



Universidad Del Norte
Departamento de Física

Magnetismo y propiedades electrónicas de compuestos
nitruros dopados con metales de transición

Alvaro González García

**MAGNETISMO Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE COMPUESTOS
NITRUROS DOPADOS CON METALES DE TRANSICIÓN**

Presentada por:
Alvaro González García

Tesis de Maestría

Director:
Dr. Rafael Julián González Hernández

Universidad Del Norte
Departamento de Física
Barranquilla
2011

Página de aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la
Universidad del Norte
otorgar título de Magister en Física

Director de Tesis:

Dr. Rafael Julián González Hernández
Departamento de Física, Universidad de Norte

Jurados de Tesis

Dedicatoria

“A Dios, Fuente infinita de Amor y Sabiduría”

“A la razón de Ser y de mi Existir, a mi querida esposa y a mis tres más preciados tesoros, Alvarito, Stephannie y Andrés”

“A mi madre, fuente inagotable de energía positiva, irradiada a través del poder de su amor y sus oraciones”

“A la memoria de mi padre y a la de tres ángeles más, que aún desde el cielo siguen siendo fuente de inspiración, mi abuela Sixta, Don José y Sister Johanna”

“A todos esos grandes seres humanos que han dedicado su vida a estudiar las leyes de la naturaleza para dejarnos un legado de conocimiento y sabiduría para hacer de este un mundo mejor”

Agradecimientos

El ser humano solo, sin ideales, es incompleto. El ser humano con un noble ideal que beneficie a otros, es inmortal. Lo que hace grande al hombre son las personas que le rodean.

Gracias: Betty, Alvarito, Stephannie y Andrés. El amor, la comprensión y unión familiar han sido las fuerzas que me han permitido ver la luz, aún en los días más oscuros.

Deseo agradecer a dos seres humanos excepcionales, sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible. El apoyo intelectual y moral de estos dos grandes maestros, sus sabios y oportunos consejos, guiaron esta obra a feliz término:

Gracias, Dr. Rafael González

Gracias, Dr. William López.

A mis amigos y compañeros de la maestría. Gracias por esos buenos momentos compartidos, quedarán por siempre impregnados en la huella imborrable de los grandes recuerdos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron para que esta Tesis fuera hoy una realidad. Gracias.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1. Introducción	11
2. Marco teórico general	14
2.1 El problema de la estructura de la materia	14
2.2 Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	18
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Khon	18
2.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.2.3 Aproximaciones para calcular la energía de correlación e intercambio	23
2.2.4 El conjunto base de ondas planas y pseudopotenciales.....	26
2.2.4.1 Conjunto base de ondas planas.....	26
2.2.4.2 Aproximación del pseudopotencial.....	27
3. Metodología	31
3.1 Condiciones de cálculo	31
3.2 Estructura cristalina	32
3.2.1 Superceldas $2ax2ax2c$ y $2ax2ax4c$	34
3.2.2 Supercelda $3ax3ax2c$	40
3.3 Optimización estructural	42
4. Propiedades de los compuestos AlN y GaN	45
4.1 Propiedades del compuesto AlN	45
4.1.1 Propiedades estructurales	45

4.1.2	Propiedades electrónicas	47
4.2	Propiedades del compuesto GaN	49
4.2.1	Propiedades estructurales	49
4.2.2	Propiedades electrónicas	50
5.	Propiedades de los diluidos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	52
5.1	El semiconductor diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	52
5.1.1.	Propiedades estructurales del semiconductor diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$	52
5.1.2	Propiedades electrónicas y magnéticas del diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$	52
5.2	El diluido ternario $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	61
5.2.1	Propiedades estructurales del diluido $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$	61
5.2.2	Propiedades electrónicas y magnéticas del $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$	62
5.3	Diferencia de energía total y comportamiento magnético para los diluidos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	69
6.	Propiedades de los diluidos $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	72
6.1	El diluido ternario $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	72
6.1.1	Propiedades estructurales del $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$	72
6.1.2	Propiedades electrónicas y magnéticas del $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$	72
6.2	El diluido ternario $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	80

6.2.1	Propiedades estructurales para $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$	80
6.2.2	Propiedades electrónicas y magnéticas para $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$	81
6.3	Diferencia de energía total y comportamiento magnético para $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$	88
7.	Resumen de resultados	91
8.	Conclusiones y Perspectivas	97
	Publicaciones y participaciones en congresos	101
	Bibliografía	102

RESUMEN

En esta Tesis de Maestría se han investigado las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de compuestos nitruros del grupo III-V, en particular AlN y GaN, dopados con metales de transición $4d$ y $5d$, en distintas concentraciones. Para el semiconductor nitruro de aluminio (AlN) se realizó un dopaje sustitucional con átomos de plata (Ag) y paladio (Pd); mientras que para el semiconductor nitruro de galio (GaN) se estudió el dopaje con impurezas de átomos de plata (Ag) y platino (Pt). El estudio teórico se realizó a partir de cálculos computacionales fundamentados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT: *Density Functional Theory*) y la aproximación del pseudopotencial.

El interés en estudiar teóricamente las propiedades de los semiconductores magnéticos diluidos, basados en nitruros (AlN y GaN) dopados con metales de transición ($4d$ y $5d$), se debe a que recientes estudios teóricos y experimentales han comprobado que estos nuevos materiales poseen características magnéticas de gran interés para aplicaciones tecnológicas. Se destacan principalmente aplicaciones en la elaboración de dispositivos para almacenamiento masivo de información, memorias magnéticas RAM y sensores magnéticos ultrasensibles.

El presente estudio se inicia con la caracterización estructural de los compuestos binarios puros (GaN y AlN), así como la de estos semiconductores dopados con los correspondientes cationes de elementos de metales de transición $4d$ y $5d$. Una vez optimizados los parámetros estructurales se determinó el comportamiento electrónico de los semiconductores diluidos a través del análisis de la estructura de bandas, la densidad de estados parcial y total, y la distribución de densidad de carga. Finalmente, se determinó el comportamiento magnético de los semiconductores diluidos por medio de cálculos de energía total, con y sin polarización de espín, para diferentes concentraciones y distancias entre impurezas.

1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la magnetoresistencia gigante en 1988 por Peter Grunberg y Albert Fert (Premios Nobel en 2007) es considerado como el nacimiento de la espintrónica o magneto electrónica, la cual es una nueva tecnología que utiliza tanto la carga del electrón como su espín [1,2]. La necesidad de abrir nuevas rutas para el procesamiento y almacenamiento de información, lleva al estudio, investigación y producción de semiconductores magnéticos, denominados semiconductores magnéticos diluidos¹, los cuales posibilitan controlar los grados de libertad de los electrones y los espines [3], lo que amplía el campo de investigación hacia la búsqueda de materiales que permitan crear nuevos y más eficientes dispositivos electrónicos y magnéticos, que a su vez amplíen las condiciones de funcionamiento de los semiconductores convencionales existentes basados sólo en la electrónica .

La mayoría de los compuestos binarios formados por elementos del grupo III-V tienen una brecha de energía prohibida directa que les permite su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como los diodos emisores de luz (LEDs) y los diodos laser (LDs) que trabajan en un amplio rango del espectro electromagnético, ya que el ancho de la brecha de energía prohibida va desde 0.8 eV (infrarrojo) del InN, pasando por 3.5 eV del GaN, hasta 6.2 eV (ultravioleta) del AlN [4]. La posibilidad de emisión estimulada en la región visible ha incrementado la importancia de sintetizar compuestos ternarios y posteriormente promover su uso industrial en la fabricación de dispositivos de interés tecnológico [5].

El nitruro de galio es un semiconductor de gran aplicación en la elaboración de muchos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como por ejemplo: teléfonos móviles, flashes de las cámaras e iluminación de interior en los diferentes medios de transportes. La nanotecnología ha utilizado sus propiedades físicas en la elaboración de nanohilos y

¹ DMS: Diluted Magnetic Semiconductors.

nanotubos de gran utilidad, diodos emisores de luz azul, nano-láseres ultravioletas de corta longitud de onda, y en sensores bioquímicos especiales [6,7].

Así mismo, el nitruro de aluminio tiene muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a su buena estabilidad térmica, alta conductividad térmica y resistividad eléctrica, baja constante dieléctrica y coeficiente de expansión térmico [8,9], excelente resistencia mecánica y estabilidad química [10,11]. Debido a su estructura cristalina y a que posee la misma expansión térmica que GaN, los cristales de AlN resultan ser buenos sustratos para la elaboración de películas multicapas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ de gran aplicación en la optoelectrónica ultravioleta y en elaboración de dispositivos electrónicos de alta frecuencia [12].

A partir de un compuesto binario se pueden obtener nuevas propiedades al combinarlo con un elemento diferente. Los compuestos ternarios correspondientes al grupo III-V, y particularmente los obtenidos combinando precursores binarios como GaN, AlN con metales de transición se están estudiando intensivamente debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas en la espintrónica [13,14]. Lo anterior ha permitido ampliar el campo de investigación hacia la búsqueda de materiales que permitan crear nuevos y más eficientes dispositivos que utilicen sus propiedades electrónicas y magnéticas [15,16].

Adicionalmente, existen predicciones que el GaN dopado con metales de transición presenta un ferromagnetismo a temperatura ambiente y una alta temperatura de Curie, lo cual favorece la elaboración de semiconductores con aplicaciones en la espintrónica [17,18]. De manera que se han obtenido materiales prometedores con potenciales aplicaciones para la elaboración de semiconductores magnéticos diluidos (DMS) [19,20], los cuales sirven para desarrollar una nueva clase de dispositivos, tales como: Switches electro ópticos, sensores ultra sensitivo de campos magnéticos y mecanismos cuánticos basados en la lógica para computación rápida [21].

Esta Tesis busca aportar nuevos conocimientos al campo de la espintrónica, investigando las propiedades magnéticas y electrónicas de los compuestos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, usando una base de ondas planas y pseudopotenciales atómicos [22] con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) en el marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT: *Density Functional Theory*) [23], por medio del código numérico Quantum-ESPRESSO [24]. Hasta donde se sabe no existen estudios teóricos sobre estos materiales, lo que convierte esta Tesis en un trabajo pionero.

2. MARCO TEÓRICO GENERAL

2.1 El problema de la estructura de la materia

Desde que se tiene historia en la humanidad, el ser humano siempre se ha interesado por describir las propiedades químicas y físicas de la materia. Grandes mentes científicas se han ocupado de este problema y gracias a ellos tenemos hoy un conocimiento aproximado de la estructura de la materia. Por ejemplo, hoy día debemos a Mendeleev la organización moderna de los elementos en la tabla periódica y a Ernest Rutherford el conocimiento de que el átomo está conformado de un pequeño núcleo cargado positivamente y un número de electrones cargado negativamente que neutralizan la carga nuclear (1910).

El estudio de la materia en cualquiera de sus fases es muy complejo debido a la gran cantidad de partículas interactuantes entre sí, en el orden de 10^{23} . Todos estos sistemas pueden ser descritos como núcleos y electrones que interactúan coulombianamente: un electrón en la posición \vec{r}_i es atraído a el núcleo de carga Ze en la posición \vec{R}_I por la energía potencial $-Z/|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$, un par de electrones en \vec{r}_i y \vec{r}_j se repelen entre sí por la energía potencial $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y dos núcleos localizados en \vec{R}_I y \vec{R}_J se repelen uno a otro con la energía $Z_I Z_J / |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$.

Formalmente el Hamiltoniano para estos sistemas puede ser descrito en forma general como:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.1)$$

Donde:

\vec{R}_I son las coordenadas de P núcleos $I=1,2,3,\dots,P$

\vec{r}_i son las coordenadas de N electrones $i= 1,2,3,\dots,N$.

$Z_I e$: Carga de los núcleos

M_I : Masa de los núcleos.

En el hamiltoniano descrito anteriormente (Ec.2.1), el primer y segundo término representan las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto término indican la repulsión coulombiana entre los núcleos y entre los electrones, respectivamente. Finalmente, el quinto término da información acerca de la atracción coulombiana entre núcleos y electrones.

La solución de la ecuación de Schrodinger permite encontrar todas las propiedades del sistema estudiado:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r},\vec{R}) = E\psi_i(\vec{r},\vec{R}) \quad 2.2$$

En la realidad esta ecuación es muy complicada de resolver, ya que la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos debido a que existen correlaciones Coulombianas que mezclan las coordenadas. Sólo se pueden tener soluciones aproximadas si se hacen algunas consideraciones que simplifiquen el problema.

Una primera aproximación para reducir un poco la complejidad del problema presentado en hamiltoniano (2.2), es asumir que el sólido lo conforman dos grupos de electrones²: los electrones de valencia y los electrones de *core*. Los primeros contribuyen a los enlaces químicos y los segundos apenas influyen las propiedades del sólido debido a que son más internos y están más fuertemente ligados al núcleo. Por lo tanto, se asume a los

² Los electrones son partículas indistinguibles. Esta es una separación debido a su distribución de carga espacial.

electrones de *core* rígidos y fijos al núcleo atómico, formando junto con éste lo que se conoce como ión. Así, en esta aproximación se consideran los electrones de valencia y los iones de la red como elementos independiente del sólido [25]. Considerando las condiciones anteriores, el hamiltoniano (2.2) se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e \quad r_k + \hat{T}_i \quad R_l + \hat{H}_{e-e} \quad r_k, r_{k'} + \hat{H}_{i-i} \quad R_l, R_{l'} + \hat{H}_{e-i} \quad r_k, R_l \quad 2.3$$

Donde:

$r_k = r_1, \dots, r_n$: Representa las posiciones de los electrones de valencia

$R_l = R_1, \dots, R_N$: Representa las posiciones de los iones

En la expresión (2.3) se expresa el hamiltoniano del sólido en función de la energía cinética de todos los electrones de valencia y de todos los iones, y de la energía asociada con las interacciones entre electrón-electrón, ión-ión y electrón-ión, respectivamente.

La solución de la ecuación de Schrodinger permite encontrar todas las propiedades del sistema estudiado:

$$\hat{H}\Psi_m \vec{r}, \vec{R} = E_m \Psi_m \vec{r}, \vec{R} \quad 2.4$$

Donde Ψ_m es la m-ésima función de onda con valor propio de energía E_m .

La mayor dificultad para solucionar la ecuación (2.4) es que no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Por lo tanto, se hace necesario introducir otra aproximación: la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual permite desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema de estudio. Esta aproximación propone separar el movimiento electrónico del movimiento iónico, basándose en el hecho de que los electrones son menos masivos respecto a los núcleos, aproximadamente 1800 veces menor, y en consecuencia sus velocidades son mucho mayores, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada

de los núcleos. Se puede decir que los electrones ven a los iones como inmóviles. De esta forma, se supone que éstos permanecen en un estado estacionario permitiendo estudiar el comportamiento electrónico de manera independiente, tomando como potencial externo v_{ext} el que resulta de la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos [23]. Esta aproximación permite tratar el problema del sólido cristalino como dos problemas desacoplados: el movimiento de los electrones en presencia de iones como si estuvieran fijos en una cierta configuración R_I , y el movimiento de los iones en un campo electrónico promedio. Al movimiento de los electrones sólo le interesa la configuración instantánea de los iones. Dentro de esta aproximación, la función de onda $\Psi(r_i, R_I)$ se puede separar de la forma:

$$\Psi(r_i, R_I) = \psi_e(r_i, R_I) \varphi(R_I) \quad 2.5$$

Donde $\psi_e(r_i, R_I)$ y $\varphi(R_I)$ representan respectivamente la función de onda electrónica y la función de onda nuclear. La función de onda electrónica ψ_e es sólo función de r_i , con las coordenadas R_I como parámetros. Esta forma paramétrica de representar la función de onda electrónica permite asegurar que los electrones se mueven en el potencial estacionario creado por los iones.

De la hipótesis anterior, para una configuración estática de los núcleos, la función de onda electrónica debe satisfacer la ecuación estacionaria de Schrodinger:

$$\hat{H}\psi_e(r_i, R_I) = E_e(R_I) \psi_e(r_i, R_I) \quad 2.6$$

Donde $E_e(R_I)$ representa los valores propios de los electrones para una configuración dada del sistema de iones; proporciona una contribución de los electrones a la energía potencial de los iones y define las curvas de energía potencial necesarias para describir el movimiento de los iones. Esto es, los núcleos se mueven de forma independiente a los

electrones siguiendo la superficie de energía potencial proporcionada por E_e , R_I y las interacciones entre los iones.

La dificultad ahora radica en resolver el problema electrónico, el cual involucra un elevado número de grados de libertad y una gran cantidad de interacciones entre electrones [23]. A continuación se detallará la teoría del funcional de densidad por ser la opción más empleada en los cálculos de estructura electrónica en física de la materia condensada durante los últimos veinte años, y, además, por ser la herramienta teórica que sustenta nuestro trabajo, siendo el método utilizado para enfrentar la solución al problema electrónico.

2.2 Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

Este modelo teórico permite reemplazar el problema de un gas de electrones fuertemente interactuantes por un problema de partículas independientes o no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo no local. La fundamentación teórica de esta teoría fue establecida por Hohenberg-Kohn en 1964 y por Kohn-Sham en 1965. Walter Kohn recibió el premio Nobel en química en 1998 por sus contribuciones en el desarrollo de la teoría funcional de la densidad [26,27].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El teorema de Hohenberg-Kohn establece que la energía total de un gas de electrones, es una funcional única de la densidad electrónica. Además, el mínimo valor del funcional de energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que lleva a este valor es la densidad del estado base de dicho sistema [26].

Formalmente los teoremas de Hohenberg- Kohn son dos:

Teorema 2.1 : *Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base, $\rho(r)$, de un sistema de muchos electrones y el potencial externo v_{ext} .*

De este teorema se deduce el siguiente corolario:

Corolario 2.1.1: El valor esperado de cualquier observable es una funcional única de la densidad electrónica del estado base; es decir: $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)]$, lo cual garantiza que las propiedades del estado base de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo, son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

Teorema 2.2: Sea \hat{O} el operador hamiltoniano \hat{H} , el funcional de energía total del estado base $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$ tiene la forma:

$$E_{v_{ext}}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad 2.7$$

Donde $F_{HK}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ es universal para todo sistema de muchos electrones.

El valor mínimo del funcional $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$ corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo v_{ext} .

El hecho de que los teoremas 2.1 y 2.2 conlleven a asegurar que todas las propiedades del estado base de un sistema se puedan calcular si se conoce la densidad electrónica, $\rho(r)$, correspondiente a un potencial externo en particular v_{ext} , le permitió posteriormente a Kohn y Sham idear un método práctico para calcular la densidad electrónica del estado base del sólido cristalino.

2.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los otros electrones y a los iones.

En su propuesta, ellos parten de la suposición en la cual para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante, cuya densidad del estado base coincide con la del sistema interactuante [27]. Posteriormente, idean reemplazar la energía cinética de los electrones interactuantes por la del sistema equivalente no interactuante o sistema de referencia. Para esto reescriben el funcional universal de Hohenberg-Kohn, $\hat{F}_{HK}[\rho, r]$, y lo denominan funcional de energía total de Kohn-Sham, $E_{KS}[\rho, r]$. El valor mínimo del funcional de energía total Kohn – Sham corresponde a la energía total del sistema en el estado base. Aunque del $E_{KS}[\rho, r]$ no se conoce su forma funcional exacta, los teoremas de Hohenberg-Kohn [26] garantizan su existencia.

El funcional de energía de Kohn-Sham viene dado por la expresión:

$$E_{KS}[\rho] = E_{EK}[\rho] + E_H[\rho] + E_{EXT}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad 2.8$$

Donde:

ρ, r : Densidad electrónica que minimiza $E_{KS}[\rho]$

$E_{EK}[\rho]$: Funcional de energía cinética de los electrones en el sistema no interactuante.

$E_H[\rho]$: Funcional de energía generada por la repulsión coulombiana de los electrones
(Energía de Hartree)

$E_{EXT}[\rho]$: Funcional de energía de interacción ion-electrón

$E_{XC}[\rho]$: Funcional de energía de correlación-intercambio.

Este último funcional incluye todas las contribuciones a la energía que no fueron tenidas en cuenta en los demás términos de la ecuación (2.8). El término correlación se asocia al hecho de que el movimiento de cada electrón está influenciado por el movimiento de los

demás electrones. El efecto de intercambio está asociado con el principio de exclusión de Pauli. Este principio establece que dos electrones con igual espín, espines paralelos, no pueden encontrarse en el mismo estado cuántico; por lo tanto, debe existir una separación espacial entre estos dos electrones.

Las funciones de ondas ψ_i que minimizan el funcional de energía total de Kohn-Sham (KS), se obtienen a partir de las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham para un solo electrón no interactuante (en unidades atómicas):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad 2.9$$

$$v_{eff} = v_{ext} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$

Un gran acierto de las ecuaciones de KS es que permiten resolver un conjunto de N ecuaciones desacopladas de la forma (2.9), en lugar de una ecuación acoplada de N electrones, además la solución de estas ecuaciones permite hallar de un modo práctico la densidad electrónica del estado base:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \quad 2.10$$

En la ecuación (2.9) el potencial de Hartree y el potencial de correlación-intercambio vienen dados respectivamente por las expresiones:

$$v_H[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 2.11$$

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 2.12$$

Se observa que las ecuaciones (2.11) y (2.12), dependen de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, la cual a su vez depende de las funciones $\psi_i(\vec{r})$ que se buscan. Es decir, para hallar la solución de las ecuaciones de KS, los valores de las funciones de ondas $\psi_i(\vec{r})$, se necesita la densidad electrónica del estado base; pero para hallar el valor de la densidad electrónica del estado base se necesita hallar las funciones de ondas $\psi_i(\vec{r})$. Lo anterior lleva a establecer que para resolver el problema electrónico se debe establecer un proceso de autoconsistencia.

Las ecuaciones de Kohn-Sham son exactas, sin embargo la principal dificultad para resolverlas, es que no se conoce en forma exacta la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, y en consecuencia $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$, y por lo tanto es necesario introducir potenciales aproximados para hallar este término.

La búsqueda de un método teórico que permita hallar la energía de correlación e intercambio en términos de la densidad electrónica y sus variaciones, ha sido en los últimos años en la física de la DFT (DFT: *Density Functional Theory*) un tema de extensa investigación. Hoy día, se tienen muy buenas aproximaciones para el cálculo del funcional de correlación e intercambio que han permitido a la DFT estar en un lugar destacado entre los diferentes métodos que se utilizan para este propósito.

En la siguiente sección se presentan algunos métodos usados hoy día para calcular con cercanas aproximaciones el funcional de energía de correlación-intercambio ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$), en particular el de Aproximación de Densidad Local (LDA) y el de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Esta última aproximación es la utilizada en el desarrollo de esta Tesis.

2.2.3 Aproximaciones para calcular la energía de correlación e intercambio

Khon y Sham consideraron que los electrones en los sólidos pueden a menudo ser considerados como cercanos al límite de un gas homogéneo de electrones. En ese límite los efectos de intercambio y correlación son locales. Ellos propusieron la aproximación de Densidad Local (LDA), en una forma más general la Aproximación de Densidad de Spin Local (LSDA), en el cual la energía de correlación-intercambio es simplemente una integral sobre todo el espacio con densidad de energía de correlación-intercambio ($E_{XC}(\rho(\vec{r}))$) en cada punto igual a la densidad equivalente de un gas homogéneo de electrones [28]. Es decir, se considera que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones. La expresión para calcular esta energía a través de la aproximación LSDA viene dada por:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \\ = \int d^3r \rho(\vec{r}) \left[\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \right] \quad 2.13$$

Donde:

$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$: Energía de intercambio y correlación para un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$.

$\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$: Energía de intercambio para un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$.

$\epsilon_c^{\text{hom}}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$: Energía de correlación para un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$.

$\rho \uparrow(\vec{r})$: Densidad de espín mayoritario (spin up).

$\rho \downarrow(\vec{r})$: Densidad de espín minoritario (spin down).

La LSDA puede ser formulada en términos de las dos orientaciones de densidades de espín $\rho \uparrow \vec{r}$ y $\rho \downarrow \vec{r}$, donde $\rho \vec{r} = \rho \uparrow \vec{r} + \rho \downarrow \vec{r}$ o de la densidad total $\rho \vec{r}$ y la polarización de espín fraccionario:

$$\zeta \vec{r} = \frac{\rho \uparrow \vec{r} - \rho \downarrow \vec{r}}{\rho \vec{r}} \quad 2.14$$

Para sistemas no polarizados en la LDA simplemente se establece que $\rho \uparrow \vec{r} = \rho \downarrow \vec{r} = \rho \vec{r} / 2$. Luego la energía de correlación e intercambio se puede aproximar a [26]:

$$E_{XC}^{LDA} \vec{r} = \int d\vec{r} \rho \vec{r} \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} \rho \vec{r} \quad 2.15$$

Donde:

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} \rho \vec{r}$: Energía de intercambio y correlación para un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho \vec{r}$

Aunque se ha encontrado que los valores teóricos obtenidos por la L(S)DA para la constante de red de algunos metales están de acuerdo con los hallados experimentalmente, no es así para la de los semiconductores y aislantes, ya que para estos materiales la subestima un poco [23].

