



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Adsorción, crecimiento e incorporación de átomos de carbono en GaN: un estudio basado en DFT**

**Miguel José Espitia Rico**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2016

# **Adsorción, crecimiento e incorporación de átomos de carbono: un estudio basado en DFT**

**Miguel José Espitia Rico**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ciencias Física**

Director:

Doctor, Jairo Arbey Rodríguez Martínez

Línea de Investigación:

Nuevo materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Estudio de Materiales GEMA

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento Física  
Bogotá, Colombia  
2016

*Dedicatoria*

*A mis padres Usina Y José*

# Agradecimientos

Al profesor Dr. Jairo Arbey Rodríguez Martínez, por su apoyo incondicional, por sus acertadas y claras orientaciones y, por su motivación a la investigación de la Física de la Materia Condensada, siendo el gestor de la culminación exitosa de este trabajo.

Al Supercomputo DGTIC de la Universidad Nacional Autónoma de México, a través del Proyecto SC16-1-IR-57.

A mis compañeros de clases, mis orientadores y amigos en la Universidad Nacional de Colombia.

A mis amigos: César Ortega López, Gladys Casiano Jiménez y John Díaz Forero, quienes siempre me ha apoyado y motivado para seguir adelante con mi formación.

A mi adorada pareja, quien me acompaña desde hace 6 años y ha cambiado mi vida

## Resumen

En el presente trabajo de tesis doctoral se realizó un estudio detallado del sistema carbono GaN. Primero, se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ). En todas las concentraciones se encuentra que es energéticamente más favorable que los átomos de C ocupen las posiciones de los átomos de N. Seguidamente, se estudia la adsorción, difusión e incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001) en la geometría  $2 \times 2$ . Encontramos que la estructura energéticamente más favorable corresponde al modelo C-H<sub>3</sub> o modelo de carbono localizado en el sitio H<sub>3</sub>, mientras que la adsorción de un átomo de carbono sobre un átomo de Ga (sitio T<sub>1</sub>), es totalmente desfavorable. La difusión de átomos de carbono sobre la superficie posee una barrera de difusión para migración de átomos de C de H<sub>3</sub> a T<sub>4</sub> pasando por el punto Bredge Br de aproximadamente 1.44 eV y es de 1.037 eV cuando la migración es de T<sub>4</sub> a H<sub>3</sub>. Para la incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001) los átomos de carbono prefieren ocupar sitios de los átomos de N en la bicapa superior, esto indica que es muy poco probable la migración de átomos de C a las capas inferiores del GaN. Finalmente, se hizo un estudio detallado del crecimiento de una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001), se analizaron alrededor de 50 estructuras para el sistema grafeno/GaN(0001), de las cuales emergen como como energéticamente más favorables las estructuras:  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4GaN(0001) en condiciones ricas de nitrógeno y  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/2 $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001) bicapa Ga en condiciones ricas de Galio. Se encuentra que en estas estructuras, las monocapas de grafeno conservan su estructura hexagonal panal de abeja y los enlace C-C permanecen intactos, la estructura de bandas de ambas estructura preservan los conos de Dirac, lo que demuestra que la superficie GaN(0001) es un excelente sustrato para el grafeno.

**Palabras clave:** DFT, propiedades estructurales, propiedades electrónicas, superficie GaN(0001), adsorción, difusión, grafeno, conos de Dirac.

## Abstract

In this doctoral thesis, a detailed study of the carbon-GaN system was carried out. First, the structural and electronic properties of the compounds  $C_xGa_{1-x}N$  and  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) were studied. At all concentrations, it was found that it is energetically more favorable that the atoms of C occupy the positions of the atoms of N. Next, the adsorption, diffusion, and incorporation of atoms of C on the GaN(0001) surface in the  $2 \times 2$  geometry were studied. We found that the energetically most favorable structure corresponds to the model C-H<sub>3</sub>, or the model of carbon located at the H<sub>3</sub> site, while the adsorption of a carbon atom on an atom of Ga (site T<sub>1</sub>) is totally unfavorable, the diffusion of carbon atoms on the surface has a diffusion barrier for the migration of atoms of C from H<sub>3</sub> to T<sub>4</sub>, passing through the Bredge Br point of approximately 1.44 eV, and is at 1.037 eV when the migration is from T<sub>4</sub> to H<sub>3</sub>. For the incorporation of atoms of C on the GaN(0001) surface, the carbon atoms prefer to occupy sites of the atoms of N in the higher bilayer. This indicates that the migration of atoms of C to the lower layers of GaN is very unlikely. Finally, a detailed study of the growth of a monolayer of graphene on the surface of GaN(0001) was carried out. Around 50 structures for the graphene/GaN(0001) system were analyzed, of which the structures  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -graphene/ $4 \times 4$ GaN(0001) in conditions rich in nitrogen and  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -graphene/ $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001) bilayer Ga in conditions rich in gallium emerged as energetically most favorable. It was found that in these structures, the monolayers of graphene conserve their hexagonal honeycomb structure and the C-C bonds remain intact. The band structure of both structures preserve the Dirac cones, which demonstrates that the GaN(0001) surface is an excellent substrate for the graphene.

