad de aplicaciones en espintrónica.

FINANCIACIÓN

Esta investigación fue financiada por el Centro de Investigaciones de la Universidad de Córdoba (CIUC).

REFERENCIAS

- Arbouche O., Belgoumène B., Soudini B. and Driz M. (december, 2009). First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN. *Computational Materials Science*, 47(2), 432-438.
- Abbes, B., Zouaoui, B., Bell-Abbes, S., Sekkal, M. and Hansa, A. (2009). First-Principles calculations of the structural and electronics properties of AlN, GaN, InN, AlGaIn and InGAN. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 2(1), 11-22.
- Błaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D. and Luitz J. (2009). *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna, Austria: Vienna University of Technology Press.
- Dridi Z., Bouhafs B., Ruterana P. and Aourag H. (october, 2002). First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of TiC_x and TiN_x . *Journal Physics Condensed Matter*, 14(43), 10237-10249.
- González, R., López, W. and Rodríguez, J. A. (october, 2007). First-principles calculations of structural properties of GaN-V. *Solid State Communications*, 144(3), 109-113.
- Jhi S.-H., Louie S. G., Cohen M. L. and Ihm J. (april, 2001). Vacancy Hardening and Softening in Transition Metal Carbides and Nitrides. *Physical Review Letters*, 86(15), 3348-3351.
- Mancera L., Rodríguez J. A. y Takeuchi N. (august, 2004). Theoretical study of the stability of wurtzite, zinc-blende, NaCl and CsCl phases in group IIIB and IIIA nitride. *Physical Status Solid B*, 241(10), 2424-2428.
- Marques M., Teles L. K., Scalfaro L. M., Furthmüller J., Bechstedt F. and Ferreira L. G. (april, 2005). Magnetic properties of MnN: Influence of strain and crystal structure. *Physical Review Letters*, 86(16), 164105(1)-164105(3).
- Perdew J. P., Tao J., Staroverov V. N. and Scuseria G. E. (april, 2004). Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *The Journal Chemical Physics*, 120(15), 6898-6901.
- Rawat V. and Sands, T.D. (september, 2009). Growth of TiN/GaN metal/semiconductor multilayers by reactive pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 100(6), 064901(1)- 064901(5).
- Suzuki, K., Kaneko, T., Yoshida, H., Obi, Y., Fujimori, H. and Morita, H. (june, 2000). Crystal structure and magnetic properties of the compound MnN. *Journal of Alloys and Compounds*, 306(2), 66-71.
- Sheng S. H., Zhang R. F. and Veprek S. (march, 2008). Phase stabilities and thermal decomposition in the $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling. *Acta Materialia*, 56(5), 968-976.
- Takeuchi N. (january, 2002). First-principles calculations of the ground-state properties and stability of ScN. *Physical Review B*, 65(4), 045204(1)- 045204(4).
- Zaoui A., Kacimi S., Bouhafs B. and Roula A. (april, 2005). First-principles study of bonding mechanisms in the series of Ti, V, Cr, Mo, and their carbides and nitrides. *Physical Review B*, 358(4), 63-71.