La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) es un método que mejora la descripción de la energía de correlación-intercambio presentada por la L(S)DA. Considera que esta energía no es sólo un funcional de la densidad en un punto $\rho \vec{r}$, como establece la L(S)DA, sino también de la variación de la densidad alrededor de este punto, es decir, de la magnitud del gradiente de la densidad $\left| \vec{\nabla} \rho \vec{r} \right|$.

La expresión para calcular esta energía a través de la aproximación GGA viene dada por:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\vec{\nabla} \rho \uparrow|, |\vec{\nabla} \rho \downarrow|, \dots] &= \int d^3 r \rho \vec{r} \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\vec{\nabla} \rho \uparrow|, |\vec{\nabla} \rho \downarrow|, \dots) \\
 &= \int d^3 r \rho \vec{r} \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) F_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\vec{\nabla} \rho \uparrow|, |\vec{\nabla} \rho \downarrow|, \dots) \quad 2.16
 \end{aligned}$$

Donde F_{xc} no tiene dimensiones y $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación para un gas homogéneo.

En algunos casos GGA ha mostrado ser más eficiente que LDA, ya que presenta mejores resultados de propiedades de metales de transición $3d$, y mejora el estado base de átomos ligeros, moléculas, clústers y sólidos compuestos de ellos, aunque incrementa los parámetros de red de algunos materiales con elementos pesados.

En conclusión, el tener en cuenta los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación L(S)DA. El principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace obtenidas. Algunas de las parametrizaciones:

$$F_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\vec{\nabla} \rho \uparrow|, |\vec{\nabla} \rho \downarrow|, \dots)$$

más empleadas [23] son las propuestas por: Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) o por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29]. Este último es el implementado en el presente trabajo porque ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de semiconductores nitruros dopados con metales de transición.

Teniendo una expresión aproximada para el funcional E_{xc} (o v_{xc}), queda escoger una base particular para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Con este fin, a partir del desarrollo de la DFT, se han formulado métodos que proponen una base adecuada en la cual se pueden expresar las funciones de una partícula de Kohn-Sham. A continuación se describen

brevemente el conjunto base de ondas planas y pseudopotenciales atómicos por ser las bases utilizadas en este trabajo para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.2.4 El conjunto base de ondas planas y pseudopotenciales

2.2.4.1 Conjunto base de ondas planas

Felix Bloch, físico Suizo, premio Nobel en 1952, propuso en 1928 el teorema que lleva su nombre, el cual establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico se puede expresar como el producto de una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ por una función de onda $u_k(\vec{r})$ con la periodicidad de la red cristalina y se puede escribir como:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad 2.17$$

Donde:

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$: Representa una onda plana con vector de onda \vec{k} .

\vec{k} : Vector de la celda unitaria en el espacio recíproco, primera zona de Brillouin.

$u_k(\vec{r})$: Corresponde a una función periódica, se repite en cada celda unitaria.

La función periódica $u_k(\vec{r})$ a su vez se puede expandir usando un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_{k,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad 2.18$$

Donde:

$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$: Volumen de la celda unitaria

$G = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$: Vectores de la red recíproca

\vec{a}_i y \vec{b}_j : Vectores de la red cristalina primitiva y recíproca, respectivamente. Estos vectores deben cumplir $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

Reemplazando la ecuación (2.18) en (2.17), la función de onda ψ_i se puede escribir como:

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_{\bar{G}} e^{i(\bar{k} + \bar{G}) \cdot \bar{r}} c_{n,\bar{k}}(\bar{G}) \quad 2.19$$

Donde n es el índice de bandas. Si se reemplaza la ecuación (2.19) en la ecuación (2.9) se obtiene una expresión para la ecuación de Kohn-Sham en función de un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco de la forma:

$$\sum_{G'} \left\{ -\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + V_{eff}(G, G') \right\} c_{n,k}(G) = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad 2.20$$

Donde la expresión $\frac{1}{2} |k + G|^2$ está delimitada en la práctica por cierto valor máximo de la energía cinética, denominado energía de corte (E_{cut}), a través de la expresión:

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad 2.21$$

De esta forma, el valor optimizado de la energía de corte permite controlar y mejorar el número de ondas planas utilizadas en la expansión (2.19).

2.2.4.2 Aproximación del pseudopotencial

Con una base de ondas planas se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región cerca al núcleo (*core*), ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Se acude a la aproximación del pseudopotencial para simplificar los cálculos de energía total. Esta aproximación se fundamenta en que los electrones de *core*, prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales. Así que los electrones internos (*core*) se pueden tratar en una aproximación de *core* congelado, considerando a estos electrones esencialmente fijos con respecto al

núcleo, formando un solo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudopotencial: reemplaza el potencial iónico fuerte por un pseudopotencial más suave. Las funciones de onda de los electrones en la región del *core* atómico se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente (pseudofunciones) sobre las que actúa el pseudopotencial. De manera que las pseudofunciones se pueden representar muy bien con un número pequeño de ondas planas, lo que simplifica el cálculo de energía total.

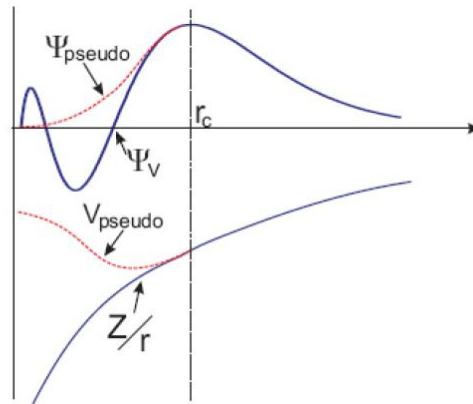


Figura 1: Representación esquemática de las funciones de onda real de todos los electrones (línea sólida) y la función aproximada o pseudofunción (línea punteada), con los potenciales correspondientes.

El gráfico mostrado en la figura 1 corresponde a los potenciales de un electrón de valencia y de un pseudoelectrón, además se muestran sus respectivas funciones de onda. La función de onda del electrón real presenta rápidas oscilaciones en la región del *core* a causa de un potencial iónico fuerte en esa región. Mientras que la pseudofunción de onda y el pseudopotencial son funciones suaves que se pueden expandir en un número razonable de ondas planas. Nótese que la pseudofunción es idéntica a la función de onda electrónica fuera del radio del *core* r_c . Igual situación muestran el potencial real y el pseudopotencial. Teniendo una expresión aproximada para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula de Kohn-Sham se pueden resolver las ecuaciones asociadas. En cálculos basados en DFT las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla de puntos de muestreo en la zona irreducible de Brillouin y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad electrónica. El proceso consiste en fijar una densidad electrónica y resolver una ecuación de

valores propios en cada punto de la zona irreducible de Brillouin. Esto equivale a resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los estados electrónicos ocupados generan una nueva densidad electrónica, la cual produce el potencial electrónico que a su vez fue usado para construir las ecuaciones. De esta manera la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas.

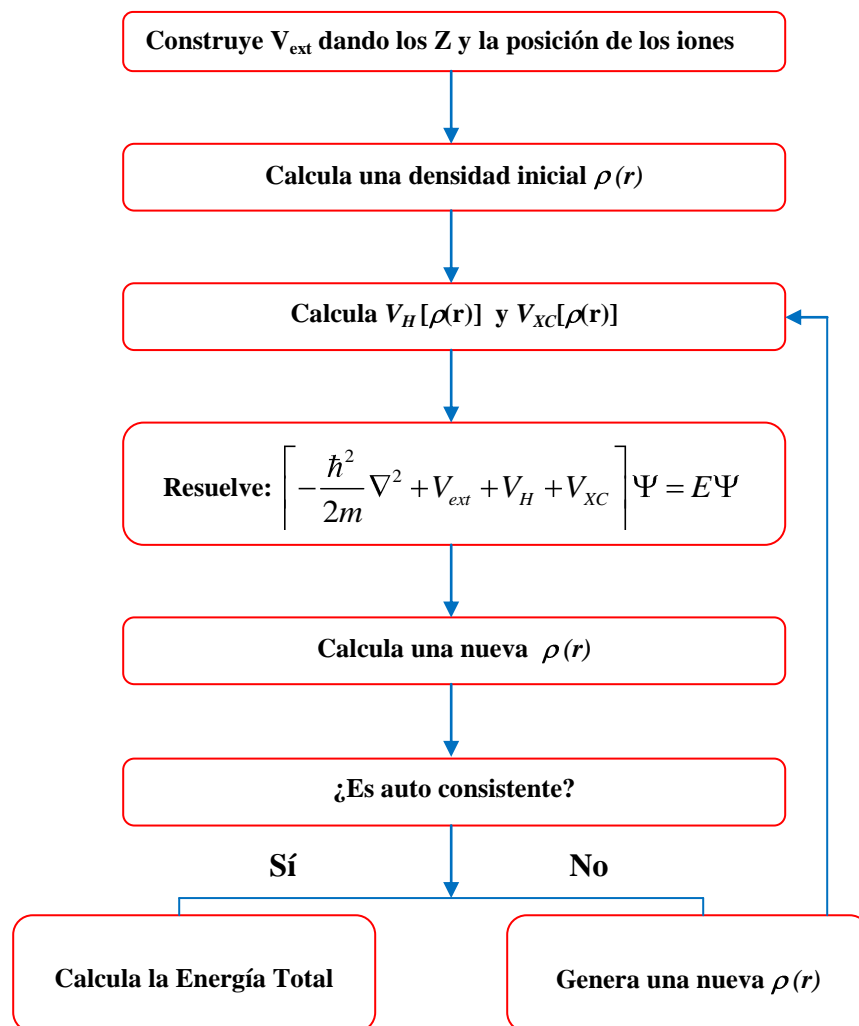


Figura 2: Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total mediante DFT

En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo en el que se indica, de manera general, los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. Primero se construye el potencial iónico (V_{ext}), definiendo los tipos de átomos y sus respectivas posiciones. Se escoge la energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica. Se comparan las densidades electrónicas inicial y nueva, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la nueva densidad para resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham, el proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida en uno de estos ciclos no presenta una variación significativa con respecto a la lograda en el ciclo anterior; con esta última densidad se calcula la energía total. En la actualidad existen diversos paquetes numéricos para solucionar iterativamente estas ecuaciones y entre los más utilizados se encuentran Wien2k, Quantum-ESPRESSO, Siesta, Abinit, entre otros.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se establecen las condiciones y metodología para la realización de los cálculos de energía total; además se describen la celda unitaria convencional wurtzita y las superceldas $2a \times 2a \times 2c$, $2a \times 2a \times 4c$ y $3a \times 3a \times 2c$ utilizadas en el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de los diluidos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en concentraciones de 6.25% para las superceldas wurtzita $2a \times 2a \times 2c$ y $2a \times 2a \times 4c$; 12.5 % para la supercelda $2a \times 2a \times 2c$, y 5.55 % para la supercelda $3a \times 3a \times 2c$. Finalmente, se describe el proceso realizado para la optimización estructural de las superceldas wurtzitas mencionadas anteriormente.

3.1 Condiciones de cálculo

Los cálculos de energía total y las optimizaciones de la geometría para los semiconductores diluidos presentados en este trabajo se realizaron con la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), como esta implementada en el paquete computacional Quantum-ESPRESSO (*open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*)[24]. Las ecuaciones de Kohn-Sham para un electrón fueron resueltas autoconsistentemente para ambas polarizaciones de espín y sus funciones de ondas fueron expandidas usando una base de ondas planas. Las energías de corte utilizadas para las ondas planas y la densidad de carga para $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ fueron respectivamente de 50 Ry y 500 Ry; en tanto que para los demás compuestos, de 30 Ry y 300 Ry. Para describir la interacción electrón-ión se utilizó pseudopotenciales atómicos ultrasuaves, mientras que los efectos de correlación e intercambio entre electrón-electrón fueron estudiados con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29], la cual ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de semiconductores nitruros dopados con metales de transición.

Por otra parte, para la integración en la primera zona Brillouin se usó una malla equidistante de puntos \mathbf{k} , generados en el esquema de Monkhorst-Pack [30]. Se emplearon mallas \mathbf{k} de $6 \times 6 \times 4$, $6 \times 6 \times 2$ y $4 \times 4 \times 4$ respectivamente para las superceldas $2ax2ax2c$ (fig.3.3), $2ax2ax4c$ (fig.3.4) y $3ax3ax2c$ (fig.3.8). Para el cálculo de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi se empleó la técnica de *smearing* propuesta por Methfessel-Paxton[31], con un parámetro de *smearing* de ancho $\sigma = 0.272$ eV (0.02 Ry). Los parámetros anteriores aseguran una convergencia en la energía total menor a 1 meV.

Por otro lado, y con relación a los cálculos para la optimización estructural de las superceldas de los semiconductores diluidos en estudio, las posiciones atómicas se relajaron hasta que todas las fuerzas presentes fueran reducidas a un valor inferior a 1 mRy/bohr. Asimismo, para la realización de estos cálculos se aplicaron a las superceldas en estudio condiciones periódicas de frontera. A continuación se describen la celda unitaria convencional wurtzita, por ser la estructura cristalina en la cual cristalizan en condiciones normales de presión y temperatura los semiconductores AlN y GaN, y las superceldas $2ax2ax2c$, $2ax2ax4c$ y $3ax3ax2c$, por ser las estructuras cristalinas utilizadas para describir las propiedades electrónicas y magnéticas de los semiconductores diluidos en estudio de esta Tesis..

3.2 Estructura cristalina

Algunos semiconductores actuales de gran aplicación tecnológica, entre ellos los semiconductores objetos de estudio en esta tesis: AlN y GaN, cristalizan en el sistema hexagonal, en un tipo de estructura denominada wurtzita. La estructura cristalina wurtzita es una de las formas del sulfuro de zinc (ZnS), siendo su grupo espacial asociado el $C_{6v}^4 = P6_3mc$ (número 186). Como se ilustra en la figura 3.1, su celda unitaria la conforman cuatro átomos ordenados de la forma ABAB (GaNGaN o AlNAlN), dos de cada especie, coordinados en forma tetraédrica. La estructura puede obtenerse a partir de prismas de base rómbica, de 120° de ángulo.

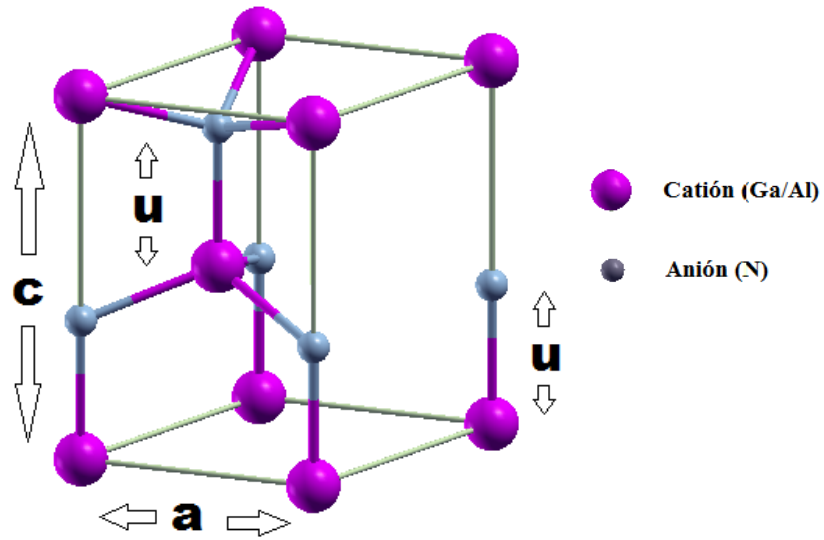


Figura 3.1: Estructura hexagonal wurtzita-celda unitaria

Los átomos de la especie A (Ga/Al) se encuentran ubicados en las posiciones $(0,0,0)$, $(1/3,2/3,1/2)$ y los de la especie B (N) en $(0,0,u)$, $(1/3,2/3,1/2+u)$; siendo u un parámetro interno que denota la distancia más corta entre dos átomos A y B consecutivos; por ejemplo, la distancia entre los átomos A y B ubicados respectivamente en las posiciones $(0,0,0)$ y $(0,0,u)$.

Sus vectores de red son: $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = -1/2a\hat{x} + \sqrt{3}/2a\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$; donde sus ejes a_1 y a_2 son cada uno perpendiculares al eje a_3 , pero forman entre sí un ángulo de 120° , cumpliéndose además que $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$ y $|\mathbf{a}_3| = c$. Los parámetros de la celda unitaria de la celda wurtzita son a, c , y el parámetro interno u , el cual se da en unidades del parámetro c . Para un caso ideal $u = 3/8$ y $c/a = \sqrt{8/3}$.

Por otro lado, la celda primitiva de la estructura wurtzita en el espacio recíproco es también una red hexagonal, sólo que con una rotación de ejes y le corresponde un prisma hexagonal como primera zona de Brillouin (Fig. 3.2)

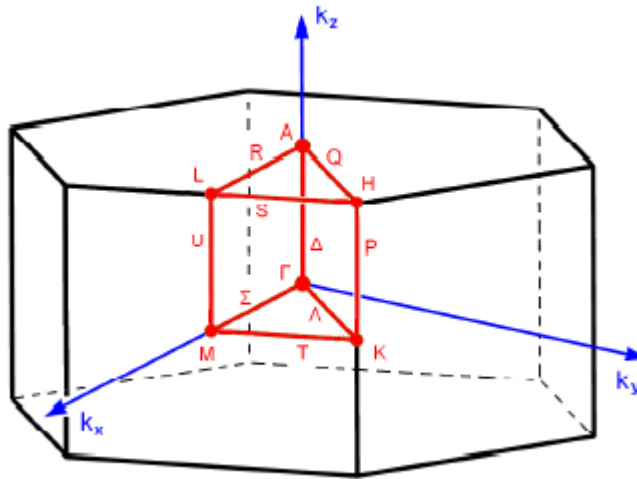


Figura 3.2: Celda primitiva en el espacio recíproco para una estructura wurtzita. Primera zona de Brillouin con los puntos y caminos de alta simetría.

3.2.1 Superceldas $2ax2ax2c$ y $2ax2ax4c$

El método de superceldas consiste en considerar una celda no primitiva de mayor tamaño y repetirla periódicamente en las direcciones cristalinas: $[1\bar{1}00]$, $[11\bar{2}0]$, $[0001]$. Este método es útil para estudiar impurezas o defectos en sólidos que destruyen la simetría traslacional. En el método de la supercelda el defecto se reproduce periódicamente pero sin interacción entre defectos. El modelo será más óptimo en cuanto menor sea la densidad de defectos por supercelda.

En la figura 3.3 se ilustra una supercelda $2ax2ax2c$ con 32 átomos: 16 cationes (Al o Ga) y 16 aniones (N). Esta supercelda está conformada por 8 celdas unitarias tipo wurtzita, con 4 átomos cada una, y parámetros de red a , c y u . Los nuevos parámetros de red para la supercelda $2ax2ax2c$ son: $a_1=2a$, $c_1=2c$ y $u_1=u/2$ y las nuevas posiciones para los 32 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.1.

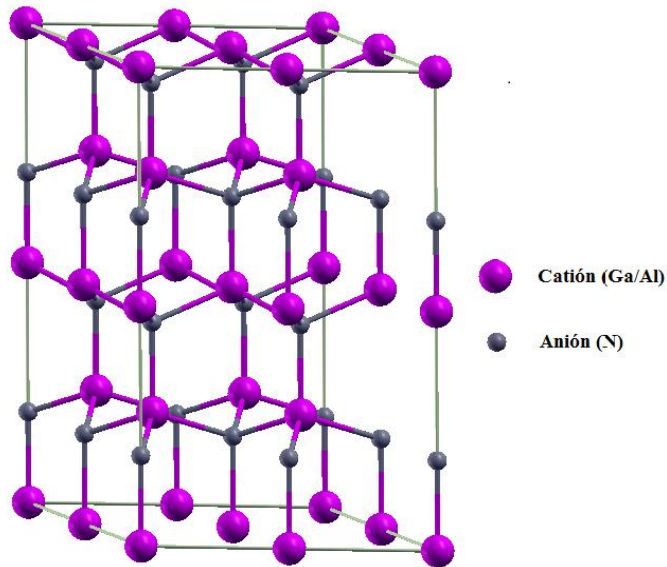


Figura 3.3: Supercelda $2a \times 2a \times 2c$ (AlN o GaN) con 32 átomos; 16 átomos de Al o Ga y 16 de N.

Posiciones atómicas para los cationes Ga o Al, en unidades de cristal, en la supercelda $2ax2ax2c$ (AlN o GaN).	Posiciones atómicas para el anión N en unidades de cristal en la supercelda $2ax2ax2c$ (AlN o GaN).
$(0, 0, 0)$ $(a_1/6, a_1/3, c_1/4)$ $(a_1/2, 0, 0)$ $(2a_1/3, a_1/3, c_1/4)$ $(0, a_1/2, 0)$ $(a_1/6, 5a_1/6, c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, 0)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, c_1/4)$ $(0, 0, c_1/2)$ $(a_1/6, a_1/3, 3c_1/4)$ $(a_1/2, 0, c_1/2)$ $(2a_1/3, a_1/3, 3c_1/4)$ $(0, a_1/2, c_1/2)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 3c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1/2)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 3c_1/4)$	$(0,0,2u_1)$ $(a_1/6, a_1/3, 2u_1 + c_1/4)$ $(a_1/2, 0, 2u_1)$ $(2a_1/3, a_1/3, 2u_1 + c_1/4)$ $(0, a_1/2, 2u_1)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 2u_1 + c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, 2u_1)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 2u_1 + c_1/4)$ $(0, 0, 2u_1 + c_1/2)$ $(a_1/6, a_1/3, 2u_1 + 3c_1/4)$ $(a_1/2, 0, 2u_1 + c_1/2)$ $(2a_1/3, a_1/3, 2u_1 + 3c_1/4)$ $(0, a_1/2, 2u_1 + c_1/2)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 2u_1 + 3c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, 2u_1 + c_1/2)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 3c_1/4)$

Tabla 3.1: Posiciones atómicas en unidades de cristal para los cationes (Al o Ga) y los aniones (N) en la supercelda $2ax2ax2c$ (AlN o GaN) con 32 átomos; 16 átomos de Al o Ga y 16 de N. Los nuevos parámetros de red de la supercelda $2ax2ax2c$ están representados por las letras a_1 , c_1 y u_1 , y sus valores están dados en función de los parámetros de red a , c y u de la celda unitaria tipo wurtzita $axaxc$, por las siguientes expresiones: $a_1 = 2a$, $c_1 = 2c$ y $u_1 = u/2$.

En la figura 3.4 se ilustra una supercelda $2ax2ax4c$ con 64 átomos: 32 cationes (Al o Ga) y 32 aniones (N). Esta supercelda está conformada por 16 celdas unitarias tipo wurtzita con 4 átomos cada una y parámetros de red a , c y u .

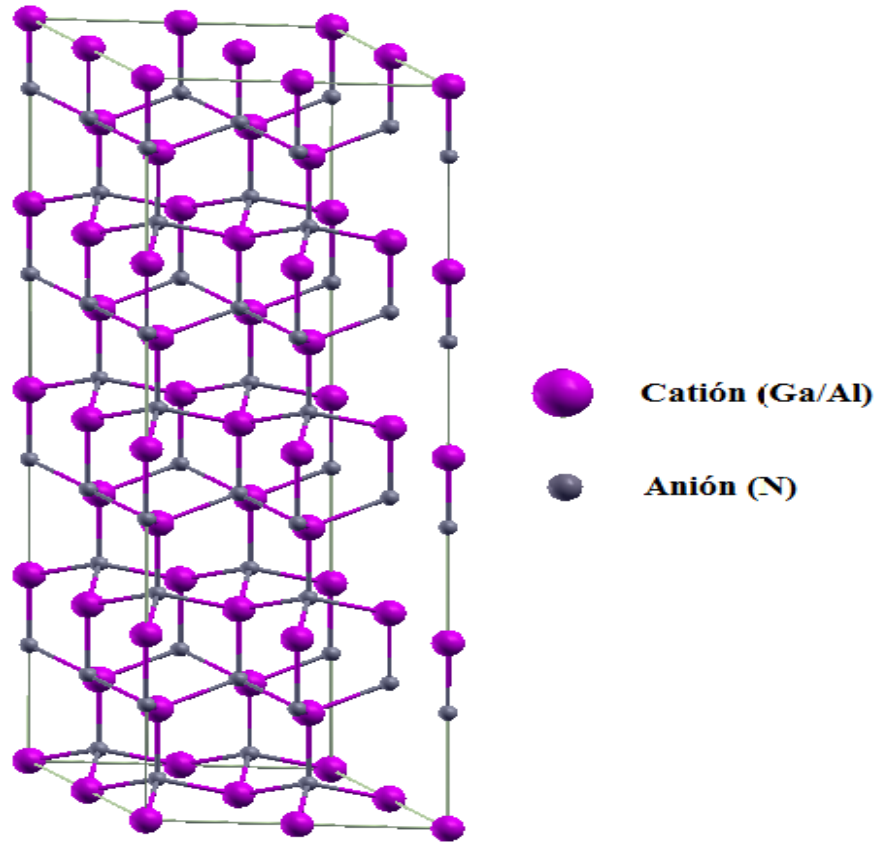


Figura 3.4: Supercelda $2ax2ax4c$ (AlN o GaN) con 64 átomos; 32 átomos de Al o Ga, y 32 átomos de N.