**Keywords:** DFT, structural properties, electronic properties, GaN(0001) Surface, adsorption, diffusion, graphene, Dirac cones

# Contenido

	Pág.
Resumen.....	X
Abstract.....	XI
Contenido.....	XII
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XV
Introducción.....	1
1. Marco teórico.....	5
2. Compuestos $C_xGa_{1-x}N$ y $C_xGaN_{1-x}$ , $x=0.25, 0.50, 0.75$ .....	16
3. Adsorción, difusión e incorporación de C en la superficie GaN(0001).....	36
4. Crecimiento de grafeno sobre la superficie GaN(0001).....	60
5. Conclusiones y perspectivas.....	81
A. Anexo: Listado de las 49 superestructuras grafeno/GaN(0001).....	83
B. Anexo: Diagrama de fase de las 49 superestructuras grafeno/GaN(0001).....	87
Bibliografía.....	88
Participaciones en eventos y publicaciones.....	96
Premios y reconocimientos.....	97

## Lista de figuras

	Pag.
<b>Figura 1-1:</b> Modelo de Kohn-Sham.....	10
<b>Figura 1-2:</b> Representacion de el método del pseudopotencial.....	12
<b>Figura 2-1:</b> Celda unitaria del GaN en la estructura wurtzita.....	17
<b>Figura 2-2:</b> Primeras zona de Brillouin de la estructura wurtzita.....	17
<b>Figura 2-3:</b> Celda unitaria del compuesto $C_{0.5}Ga_{0.5}N$ y $C_{0.5}Ga_{0.5}N$ .....	18
<b>Figura 2-4:</b> Celda de $C_{0.25}Ga_{0.75}N$ y $C_{0.25}Ga_{0.75}N$ , $C_{0.75}Ga_{0.25}N$ y $C_{0.75}Ga_{0.25}N$ .....	19
<b>Figura 2-5:</b> Energía total vs $c/a$ y Energía total vs $V$ para el GaN.....	22
<b>Figura 2-6:</b> Densidad de estados DOS y estructura de bandas del GaN.....	23
<b>Figura 2-7:</b> Energía vs $c/a$ y energía vs $V$ para el compuesto $C_{0.25}Ga_{0.75}N$ .....	26
<b>Figura 2-8:</b> Densidad de estados y estructura de bandas del compuesto $C_{0.25}Ga_{0.75}N$ .....	28
<b>Figura 2-9:</b> Energía vs $c/a$ y energía vs $V$ para el compuesto $C_{0.50}Ga_{0.50}N$ .....	29
<b>Figura 2-10:</b> Densidad de estados y estructura de bandas del compuesto $C_{0.50}Ga_{0.50}N$ .....	30
<b>Figura 2-11:</b> Energía vs $c/a$ y energía vs $V$ para el compuesto $C_{0.75}Ga_{0.25}N$ .....	32
<b>Figura 2-12:</b> Densidad de estados y estructura de bandas para el compuesto $C_{0.75}Ga_{0.25}N$ .....	33
<b>Figura 2-13:</b> Módulo de volumen vs concentracion de $C_xGa_{1-x}N$ ( $x= 0.25, 0.50$ y $0.75$ ).....	34
<b>Figura 3-1:</b> Esquema de las terrazas atómicas.....	37
<b>Figura 3-2:</b> Vista lateral del GaN en la estructura wurtzita.....	40
<b>Figura 3-3:</b> Vista superior de la superficie GaN(0001)- $2 \times 2$ .....	41
<b>Figura 3-4:</b> Vista lateral superior de la superficie GaN(0001)- $2 \times 2$ .....	41
<b>Figura 3-5:</b> Vista superior y lateral del modelo de bicapa de Ga lateralmente contraída.....	42
<b>Figura 3-6:</b> Energía de absorción relativa al sitio H3.....	49
<b>Figura 3-7:</b> Vista lateral de la superficie GaN(0001) para la incorporación de C.....	50
<b>Figura 3-8:</b> Energías relativas para la incorporación de átomos de C.....	51

<b>Figura 3-9:</b> Vista lateral del modelo de bicapa de Ga lateralmente contraída.....	52
<b>Figura 3-10:</b> Energías relativas para la incorporación de C en la bicapa de Ga .....	53
<b>Figura 3-11:</b> Energía de formación relativa como función del potencial químico del Ga .....	54
<b>Figura 3-12:</b> Densidad de estados DOS para un átomo de C en el sitio H3 .....	57
<b>Figura 3-13:</b> Estructura de bandas para la absorción de un átomo de C en el sitio H3.....	59
<b>Figura 4-1:</b> Estructura del grafeno. ....	61
<b>Figura 4-2:</b> Primera zona de Brillouin para el grafeno.....	62
<b>Figura 4-3:</b> Estructura de bandas del grafeno.....	63
<b>Figura 4-4:</b> Grafeno/GaN(0001) en condiciones ricas de N y ricas de Ga.....	65
<b>Figura 4-5:</b> Energía de formación de algunos sistemas grafeno/GaN(0001). ....	70
<b>Figura 4-6:</b> Vista lateral y superior del sistema grafeno/GaN en condiciones ricas de N .....	72
<b>Figura 4-7:</b> Vista lateral y superior del sistema grafeno/GaN en condiciones ricas de Ga ....	77
<b>Figura 4-8:</b> Estructura de bandas del grafeno/GaN en condiciones ricas de N y de Ga .....	79

# Lista de tablas

	Pag.
<b>Tabla 2-1:</b> Parámetros estructurales de GaN-wurtzita.....	22
<b>Tabla 2-2:</b> Energía de formación en las sustituciones CxN y CxGa en el GaN. ....	25
<b>Tabla 2-3:</b> Parámetros estructurales del compuesto C <sub>0.25</sub> GaN <sub>0.75</sub> .....	27
<b>Tabla 2-4:</b> Parámetros estructurales del compuesto C <sub>0.50</sub> GaN <sub>0.50</sub> .....	30
<b>Tabla 2-5:</b> Parámetros estructurales del compuesto C <sub>0.75</sub> GaN <sub>0.25</sub> .....	32
<b>Tabla 2-6:</b> Parámetros estructurales de los compuestos C <sub>x</sub> GaN <sub>1-x</sub> (x= 0.25, 0.50 y 0.75).....	34
<b>Tabla 3-1:</b> Parámetros estructurales para la adsorción de C en la superficie GaN(0001) .....	47
<b>Tabla 4-1:</b> Estructuras para el sistema grafeno/GaN en condiciones ricas de N .....	71
<b>Tabla 4-2:</b> Parámetros estructurales grafeno/GaN en condiciones ricas de N .....	74
<b>Tabla 4-3:</b> Estructuras para el sistema grafeno/GaN en condiciones ricas de Ga.....	75

## Introducción

Desde su obtención en 2004 [1], el grafeno se ha convertido rápidamente en el objetivo de la investigación científica y tecnológica en el campo de la ciencia de los materiales y la física de la materia condensada, motivado por sus excepcionales propiedades físicas, mecánicas, electrónicas y ópticas [2-4]. Estas propiedades incluyen alta movilidad electrónica (hasta  $250000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  a temperatura ambiente [5,6]), efecto Hall cuántico anómalo, tunelamiento Klein [7], buena conductividad óptica, alta conductividad térmica ( $\sim 5000 \text{ W/mK}$ ), fuerte respuesta electromagnética no lineal y elevada transparencia ( $> 80\%$ ) [1,8,9]. En cuanto a sus propiedades mecánicas, cabe mencionar su alto módulo de Young (de  $1 \text{ TPa}$ ). Estas propiedades extraordinarias colocan al grafeno como el candidato más prometedor para ser usado en muchas aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, su elevada movilidad electrónica lo hace un material adecuado para la construcción de dispositivos electrónicos, como transistores de efecto de campo, microprocesadores y circuitos integrados que podrían ser hasta cien veces más rápidos que los actuales basados en silicio. Por esta razón, el grafeno se considera como el material que liderará la era semiconductor post-CMOS [2,10,11]. Otros estudios, han encontrado aplicaciones del grafeno en diferentes campos, como detector de gases [12], como electrodo conductor transparente en celdas solares y Diodos Emisores Luz (LEDs) [13], como almacenador de H, para fabricar tinta conductora y transistores de alta frecuencia, fotodetectores y pantallas táctiles flexibles. Adicionalmente, un estudio reciente realizado mediante cálculos de DFT predice una alta capacitancia ( $580 \text{ F/gr}$  o  $180 \mu\text{F/cm}^2$ ) para un supercapacitor a nanoescala construido con dos capas de nitruro de boro (BN) intercaladas entre dos capas de grafeno [14].

El espectro de aplicación tecnológica del grafeno es bastante amplio, sin embargo, la construcción de cualquier dispositivo implica el acople del grafeno con un contacto (aislante, conductor o semiconductor). Por esta razón, se han realizado muchos estudios teóricos y experimentales donde se investiga la reacción del grafeno, cuando se incorporan sobre él, no solo dopantes como monopartículas, átomos, algunos complejos químicos,

óxidos metálicos y semiconductores, sino también, cuando una monocapa o bicapa de grafeno es crecida sobre diferentes sustratos. Los estudios demuestran que el grafeno se une de manera muy diferente sobre diversas superficies y que se modifican radicalmente sus propiedades [5].

Recientemente, grandes progresos en las técnicas de crecimiento de grafeno sobre diferentes sustratos han sido logrados, lo que ha permitido crecer monocapas y bicapas de grafeno de buena calidad sobre diversos sustratos metálicos [15-17]. Sin embargo, existen aún sustanciales problemas relacionados con la optimización de crecimiento y el entendimiento de los mecanismos fundamentales para el crecimiento del mismo [15]. Investigadores en las técnicas del crecimiento, han encontrado que la mayoría de las monocapas o bicapas de grafeno están gobernadas por dominios policristalinos con granos orientados al azar [18-20]. Estos dominios causan un dramático deterioro de las propiedades estructurales y electrónicas del grafeno, por tanto, la eliminación de estos defectos es esencial para que el grafeno pueda usarse masivamente en la construcción de nuevos dispositivos electrónicos.