Los nuevos parámetros de red para la supercelda $2ax2ax4c$ son: $a_1=2a$, $c_1=4c$ y $u_1=u/4$ y las nuevas posiciones para los 64 átomos de la nueva base se presentan en la tabla 3.2.

Posiciones atómicas para los cationes Ga o Al, en unidades de cristal, en la supercelda $2ax2ax2c$ (AlN o GaN).	Posiciones atómicas para el anión N en unidades de cristal en la supercelda $2ax2ax2c$ (AlN o GaN).
$(0, 0, 0)$ $(0, a_1/2, 0)$ $(a_1/2, 0, 0)$ $(a_1/2, a_1/2, 0)$ $(a_1/6, a_1/3, c_1/8)$ $(a_1/6, 5a_1/6, c_1/8)$ $(2a_1/3, a_1/3, c_1/8)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, c_1/8)$ $(0, 0, c_1/4)$ $(0, a_1/2, c_1/4)$ $(a_1/2, 0, c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1/4)$ $(a_1/6, a_1/3, 3c_1/8)$ $(2a_1/3, a_1/3, 3c_1/8)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 3c_1/8)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 3c_1/8)$ $(0, 0, c_1/2)$ $(0, a_1/2, c_1/2)$ $(a_1/2, 0, c_1/2)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1/2)$ $(a_1/6, a_1/3, 5c_1/8)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 5c_1/8)$ $(2a_1/3, a_1/3, 5c_1/8)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 5c_1/8)$ $(0, 0, 3c_1/4)$ $(0, a_1/2, 3c_1/4)$ $(a_1/2, 0, 3c_1/4)$ $(a_1/2, a_1/2, 3c_1/4)$ $(a_1/6, a_1/3, 7c_1/8)$ $(2a_1/3, a_1/3, 7c_1/8)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 7c_1/8)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 7c_1/8)$	$(0, 0, c_1/4 - 4u_1)$ $(0, a_1/2, c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/2, 0, c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/6, a_1/3, c_1/8 - 4u_1)$ $(a_1/6, 5a_1/6, c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, a_1/3, c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, c_1/8 - 4u_1)$ $(0, 0, c_1/2 - 4u_1)$ $(0, a_1/2, c_1/2 - 4u_1)$ $(a_1/2, 0, c_1/2 - 4u_1)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/6, a_1/3, 3c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, a_1/3, 3c_1/8 - 4u_1)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 3c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 3c_1/8 - 4u_1)$ $(0, 0, 3c_1/4 - 4u_1)$ $(0, a_1/2, 3c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/2, 0, 3c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/2, a_1/2, 3c_1/4 - 4u_1)$ $(a_1/6, a_1/3, 5c_1/8 - 4u_1)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 5c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, a_1/3, 5c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 5c_1/8 - 4u_1)$ $(0, 0, c_1 - 4u_1)$ $(0, a_1/2, c_1 - 4u_1)$ $(a_1/2, 0, c_1 - 4u_1)$ $(a_1/2, a_1/2, c_1 - 4u_1)$ $(a_1/6, a_1/3, 7c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, a_1/3, 7c_1/8 - 4u_1)$ $(a_1/6, 5a_1/6, 7c_1/8 - 4u_1)$ $(2a_1/3, 5a_1/6, 7c_1/8 - 4u_1)$

Tabla 3.2: Posiciones atómicas en unidades de cristal para los cationes (Al o Ga) y los aniones (N) en la supercelda $2ax2ax4c$ (AlN o GaN) con 64 átomos; 32 átomos de Al o Ga y 32 de N. Los nuevos parámetros de red de la supercelda $2ax2ax4c$ están representados por las letras a_1 , c_1 y u_1 , y sus valores están dados en función de los parámetros de red a , c y u de la celda unitaria tipo wurtzita $axaxc$, por las siguientes expresiones: $a_1 = 2a$, $c_1 = 4c$ y $u_1 = u/4$.

En nuestro caso particular, para estudiar el comportamiento magnético de los compuestos ternarios resultantes, se hizo cálculos de energía total con las posiciones relajadas en una concentración de 6.25% del metal de transición (MT) en superceldas $2ax2ax2c$ y $2ax2ax4c$; para esto, se reemplazó inicialmente el catión ubicado en la posición (0.5,0.5,0.5) de la supercelda $2ax2ax2c$ por un MT, lo que representa una concentración del 6.25%, y se hizo cálculos de energía total para los estados nomagnético (NM) y ferromagnético (FM); posteriormente, se reemplazaron dos cationes ubicados en las posiciones (0.5,0.5,0.25) y (0.5,0.5,0.75) de la supercelda $2ax2ax4c$ por dos MT de la misma especie, lo que representa también una concentración del 6.25%, y se realizó cálculos de energía total con las posiciones relajadas para el estado AFM. La menor energía de las tres energías calculadas anteriormente (NM, FM y AFM) determinará el estado magnético correspondiente del compuesto ternario en su estado base.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran las superceldas $2ax2ax2c$ y $2ax2ax4c$ dopadas respectivamente con 1 MT y 2 MT en una concentración del 6.25% para ambas.

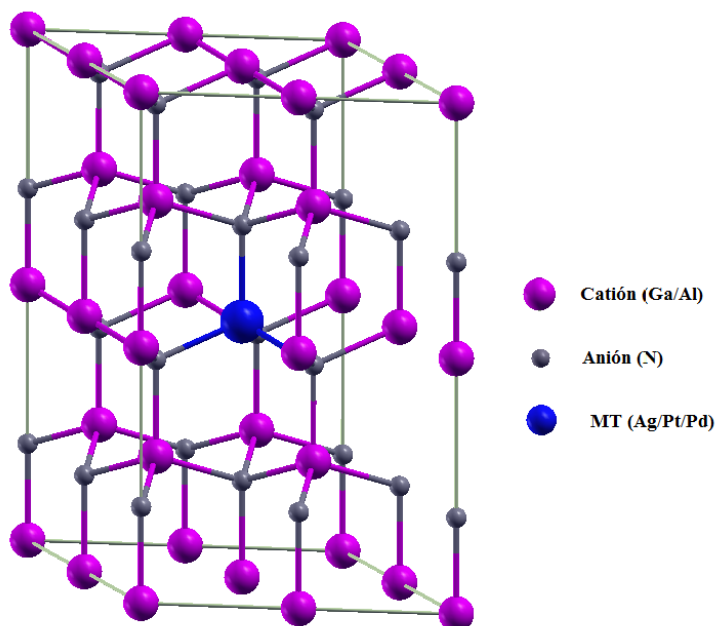


Figura 3.5: Supercelda $2ax2ax2c$ dopada con 1 MT en una concentración del 6.25%.

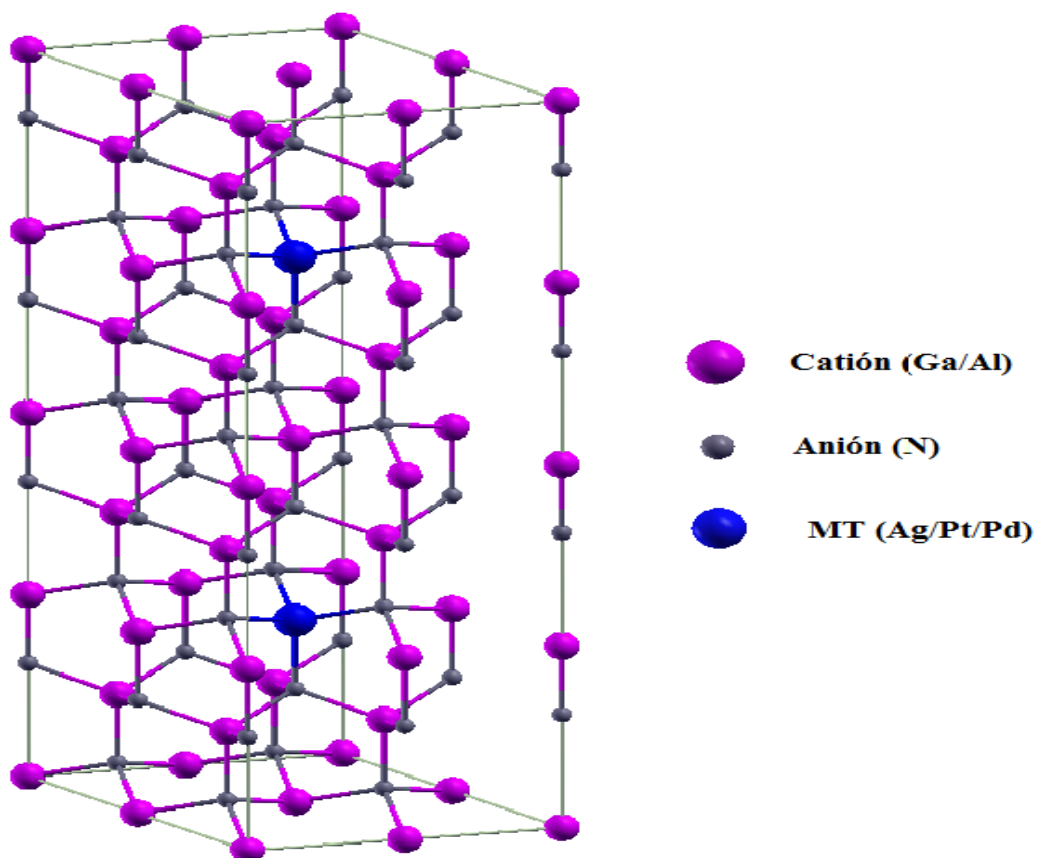


Figura 3.6: Supercelda $2ax2ax4c$ dopada con 2MT en una concentración del 6.25%

Para verificar los resultados anteriores obtenidos en las superceldas $2ax2ax2c$ y $2ax2ax4c$ respecto al comportamiento magnético de los compuestos ternarios resultantes, se realizó cálculos de energía total en una concentración del 12.5% de Ag, para esto 2 cationes (Al o Ga), separados una distancia de 6.0 \AA y ubicados en las posiciones $(2/3, 1/3, 0.25)$ y $(2/3, 5/6, 0.75)$ de la supercelda $2ax2ax2c$, fueron reemplazados por dos MT del mismo tipo. En los cálculos de energía total fueron considerados los estados NM, FM y AFM.

La figura 3.7 muestra la supercelda $2ax2ax2c$ dopada con 2 MT en una concentración del 12.5%.

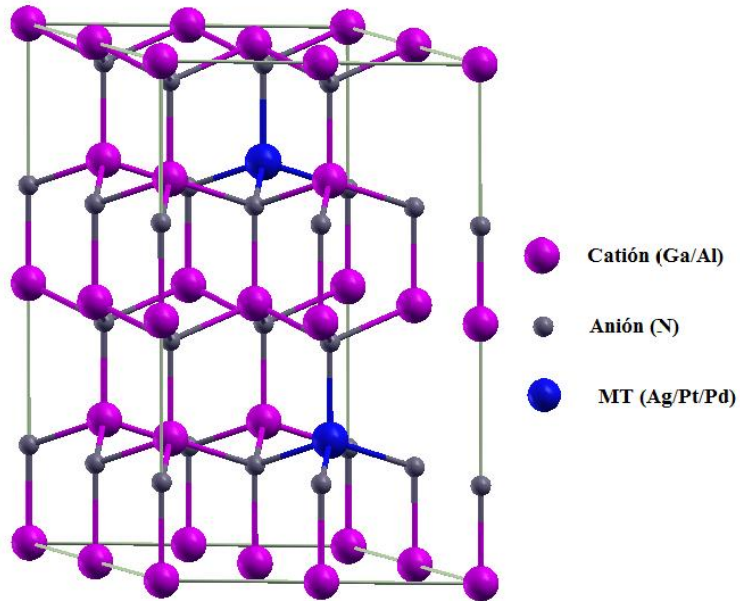


Figura 3.7: Supercelda $2ax2ax2c$ dopada con 2 MT en una concentración del 12.5%

3.2.2 Supercelda $3ax3ax2c$

En la figura 3.8 se ilustra una supercelda $3ax3ax2c$ con 72 átomos: 36 átomos de Al o GA, y 36 átomos de N. Esta supercelda está conformada por 18 celdas unitarias tipo wurtzita, con 4 átomos cada una, y parámetros de red a , c y u . Los nuevos parámetros de red para esta supercelda son: $a_1 = 2a$, $c_1 = (2c/3a)a_1$ y $u_1 = u/2$.

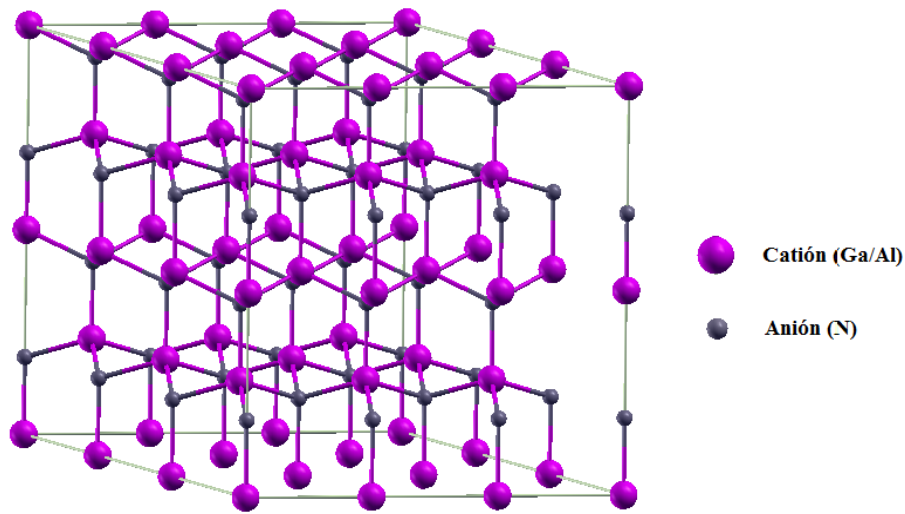


Figura 3.8: Supercelda $3ax3ax2c$ con 72 átomos; 36 átomos de Al o Ga, y 36 átomos de N.

Para confirmar los resultados obtenidos anteriormente acerca del comportamiento magnético de los compuestos ternarios, se realizó cálculos de energía total usando 72 átomos en una celda $3ax3ax2c$ y sustituyendo 2 cationes por 2 MT separados una distancia de 7.7 \AA , lo cual corresponde a una concentración del 5.55 % del MT.

La figura 3.9 ilustra una supercelda $3ax3ax2c$ con 72 átomos; 34 cationes (Al o Ga) , 36 aniones (N) y 2MT.

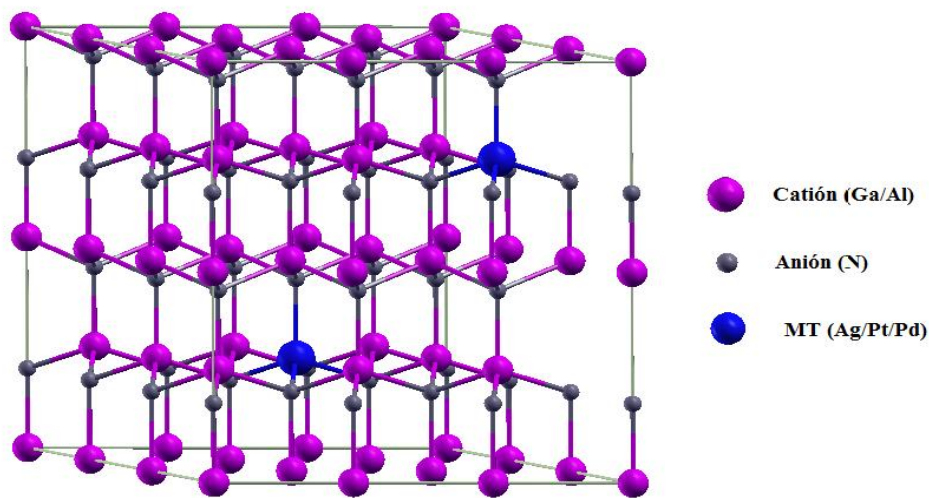


Figura 3.9: Supercelda $3ax3ax2c$ dopada con 2 MT en una concentración del 5.55%

3.3 Optimización estructural

Para encontrar los valores de las constantes de red en la geometría de equilibrio de la fase wurtzita, tanto de los semiconductores GaN y AlN, como para la de los semiconductores diluidos en estudio, se realizaron cálculos de energía total como una función del volumen de la celda unitaria. La optimización estructural del estado base de los nitruros bajo estudio, se obtuvo a partir de la minimización de la energía de la estructura cristalina wurtzita con respecto a los parámetros: volumen de la celda unitaria, c/a y u . Para lograr lo anterior se procedió de la siguiente forma.

En primer lugar se optimizaron el volumen y la relación c/a del GaN y AlN puros (fig. 3.1). Para esto, inicialmente se optimizó el volumen de estos semiconductores, variando los valores de a , pero manteniendo constantes el parámetro interno u , previamente optimizado (fig.3.1), y el valor $c/a = \sqrt{3/8}$ (estructura wurtzita ideal). Posteriormente, con el volumen de equilibrio obtenido y partiendo del valor de c/a ideal, se procedió hallar el valor de c/a a partir de la optimización de la energía como una función de c/a , manteniendo fijos el volumen de equilibrio optimizado de la celda unitaria wurtzita y el parámetro interno u . Para esto, se efectuaron cálculos de energía total para los distintos c/a mayores y menores al valor ideal. Con los resultados de cada cálculo se construye una curva de energía contra volumen para esta fase estructural. Los puntos calculados (E ; c/a) se ajustan a una función polinomial, donde los coeficientes de ajuste se determinan por el método de mínimos cuadrados y se obtiene el valor de la razón c/a de equilibrio que minimiza la energía. Finalmente, con c/a fijo, los valores de energía en función del volumen se ajustan por el método de mínimos cuadrados a la ecuación de estado de Murnaghan [32] con el fin de obtener la energía de equilibrio $E_0 = E(V_0)$, el volumen de equilibrio V_0 , y consecuentemente la constante de red óptima a :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{V_0/V}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 3.1$$

Donde $B_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$ es el módulo de volumen y representa físicamente la energía requerida para producir en el cristal una determinada deformación. El subíndice T indica que la temperatura permanece constante cuando se realiza la derivada. La derivada del módulo de volumen con respecto a la presión, manteniendo T constante, viene dada por la relación $B'_0 = (\partial B_0/\partial P)_T$.

En segundo lugar, una vez optimizados el volumen de la celda unitaria y la relación c/a para los semiconductores puros GaN y AlN, se procedió a optimizar, con estos valores hallados, el volumen de las superceldas $2ax2ax2c$ de los semiconductores diluidos $Ag_xAl_{1-x}N$, $Pd_xAl_{1-x}N$, $Ag_xGa_{1-x}N$ y $Pt_xGa_{1-x}N$, $x = 0.0625$, y sus parámetros de red a y c/a . Proceso que se realizó a partir de la minimización de la energía de la estructura cristalina con respecto al volumen, el parámetro interno u y la relación c/a , de una forma similar al realizado con los semiconductores AlN y GaN. Antes de realizar este proceso de optimización se reemplazó el catión localizado en la posición (0.5,0.5,0.5) de las correspondientes superceldas $2ax2ax2c$ por el metal de transición respectivo. Una vez optimizados los parámetros de red a y c/a , y relajadas las posiciones atómicas en cada una de las superceldas de los diluidos nitruros en estudio, se realizaron cálculos de energía total con polarización de espín (E_{FM}), y sin polarización (E_{NM}), en las superceldas $2ax2ax2c$ en concentraciones del 6.25% y 12.5 %. Estos resultados permitieron determinar la diferencia energética (ΔE) con respecto al compuesto sin polarización de espín, y así determinar si el compuesto presenta propiedades magnéticas, mediante la relación:

$$\Delta E = E_{FM} - E_{NM}$$

En el caso de resultar magnético, es decir, en caso de que la energía del compuesto con polarización sea más baja, se determina si el material es ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AFM), para esto se comparan las energías obtenidas para el caso FM y AFM, la energía más baja entre las dos determina la naturaleza magnética del material:

$$\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$$

Estos cálculos permitieron obtener también el valor de la magnetización en magnetones de Bohr/celda. En el caso del dopaje de nitruro de galio con metales de transición $4d$ y $5d$, se realizó además cálculos de energía total con polarización de espín, como sin polarización, en las superceldas $3a \times 3a \times 2c$ en una concentración del 5.55% de impurezas.

Finalmente, se realizó un estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de los semiconductores diluidos a partir de cálculos de la densidad de carga, densidad de estados total y parcial, y de la estructura de bandas. Esta última se representó por gráficas de energía en función del vector de onda \vec{k} en los caminos de alta simetría de la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.

4. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS AlN Y GaN

4.1 Propiedades del compuesto AlN

El nitruro de aluminio es un semiconductor que cristaliza en condiciones normales de presión y temperatura en la fase wurtzita. En los últimos años ha sido intensamente investigado debido a sus propiedades físicas que lo distinguen de otro semiconductor. Se caracteriza por su estabilidad a alta temperatura y una amplia brecha de energía directa. Siendo además esta medida la de mayor valor para los semiconductores del grupo III-V. El valor de ella oscila de 6.28 eV (5°K), a 6.2 eV (temperatura ambiente) [33,34].

La amplia brecha de energía del AlN, el hecho de que esta sea directa y su alto punto de fusión, 2800°C, hacen de él un gran candidato para aplicaciones tecnológicas, especialmente en el diseño de dispositivos optoelectrónicos que trabajan en el rango UV a altas temperaturas [34-38]. A continuación se presentan los resultados para las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario AlN en la fase wurtzita.

4.1.1 Propiedades estructurales

En la figura 4.1(a) se muestra la gráfica de energía total contra volumen, ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan. La energía está dada en eV y el volumen en Å³. Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad, hay dos moléculas de AlN en la celda unitaria de la fase wurtzita. En la figura 4.1(b) se muestra la gráfica de energía total contra c/a para la estructura wurtzita. El valor mínimo de la energía corresponde al valor óptimo correspondiente de $c/a = 1.603$.

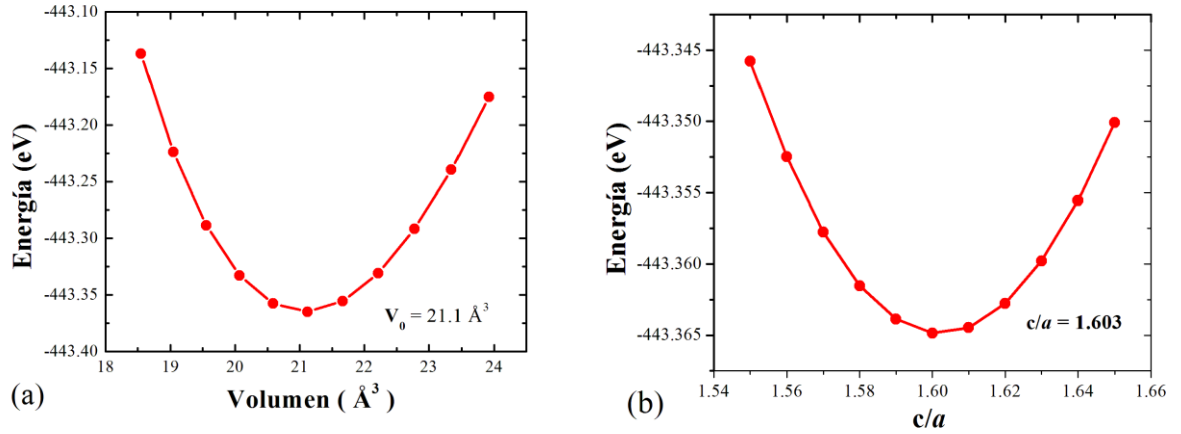


Figura 4.1: a) Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen. b) Energía total (en eV por fórmula unidad) en función de c/a . Los puntos en rojo corresponden a los valores calculados y la línea en rojo al ajuste polinomial.

En la tabla 4.1 se presentan los parámetros estructurales calculados para el semiconductor AlN en la fase wurtzita. Los valores calculados para las constantes de red a y c/a , aunque sobreestiman ligeramente los valores experimentales hallados para las mismas constantes en 0.289 % y 0.125%, respectivamente, están muy próximos a los valores experimentales reportados.

Ref.	a (Å)	c/a	V_0 (Å³)	B_0 Gpa	E_0 eV	Método
Presente	3.120	1.603	21.1	194.1	–	PPUS
[39]	3.109	1.601	20.8	–	-12.071	PPUS
[40]	3.113	1.619	21.1	192	-11.403	PPCN
[41]	3.111	1.601	20.9	–	–	EXP.
[42-43]	–	–	–	185-212	–	EXP.
[40]	–	–	–	–	- 11.669	EXP.

Tabla 4.1: Parámetros estructurales del AlN en la fase wurtzita calculados con la aproximación GGA-PBE. Se presenta la constante de red a , la razón c/a , el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 y la energía mínima E_0 . Se presentan además resultados experimentales (EXP.), y reportados por otros autores empleando pseudopotenciales ultrasuaves (PPUS) y conservadores de la norma (PPCN).