Para crecer compuestos de buena calidad y lograr un completo desarrollo del grafeno, el desafío clave que debe ser superado es: lograr un total entendimiento de los procesos físicos que ocurren entre el grafeno y las superficies que son utilizadas como sustrato. Por tanto, para mejorar el crecimiento es esencial entender los subyacentes procesos cinéticos tales como adsorción, desorción y difusión de la superficie del grafeno y del sustrato. En particular, la difusión de átomos adsorbidos sobre una superficie es considerado el parámetro clave que controla la rata de crecimiento, la calidad del material y la morfología superficial.

El aporte de los estudios teóricos relacionados con el entendimiento de las diferentes interacciones que se presentan entre el grafeno y el sustrato son muy importantes, porque ayudarán en el crecimiento de nuevos materiales basados en grafeno y en el diseño de los nuevos dispositivos. Por esta razón, en los últimos años un gran número de trabajos basados en cálculos de primeros principios se han efectuado para el grafeno crecido sobre diferentes superficies [21-24] y dopado con diferentes átomos [16,20,25]. La mayoría de estos cálculos están basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT).

Por otro lado, el GaN es un semiconductor de suma importancia, debido a su amplio rango de aplicaciones tecnológicas, tales como, como en dispositivos emisores en el azul y el ultravioleta cercano, diodos y dispositivos basados en contacto Schottky, LEDs y diodos láser. Su eficiencia en LEDs azules, verdes y amarillos, láseres de inyección y detectores ultravioletas es extraordinaria [26]. El alto valor de su constante dieléctrica, su alta conductividad térmica y sus favorables propiedades de transporte lo hace buen candidato para nuevas aplicaciones de dispositivos que deben funcionar en alta temperatura y en dispositivos electrónicos de alta potencia [27]. Por último, cuando GaN se combina con elementos de transición puede abrir la posibilidad de nuevos dispositivos para espintrónica [28,29]. Muchas de estas aplicaciones se deben a que el GaN es un semiconductor que presenta una brecha óptica directa, con un ancho gap de aproximadamente  $\sim 3.5$  eV en su estructura hexagonal tipo wurtzita.

Dado que la difusión de los adsorbatos atómicos sobre las superficies es un proceso dinámico que permite controlar la razón de crecimiento del cristal, la calidad del material y la morfología de la superficie, realizamos un estudio teórico de la adsorción, difusión e incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001), en la geometría hexagonal  $2 \times 2$ , comenzando con la adsorción de un átomo de C hasta conseguir la interacción con la monocapa completa de grafeno; para esto, específicamente se obtuvieron los sitios de adsorción más estables y la barrera de difusión lateral para el adsorbato C en esta superficie. Con este fin se realizaron cálculos por primeros principios en el formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), dentro de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) y usando pseudopotenciales atómicos y una base de ondas planas, tal como está implementado en el paquete Quantum Espresso.

Por otro lado, el estudio de la incorporación de átomos de C en el volumen del GaN es atractivo desde el punto vista teórico y experimental. Entre los primeros efectos del C sobre el GaN se halló que, la incorporación de C produce luminiscencia amarilla alrededor de 2.2 eV [30,31]. Se ha encontrado que las sustituciones de C por N ( $C_N$ ) en el GaN en volumen juega el papel de aceptor con una energía de enlace de 0.23 eV y que C por Ga ( $C_{Ga}$ ) es un donador [32], adicionalmente, mediante cálculos DFT se encontró: primero, propiedades ópticas no lineales en GaN dopado con C, con coeficientes ópticos no lineales de segundo orden 28 y 50 veces mayores que los coeficientes ópticos no lineales de segundo orden del monocristal de KDP [33]. Segundo, la incorporación del C en GaN genera propiedades magnéticas en el compuesto [34,35]. A pesar de estos avances, el tema del Carbono en el

GaN no ha sido explorado suficientemente, por esta razón, se hicimos un estudio teórico detallado de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las sustituciones CxN y CxGa en el GaN, incorporando de esta forma C en el volumen GaN wurtzita para diferentes concentraciones. Los cálculos se realizaron en el marco de la Teoría del Densidad Funcional usando el paquete Quantum Espresso [36]. Adicionalmente, se estudió la adsorción, difusión e incorporación del átomos de carbono en la superficie GaN(0001) en la geometría 2x2. Finalmente, dado el gran número de potenciales de aplicaciones del grafeno, mediante cálculos DFT estudiamos el crecimiento de una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001), se calcularon las propiedades estructurales y electrónicas de la monocapa. Encontramos que la geometría del grafeno y los conos de Dirac permanecen intactos, lo que demuestra que superficie GaN(0001) es un excelente sustrato para el grafeno.

# 1. Marco teórico

En este capítulo se presenta una descripción sencilla de la teoría cuántica del sólido y de los tópicos teóricos que permiten conocer su estado base, en particular la teoría del Funcional de la Densidad DFT, la aproximación de gradiente generalizado GGA y la base ondas planas-pseudopotenciales.