4.1.2 Propiedades electrónicas

En esta sección se analizarán la Densidad de Estados total y parcial (DOS: Density Of States:), y la estructura de bandas del compuesto AlN en la fase estructural wurtzita.

Estructura de Bandas y Densidad de Estados del AlN en la fase wurtzita

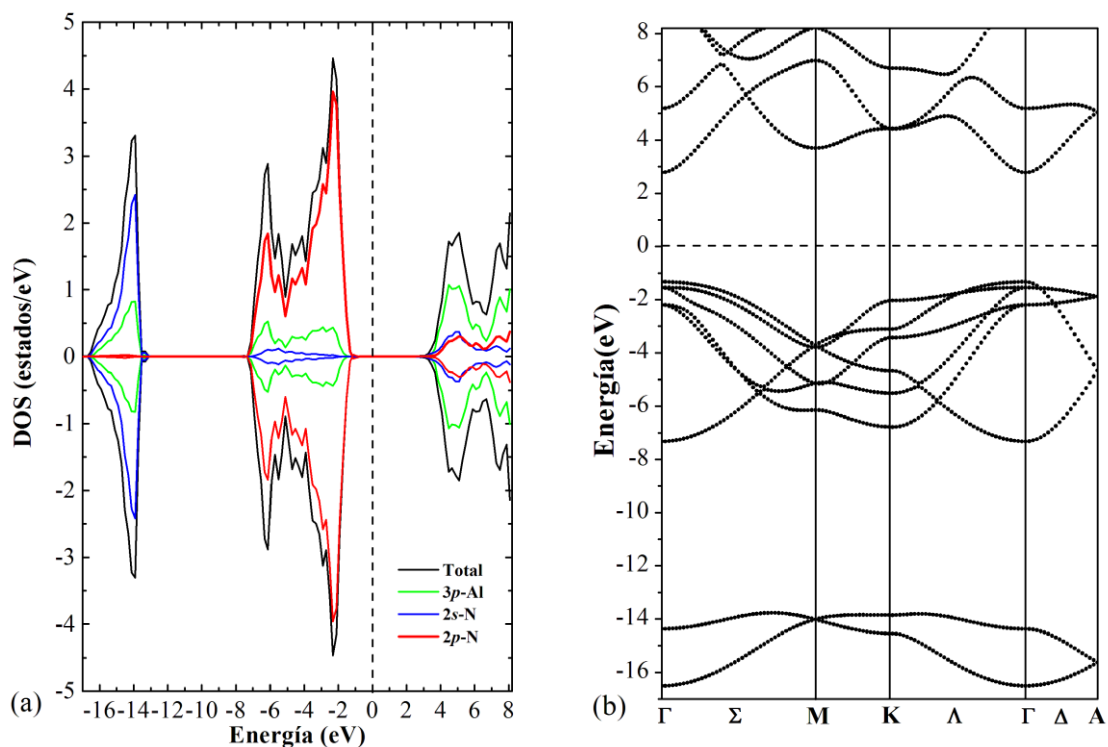


Figura 4.2: Figura a) Densidad de estados del AlN en la fase Wurtzita en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales. Figura b): Estructura de bandas del AlN en la fase wurtzita en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En la figura 4.2 se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas del AlN (figuras 4.2 (a) y 4.2 (b), respectivamente) en la fase wurtzita a presión cero. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi para ambas gráficas; por debajo de este nivel se encuentra la banda de valencia y por encima se localiza la banda de conducción.

En la fig. 4.2 (a) se observan la contribución total (líneas continuas negras) y por orbitales de los átomos que conforman el compuesto: Aluminio y Nitrógeno. Para el aluminio sólo se ha dibujado la contribución del orbital p (líneas rojas), debido a que la contribución de los orbitales s es relativamente baja. En esta figura se observan además tres regiones, la primera es una región por debajo de -14eV y constituye un pico alrededor de -14 eV formado principalmente por electrones $2s$ del N, con una pequeña contribución de electrones $3p$ del Al; la segunda región entre -7 eV y el nivel de Fermi, está formada, principalmente, por electrones $2p$ del N con una pequeña contribución de electrones $3p$ del Al. La tercera región está localizada por encima del nivel de Fermi. La mayor contribución la hacen los electrones $3p$ del Al, con un pequeño aporte de los electrones pertenecientes a los orbitales $2s$ y $2p$ del N. Se observa un comportamiento semiconductor con una gran brecha de energía prohibida entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, cuyo valor es $\sim 4.2\text{ eV}$. Lo que confirma la tendencia que tiene GGA-PBE de subestimar el valor de la brecha de energía en los semiconductores [28].

En la estructura de bandas presentada en la gráfica 4.2(b) de la figura 4.2, se observa en el eje vertical la energía en eV ; y, en el eje horizontal, los puntos k a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB). En ella se confirma el comportamiento semiconductor del AlN encontrado en la gráfica de DOS, con una brecha de energía de $\sim 4.2\text{ eV}$. Se muestra además una brecha de energía directa, con el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en la posición Γ en el eje horizontal. En esta figura se observan además las tres regiones mencionadas en la gráfica de DOS; la región por debajo de -14eV , conformada principalmente por electrones $2s$ del N y con una pequeña contribución de electrones $3p$ del Al. La región más amplia, entre -7 eV y el nivel de Fermi, formada principalmente por electrones $2p$ del N y con una pequeña contribución de electrones $3p$ del Al. Y por último, la región localizada por encima del nivel de Fermi, donde la mayor contribución es hecha por los electrones $3p$ del Al, con un pequeño aporte de los electrones pertenecientes a los orbitales $2s$ y $2p$ del N.

4.2 Propiedades del compuesto GaN

4.2.1 Propiedades estructurales

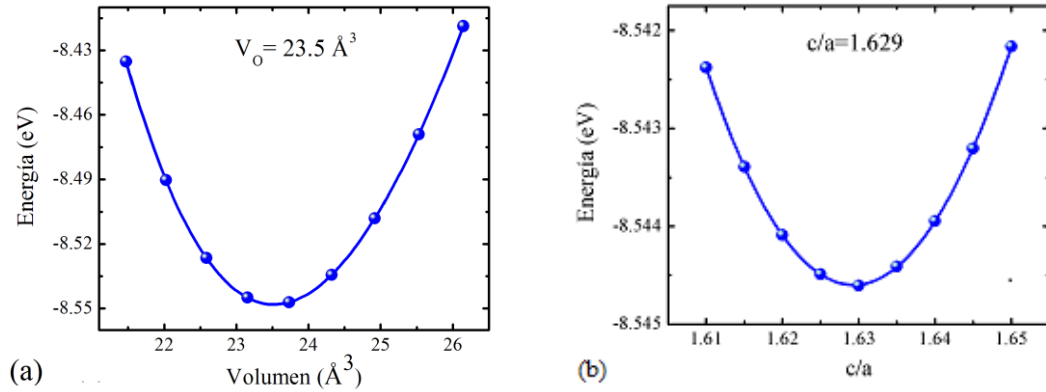


Figura 4.3: a) Energía total (en eV por fórmula unidad) en función del volumen. b) Energía total (en eV por fórmula unidad) en función de c/a . Las esferas en azul corresponden a los valores calculados y la línea en azul al ajuste polinomial.

En la figura 4.3 se muestran las gráficas de energía total contra volumen (4.3 (a)) y la energía total contra c/a (4.3 (b)) para el compuesto GaN en la estructura wurtzita. La energía está dada en eV y el volumen en \AA^3 . Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad, hay dos moléculas de GaN en la celda unitaria de la fase wurtzita.

Ref.	$a \left(\overset{\circ}{\text{\AA}} \right)$	c/a	$V_0 \left(\overset{\circ}{\text{\AA}}^3 \right)$	$B_0 \text{ Gpa}$	$E_0 \text{ eV}$	Método
Presente	3.218	1.629	23.5	171	-8.55	PPUS
[39]	3.199	1.634	23.15	184	-9.27	PPUS
[40]	3.245	1.632	23.15	172	- 8.27	PPCN
[44]	3.189	1.626	22.84	188-210	-9.06	EXP.

Tabla 4.2: Parámetros estructurales del GaN en la fase wurtzita calculados con la aproximación GGA-PBE. Se presenta la constante de red a , la razón c/a , el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 y la energía mínima E_0 . Se presentan además resultados experimentales (EXP.) y reportados por otros autores, empleando pseudopotenciales ultrasuaves (PPUS) y conservadores de la norma (PPCN).

En la tabla 4.2 se presentan los parámetros estructurales calculados para el semiconductor GaN en la estructura wurtzita. Los valores calculados para las constantes de red a y c/a , aunque sobreestiman ligeramente los valores experimentales hallados para las mismas constantes en 0.91% y 0.18%, respectivamente, están muy próximos a los valores experimentales reportados.

4.2.2 Propiedades electrónicas

En esta sección se analizarán la densidad de estados y la estructura de bandas del compuesto GaN en la fase estructural wurtzita.

Estructura de bandas y densidad de estados del GaN en la fase wurtzita

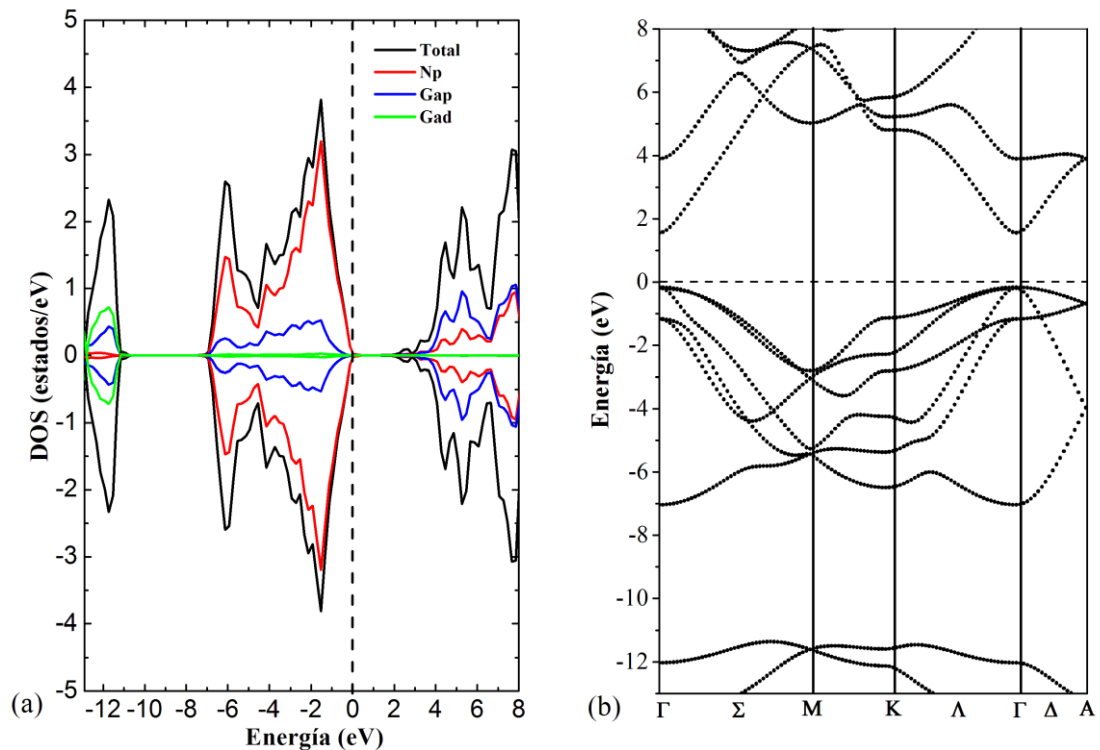


Figura 4.4: Figura a) Densidad de estados del GaN en la fase wurtzita en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$). Se muestra la densidad de estados total y parcial por orbitales.

Figura b): Estructura de bandas del GaN en la fase wurtzita en condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ($P = 0$).

En las gráficas a) y b) de la figura 4.4, se muestran respectivamente la densidad de estados y la estructura de bandas del GaN en la fase wurtzita a presión cero. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi para ambas gráficas; por debajo de este nivel se encuentra la banda de valencia y por encima se localiza la banda de conducción. En la fig.4.4(a) se observan la contribución total (líneas continuas negras), y por orbitales de los átomos que conforman el compuesto: Galio y Nitrógeno. Para el Ga sólo se han dibujado la contribución de los orbitales p y d (líneas azules y verdes, respectivamente), debido a que la contribución de los orbitales s es relativamente baja. En esta figura se observan además tres regiones. La primera es una región por debajo de -11 eV , constituida principalmente por electrones $4p$ y $3d$ del Ga; la segunda región, entre -7 eV y el nivel de Fermi, está formada principalmente por electrones $2p$ del N, con una pequeña contribución de electrones $4p$ del Ga. La tercera región está localizada por encima del nivel de Fermi. La mayor contribución la hacen los electrones $4p$ del Ga y los electrones pertenecientes a los orbitales $2p$ del N. Se observa un comportamiento semiconductor con una brecha de energía prohibida entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, cuyo valor es $\sim 1.8\text{ eV}$. Lo que confirma una vez más la tendencia que tiene GGA-PBE de subestimar el valor de la brecha de energía en los semiconductores [28].

En la estructura de bandas presentada en la gráfica b) de la figura 4.4, se observa en el eje vertical la energía en eV ; y, en el eje horizontal, los puntos k a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB). En ella se confirma la naturaleza semiconductor del GaN encontrado en la gráfica de DOS, con una brecha de energía de $\sim 1.8\text{ eV}$. Se muestra además una brecha de energía directa, con el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en la posición Γ en el eje horizontal. En esta figura se observan además las tres regiones mencionadas en la gráfica de DOS: la región por debajo de -11 eV , conformada principalmente por electrones $4p$ y $3d$ del Ga. La región más amplia, entre -7 eV y el nivel de Fermi, formada principalmente por electrones $2p$ del N y con una pequeña contribución de electrones $4p$ del Ga. Y por último, la región localizada por encima del nivel de Fermi, donde la mayor contribución es hecha por los electrones $4p$ del Ga y $2p$ del N.

5. PROPIEDADES DE LOS DILUIDOS $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

5.1 El semiconductor diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

5.1.1 Propiedades estructurales del semiconductor diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$

Cuando un átomo de Al es sustituido por un átomo de Ag en la supercelda $2ax2ax2c$, los parámetros de red cambian ligeramente en el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ después de la optimización estructural. Esto se debe principalmente a la diferencia en los valores de los radios covalentes (R_C) y electronegatividades (E_N) entre la plata ($R_C = 1.37 \text{ \AA}$, $E_N = 1.9$) y el aluminio ($R_C = 1.11 \text{ \AA}$, $E_N = 1.5$). La constante de red a se incrementa en 1.15%, mientras que la razón c/a se incrementa en 0.31% (Tabla 5.1).

	Compuesto	a (Å)	c/a
Presente	AlN	3.120	1.603
Presente	$\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	3.156	1.608

Tabla 5.1: Tabla comparativa de los parámetros de red a y c/a para los compuestos AlN y $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

5.1.2 Propiedades electrónicas y magnéticas del diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$

La estructura electrónica del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ se realizó con los parámetros estructurales optimizados y las posiciones atómicas relajadas. En la figura 5.1 se ilustran la estructura de bandas para el semiconductor AlN en la supercelda $2ax2ax2c$ (fig.5.1.a) y para el diluido $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, tanto para los espines mayoritarios como para los minoritarios (figuras 5.1a y 5.1b, respectivamente).

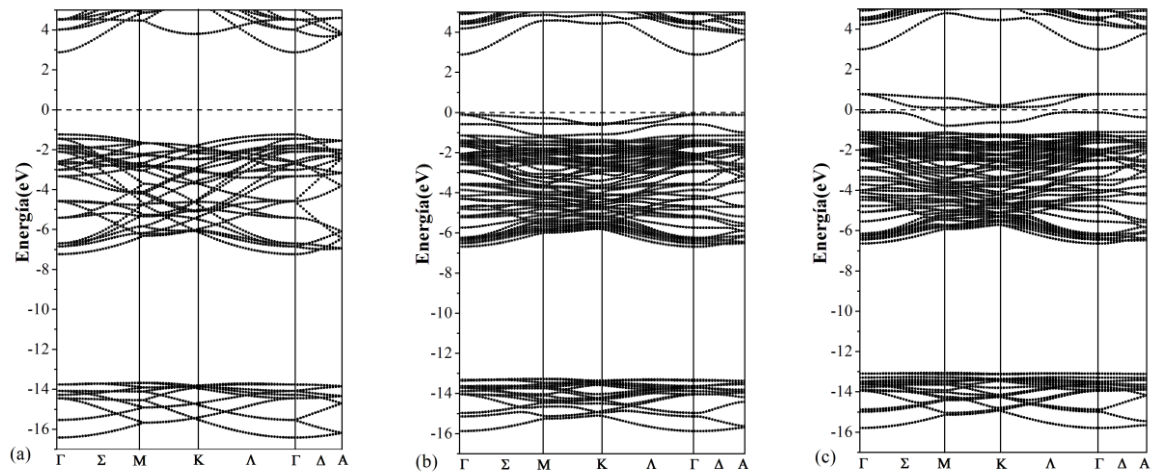


Figura 5.1: Figura a) Estructura de bandas del semiconductor AlN en supercelda $2ax2ax2c$ b) Estructura de bandas para los espines mayoritarios (up) del compuesto $Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N$ c) Estructura de bandas para los espines minoritario (down) del diluido $Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N$.

La figura 5.1(a) muestra que el compuesto AlN es un semiconductor, con una brecha de energía directa de ~ 4.2 eV. La banda de valencia cerca al nivel de Fermi está formada principalmente por los estados $2p-N$, los cuales están localizados en una posición de energía más alta que la de los orbitales $3p-Al$. En las figuras 5.1(b) y 5.1(c) se puede observar que tanto los estados de espines mayoritarios como los minoritarios retienen una brecha de energía, lo cual indica que el AlN dopado con plata todavía mantiene la naturaleza semiconductor del AlN. Al comparar la figura 5.1(a) con las figuras 5.1(b) y 5.1(c), se observa que la brecha de energía del $Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N$ se redujo ~ 1.0 eV. Se observa además que las bandas introducidas por la impureza Ag se encuentran localizadas cerca de la parte superior de la banda de valencia, lo cual indica que AlN dopado con Ag es un semiconductor tipo p . Estos resultados están de acuerdo con recientes estudios experimentales [45] y teóricos [46] para el semiconductor tipo p , ZnO dopado con Ag. En la fig. 5.1(c) se notan algunas bandas vacías y dispersas por encima del nivel de Fermi, lo cual indica huecos deslocalizados en la banda de valencia del semiconductor AlN introducidos por el dopante Ag. La alta polarización de los portadores de conducción es confirmada por el hecho de que los átomos dopantes de Ag están acoplados ferromagnéticamente y porque existe una alta presencia de portadores de conducción en la región de espín

minoritario. Este hecho, la alta polarización de estados responsables de la conducción en $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, es indispensable para aplicaciones en espintrónica. La división de la estructura de bandas en orientaciones de espín mayoritario y minoritario cerca del nivel de Fermi, indica que las impurezas dopantes de Ag se pueden ordenar magnéticamente en el semiconductor AlN. Las bandas de impureza revelan una mayor dispersión entre los puntos K y Γ ; y, una menor, entre los puntos Γ y A. Esto se debe a que existe una mayor separación entre los átomos de plata Ag-Ag en la dirección c, comparada con la misma separación en el plano hexagonal.

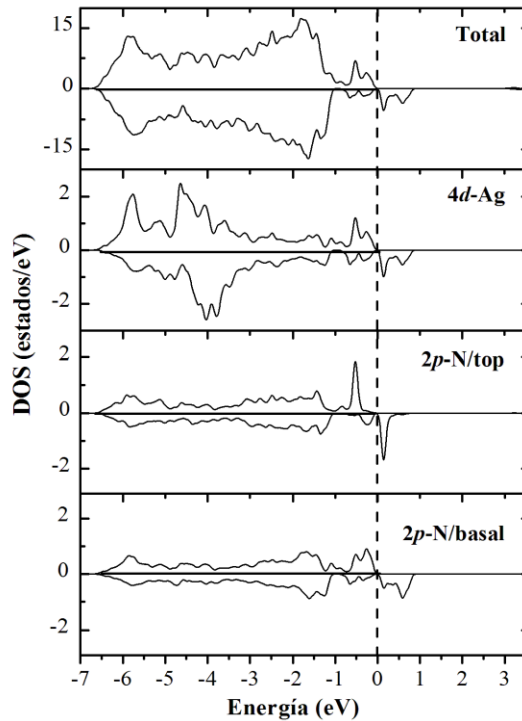


Figura 5.2 Densidad de estados total y parcial del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. Las líneas no continuas indica el nivel de Fermi. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total y parcial para el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, como se muestra en la fig.5.2. Para la densidad total de estados, en la región de polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi,

la cual se debe principalmente a los electrones $2p$ -N y a una menor contribución de los estados $4d$ -Ag. Una contribución similar de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados. En la figura 5.2 se ilustra además, la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $2p$ -N para uno de los estados del nitrógeno en la base del tetraedro AgN_4 ($2p$ -N/basal), así como para los estados del nitrógeno ubicados en la parte superior del tetraedro ($2p$ -N/top). Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $2p$ -N/top, se observa un pico alto muy cerca y debajo del nivel de Fermi (~ 0.5 eV) en la polarización de espín mayoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Este pico se sobrelapa con otros dos de menor altura, correspondiente a los orbitales de los dopantes $4d$ -Ag y $2p$ -N/basal. Por otro lado, algunas bandas desocupadas se localizan arriba del nivel de Fermi, donde no existen estados de espines mayoritarios. Justo arriba del nivel de Fermi, en el canal de espín minoritario de la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $2p$ -N, se observa un alto pico. Este pico es sobrelapado por otros dos de menores alturas, correspondientes a los orbitales $4d$ -Ag y $2p$ -N/basal. En la densidad parcial de estados de espín minoritario para los orbitales $4d$ -Ag y $2p$ -N/basal, se observa por encima y muy próximo al nivel de Fermi, una curva de igual forma en la misma ventana de energía, del nivel de Fermi a ~ 1.0 eV. Por consiguiente, en la densidad total de espín minoritario, tanto los orbitales de $4d$ -Ag, como los de $2p$ -N, contribuyen a los estados desocupados arriba del nivel de Fermi. Este hecho revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales $4d$ del átomo dopante y los estados $2p$ de sus cuatro vecinos nitrógenos más próximos. Como resultado de esta hibridación se produce una magnetización relevante en cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata. Este tipo hibridación p - d podría establecer el carácter ferromagnético en el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. Los resultados obtenidos son consistentes con previos estudios para GaN dopado con Pd, donde se encontró que los estados $4d$ -Pd hibridizan a los estados $2p$ de los nitrógenos vecinos [47]. Es probable que los átomos de plata estén ferromagnéticamente ordenados, aún cuando la plata es un material no magnético en su fase de cristalización.

Para estudiar el comportamiento magnético del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ se hizo cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 5.2.

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry/át)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/át)
1	6.25	NM	-581.9111	-	-	0.0023	- 95.18
1	6.25	FM	-581.9181	1.950	2.010	0.0017	- 0.52
2	6.25	AFM	-581.9180	0	1.985	0.0030	- 94.66

Tabla 5.2: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM-NM, FM-AFM y AFM-NM.

La diferencia de energía (ΔE) entre E_{FM} y E_{AFM} se define como:

$$\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$$

Valores negativos de ΔE significa que el estado base es FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si ΔE está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado [48]. La diferencia de energía obtenida (ΔE) para las configuraciones NM, FM y AFM son mostrada en la tabla 5.2. El estado base del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ es más estable para la configuración FM ($\Delta E = - 0.52 \text{ meV}$). La energía total calculada para el estado con polarización de espín es $\sim 95 \text{ meV}$ más baja que para el estado del espín no polarizado ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}}$). El momento magnético aportado en la polarización de espín es de $1.95 \mu_B$ por supercelda, lo cual es ligeramente más bajo que el obtenido en AlN dopado con Cu ($2.00 \mu_B$) [49] y más alto para el publicado en el AlN dopado con Ti (1.00) [50].

En los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a la contribución del momento magnético en el semiconductor magnético $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, se encuentra que los nitrógenos vecinos del dopante Ag, localizados en la base del tetraedro AgN_4 , son los principales contribuyentes a la magnetización total. Este es un comportamiento diferente a los reportados previamente en la literatura acerca de diluidos magnéticos basados en metales de transición. En ella se encuentra que la principal contribución del momento magnético en los semiconductores diluidos magnéticamente (DMSs) basados en metales de transición (TMs) [49-50-51-52-53], y con otro dopante alternativo [54], se debe al aporte del átomo dopante.

En la fig.5.3 se presenta un esquema del tetraedro AgN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. En él se observa que los nitrógenos vecinos en el plano basal del tetraedro AgN_4 son los principales contribuyentes al momento magnético total, con un aporte de $0.42 \mu_B$ por átomo. El nitrógeno vecino unido a la plata a través del eje z, en la parte superior del tetraedro AgN_4 , hace una contribución de $0.30 \mu_B$ al momento magnético. El átomo dopante Ag hace una contribución al momento magnético de $0.31 \mu_B$.

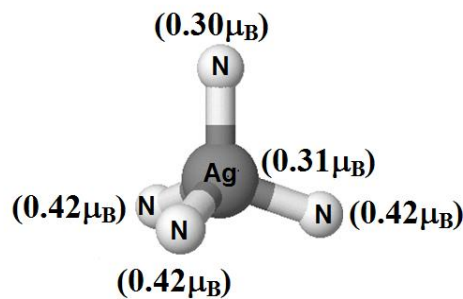


Figura 5.3 Esquema del tetraedro AgN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del diluido $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo en magnetones de Bohr (μ_B).

En la tabla 5.3 se presentan los valores de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata en el tetraedro AgN_4 , antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación atómica. En ella se observa una distorsión estructural local alrededor del átomo

de plata después de la relajación de las posiciones atómicas. Con respecto al valor inicial, se presenta un incremento de 0.253 Å en la longitud de enlace entre la plata y cada uno de los átomos nitrógenos de la base. Se observa además, con respecto al valor inicial, un similar incremento de 0.250 Å en la longitud de enlace entre el dopante Ag y el vecino N localizado en la parte superior del tetraedro.

Tetraedro Basal			Átomo superior		
d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)	d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)
1.918	2.171	0.253	1.938	2.188	0.250

Tabla 5.3: Tabla comparativa de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata en el tetraedro AgN_4 del compuesto $Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N$, antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación de las posiciones atómicas.

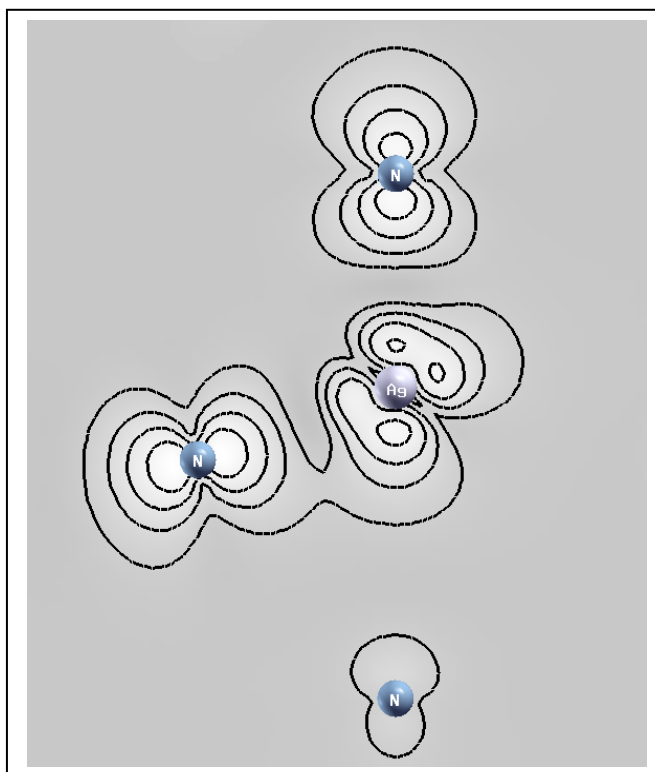


Figura 5.4: Contorno de la diferencia de la distribución de la densidad de carga entre espines mayoritarios y minoritarios en el estado ferromagnético para el compuesto $Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N$. El átomo superior corresponde al átomo N/top y el átomo de la izquierda corresponde al átomo N/basal.

En la fig.5.4 se ilustra la diferencia de la distribución de la densidad de carga entre las polarizaciones de espines mayoritarios y minoritarios en el estado ferromagnético del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

La diferencia de las distribuciones de las densidades de carga de espín muestra un incremento, región blanca, en la densidad de espín mayoritario dentro del tetraedro AgN_4 , lo cual indica que los momentos magnéticos están localizados alrededor de la plata y los N átomos pertenecientes al tetraedro. El acoplamiento ferromagnético entre la impureza Ag y sus cuatro vecinos que le rodean puede ayudar a extender la interacción ferromagnética a los átomos más distantes, lo cual produce un incremento en las propiedades magnéticas del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

Para verificar los resultados anteriores obtenidos en el comportamiento magnético del compuesto AlN dopado con Ag, se realizó cálculos de energía total en una concentración del 12.5% de Ag, es decir, se reemplazaron dos átomos de Al por dos de Ag, con la más larga separación posible de 6.0 Å entre átomos, en una supercelda $2ax2ax2c$ de 32 átomos. En la tabla 5.4 se presenta los resultados obtenidos para estos cálculos.

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
2	12.5	NM	-642.5163	-	-	0.0042	- 104.12
2	12.5	FM	-642.5316	2.040	2.075	0.0040	- 24.02
2	12.5	AFM	-642.5281	0	1.825	0.0037	- 80.06

Tabla 5.4: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $\text{Ag}_x\text{Al}_{x-1}\text{N}$ en una concentración del 12.5% para los estados nomagnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para los estados FM-NM, FM-AFM y AFM-NM.

En los cálculos de energía total fueron considerados los estados ferromagnéticos y antiferromagnéticos. La estructura ferromagnética muestra una energía de 24 meV más baja que el estado antiferromagnético. La energía total calculada en el estado ferromagnético

(antiferromagnético) es 104 meV (80 meV) por átomo dopante más baja que en el estado de espín no polarizado.

En la figura 5.5 se presenta la diferencia de energía total por átomo dopante entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, para concentraciones del 6.25% y 12.5% (tablas 5.2 y 5.4).

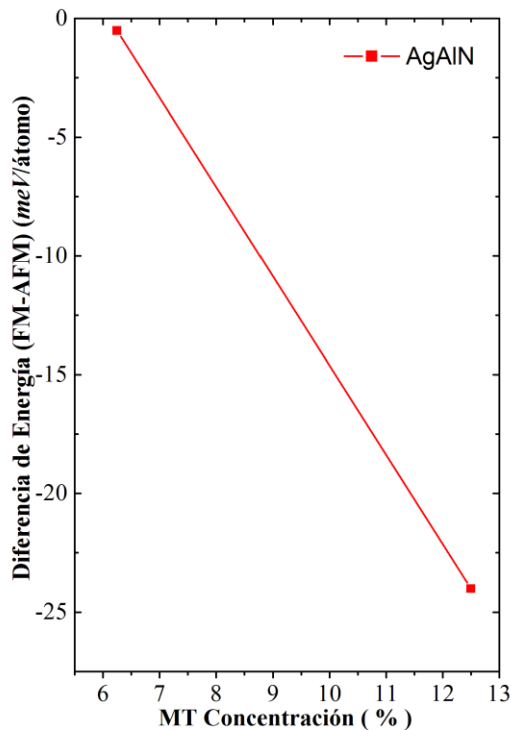


Figura 5.5: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para el compuestos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$ y 0.125 .

En ella se observa que al aumentar la concentración de plata se estabiliza más el estado FM del compuesto. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que a una mayor concentración de átomos dopantes de Ag y a una menor distancia entre ellos (10.15 \AA para una concentración de 6.25%; y, 5.98 \AA para 12.5%), el estado FM será más estable debido a un fuerte acoplamiento entre los átomos dopantes.

En conclusión, los resultados obtenidos al estudiar la estructura electrónica y ferromagnética del semiconductor diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ mediante métodos de primeros principios basado en DFT, muestran que cuando un átomo de Al es sustituido por una impureza de Ag en el semiconductor AlN se obtienen un estado base semiconductor tipo p y un momento magnético total de $1.95 \mu_B$ por supercelda. Además, los cálculos de la densidad de estados revelan que el estado base ferromagnético se origina de la hibridación $p-d$ entre los estados $4d\text{-Ag}$ y $2p\text{-N}$. Este estudio muestra además que los nitrógenos vecinos en el tetraedro AgN_4 son los principales contribuyentes a la magnetización. Se ha encontrado también que la plata exhibe un orden ferromagnético en el semiconductor AlN, a pesar de su naturaleza no magnética. Por consiguiente este estudio revela que los metales de transición $4d$, como la plata, se pueden considerar como dopantes candidatos para producir ferromagnetismo.

5.2. El diluido ternario $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

5.2.1 Propiedades estructurales del diluido $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$

Después de optimizar las constantes de red del compuesto AlN, se optimizaron las constantes de red de este compuesto nitruro al sustituir un átomo de Al por el metal de transición $4d\text{-Pd}$ en la supercelda $2ax2ax2c$. En la tabla 5.5 se comparan los parámetros de red a y c/a para los compuestos AlN y $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. Los resultados muestran un ligero cambio en los parámetros de red a y c/a del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ después de la optimización estructural. Esto se debe principalmente a la diferencia entre los radios covalentes y las electronegatividades entre el paladio ($R_C = 1.12 \text{ \AA}$, $E_N = 2.2$) y el aluminio ($R_C = 1.11 \text{ \AA}$, $E_N = 1.5$). La constante de red a se incrementa en 1.03%, mientras que la razón c/a se incrementa en 0.19%.

	Compuesto	a (Å)	c/a
Presente	AlN	3.120	1.603
Presente	$\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	3.152	1.606

Tabla 5.5: Parámetros de red a y c/a para los compuestos AlN y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$. Se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo para a y c/a de los compuestos AlN y $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

5.2.2 Propiedades electrónicas y magnéticas del $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$ y $x = 0.125$

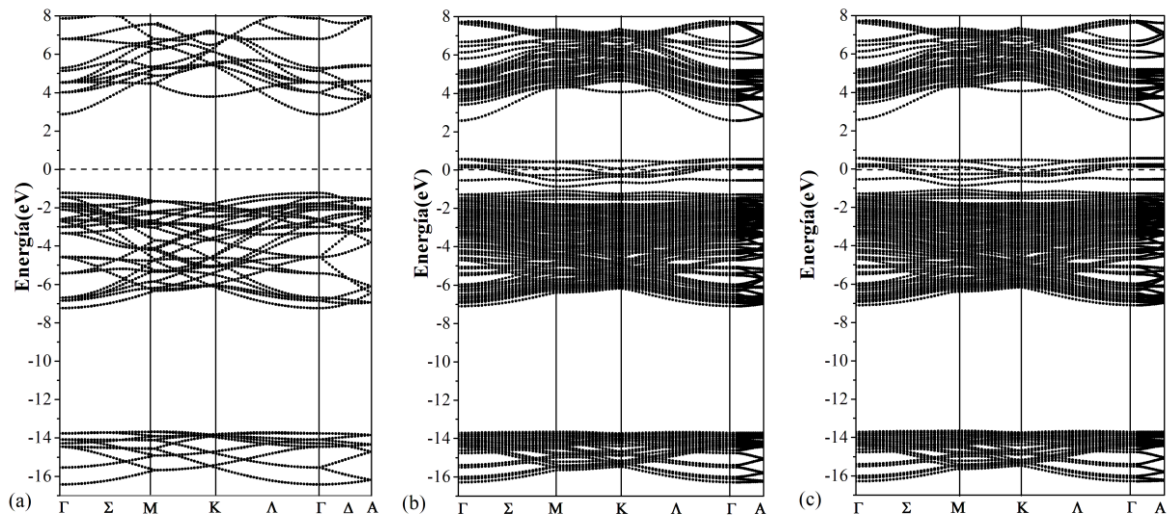


Figura 5.6: Figura a) Estructura de bandas del semiconductor AlN en supercelda $2a \times 2a \times 2c$ b) Estructura de bandas para los espines mayoritarios del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en la configuración AFM c) Estructura de bandas para los espines minoritarios del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en la configuración AFM.

En la figura 5.6 se ilustran la estructura de bandas para el compuesto AlN en la supercelda $2a \times 2a \times 2c$ (fig.5.6.a) y para el compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, tanto para los espines mayoritarios como para los minoritarios (figuras 5.6b y 5.6c, respectivamente). En ellas el nivel de Fermi es llevado a cero. Comparadas las estructuras de bandas del diluido $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ (figuras 5.6b y 5.6c) con la del compuesto puro AlN (fig. 5.6a), se observa que el carácter semiconductor se pierde para ambas orientaciones de espín. Para ambas configuraciones de espín se observa que los orbitales $4d$ -Pd se introducen en la brecha de energía del semiconductor e hibridizan fuertemente con orbitales $2p$ -N. Se nota además que el nivel de Fermi corta las bandas, proporcionando portadores libres.

La semejanza en la estructura de bandas del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en ambas configuraciones de espín (fig. 5.6b y 5.6c) indica que la polarización total de espín es cero.

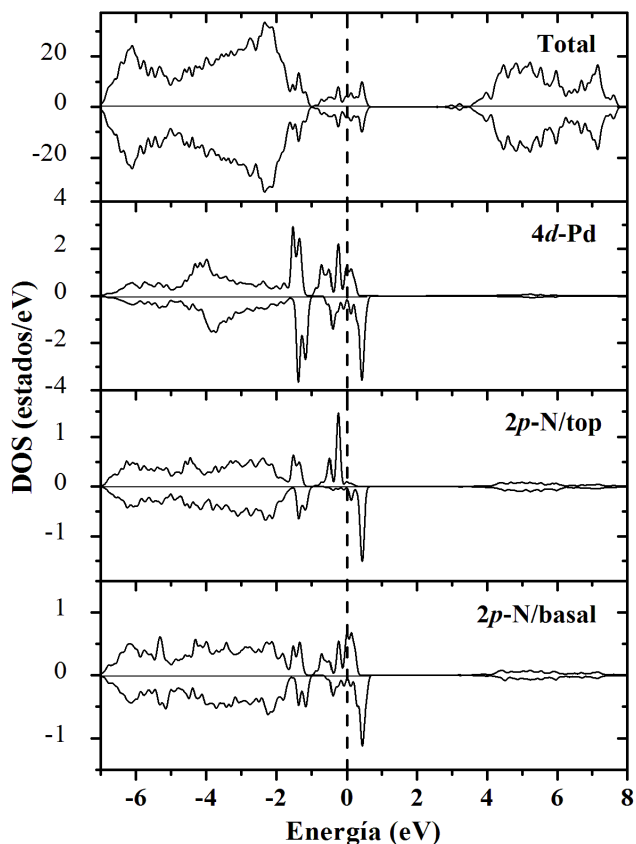


Figura 5.7 Densidad de estados total y parcial del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

En la fig.5.7 se ilustra la densidad de estados (DOS) total y parcial (para los orbitales $4d\text{-Pd}$ y $2p\text{-N}$) del diluido $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. En ella se ilustra la densidad parcial de estados pertenecientes a los orbitales $2p\text{-N}$ para uno de los electrones ubicados en la base del tetraedro PdN_4 ($2p\text{-N/basal}$), así como para el electrón ubicado en la parte superior del tetraedro ($2p\text{-N/top}$) del compuesto. En ellas se confirman los resultados obtenidos para la estructura de bandas en las configuraciones de espín mayoritario y minoritario. Para la densidad total de estados se observa una simetría entre los estados de espín mayoritarios y minoritarios, confirmando que el estado base del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ no presenta polarización

de espín. Se observa además en las gráficas de DOS, total y parcial, que orbitales $4d$ -Pd y $2p$ -N se introducen en la brecha de energía del semiconductor AlN, cortando el nivel de Fermi.

Para la densidad de estados, en la polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones $4d$ -Pd y a los estados $2p$ -N. Una contribución similar de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados. Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $4d$ -Pd, se observa un pico alto muy cerca y debajo del nivel de Fermi (~ -0.3 eV) en la polarización de espín mayoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Este pico se sobrelapa con otros dos de menor altura, correspondiente a los orbitales $2p$ -N/top y $2p$ -N/basal. En la densidad parcial de estados de espín minoritario para los orbitales $4d$ -Pd, $2p$ -N/top y $2p$ -N/basal, se observa por encima y muy próximo al nivel de Fermi, un pico de igual forma en la misma ventana de energía. Este hecho revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales $4d$ del átomo dopante y los estados $2p$ de sus cuatro vecinos nitrógenos más próximos. Como resultado de esta hibridación se produce una magnetización en cada uno de los átomos nitrógenos vecinos del paladio. Este tipo hibridación p - d podría establecer el carácter antiferromagnético en el compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

En la tabla 5.6 se pueden observar los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

Las diferencias de energías obtenidas (ΔE) para las configuraciones NM, FM y AFM se muestran en la tabla 5.6. Valores negativos de ΔE ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$) significa que el estado base es FM; y valores positivos, que el estado base es AFM. Si ΔE está próximo a cero, significa que el paramagnetismo es el estado base para el compuesto dopado. En la tabla se observa que $\Delta E = 0.44$ meV, lo cual indica que el estado base del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ es AFM.

Pd (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
1	6.25	NM	-584.4632	-	-	0.002731	- 56.01
1	6.25	FM	-584.4673	1.41	1.44	0.002817	0.44
2	6.25	AFM	-594.4674	0	1.44	0.003074	- 56.45

Tabla 5.6: Comportamiento magnético del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en mRy/au por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM - NM, FM - AFM y AFM - NM.

En los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a la contribución del momento magnético en el semiconductor magnético $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, se encuentra que el átomo dopante Pd presenta una mayor magnetización que los nitrógenos vecinos localizados en la base del tetraedro PdN_4 .

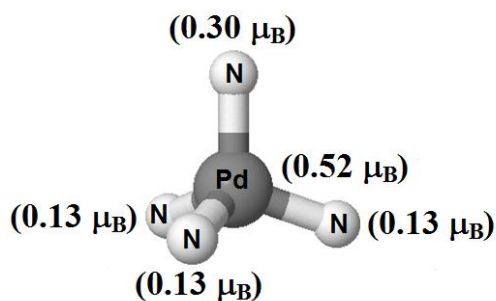


Figura 5.8: Esquema del tetraedro PdN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo en magnetones de Bohr (μ_B).

En la fig.5.8 se presenta un esquema del tetraedro PdN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$. En él se observa que los nitrógenos vecinos en el plano basal del tetraedro PdN_4 presentan un menor momento magnético que el átomo dopante $4d$ -Pd, con un aporte de $0.13 \mu_B$ por átomo. El nitrógeno vecino unido a la plata a través del eje z, en la parte superior del tetraedro PdN_4 , hace una contribución de $0.30 \mu_B$ al momento magnético. El átomo dopante Pd hace una contribución al momento magnético de $0.52 \mu_B$.

Tetraedro Basal			Átomo superior		
d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)	d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)
1.926	2.116	0.190	1.898	2.161	0.263

Tabla 5.7: Distancias atómicas (Å) para los átomos nitrógenos vecinos del Pd en el tetraedro PdN₄ del compuesto Pd_{0.0625}Al_{0.9375}N, antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación de las posiciones atómicas.

En la tabla 5.7 se presentan los valores de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos del Pd en el tetraedro PdN₄, antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación atómica (R). En ella se observa una distorsión estructural local alrededor del átomo de Pd después de la relajación de las posiciones atómicas. La longitud de enlace entre el dopante Pd y el vecino N localizado en la parte inferior del tetraedro se incrementó de 0.190 Å con respecto al valor inicial. De igual forma, se registró un incremento de 0.263 Å en la longitud de enlace entre el Pd y el átomo localizado en la parte superior con respecto al valor inicial

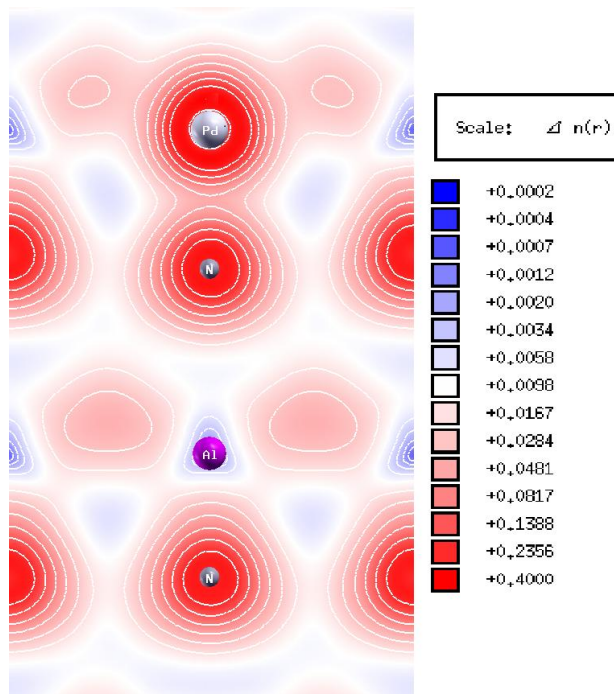


Figura 5.9 Distribución de la densidad de carga para los espines mayoritarios en el estado AFM para el compuesto Pd_{0.0625}Al_{0.9375}N. El Átomo superior corresponde al átomo N/ top.

En la fig.5.9 se ilustra el contorno de la densidad de carga de espín mayoritario en el estado AFM entre el Pd y el N superior dentro del tetraedro PdN₄ del compuesto Pd_{0.0625}Al_{0.9375}N. Alrededor del átomo de Pd y del átomo N superior se observa un incremento, color rojo oscuro, en la densidad de espín mayoritario, lo cual refleja la polarización de los átomos N en el tetraedro PdN₄ inducidas por el Pd. Se observa además, el contorno de la densidad de carga de los orbitales de espín mayoritario entre el Al y el N superior dentro del tetraedro AlN₄. La carga del N está más esparcida hacia afuera, mientras que la del aluminio está más concentrada sobre espacio cerca del aluminio. Debido al mayor número de electrones de valencia en el N, el contorno de la densidad de carga es mayor para los sitios cerca del N. Al comparar el contorno de la densidad de carga entre los dos tetraedros PdN₄ y AlN₄, se observa mayor cantidad de carga, mayor cantidad de color rojo oscuro, alrededor del tetraedro PdN₄, lo que comprueba la fuerte hibridación *p-d* entre el Pd y sus átomos vecinos N. El átomo dopante Pd hibridiza fuertemente con sus aniones vecinos N del semiconductor AlN; luego, los aniones vecinos son fuertemente polarizados y estos a su vez magnetizan al dopante.

La estructura Pd_xAl_{1-x}N con dos átomos de Pd, en una concentración de 12.5 %, muestra un estado AFM más estable, con una energía total de ~15 *meV* por átomo más bajo que el estado FM. La energía total del estado antiferromagnético (ferromagnético) es ~27 *meV* (12*meV*) más baja por átomo dopante que la del estado no-polarizado (tabla 5.8).

Pd (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (<i>meV</i> / át)
2	12.5	NM	-647.5538	-	-	0.0030	- 12.14
2	12.5	FM	-647.5556	1.10	1.10	0.0028	14.55
2	12.5	AFM	-647.5578	0	1.28	0.0031	- 26.69

Tabla 5.8: Comportamiento magnético del compuesto Pd_xAl_{1-x}N en una concentración del 12.5% para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en *meV* para cada par de estados: FM-NM, FM-AFM y AFM-NM.

En la figura 5.9.1 se gráfica la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x , para el compuesto $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$ y 0.125 (tablas 5.6 y 5.8). Se observa que al aumentar la concentración de plata, la diferencia de energía entre los estados FM y AFM se hace más positiva, lo que indica que el estado base para el compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ se hace más estable para el estado AFM. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que a una menor concentración de átomos Pd y a una mayor distancia entre ellos (10.12 \AA para una concentración de 6.25%; y, 5.96 \AA para 12.5%), el estado AFM sería menos estable debido a un débil acoplamiento entre los átomos $4d$ -Pd.

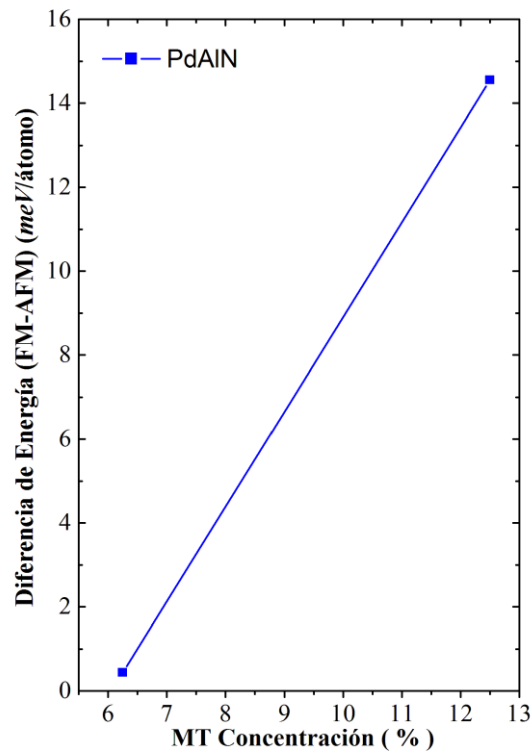


Figura 5.9.1: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para el compuesto $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$ y 0.125 .