## 1.1. Métodos ab initio

La descripción de las propiedades microscópicas de la materia en cualquiera de sus fases, es un problema complejo. Esto se debe a que siempre se tendrá una gran cantidad de partículas interactuando entre sí. En el tratamiento cuántico del sólido, se considerará que está formado por una gran cantidad de núcleos atómicos y electrones que interactúan coulombianamente entre sí. Por lo tanto, el hamiltoniano que describe al sólido está conformado por la energía cinética de todas las partículas en este sistema y por sus energías de interacción. El sólido, puede pensarse que, está constituido por dos grupos de electrones: los electrones de valencia que contribuyen a los enlaces químicos y los electrones más internos o electrones de *core* que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos y que influyen en muy poco las propiedades del sólido. Por tanto, los electrones de *core* se pueden tratar en una aproximación de *core congelado*, asumiéndolos rígidos y fijos al núcleo atómico, formando un nuevo cuerpo conocido como el ion. En consecuencia, usualmente se consideran los electrones de valencia y los iones de la red como constituyentes independientes del sólido [38]. Esta es una primera aproximación para disminuir un poco la complejidad del problema del sólido. En estas condiciones, el hamiltoniano del sólido consiste de la energía cinética de todos los electrones de valencia y de todos los iones, y de la energía asociada con todas las interacciones entre esas partículas. De manera que el hamiltoniano de este sistema se puede representar mediante la siguiente expresión,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{r_k\}) + \hat{T}_i(\{R_l\}) + \hat{H}_{e-e}(\{r_k\}, \{r_{k'}\}) + \hat{H}_{i-i}(\{R_l\}, \{R_{l'}\}) + \hat{H}_{e-l}(\{r_k\}, \{R_l\}) \quad (1.1)$$

Donde  $\hat{T}_e(\{r_k\})$  es la energía cinética de los electrones,  $\hat{T}_i(\{R_l\})$  es la energía cinética de los núcleos,  $\hat{H}_{e-e}(\{r_k\}, \{r_{k'}\})$  es la energía potencial de interacción electrón-electrón,  $\hat{H}_{i-i}(\{R_l\}, \{R_{l'}\})$  es la energía potencial de interacción núcleo-núcleo y  $\hat{H}_{e-l}(\{r_k\}, \{R_l\})$  es la energía potencial de interacción electrón-núcleo.

Con  $\{r_k\} = \{r_1, \dots, r_n\}$  las posiciones de los electrones de valencia y  $\{R_l\} = \{R_1, \dots, R_N\}$  las posiciones de los iones.

En principio, todas las propiedades del sistema se pueden encontrar solucionando la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Phi_m(r, R) = E_m\Phi_m(r, R) \quad (1.2)$$

Donde  $\Phi_m$  es la m-ésima función de onda con valor propio de energía  $E_m$ . Debido a su complejidad no es posible resolver directamente la ecuación (1.2). El principal inconveniente para solucionar el problema es que se está tratando con un sistema multicompuesto de muchas partículas interactuantes entre sí y por lo tanto la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos ya que existen correlaciones coulombianas que mezclan o acoplan las coordenadas. Es decir, la ecuación (1.2) no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Por lo tanto, es necesario otra aproximación: la aproximación de Born-Oppenheimer, que propone separar el movimiento electrónico del movimiento iónico, justificándose en el hecho que los electrones y los iones tienen masas muy diferentes. La masa de los electrones es mucho menor que la de los iones ( $m_e \ll M_i$ ) y por ende se mueven más rápido que los iones ( $v_e \gg v_i$ ), en otras palabras, los electrones ven a los iones como inmóviles. 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.

Estamos interesados en describir el estado base de los electrones interactuantes en presencia de núcleos fijos. Es muy difícil calcular la energía de correlación de este sistema, por lo cual se necesitan métodos alternativos para describir los efectos de interacción electrón-electrón. DFT apunta en este sentido y ha demostrado ser uno de los métodos más precisos para describir las propiedades del estado base de un sistema del estado sólido.

## 1.2. Teoría del funcional de la Densidad DFT

Uno de los métodos de primeros principios más usado y con mayor éxito en el estudio de las propiedades del estado fundamental de sistemas en estado sólido es la Teoría del Funcional Densidad (DFT: Density Functional Theory). Para solucionar numéricamente el problema un sistema de muchos electrones, la DFT como todo método de primeros principios, necesita conocer básicamente el número atómico y la masa atómica de los átomos presentes en el sistema y su disposición espacial.

La Teoría de la Funcional Densidad permite realizar cálculos de energía total con el fin de estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de los sólidos cristalinos. Esta teoría quedó completamente establecida con los trabajos realizados por Hohenberg-Kohn (1964) y Kohn-Sham (1965) y a partir de ese momento se convierte en uno de los métodos de mayor precisión y de mayor uso. Hohenberg-Kohn establecen, en su primer teorema, que la densidad electrónica del estado base no se puede obtener de dos potenciales externos distintos, salvo que ambos difieran en una constante. Esto implica que para cada potencial externo existe solo una densidad electrónica. Esto también prueba que cualquier observable correspondiente a un estado fundamental estacionario no degenerado está irrevocablemente determinado por la densidad electrónica de dicho estado. En el segundo teorema, establecen que la energía del estado fundamental no degenerado se puede obtener variacionalmente y que la densidad que minimiza la energía total es la densidad electrónica exacta de dicho estado y por tanto define el correcto potencial externo [39].