Para concluir, nuestros cálculos muestran que la sustitución de Al por el metal de transición $4d$ -Pd en el semiconductor AlN resulta en un estado no-polarizado de espín. Los átomos dopantes Pd en el tetraedro PdN_4 son los principales contribuyentes a la magnetización. Cuando átomos de Al se sustituyen por átomos de Pd en el semiconductor AlN, la polarización de espín en el paladio magnetiza los estados p de los nitrógenos vecinos por el mecanismo de hibridación p - d . El metal de transición $4d$ -Pd ordena en forma AFM al

semiconductor AlN y hace que este cambie su naturaleza semiconductor por una metálica. Lo cual está relacionado con la contribución de estados en el nivel de Fermi. Los resultados obtenidos no recomiendan al Pd como metal de transición dopante en el semiconductor AlN para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, los resultados obtenidos al dopar el semiconductor AlN con el metal de transición 4*d*-Pd pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM. Estudios teóricos recientes utilizando la teoría de espín del funcional de densidad (SDFT: Spin Density Functional Theory) han conseguido estados AFM altamente polarizados, al dopar doblemente un compuesto semiconductor con dos átomos metales de transición diferentes. Estos átomos dopantes A y B producen estados magnéticos FM y AFM respectivamente, al doparlos individualmente en el semiconductor primario [55]. Así, es posible obtener un estado AFM con alta polarización de espín, al dopar doblemente el AlN con los metales de transición 4*d*-Pd y 4*d*-Ag, estudiados en esta investigación, los cuales individualmente producen en el AlN, estados AFM y FM, respectivamente.

Para concluir, lo que hace a estos materiales AFM polarizados, con momento magnético neto igual a cero, candidatos importantes en el diseño de nuevos dispositivos funcionales para aplicaciones en espintrónica es que ayudan a evitar en los circuitos integrados problemas frecuentes producidos por el efecto destructivo del campo magnético resultante [55].

5.3 Diferencia de energía total y comportamiento magnético para los diluidos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

En la figura 5.9.2 se presenta la gráfica de la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x , para los compuestos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x= 0.0625$ y 0.125 . En ella se observa que la naturaleza magnética para los diluidos que resultan al dopar el semiconductor AlN con los metales de transición Ag y Pd son diferentes. El diluido $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ es de naturaleza FM, mientras que el $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ presenta una naturaleza AFM, para ambas concentraciones de 6.25 % y 12.5 %. Se observa además en la fig. 5.9.2

que al aumentar la concentración de los átomos dopantes y disminuir simultáneamente las distancias entre ellos, la diferencia de energías para los estados FM y AFM ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$) se hace más positiva para el compuesto $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y más negativa para $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

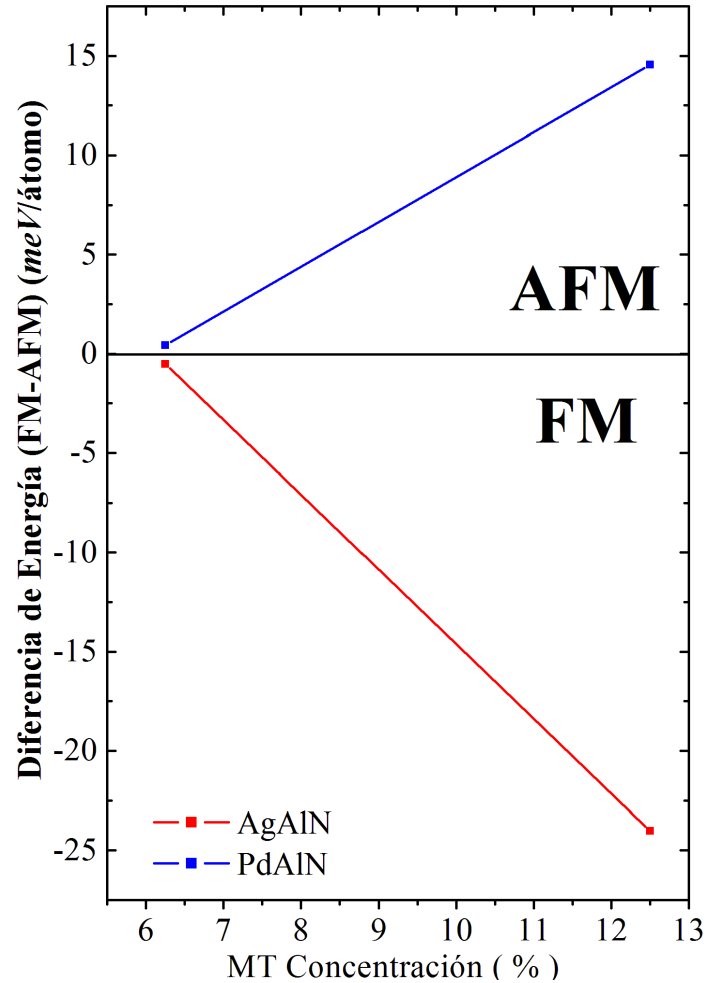


Figura 5.9.2: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para los compuestos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, y $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$ y 0.125 .

En la figura 5.9.3 se grafica la densidad de estados contra la energía total más baja para las dos configuraciones diferentes de dopaje del AlN: (a) Ag-AlN y (b) Pd-AlN. Se presenta además la densidad de estados de los orbitales d para los metales de transición Ag (línea roja) y Pd (línea azul). El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (línea no continua). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios). En la gráfica se observa el comportamiento diferente

que presenta el semiconductor AlN al ser dopado en la misma concentración (6.25%) por metales de transición diferentes. Aunque se observa en ella, para ambos compuestos, la fuerte hibridación $p-d$ que existe entre el metal de transición y los orbitales $2p$ de sus cuatro vecinos N cerca al nivel de Fermi, la naturaleza resultante, tanto electrónica como magnética, de los compuestos $[\text{Ag}_{0.0625}, \text{Pd}_{0.0625}] \text{Al}_{0.9375}\text{N}$ es diferente. El compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ es semiconductor tipo p , cuyo estado base más estable es FM con alta polarización de espín mayoritarios. Mientras que el compuesto $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ es un conductor, cuyo estado base más estable es AFM con espín no polarizado.

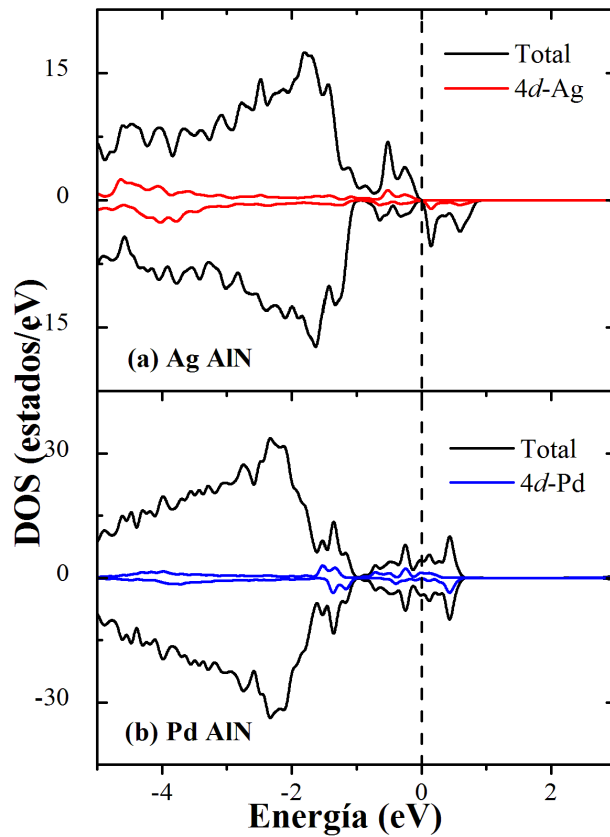


Figura 5.9.3: Densidad de estados contra la energía total más baja para las dos configuraciones diferentes de dopaje del AlN: (a) Ag-AlN y (b) Pd-AlN. Se presenta además la densidad de estados de los orbitales d para los metales de transición Ag (línea roja) y Pd (línea azul). El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (línea no continua). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

6. PROPIEDADES DE LOS DILUIDOS $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

6.1 El diluido ternario $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

6.1.1 Propiedades estructurales del $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$, $x = 0.125$ y $x = 0.0555$

Después de la optimización de la geometría del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ en la supercelda $2ax2ax2c$, se encontró que la estructura wurtzita se mantuvo sin cambios, sólo las constantes de red y las posiciones atómicas cambiaron ligeramente. Lo anterior se debe principalmente a la diferencia entre los valores para los radios covalentes (R_C) y las electronegatividades (E_N) entre la plata ($R_C = 1.37 \text{ \AA}$, $E_N = 1.9$) y el galio ($R_C = 1.21 \text{ \AA}$, $E_N = 1.6$). La constante de red a incrementó en 0.74%, mientras que la razón c/a incrementó en 0.37% (tabla 6.1).

	Compuesto	a (Å)	c/a
Presente	GaN	3.218	1.629
Presente	$\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	3.242	1.635

Tabla 6.1: Tabla comparativa de los parámetros de red a y c/a para los compuestos GaN y $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$

6.1.2 Propiedades electrónicas y magnéticas del $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$, $x = 0.1250$ y $x = 0.0555$

Para hallar la estructura electrónica del GaN dopado con plata en una concentración de 6.25% se realizaron cálculos para la estructura de bandas. Esto se llevó a cabo después de optimizar los parámetros estructurales y relajar las posiciones atómicas. En la figura 6.1 se ilustran la estructura de bandas para el semiconductor GaN en la supercelda $2ax2ax2c$ (6.1.a) y para el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, tanto para los espines mayoritarios como para los minoritarios (figuras 6.1b y 6.1c, respectivamente).

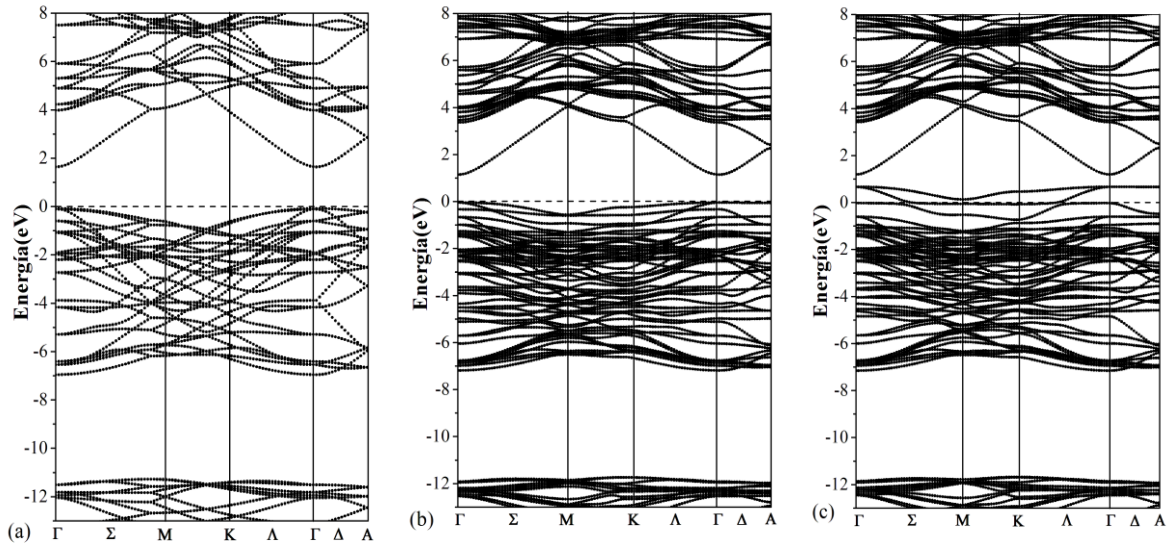


Figura 6.1: a) Estructura de bandas del semiconductor GaN en supercelda $2ax2ax2c$ b) Estructura de bandas para los espines mayoritarios del compuesto $Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ c) Estructura de bandas para los espines minoritarios del compuesto $Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N$. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas continuas).

El nitruro de galio es un semiconductor directo con una brecha de energía experimental de 3.5 eV [30]. Nuestros resultados muestran una brecha de energía directa de 1.8 eV (fig.1a). Lo que confirma que la aproximación de correlación-intercambio de PBE subestima la energía del gap en el semiconductor [28]. Las estructuras de bandas de espín-polarizado del compuesto $Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ en la supercelda wurtzita $2ax2ax2c$ se muestran en las figuras 6.1(b) y 6.1(c), para espín mayoritario y minoritario, respectivamente. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas continuas). En la fig. 6.1(b), el espín mayoritario retiene un carácter semiconductor con una brecha de energía mayor que 1.1 eV , se observa en ella además algunos estados pertenecientes a la banda de impureza en el nivel de Fermi. En la fig.6.1(c) se observa que el carácter semiconductor se pierde, indicando además un carácter metálico con algunas bandas dispersas y desocupadas arriba del nivel de Fermi, lo que indica huecos deslocalizados en el semiconductor GaN, introducidos por el dopante Ag. Se confirma una alta polarización de los portadores de carga de conducción, debido a que los átomos dopantes se acoplan ferromagnéticamente y a que hay una alta presencia de los portadores de carga de conducción en los espines minoritarios. La alta polarización de estados responsable de la conducción en GaN dopado con Ag es fundamental para

aplicaciones en espintrónica. La división presentada en la estructura de bandas en la orientación de los estados en espín mayoritario y espín minoritario, indica que el dopante Ag se puede ordenar magnéticamente en el semiconductor GaN.

A fin de estudiar la contribución atómica al ferromagnetismo en el semiconductor magnético, se ha calculado la densidad de estados total, así como la parcial de los orbitales $4d$ -Ag y de los orbitales $2p$ -N para uno de los electrones ubicados en la base del tetraedro AgN_4 ($2p$ -N/basal) y para el electrón ubicado en la parte superior del tetraedro ($2p$ -N/top) del diluido $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, como se muestra en la fig.6.2. Para la densidad total de estados, polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones $2p$ -N y a una menor contribución de los estados $4d$ -Ag. Una contribución similar de estados, debajo y cerca del nivel de Fermi, se presenta en la polarización de espín minoritario de la densidad total de estados. Con respecto a la densidad parcial de estados pertenecientes a los orbitales $2p$ -N/top, se observa un pico alto muy cerca y debajo del nivel de Fermi (~ -1.0 eV) en la polarización de espín mayoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Este pico se solapa con otro de menor altura, correspondiente a los orbitales de los dopantes $4d$ -Ag.

En la densidad parcial de estados de espín minoritario para los orbitales $4d$ -Ag y $2p$ -N/basal se observa por encima y muy próximo al nivel de Fermi, una curva de igual forma en la misma ventana de energía, del nivel de Fermi a ~ 0.8 eV. Por consiguiente, en la densidad total de espín minoritario, tanto los orbitales de $4d$ -Ag, como los de $2p$ -N/basal, contribuyen a los estados desocupados arriba del nivel de Fermi. Este hecho revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales $4d$ del átomo dopante y los estados $2p$ de sus cuatro vecinos nitrógenos más próximos. Como resultado de esta hibridación se produce una magnetización relevante en cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata. Este tipo hibridación p - d podría establecer el carácter ferromagnético en el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. Los resultados obtenidos son consistentes con previos estudios para GaN dopado con Pd, donde se encontró que los estados $4d$ -Pd hibridizan con los estados $2p$ de los nitrógenos vecinos del paladio [41].

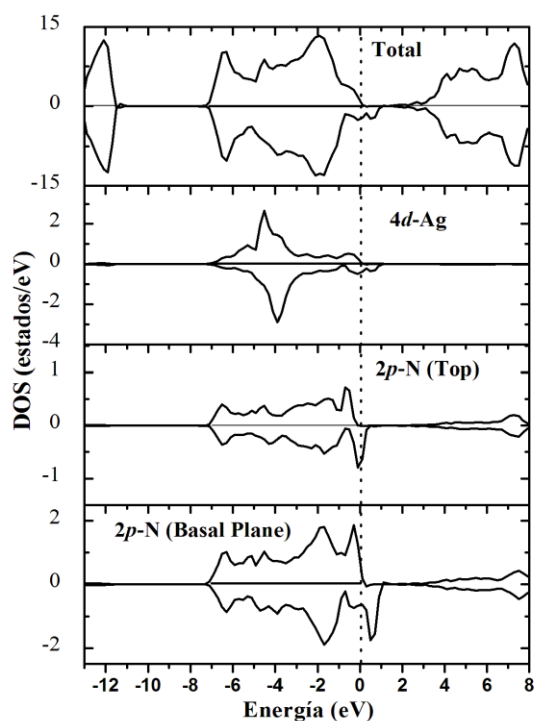


Figura 6.2: Densidad de estados total y parcial del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

Para estudiar el comportamiento magnético del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ se hizo cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 6.2.

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/át)
1	6.25	NM	-3061.4776	-	-	0.0035	- 65.63
1	6.25	FM	-3061.4824	1.81	1.93	0.0001	- 1.79
2	6.25	AFM	-3061.4823	0	1.87	0.0048	- 63.83

Tabla 6.2: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM - NM, FM - AFM y AFM - NM.

Para el estado con polarización de espín, se encontró que energía total calculada es ~ 65 *meV* más bajo que el estado sin polarización de espín. El momento magnético aportado en la polarización de espín es de $1.81 \mu_B$ por supercelda. En los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a la contribución del momento magnético en el semiconductor magnético $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, se encuentra que al igual que $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, los nitrógenos vecinos del dopante Ag, localizados en la base del tetraedro AgN_4 , son los principales contribuyentes a la magnetización total.

En la fig. 6.3 se presenta un esquema del tetraedro AgN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. En él se observa que los nitrógenos vecinos en el plano basal del tetraedro AgN_4 son los principales contribuyentes al momento magnético total, con un aporte de $0.42 \mu_B$ por átomo. El nitrógeno vecino unido a la plata a través del eje z, en la parte superior del tetraedro AgN_4 , hace una contribución de $0.33 \mu_B$ al momento magnético. El átomo dopante Ag con una contribución de $0.32 \mu_B$, hace la menor contribución al momento magnético.

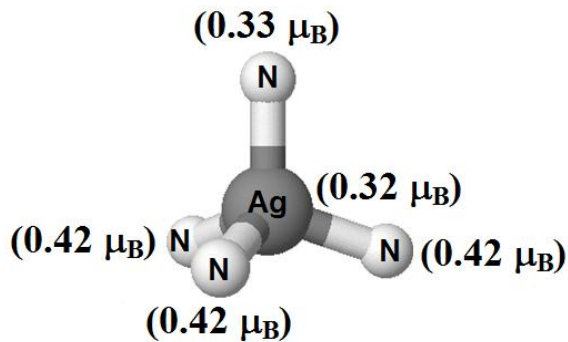


Figura 6.3: Esquema del tetraedro AgN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo en magnetones de Bohr (μ_B).

En la tabla 6.3 se presentan los valores de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata en el tetraedro AgN_4 , antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación atómica. En ella se observa una distorsión estructural local alrededor del átomo de plata después de la relajación de las posiciones atómicas. La longitud de enlace entre el

átomo dopante Ag y el átomo vecino N localizado en la parte superior del tetraedro (N/top) se incrementó en 0.200 Å con respecto al valor inicial. De igual forma, se registró un incremento de 0.205 Å en la longitud de enlace entre el átomo Ag y cada uno de los átomos nitrógenos de la base (N/basal) con respecto al valor ideal.

Tetraedro Basal			Átomo superior		
d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)	d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)
1.982	2.187	0.205	1.998	2.198	0.200

Tabla 6.3: Tabla comparativa de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos de la plata en el tetraedro AgN_4 del compuesto $Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N$, antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación de las posiciones atómicas.

La estructura $Ag_xGa_{1-x}N$ con dos átomos de Ag, en una concentración de 12.5%, muestra un estado FM más estable, con una energía total de 37 meV por átomo más bajo que el estado AFM. La energía total del estado ferromagnético (antiferromagnético) es 87 meV (50meV) más baja por átomo dopante que la del estado no-polarizado (tabla 6.4).

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
2	12.5	NM	-2956,8043	-	-	0.0027	- 87.08
2	12.5	FM	-2956,8171	1.95	2.060	0.0026	- 37.42
2	12.5	AFM	-2956,8116	0	1.715	0.0029	-49.66

Tabla 6.4: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $Ag_xGa_{1-x}N$ en una concentración del 12.5% para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM - NM, FM - AFM y AFM - NM.

En la tabla 6.5 se compara el comportamiento magnético del compuesto $Ag_xGa_{1-x}N$ en una concentración del 5.55% para los estados NM, FM y AFM. La energía total calculada, usando 72 átomos en la supercelda $3ax3ax2c$, con dos átomos de Ag separados por una distancia de 7.72 Å en una concentración de 5.55%, muestra de nuevo un estado estable

ferromagnético. En este caso, la diferencia de energía entre los estados FM y AFM se redujo aproximadamente en ~ 20 meV por átomo dopante en la supercelda. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que a una menor concentración de átomos dotantes de Ag, el estado ferromagnético sería menos estable debido a un débil acoplamiento entre los átomos dopantes. Sin embargo, los resultados muestran también que en una concentración típica el estado ferromagnético del semiconductor magnético diluido GaN dopado con Ag puede ser energéticamente estable.

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry/at)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
2	5.55	NM	-3457.2387	-	-	0.0022	- 106.80
2	5.55	FM	-3457.2465	2.095	2.25	0.0023	- 10.88
2	5.55	AFM	-3457.2458	0	2.11	0.0022	- 95.92

Tabla 6.5: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $Ag_xGa_{1-x}N$ en una concentración del 5.55% para los estados los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM - NM, FM - AFM y AFM - NM.

En la fig 6.4 se presenta la diferencia de energía total por átomo dopante entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto $Ag_xGa_{1-x}N$, para concentraciones de 5.55%, 6.25% y 12.5 % (tablas 6.2, 6.4 y 6.5). En ella se observa que al aumentar la concentración inicial de plata, de 5.55% a 6.25%, la diferencia entre los estados FM y AFM se acerca a cero. Al seguir aumentando la concentración del átomo dopante, de 6.25% a 12.5%, la diferencia se aleja del cero en la escala negativa. Para comprender este comportamiento, hay que tener en cuenta la distancia entre los átomos dopantes Ag para cada concentración después de relajadas las posiciones atómicas. Para la concentración de 5.55% de Ag, la distancia entre átomos dopantes es de 7.7 Å; en cambio que para la concentración de 6.25 % (12.5 %), la distancia entre Ag dopante es de 10.6 Å (6.2 Å). Se observa así que aún cuando inicialmente la concentración de Ag aumenta de 5.55% a 6.25%, la distancia entre átomos dopantes también aumenta para estas concentraciones, de 7.7 Å a 10.6 Å, respectivamente. Lo que reduce el acoplamiento magnético entre los átomos dopantes y produce un estado FM energéticamente menos estable. Posteriormente, la concentración de

Ag aumenta de 6.25% a 12.5%, pero las distancias entre átomos dopantes se reduce de 10.6Å a 6.2 Å, respectivamente. Es decir, se aumenta la concentración de Ag pero se reduce la distancia entre ellos, lo que trae como consecuencia un mayor acoplamiento entre estos átomos y una mayor estabilidad en el estado FM. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que a una mayor concentración de átomos dopantes de Ag y a una menor distancia entre ellos, el estado FM sería energéticamente más estable debido a un fuerte acoplamiento entre los átomos dopantes.

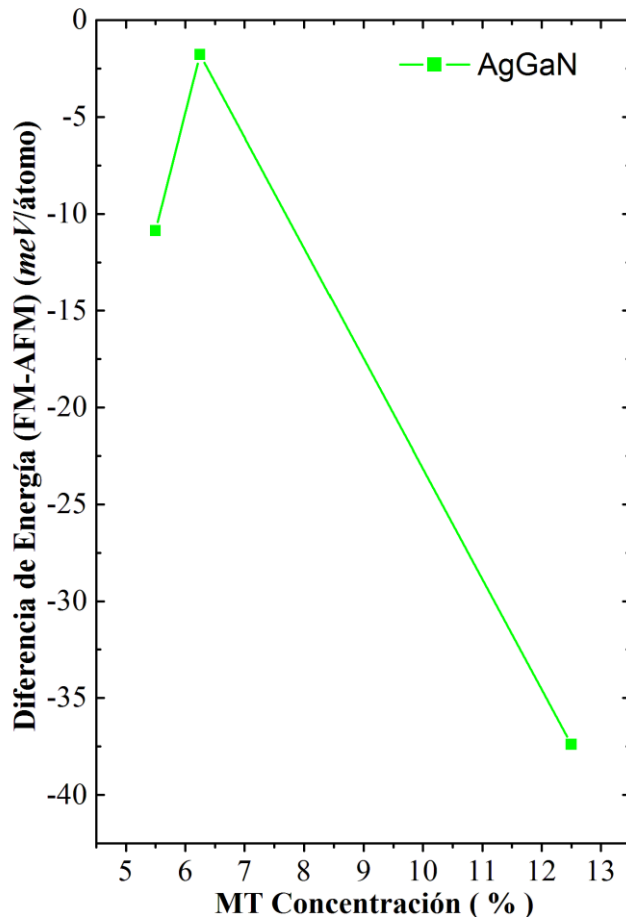


Figura 6.4: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para el compuestos $Ag_xGa_{1-x}N$, para concentraciones del 5.55%, 6.25% y 12.5%.