Kohn-Sham establecen que un sistema de electrones interactuantes con una densidad electrónica dada se puede sustituir por otro sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad del primer sistema [40].

### 1.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El trabajo de Hohenberg-Kohn se sintetiza en dos teoremas:

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

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

**Corolario 2.1.1:** *El valor esperado de cualquier observable del estado base es una funcional única de la densidad electrónica del estado base. Esto es,  $\langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O[\rho]$ .*

Esto 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  $E_{v_{ext}}[\rho]$  tiene la forma:

$$E_{v_{ext}}[\rho] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{ext} | \Phi \rangle \quad (1.3)$$

Donde  $\langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle = F_{HK}[\rho]$  es universal para todo sistema de muchos electrones. El valor mínimo del funcional  $E_{v_{ext}}[\rho]$  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  $v_{ext}$ .

Se observa de estos teoremas que, conociendo la densidad electrónica del estado fundamental del sistema,  $\rho$ , correspondiente a un potencial externo particular,  $v_{ext}$ , se tendrá un conocimiento completo del sólido cristalino en dicho estado.

Esto lleva, posteriormente, a Kohn y Sham a idear un método práctico que permita calcular la densidad electrónica del estado base del sólido cristalino.

### 1.2.2. Método de Kohn-Sham

En el desarrollo del método, los autores hacen una suposición principal: *para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado base coincide con la del sistema interactuante*. Luego proponen la idea de reemplazar la energía cinética de los electrones interactuantes por la del sistema equivalente no interactuante o sistema de referencia. Esto lo logran reescribiendo el funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho]$ , a partir del funcional de la energía total del sistema y de las soluciones de Hartree-Fock; obteniéndose el funcional de energía de Kohn-Sham, del cual no se conoce su forma funcional exacta, pero los teoremas de Hohenberg-Kohn, garantizan su existencia [40]:

$$E_{KS}[\rho] = \hat{T}_0[\rho] + \hat{E}_H[\rho] + \hat{E}_{XC}[\rho] + \hat{E}_{EXT}[\rho] \quad (1.4)$$

En donde  $\rho(r)$  es la densidad electrónica que minimiza  $E_{KS}[\rho]$ ,  $\hat{T}_0[\rho]$  es el funcional de energía cinética de los electrones en el sistema no interactuante,  $\hat{E}_H[\rho]$  es el funcional de energía potencial de Hartree (repulsión coulombiana entre electrones),  $\hat{E}_{EXT}[\rho]$  es el funcional de energía de interacción ion-electrón, y  $\hat{E}_{XC}[\rho]$  es el funcional de energía de correlación e intercambio, definido como la suma de la energía de correlación y la energía de intercambio. Conceptualmente, la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía total exacta y la energía obtenida de la solución de Hartree-Fock. El efecto de correlación está asociado con el hecho que el movimiento de uno de los electrones está influenciado por el movimiento de los demás electrones. La energía de intercambio de un sistema de electrones se asocia con el principio de exclusión de Pauli, ya que dos electrones del mismo espín deben tener una separación espacial, por lo que la energía de repulsión electrón-electrón se reduce, y esta es la energía de intercambio.

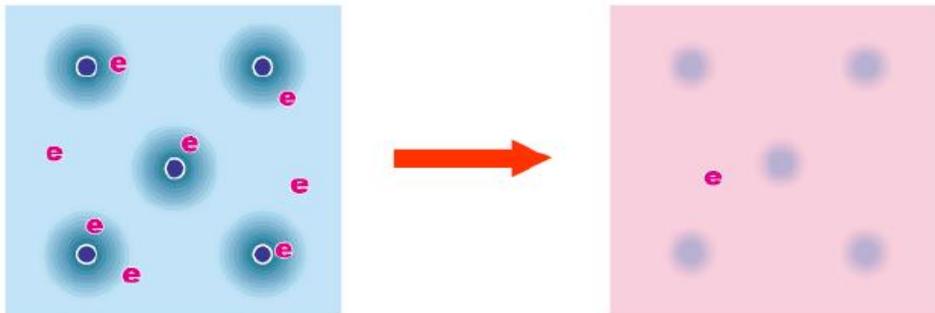
El funcional de energía de Kohn-Sham depende básicamente de una serie de estados electrónicos doblemente ocupados  $\{\varphi_i\}$ . El conjunto de estados que minimiza el funcional de energía de Kohn-Sham,  $E_{KS}$ , se obtiene resolviendo el correspondiente sistema autoconsistente, conocido como las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{XC}(r) + \hat{V}_{EXT}(r) \right] \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (1.5)$$

Estas ecuaciones se convierten en un procedimiento práctico para encontrar la densidad electrónica del estado base, dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (1.6)$$

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 (ver Figura 1.1). Es decir, que en lugar de resolver una ecuación acoplada se deben solucionar  $N$  ecuaciones desacopladas de la forma (1.5).