En conclusión, nuestros cálculos muestran que la sustitución de Ga por el metal de transición 4d-Ag en el semiconductor GaN resulta en un estado espín polarizado. Los nitrógenos vecinos en el tetraedro AgN_4 son los principales contribuyentes a la

magnetización total. Cuando átomos de Ga son sustituidos por átomos de plata en el semiconductor GaN, la polarización de espín en la plata magnetiza los estados p de los nitrógenos vecinos por el mecanismo de hibridación $p-d$. El metal de transición Ag ordena ferromagnéticamente al semiconductor GaN, creando huecos de conducción en la estructura de bandas correspondiente al componente de espín minoritario. La estructura electrónica del compuesto GaN dopado con Ag es sensible a la orientación de espín, lo cual está relacionado con la contribución de estados alrededor de la energía del nivel de Fermi. Los resultados obtenidos recomiendan la producción probable de diluidos magnéticos al dopar el semiconductor GaN con metales de transición $4d$. Lo que hace a estos materiales candidatos importantes en el diseño de nuevos dispositivos funcionales para aplicaciones en espintrónica.

6.2 El diluido ternario $Pt_xGa_{1-x}N$

6.2.1 Propiedades estructurales para $Pt_xGa_{1-x}N$, $x = 0.0625$, $x = 0.1250$ y $x = 0.0555$

	Compuesto	a (Å)	c/a
Presente	GaN	3.218	1.629
Presente	$Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$	3.244	1.632

Tabla 6.6: Parámetros de red a y c/a para los compuestos GaN y $Pt_xGa_{1-x}N$, $x = 0.0625$. Se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo para los parámetros de red a y c/a de los compuestos GaN y $Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$.

Cuando un átomo de Ga es sustituido por un átomo de Pt en la supercelda $2ax2ax2c$ del GaN, los parámetros de red cambian ligeramente en el compuesto $Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ después de la optimización estructural. Esto se debe principalmente a la diferencia en los valores de los radios covalentes (R_C) y electronegatividades (E_N) entre el platino Pt ($R_C = 1.1$ Å, $E_N = 2.2$) y el galio ($R_C = 1.21$ Å, $E_N = 1.6$).

En la tabla 6.6 se comparan los parámetros de red a y c/a para los compuestos GaN y $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. La constante de red a aumenta 0.81% en el compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, con respecto a su valor inicial en el semiconductor GaN; mientras que la razón c/a se incrementa en 0.18%.

6.2.2 Propiedades electrónicas y magnéticas para $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625$, $x = 0.1250$ y $x = 0.0555$

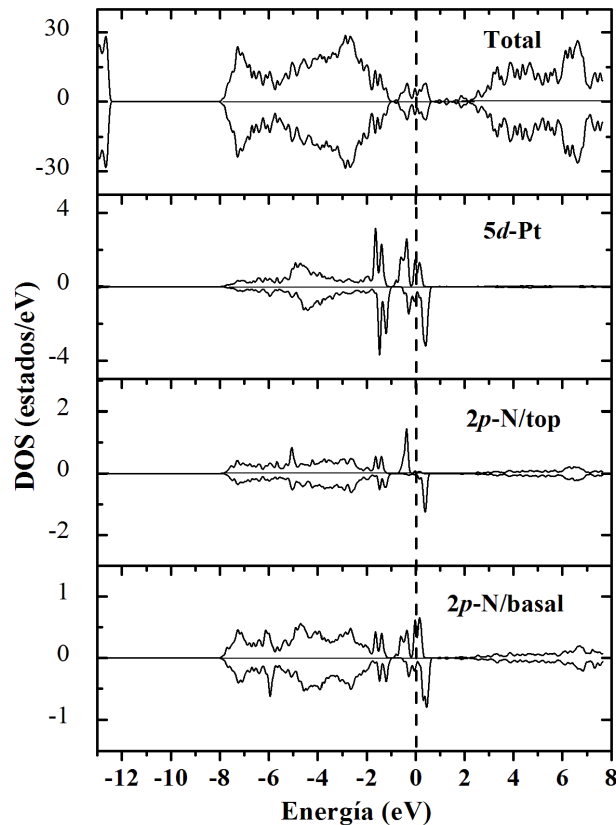


Figura 6.5: Densidad de estados total y parcial del compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios). El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas).

La densidad de estados (DOS) total y parcial (para los orbitales $5d\text{-Pt}$ y $2p\text{-N}$) del compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ se presentan en la fig.6.5. En ella se ilustra la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $2p\text{-N}$ para uno de los tres electrones ubicados en la base del tetraedro PtN_4 ($2p\text{-N/basal}$), así como para el electrón ubicado en la parte superior del tetraedro ($2p\text{-N/top}$). En la gráfica de DOS total se observa una simetría entre los

estados de espín mayoritarios y minoritarios, lo que significa físicamente que el estado base del compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ no presenta polarización de espín. Se observa además en las gráficas de densidad de estados, total y parcial, que orbitales $5d\text{-Pt}$ y $2p\text{-N/basal}$ se introducen en la brecha de energía del semiconductor GaN, cortando el nivel de Fermi. Para la densidad total de estados, polarización de espín mayoritario, se observa una región cerca y debajo del nivel de Fermi, la cual se debe principalmente a los electrones $5d\text{-Pt}$ y a una menor contribución de los estados $2p\text{-N}$. Con respecto a la densidad parcial de estados perteneciente a los orbitales $5d\text{-Pt}$, se observa un pico alto muy cerca y debajo del nivel de Fermi (~ -0.2 eV) en la polarización de espín mayoritario, lo cual indica estados localizados en esta región. Este pico se sobrelapa con otros dos de menor altura, correspondiente a los orbitales $2p\text{-N/top}$ y $2p\text{-N/basal}$.

En la densidad parcial de estados de los orbitales $5d\text{-Pt}$ y $2p\text{-N/basal}$, tanto para espín mayoritario como para espín minoritario, se observa alrededor del nivel de Fermi un fuerte sobrelapamiento entre los estados de estos dos orbitales. En la densidad parcial de estados de espín minoritario para los orbitales $5d\text{-Pt}$, $2p\text{-N/top}$ y $2p\text{-N/basal}$, se observa por encima y muy próximo al nivel de Fermi, un pico de igual forma en la misma ventana de energía. Lo anterior revela una considerable hibridación atómica entre los orbitales $5d$ del átomo dopante y los estados $2p$ de sus cuatro vecinos nitrógenos más próximos. Como resultado de esta hibridación se produce una magnetización relevante en cada uno de los átomos nitrógenos vecinos del platino. Este tipo hibridación $p\text{-}d$ podría establecer el carácter antiferromagnético en el compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$.

En la tabla 6.7 se presenta los resultados obtenidos para los cálculos de energía total con las posiciones atómicas relajadas para los estados NM, FM y AFM del compuesto $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para $x = 0.0625$. En ella se observa que el estado base del compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ muestra un estado AFM más estable, con una energía total de 1.23 meV por átomo más baja que el estado FM ($\Delta E = 1.23$ meV). La energía total del estado AFM (FM) es 73 meV (71 meV) más baja por átomo dopante que la del estado no-polarizado.

Pt (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry /at)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV / át)
1	6.25	NM	-3074.4764	-	-	0.0014	- 71.08
1	6.25	FM	-3074.4816	1.47	1.52	0.0035	1.23
2	6.25	AFM	-3074.4817	0	1.52	0.0032	- 73.32

Tabla 6.7: Comportamiento magnético del compuesto $Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ en los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM - NM, FM - AFM y AFM - NM.

En la fig.6.6 se presenta un esquema del tetraedro PtN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$. En él se observa que los nitrógenos vecinos en el plano basal del tetraedro PtN_4 presentan un menor momento magnético que el átomo dopante $5d$ -Pt, con un aporte de $0.12 \mu_B$ por átomo. El nitrógeno vecino unido a la plata a través del eje z, en la parte superior del tetraedro PtN_4 , hace una contribución de $0.30 \mu_B$ al momento magnético. El átomo dopante Pt hace la mayor contribución al momento magnético, con un valor de $0.61 \mu_B$.

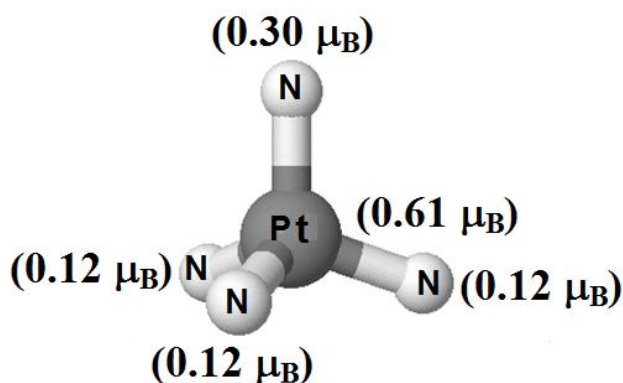


Figura 6.6: Esquema del tetraedro PtN_4 usado en los cálculos de este estudio para la supercelda tipo wurtzita del compuesto $Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo en magnetones de Bohr (μ_B).

Los valores de las distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos del Pt en el tetraedro PtN_4 , antes (d_{ar}) y después de la relajación atómica (d_{dr}), se presentan en la tabla 6.8. En ella se observan ligeros incrementos en la longitud de enlace entre el

átomo Pt y sus nitrógenos vecinos después de la relajación de las posiciones atómicas. La longitud de enlace entre el dopante Pt y el vecino N localizado en la parte inferior del tetraedro se incrementa en 10.29% con respecto al valor inicial (1.982 Å). De igual forma, se observa que la longitud de enlace entre el dopante Pt y el vecino N localizado en la parte superior del tetraedro, se incrementa en 10.06% con respecto al valor inicial (1.998 Å).

Tetraedro Basal			Átomo superior		
d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)	d_{ar} (Å)	d_{dr} (Å)	Δd (Å)
1.982	2.186	0.204	1.998	2.199	0.201

Tabla 6.8: Distancias atómicas en Å de cada uno de los átomos nitrógenos vecinos del platino en el tetraedro PtN₄ del compuesto Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N, antes (d_{ar}) y después (d_{dr}) de la relajación de las posiciones atómicas.

La estructura Pt_xGa_{1-x}N con dos átomos de Pt, en una concentración de 12.5%, muestra un estado AFM más estable, con una energía total de 22.85 meV por átomo más bajo que el estado FM. La energía total del estado AFM es 23.67 meV más baja por átomo que la del estado NM. Por otro lado, la energía total del estado FM es sólo 0.83 meV más baja por átomo que la del estado nomagnético. Lo anterior verifica el estado AFM del compuesto Pt_xGa_{1-x}N en el estado base obtenido en una concentración del 6.25 % (Tabla 6.7).

Al comparar los valores obtenidos para la diferencia de energías entre los estados FM y AFM del compuesto Pt_xGa_{1-x}N, en las concentraciones de 6.25% ($\Delta E = 1.23$ meV) y 12.5% ($\Delta E = 22.85$ meV), tablas 6.7 y 6.9, se observa que el estado AFM se hace más estable al aumentar la concentración de Pt y disminuir las distancias entre los átomos dopantes (10.59 Å para una concentración de 6.25%; y, 6.21 Å para 12.5%), debido a un fuerte acoplamiento entre los átomos dopantes.

Pt (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
2	12.5	NM	-2982.8166	-	-	0.0027	- 0.83
2	12.5	FM	-2982.8167	0.03	0.03	0.0026	22.85
2	12.5	AFM	-2982.8201	0	1.53	0.0029	- 23.67

Tabla 6.9: Comportamiento magnético del compuesto $Pt_x Ga_{1-x} N$ en una concentración del 12.5% para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM-NM, FM- AFM y AFM-NM.

En la tabla comparativa 6.91 se muestra el comportamiento magnético del compuesto $Pt_x Ga_{1-x} N$ en una concentración del 5.55% para los estados NM, FM y AFM. La energía total calculada, usando 72 átomos en la supercelda $3ax3ax2c$, con dos átomos de Pt separados por una distancia de 7.72 Å en una concentración de 5.55%, muestra de nuevo un estado estable AFM. En este caso, la diferencia de energía entre los estados FM y AFM es de $\sim 9.0 meV$ por átomo dopante en la supercelda.

Ag (N° de át. por celda)	Conc. (%)	Estados	ET (Ry/át)	MMT (μ_B por át)	MMA (μ_B por át)	F (mRy/au)	ΔE (meV/ át)
2	5.55	NM	-3470.2287	-	-	0.0034	- 291.83
2	5.55	FM	-3470.2502	3.07	3.07	0.0029	8.90
2	5.55	AFM	-3470.2509	0	3.07	0.0029	- 300.73

Tabla 6.9.1: Tabla comparativa del comportamiento magnético del compuesto $Pt_x Ga_{1-x} N$ en una concentración del 5.55% para los estados no magnético (NM), ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM). En ella se comparan la energía total (ET) por átomo en Rydberg, el momento magnético total (MMT) por átomo en μ_B y el momento magnético absoluto (MMA) por átomo en μ_B , para cada uno de los estados magnéticos mencionados anteriormente. Se presentan además la fuerza mínima obtenida en la relajación en los estados NM, FM Y AFM en miliRydberg por unidades atómicas y la diferencia de energía (ΔE) por átomo en meV para cada par de estados: FM-NM, FM- AFM y AFM-NM.

En la figura 6.7 se presenta la diferencia de energía total por átomo dopante entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto $Pt_x Ga_{1-x} N$, para concentraciones de 5.55%, 6.25% y 12.5 % (tablas 6.7, 6.9 y 6.9.1).

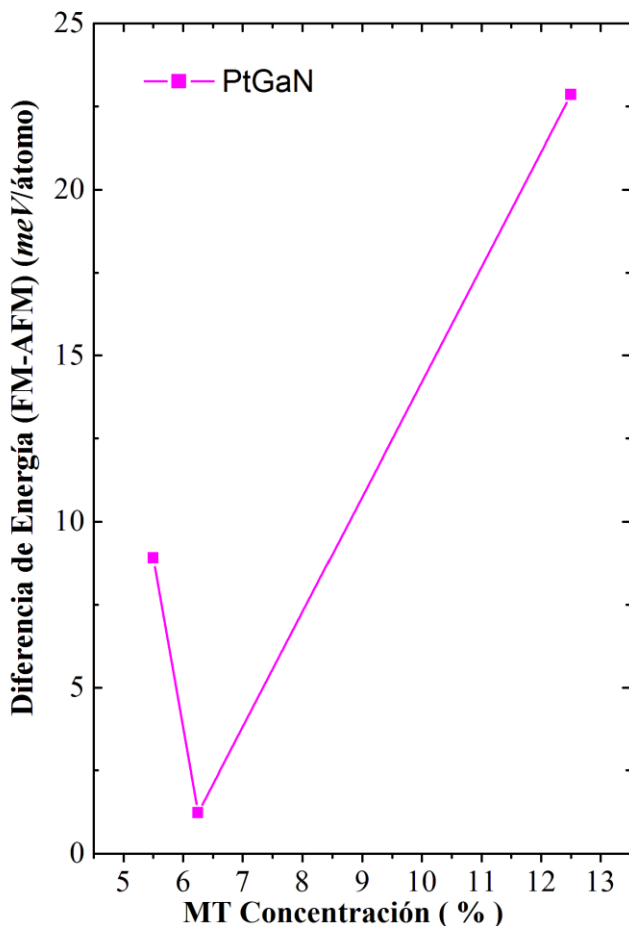


Figura 6.7: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus la concentración x del compuesto $Pt_xGa_{1-x}N$, para concentraciones del 5.55%, 6.25% y 12.5%.

En ella se observa que al aumentar la concentración inicial de platino, de 5.55 % a 6.25%, la diferencia entre los estados FM y AFM se hace menos positiva. Al seguir aumentando la concentración del átomo dopante, de 6.25% a 12.5%, la diferencia entre los estados FM y AFM se hace más positiva. Para entender este comportamiento, se debe tener en cuenta la distancia entre átomos dopantes para cada concentración después de relajadas las posiciones atómicas. La distancia entre átomos dopantes para la concentración de 5.55% (6.25%) es de 7.7 Å (10.6 Å); en cambio que para la concentración de 12.5%, la distancia entre Pt dopante presenta el menor valor de 6.2 Å. Se observa así que aún cuando la concentración de Pt aumenta inicialmente de 5.55% a 6.25%, la distancia entre átomos

dopantes para estas concentraciones también aumenta, de 7.7 Å a 10.6 Å respectivamente. Lo anterior reduce el acoplamiento entre los átomos dopantes y produce un estado AFM menos estable. Posteriormente, la concentración de Pt aumenta de 6.25% a 12.5%, pero las distancias entre átomos dopantes se reduce de 10.6 Å a 6.2 Å, respectivamente. Es decir, se aumenta la concentración de Pt y se reduce la distancia entre átomos dopantes, lo que trae como consecuencia un mayor acoplamiento entre los átomos de Pt y una mayor estabilidad en el estado AFM. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que a una mayor concentración de átomos dopantes de Pt y a una menor distancia entre ellos, el estado AFM será más estable debido a un fuerte acoplamiento entre los átomos dopantes.

Para concluir, los resultados obtenidos en el presente trabajo con respecto a la sustitución de átomos de galio por metales de transición *5d*-Pt en el semiconductor GaN, en concentraciones de 6.25%, 5.55% y 12.5%, muestran que el estado base para el compuesto resultante es AFM con polarización de espín cero. Los átomos dopantes Pt en el tetraedro PtN₄ son los principales contribuyentes a la magnetización. Cuando átomos de Ga son sustituidos por átomos de Pt en el semiconductor GaN, la polarización de espín en el Pt magnetiza los estados *2p* de los nitrógenos vecinos por el mecanismo de hibridación *p-d*. El metal de transición *5d*-Pt ordena AFM al semiconductor GaN y hace que este cambie su naturaleza semiconductor por una metálica. Lo cual está relacionado con la contribución de estados en el nivel de Fermi. Los resultados obtenidos no recomiendan al Pt como metal de transición dopante en el semiconductor GaN para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, estos pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM, como se mencionó anteriormente en el estudio del AlN dopado con Pd.

6.3 Diferencia de energía total y comportamiento magnético para $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0.0625, 0.125$ y 0.0555 .

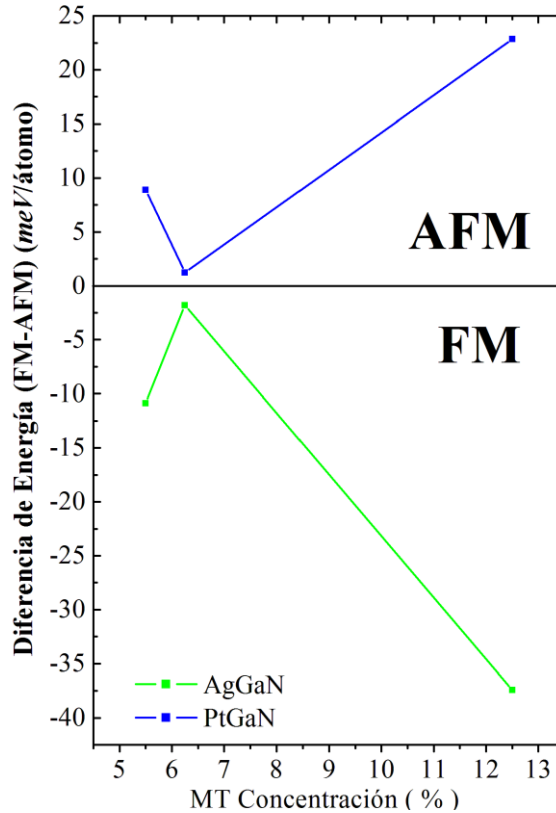


Figura 6.8: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para los compuestos $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, para $x = 0.0555, 0.0625$ y 0.125 .

La gráfica de la diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x , para los compuestos $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, para $x = 0.0555, 0.0625$ y 0.125 , se presenta en la figura 6.8. En ella se observan naturalezas magnéticas diferentes en los compuestos que resultan al dopar el semiconductor GaN con los metales de transición Ag y Pt. El compuesto $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es de naturaleza FM, mientras que el compuesto $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ presenta una naturaleza AFM, para las concentraciones 5.55%, 6.25% y 12.5%.

La densidad de estados contra la energía total más baja para las dos configuraciones diferentes de dopaje del GaN: (a) Ag-GaN y (b) Pt-GaN, se presenta en la figura 6.9.

Se observa además en ella la densidad de estados de los orbitales $4d$ (línea verde) y $5d$ (línea fucsia) para los metales de transición Ag y Pt, respectivamente. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

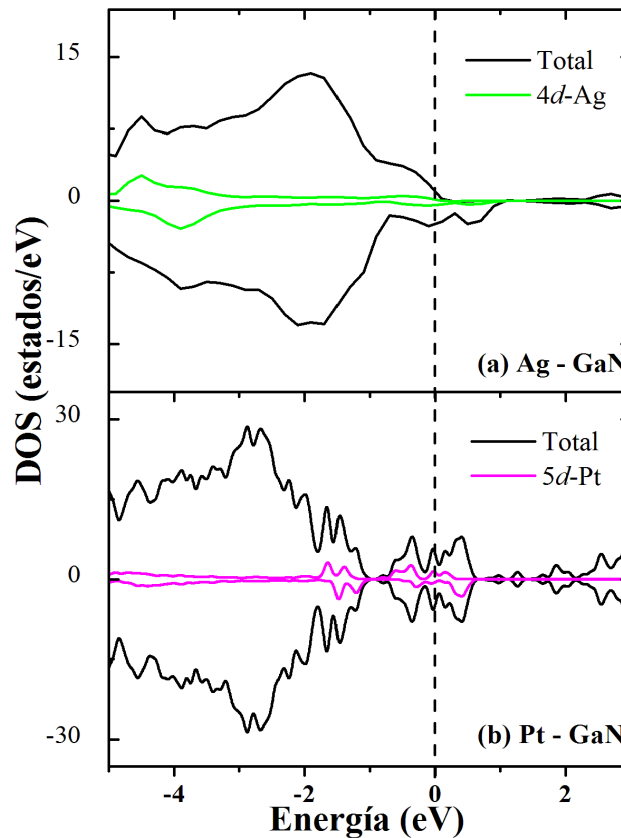


Figura 6.9: Densidad de estados contra la energía total más baja para las dos configuraciones diferentes de dopaje del GaN: (a) Ag-GaN y (b) Pt-GaN . Se presenta además la densidad de estados de los orbitales $4d$ (línea verde) y $5d$ (línea fucsia) para los metales de transición Ag y Pt, respectivamente. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios). El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas).

En la gráfica 6.9 se observa naturalezas diferentes para el estado base del semiconductor GaN, al ser dopado en la misma concentración (6.25%) por metales de transición diferentes. Aunque para ambos compuestos se nota una fuerte hibridación $p-d$ entre el metal de transición y los orbitales $2p$ de sus cuatro vecinos N cerca al nivel de Fermi, la naturaleza del estado base resultante, tanto electrónica como magnética, de estos compuestos es diferente. El compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ conserva su naturaleza semiconductora para

orientaciones de espín mayoritarios, y presenta un carácter metálico para orientaciones de espín minoritarios. Su estado base más estable es el FM, presentando una alta polarización de espín mayoritarios. Mientras que el compuesto $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ presenta naturaleza metálica y su estado magnético más estable es el AFM con espín no polarizado.

7. RESUMEN DE RESULTADOS

Compuesto	a (Å)	c/a
AlN	3.120	1.603
Ag _{0.0625} Al _{0.9375} N	3.156	1.608
Pd _{0.0625} Al _{0.9375} N	3.152	1.606
GaN	3.218	1.629
Ag _{0.0625} Ga _{0.9375} N	3.242	1.635
Pt _{0.0625} Ga _{0.9375} N	3.244	1.632

Tabla 7.1: Parámetros de red a y c/a para los compuestos AlN, Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N, Pd_{0.0625}Al_{0.9375}N, GaN, Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N y Pt_{0.0625}Ga_{0.9375}N.

En cuanto a las propiedades estructurales de los compuestos ternarios MT_xAl_{1-x}N y MT_xGa_{1-x}N, para $x = 0.0625$, que resultan al dopar AlN con los metales de transición Ag y Pd, y al compuesto GaN con los metales de transición Ag y Pt, se puede observar en la tabla 7.1 un ligero cambio en los valores de los parámetros de red a y c/a de los compuestos ternarios, en comparación con los valores iniciales de las constantes de red respectivas para los compuestos semiconductores AlN y GaN. Al sustituir los cationes correspondientes de los compuestos AlN y GaN, por los respectivos metales de transición en la supercelda $2ax2ax2c$, se observa que después de la optimización estructural, los nuevos valores para los parámetros de red cambian ligeramente en los nuevos compuestos ternarios MT_xAl_{1-x}N (MT= Ag, Pd) y MT_xGa_{1-x}N (MT = Ag, Pt), para $x = 0.0625$. Con respecto a los compuestos ternarios que resultan al dopar al semiconductor AlN con Ag y Pd, se observa que las constantes de red a y c/a se incrementaron respectivamente en 1.15% y 0.31% para Ag_{0.0625}Al_{0.9375}N; y, en 1.03% y 0.19% para Pd_{0.0625}Al_{0.9375}N, con respecto a los valores correspondientes iniciales. Esto se debe principalmente a la diferencia en los valores de los radios covalentes (R_C) y electronegatividades (E_N) entre los dopantes metales de transición, Ag ($R_C = 1.37$ Å, $E_N = 1.9$) y Pd ($R_C = 1.12$ Å, $E_N = 2.2$), con el sustituido Al ($R_C = 1.11$ Å, $E_N = 1.5$).

Con respecto a los diluidos que resultan al dopar al GaN con Ag y Pt, se observa que las constantes de red a y c/a se incrementaron respectivamente en 0.75% y 0.37% para $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$; y, en 0.81% y 0.18% para $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, con respecto a los valores correspondientes iniciales. Esto se debe principalmente a la diferencia en los valores de los radios covalentes (R_C) y electronegatividades (E_N) entre los dopantes metales de transición, Ag ($R_C = 1.37 \text{ \AA}$, $E_N = 1.9$) y Pt ($R_C = 1.1 \text{ \AA}$, $E_N = 2.2$), con el sustituido Ga ($R_C = 1.21 \text{ \AA}$, $E_N = 1.6$).

Al comparar los resultados obtenidos para los valores de los parámetros de red a y c/a de los semiconductores diluidos estudiados, se observa que estos se incrementan ligeramente a medida que se aumenta el número atómico de los metales de transición, de izquierda a derecha para un mismo período en la tabla periódica. Así, para los metales de transición Pd y Ag que se encuentran en el período 5, con Pd localizado a la izquierda de Ag, se observa que el valor de a se incrementa en 1.03% para $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$, mientras que para el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ se incrementa en 1.15%.

Para comprender este comportamiento, hay que tener en cuenta que los elementos de transición de la tabla periódica muestran una interesante e importante modificación a la tendencia que presentan los elementos del grupo s y p de aumentar sus radios covalentes, iónicos y atómicos a medida que se avanza en la tabla periódica de derecha a izquierda para un mismo período, y de arriba hacia abajo para un mismo grupo. El radio atómico de los elementos de la tercera serie de transición (Pt) es muy similar a los que muestran los metales de la segunda serie de transición (Pd) y no significativamente mayores como en un principio cabría esperar. Por ejemplo, el radio atómico del Pd es de 1.37 \AA y el del Pt es sólo de 1.38 \AA , a pesar de que este último elemento tiene 32 electrones más que el primero. Este efecto en la reducción del radio atómico para estos elementos se conoce como la contracción lantánida. El nombre del efecto apunta directamente a la causa del mismo. Los elementos del periodo 6 (Pt) están precedidos por los elementos de la serie lantánida en los cuales se ocupan los orbitales $4f$. Estos orbitales tienen muy poca capacidad de apantallamiento, de manera que las repulsiones entre los electrones que se van añadiendo a lo largo de la serie f no compensan el aumento de la carga nuclear y, en consecuencia, la

carga nuclear efectiva (diferencia entre el número atómico y el número de electrones entre el núcleo y el electrón considerado) aumenta de izquierda a derecha a lo largo del periodo; el efecto dominante de la carga nuclear efectiva hace que los electrones estén fuertemente atraídos y los átomos sean más compactos.

En general los electrones *d* de los elementos de transición (Ag, Pd, Pt) presentan un pobre efecto de pantalla, lo cual explica su comportamiento diferente, con respecto al aumento de sus radios covalentes, iónicos y atómicos al avanzar en la tabla periódica de izquierda a derecha en un mismo período y de arriba abajo en un mismo grupo, en comparación con el presentado en el aumento de los radios covalentes, iónicos y atómicos por los electrones de los orbitales *s* y *p*. Lo anterior explica no sólo porqué el metal de transición Ag posee un radio covalente mayor que el Pd, sino el porqué de la diferencia entre el aumento de las constantes de red *a* y *c/a* del diluido $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ en comparación con las respectivas constantes del $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$.

En cuanto a las propiedades electrónicas y magnéticas de los diluidos estudiados, se presentan en la figura 7.1 los resultados para la densidad de estados total y parcial en una concentración del 6.25% para las cuatro configuraciones diferentes de dopaje: (a) Ag-AlN, (b) Pd-AlN, (c) Ag-GaN, (d) Pt-GaN. Se presenta además la densidad de estados (en color) de los orbitales *d* para los metales de transición Ag, Pd y Pt. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas). Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios).

En general, se observa en la figura 7.1 un comportamiento diferente entre la naturaleza electrónica y magnética de los compuestos que resultan al dopar AlN y GaN con Ag (figuras (a) y (c)), y las presentadas al dopar los mismos compuestos con los metales de transición Pd y Pt (figuras (b) y (d)). Los orbitales 4*d*-Ag inducen una fuerte polarización de espín en los compuestos resultantes $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, siendo ambos compuestos semiconductores (tabla 7.2). Mientras que los orbitales 4*d*-Pd y 5*d*-Pt, no inducen polarización de espín en los compuestos AlN y GaN, respectivamente. A diferencia del comportamiento electrónico semiconductor presentado en los semiconductores AlN y

GaN al ser dopados por Ag en una concentración del 6.25%, los compuestos $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ presentan un comportamiento metálico.

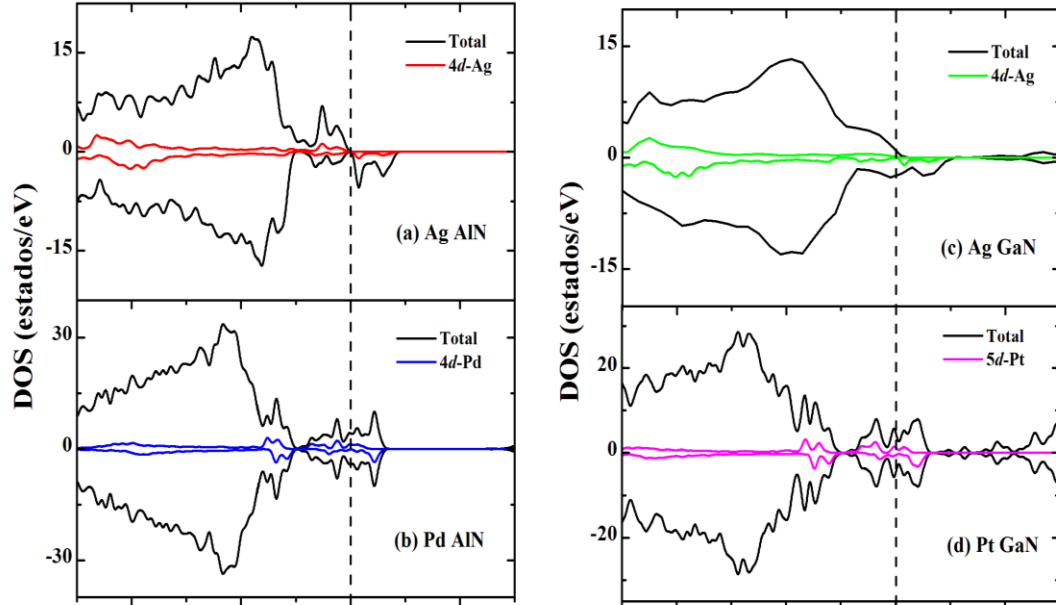


Figura 7.1: Densidad de estados contra la energía total más baja en una concentración del 6.25% para las cuatro configuraciones diferentes de dopaje: (a) Ag-AlN, (b) Pd-AlN, (c) Ag-GaN, (d) Pt-GaN. Se presenta además la densidad de estados (en color) de los orbitales d para los metales de transición Ag, Pd y Pt. Los valores de los estados positivos (negativos) corresponden a los componentes de espín mayoritarios (minoritarios). El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi (líneas no continuas).

Compuesto	Comp. Electrónico	Comp. Magnético
$\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	Semiconductor tipo p	FM - P
$\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	Conductor	AFM - NP
$\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	Semiconductor	FM - P
$\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	Conductor	AFM - NP

Tabla 7.2: Comportamiento electrónico y magnético de los compuestos $\text{MT}_x\text{Al}(\text{Ga})_{1-x}\text{N}$, para $x = 6.25\%$. En ella se indica la naturaleza electrónica de los compuestos: semiconductor, conductor o aislante. Se establece además si el compuesto es ferromagnético (antiferromagnético) FM (AFM), con o sin polarización de espín P (NP).

En la figura 7.2 se presentan los resultados para la diferencia entre los estados FM y AFM versus concentración x para los compuestos $\text{MT}_x\text{Al}(\text{Ga})_{1-x}\text{N}$. Se puede observar en ella una tendencia en el incremento de la interacción magnética de los compuestos $\text{MT}_x\text{Al}(\text{Ga})_{1-x}\text{N}$ al aumentar la concentración de átomos dopantes y disminuir la distancias entre ellos. La

plata favorece el acoplamiento FM en los compuestos semiconductores AlN y GaN para las distintas concentraciones. En tanto que el Pd y el Pt favorecen un estado energético AFM en los semiconductores respectivos AlN y GaN.

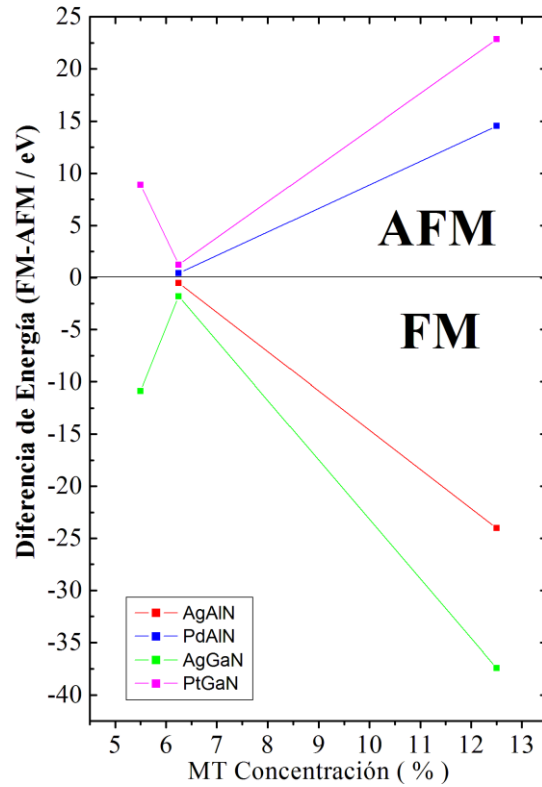


Figura 7.2: Diferencia de energía total entre los estados FM y AFM versus concentración x para los compuestos $MT_xAl(Ga)_{1-x}N$.

En la figura 7.3 se presenta un esquema de los tetraedros MTN_4 usado en los cálculos de este estudio para las superceldas tipo wurtzita de los compuestos $MT_{0.0625}Al(Ga)_{0.9375}N$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo.

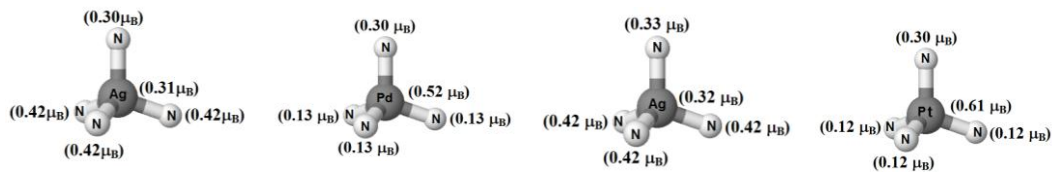


Figura 7.3: Esquema de los tetraedros MTN_4 usado en los cálculos de este estudio para las superceldas tipo wurtzita de los compuestos $MT_{0.0625}Al(Ga)_{0.9375}N$. Los valores en paréntesis corresponden a la magnetización de cada átomo en magnetones de Bohr (μ_B).

En ella se observa un comportamiento diferente en los aportes a la magnetización de la plata, en los tetraedros AgN_4 correspondientes a los compuestos $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$, comparado con los realizados por los metales de transición Pd y Pt en los tetraedros PtN_4 y PdN_4 de los compuestos $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$. El átomo dopante Ag hace una contribución menor al momento magnético, en comparación a los nitrógenos vecinos en el plano basal del tetraedro AgN_4 . Mientras que los metales de transición Pd y Pt realizan una mayor contribución al momento magnético que los nitrógenos vecinos en el plano basal de los tetraedros respectivos $[\text{Pd-Pt}]\text{N}_4$. La magnetización total por átomo es mayor para los compuestos AlN y GaN dopados con plata en una concentración del 6.25%, que cuando se dopan los mismos compuestos con Pd y Pt, respectivamente en la misma concentración.

Compuesto	μ_{T} por át. (μ_{B})
$\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	1.95
$\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	1.41
$\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	1.81
$\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	1.47

Tabla 7.3: Resultados de los valores para la magnetización total por átomo dopante obtenidos en las superceldas tipo wurtzita de los compuestos $\text{MT}_{0.0625}\text{Al}(\text{Ga})_{0.9375}\text{N}$.

Las magnetizaciones producidas por el metal de transición 4d-Ag tienen valores de $1.95 \mu_{\text{B}}$ y $1.81 \mu_{\text{B}}$ en los compuestos respectivos $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Ag}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$; en tanto que las magnetizaciones producidas por los metales de transición 4d-Pd y 5d-Pt tienen valores de $1.41 \mu_{\text{B}}$ y $1.47 \mu_{\text{B}}$ en los compuestos respectivos $\text{Pd}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ y $\text{Pt}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$ (tabla 7.3).

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

En esta Tesis se ha realizado un estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos $\text{Ag}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Pd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y $\text{Pt}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en diferentes concentraciones, utilizando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). El objetivo fundamental de este trabajo fue determinar si los compuestos resultantes al dopar los semiconductores AlN y GaN con metales de transición $4d$ y $5d$ presentaban propiedades electrónicas y magnéticas que los hicieran aptos para aplicaciones en espintrónica, como ya se ha encontrado teórica y experimentalmente al dopar estos semiconductores del grupo III-V con otros metales de transición, principalmente elementos $3d$. A continuación, se resumen y analizan los principales resultados obtenidos en el presente trabajo para los compuestos mencionados anteriormente.

Cuando se sustituyen los metales de transición $4d$ -Ag y $4d$ -Pd en el semiconductor AlN en la supercelda $2ax2ax2c$, la constante de red a y la razón c/a se incrementan ligeramente. Esto se debe principalmente a la diferencia entre los radios covalentes entre los metales de transición y el aluminio. Con relación a la sustitución del átomo de Al en semiconductor AlN por la impureza de Ag en una concentración del 6.25%, se observa que el estado base del semiconductor AlN presenta una naturaleza semiconductor tipo p . Asimismo, el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ presenta polarización de espín, a pesar de la naturaleza no magnética de la plata, producida por la hibridación $p-d$ entre los estados $4d$ -Ag y $2p$ -N. Se encuentra además que los nitrógenos vecinos en el tetraedro AgN_4 son los principales contribuyentes a la magnetización. Este resultado es único, ya que los estudios teóricos realizados al dopar compuestos nitruros con metales de transición, principalmente $3d$, muestran que el átomo dopante es el principal contribuyente a la magnetización. Por consiguiente, este estudio revela que la plata puede ser considerada como dopante candidato para producir ferromagnetismo, y el compuesto $\text{Ag}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$ candidato para aplicaciones en espintrónica.

Por otra parte, se observa que al sustituir el catión Al por el metal de transición 4*d*-Pd en el semiconductor AlN resulta en un estado no polarizado de espín, encontrándose que los átomos dopantes Pd en el tetraedro PdN₄ son los principales contribuyentes a la magnetización. Así, cuando átomos de Al son sustituidos por átomos de Pd en el semiconductor AlN, la polarización de espín en el paladio magnetiza los estados *p* de los nitrógenos vecinos por el mecanismo de hibridación *p-d*. De esta forma, el metal de transición 4*d*-Pd ordena AFM, sin polarización de espín, al semiconductor AlN y hace que este cambie su naturaleza electrónica de semiconductor a metálica. En consecuencia, los resultados obtenidos no recomiendan al Pd como metal de transición dopante en el semiconductor AlN para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, estos resultados pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM, al doparlo simultáneamente con otro metal de transición que produzca un estado FM en el semiconductor AlN.

Al igual que en las propiedades estructurales del compuesto AlN, se encuentra que los parámetros de red *a* y *c* del GaN también cambian ligeramente cuando se sustituye el catión Ga, por los metales de transición Ag y Pt en concentraciones de 5.55 %, 6.25% y 12.5%. Esto se debe a la diferencia de los radios covalentes entre los metales de transición Ag y Pt con el Ga. Con respecto a la sustitución de Ga por el metal de transición 4*d*-Ag en el semiconductor GaN, se observa que para una concentración del 6.25% el nuevo semiconductor diluido presenta una naturaleza semiconductor en un estado espín polarizado. Asimismo, se encuentra que los nitrógenos vecinos en el tetraedro AgN₄ son los principales contribuyentes a la magnetización total. Por lo tanto, los resultados obtenidos recomiendan la producción probable de diluidos magnéticos al dopar el semiconductor GaN con el metal de transición 4*d*-Ag, lo que hace al compuesto Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N candidato importante en el diseño de nuevos dispositivos funcionales para aplicaciones en espintrónica.

Por otro lado, y contrario al ordenamiento que produce el metal de transición Ag en el GaN, el metal de transición 5*d*-Pt ordena AFM, sin polarización de espín, al semiconductor GaN y hace que este cambie su naturaleza electrónica de semiconductor a metálica. Por

consiguiente, los resultados obtenidos no recomiendan al Pt como metal de transición dopante en el semiconductor GaN para la producción de diluidos magnéticos. Sin embargo, al igual que el AlN dopado con Pd, estos resultados pueden ser importantes para obtener polarización de espín en el estado AFM.

En forma general, y con respecto a la naturaleza magnética de los compuestos $[Ag_x, Pd_x]Al_{1-x}N$ y $[Ag_x, Pt_x]Ga_{1-x}N$, se encuentra una tendencia al incremento en la interacción magnética al aumentar la concentración en los metales de transición dopantes y al disminuir simultáneamente las distancias entre ellos en la supercelda wurtzita respectiva. Así, se observa que al aumentar la concentración de los átomos dopantes y disminuir simultáneamente las distancias entre ellos, se incrementa más el estado FM para los compuestos $Ag_xAl_{1-x}N$ y $Ag_xGa_{1-x}N$, y el AFM para los compuestos $Pd_xAl_{1-x}N$ y $Pt_xGa_{1-x}N$.

Por consiguiente, se observa que al dopar semiconductores nitruros formados por elementos del grupo III-V (AlN y GaN), con metales de transición no magnéticos en su fase de cristalización natural (*4d*-Ag, *4d*-Pd y *5d*-Pt), se puede inducir en los semiconductores ferromagnetismo o antiferromagnetismo. Así mismo, que los parámetros de red *a* y *c/a* de los compuestos AlN y GaN, se incrementan ligeramente a medida que se aumenta el número atómico de los dopantes metales de transición, de izquierda a derecha, para un mismo período en la tabla periódica.

Finalmente, y como perspectiva de este estudio para un trabajo posterior, se propone realizar un estudio con dopaje doble, conocido como codopaje, del semiconductor AlN con los metales de transición Ag y Pd, y del compuesto GaN con los metales de transición Ag y Pt, con el fin de buscar nuevos semiconductores diluidos magnéticos con estados AFM y alta polarización de espín. Esto, motivados por los recientes estudios teóricos donde se ha hallado semiconductores diluidos magnéticos con estados AFM y alta polarización de espín, al dopar doblemente semiconductores del grupo III-V con metales de transición. Se espera que los resultados de este estudio, no sólo presenten nuevos conocimientos acerca de

las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos estudiados, sino también, que aporten a la comunidad científica nuevos semiconductores magnéticos diluidos mediante los cuales, se puedan diseñar dispositivos magnéticos de aplicación en en el campo de la espintrónica.

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS.

Publicaciones:

- ✓ “*Theoretical study of magnetic ordering and electronic properties of $Ag_xAl_{x-1}N$ compounds*”. A. González García, R. González Hernández, and W. López Pérez. Solid State Communications. Submitted.
- ✓ “*Electronic structure and magnetism in Ag-doped GaN: An ab-initio study*”. A. González García, R. González Hernández, and W. López Pérez. Physica B : Condensed Matter. In preparation.

Participaciones en congresos:

- ✓ XXIII Congreso Nacional De Física.
Póster: “*Ab-Initio* study of electronic and magnetic properties of FeN”.
Santa Marta (Colombia), octubre de 2009.
- ✓ IX Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic materials and their Applications (LAW3M 2010).
Póster: “First principles calculations of magnetic and electronic properties of $Ag_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ ”.
Manizalez (Colombia), julio de 2010.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) : 2472.
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B* **39** (1989) : 4828.
- [3] H. Ohno. *Science* **281** (1998) : 95.
- [4] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) : 5815.
- [5] S. Nakamura. *Solid State Communications* **102** (1997) : 237.
- [6] S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, and S. A. Song. *Chem. Phys. Lett.* **365** (2002) : 525.
- [7] S. Nakamura. *El sevier.* **43** (1998) : 258.
- [8] B. Luo, J. W. Johnson, O. Kryliouk, F. Ren, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, *et al.* *Solid-State Electronics* **46** (2002) : 573.
- [9] O. Ambacher. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) : 2653.
- [10] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto. *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) : 2115.
- [11] Y. B. Tang, H. T. Cong, and H. M. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) : 093113.
- [12] X. Hu, J. Deng, N. Pala, R. Gaska, M. S. Shur, C. Q. Chen, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) : 1299.
- [13] Y. Shon, S. Lee, H. C. Jeon, Y. S. Park, D. Y. Kim, and T. W. Kang. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) : 082505.
- [14] J. H. Lee, *et. al.* *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) : 032504.
- [15] R. González, W. López, and J. A. Rodríguez. *El Sevier* **144** (2007) : 109.
- [16] F. Matkasura, D. Chiba, T. Omiga, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, and H. Ohno. *El sevier* **12** (2002) : 351.
- [17] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. *Science* **287** (2000) : 1019.

- [18] X. M. Cai, A. B. Djuricic, M. H. Xie, H. Liu, X. X. Zhang, J. J. Zhu, and H. Yang. *Materials Science and Engineering B* **117** (2005) : 292.
- [19] K. Sato, P. H. Dederics, and H. Katayama-Yoshida. *Europhysics Letters* **61** (2003) : 403.
- [20] S. J. Pearton, Y. D. Park, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, J. Kim, F. Ren, J. M. Zavada, and R. G. Wilson. *Thin Solid Films* **447** (2004) : 493.
- [21] M. Souissi, A. Bchetnia, and B. El Jani. *Journal of Crystal Growth* **277** (2005) 57.
- [22] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **47** (1993) : 10142
- [23] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [24] P. Giannozzi *et al.* *J. Phys.: Condens. Mater.* **21** (2009) : 395502.
<http://www.quantum-espresso.org>.
- [25] Otfried Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer, 1996.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* **136** (1964) : 864.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140** (1965) : 1133
- [28] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) : 3865.
- [30] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B* **13** (1976) : 5188.
- [31] M. Methfessel and A. T. Paxon, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3616.
- [32] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) : 244.
- [33] L. I. Berger. *Semiconductors Materials* (New York: Chemical Rubber Company) (1997) : 124.
- [34] R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) : 268.
- [35] S. Nakamura, M. Senoh, and S. Nagahama. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **35** (1995) L74.

- [36] B. W. Lim, Q. C. Chen, J. Y. Yang, and M. Asif Khan. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) : 3761.
- [37] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) : 2787.
- [38] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khan. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) : 2755.
- [39] A. Zoroddu, F. Bernardini, and P. Ruggerone. *Phys. Rev. B* **64** (2001) : 045208.
- [40] C. Stampfl and C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* **59** (1999) : 5521.
- [41] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, and H. Nakata. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **36** (1997) L1062.
- [42] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura. *Phys. Rev. B* **49** (1994) : 14
- [43] Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff. *J. Appl. Phys.* **73** (1993) : 8198.
- [44] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, and T.S. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) : 73
- [45] I. S. Kim, E. Jeong, D. Y. Kim, M. Kumar, and S. Choi. *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) : 4011.
- [46] Q. Wan, Z. Xiong, J. Dai, J. Rao, and F. Jian. *Opt. Mater.* **30** (2008) : 817.
- [47] K. Osuch, E. B. Lombardi, and L. Adamowicz. *Phys. Rev. B* **71** (2005) : 165213.
- [48] X. L. Wang, Z. X. Dai, and Z. Zeng. *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) : 045214.
- [49] Q. Y. Wu, Z. G. Huang, R. Wu, and L. J. Chen. *J. Phys. : Condens. Matter* **19** (2007) : 56209.
- [50] S. W. Fan, K. L. Yao, Z. G. Huang, J. Zhang, G. Y. Gao, and G. H. Du. *Chem. Phys. Lett.* **482** (2009) : 62.

- [51] J. M. Zhang, H. H. Li, Y. Zhang, and K. W. Xu. *Phys. E: Low-Dim. Syst. Nanostruct.* **In press** (2011).
- [52] H. Li, H. Q. Bao, B. Song, W. J. Wang, and X. L. Chen. *Solid State Commun.* **148** (2008) 406.
- [53] X. D. Gao, E. Y. Jiang, H. H. Liu, W. B. Mi, Z. Q. Li, P. Wu, and H. L. Bai. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) : 5431.
- [54] R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, Y. P. Feng, Z. G. Huang, and Q. Y. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) : 142501.
- [55] J. P. T. Santos, M. Marques, L. K. Teles, and L. G. Ferreira. *Phys. Rev. B* **81** (2010) : 115209.