**Figura 1.1** Modelo de Kohn-Sham [Adaptada referencia [40]].

Tanto el potencial de Hartree,  $V_H$ , como el potencial de correlación e intercambio,  $v_{xc}$ , dependen de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , la cual depende a su vez de las funciones  $\varphi_i(r)$  que se buscan. Esto indica un problema de *autoconsistencia*, que se resuelve mediante un proceso iterativo llamado *ciclo de autoconsistencia*.

Se conoce que, en un sistema de electrones interactuantes el potencial de correlación e intercambio,  $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ , es no local. Es decir, para el sistema electrónico el valor del

potencial de correlación e intercambio en un punto  $r$ , depende no sólo del valor de la densidad en  $r$ , sino también de su variación (fluctuaciones) en las cercanías de  $r$ .

Hasta este punto, la Teoría del Funcional Densidad es exacta, sin embargo, la forma del potencial de correlación e intercambio,  $\hat{V}_{xc}[\rho]$ , no se conoce y por lo tanto es necesario emplear potenciales aproximados para representar este término. La meta es encontrar una expresión para la energía de correlación e intercambio,  $E_{xc}$ , en términos de la densidad electrónica y sus variaciones, lo cual es complejo y por lo tanto es un tema de interés investigativo en los desarrollos teóricos de la DFT. Pese a esto, existen excelentes aproximaciones que han permitido a la DFT ocupar hoy en día un lugar privilegiado dentro de los métodos utilizados diariamente en materia condensada. Esto se debe a que los funcionales de correlación e intercambio modernos han logrado una exactitud suficiente desde el punto de vista físico.

### 1.2.3. Aproximación de Densidad Local LDA

La primera aproximación para el funcional de correlación e intercambio,  $E_{xc}[\rho]$ , fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT [41] y asume 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; por esto es conocida como Aproximación de Densidad Local (LDA: Local Density Approximation), y cuya expresión para el funcional de correlación e intercambio es:

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (1.7)$$

donde  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme  $\rho(r)$ . El esquema *LDA* que se utiliza más comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac mientras que para la correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger de los resultados de Monte Carlo cuántico de Ceperley y Alder para el gas homogéneo [41]. A pesar de ser una aproximación bastante fuerte teniendo en cuenta las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos casos los resultados concuerdan relativamente bien con los experimentos.

Se ha encontrado que predice constantes de red que concuerdan bastante bien con los experimentos para algunos metales mientras que en semiconductores y aislantes la subestima un poco. Para estos últimos materiales subestima el gap en aproximadamente un factor de 2 y sobreestima su energía de cohesión [42].

#### 1.2.4. Aproximación de Gradiente Generalizado GGA

Una manera de mejorar el funcional dado en la LDA es considerando que la contribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal no sólo depende de la densidad local, sino que también depende del gradiente de la densidad. A esta aproximación se le conoce como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA: Generalized Gradient Approximation). En esta aproximación, el funcional de intercambio y correlación es de la forma:

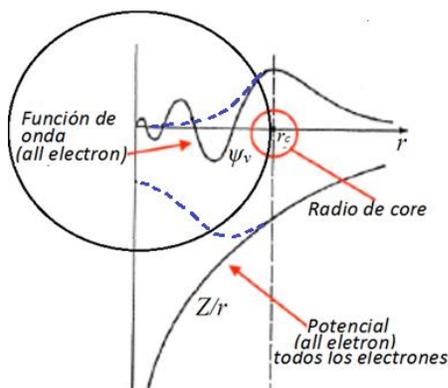
$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(r) F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho) dr \quad (1.8)$$

Para el funcional  $F_{xc}(\rho(r); \nabla\rho(r))$  existen varias parametrizaciones numéricas y en este trabajo se empleó la parametrización *PBE96* desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof

[43]. En algunos sistemas, la GGA ha reproducido parámetros con valores muy cercanos a los experimentales, consigue buenos resultados para los parámetros de red de metales alcalinos y 3d, pero los sobreestima para sistemas 5d y semiconductores. Subestima el gap en un factor de aproximadamente 1 en aislantes y semiconductores. Mejora la energía de cohesión en semiconductores y aislantes en comparación con los resultados *LDA* [42]. Se ha verificado en este y muchos otros trabajos que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) predice parámetros de red y módulo de volumen en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subestima la brecha de energía prohibida en semiconductores.

Teniendo una expresión aproximada para el funcional  $E_{XC}$  (o  $\hat{V}_{XC}$ ), 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 describe brevemente uno de los métodos más conocidos, el método de los pseudopotenciales.

### 1.2.5. Conjunto base de ondas planas y pseudo-potenciales



**Figura 1.2.** Representación esquemática de las funciones de onda real de todos los electrones (línea sólida negra) y la función aproximada o pseudo-función (línea punteada azul), con los potenciales correspondientes, [adaptada referencia [44]].

Como se sabe, con una base de ondas planas se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región de los cores atómicos, 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 pseudo-potencial 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 sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudo-potencial: reemplaza el potencial iónico fuerte por un pseudo-potencial 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 (pseudo-funciones) sobre las que actúa el pseudo-potencial. De manera que las pseudo-funciones se pueden representar muy bien con un número pequeño de ondas planas, lo que simplifica el cálculo de energía total.

El gráfico mostrado en la figura 1.2 corresponde a los potenciales de un electrón real y de un pseudo-electrón, 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 pseudo-función de onda y el pseudo-potencial son funciones suaves que se pueden expandir en un número razonable de ondas planas. Nótese que la pseudo-función es idéntica a la función de onda de electrónica fuera del radio del core  $r_c$ . Igual situación muestra el potencial real y el pseudo-potencial.

### 1.2.6. Pseudopotenciales que conservan la norma

Existe una variedad de métodos para generar pseudopotenciales que describan sistemas en estado sólido. Los principales objetivos que generalmente se han propuesto en el proceso de construcción de pseudopotenciales son [44]:

- Obtener pseudopotenciales tan suaves como sea posible, de manera que permitan la expansión de las pseudofunciones en la menor cantidad posible de ondas planas.
- Lograr pseudopotenciales transferibles, es decir, que el pseudopotencial generado para una configuración atómica particular pueda reproducir correctamente otras

configuraciones. Esto garantiza la fiabilidad de los resultados en aplicaciones del estado sólido, donde el potencial cristalino es necesariamente diferente de un potencial atómico.

- Conseguir pseudopotenciales cuya pseudodensidad de carga (la densidad de carga construida con las pseudofunciones) reproduzca la densidad de carga de valencia tan exacta como sea posible.

Se han construido los llamados *pseudopotenciales que conservan la norma* desarrollados principalmente por Hamann y colaboradores [45] y luego refinados por el grupo de Bachelet [46], quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica. En este tipo de pseudopotenciales se destaca la siguiente característica: La pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del core de radio  $r_c$ . Dentro del core, la pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales.

### 1.2.7. Pseudopotenciales ultrasuaves

En la década de los 90 Vanderbilt y colaboradores [47-48] propusieron remover la condición de conservación de la norma presente en el anterior tipo de pseudopotenciales. En su propuesta se requiere que las pseudofunciones de onda sean iguales a las funciones de onda de los electrones fuera del core ( $r > r_c$ ), como ocurre con los pseudopotenciales que conservan la norma, pero dentro del core ( $r < r_c$ ) se permite que las pseudofunciones sean tan suaves como sea posible [46]. Aunque esto trae algunas complicaciones, reduce enormemente el corte de las ondas planas necesario en los cálculos, ya que se pueden usar grandes valores de  $r_c$  en este esquema. Las complicaciones que resultan son básicamente tres [49]:

- Debido a que en la región intersticial las pseudofunciones de onda son idénticas a las funciones de onda de los electrones, tienen la misma norma; pero en la región de core no conservan norma, por lo tanto, no están normalizadas. Este hecho introduce un solapamiento no trivial en la ecuación secular.
- La densidad de carga no se obtiene computando  $\sum \varphi_i^* \varphi_i$  como el caso de los pseudopotenciales que conservan la norma. Aquí ese procedimiento arrojaría una

densidad de carga total errada y por lo tanto es necesario adicionar un término de expansión en la región de core.

Otra complicación menos importante es que al remover la conservación de la norma, los pseudopotenciales resultantes pueden ser menos transferibles. Sin embargo, los pseudopotenciales de Vanderbilt fueron propuestos para uso en cálculos de larga escala, para los que el costo de generación de los pseudopotenciales es insignificante comparado con el costo de los cálculos.

## 2. Sustituciones de CxGa y CxN en los compuestos $C_xGa_{1-x}N$ y $C_xGaN_{1-x}$ , $x=0.25, 0.50, 0.75$

En este capítulo, primero se describen las celdas unitarias convencionales tipo wurtzita usadas en el estudio de las sustituciones de CxGa y CxN en los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$ , respectivamente. Además, se establecen las condiciones y metodología para la realización de los cálculos de energía total. Luego, se presenta un estudio de las propiedades del compuesto GaN en la fase wurtzita. Después, se calcula la energía de formación de cada compuesto ternario y se analizan las propiedades de los compuestos energéticamente más favorables, y por último, se hace un resumen de los resultados obtenidos.

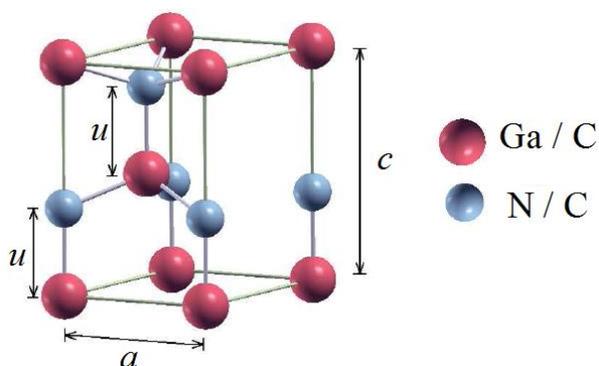
### 2.1. Estructuras cristalinas

En esta sección se describen las celdas unitarias convencionales tipo wurtzita usadas en el estudio de los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ). Los compuestos ternarios se modelan en la fase wurtzita puesto que ese es el estado base de GaN. La estructura wurtzita para el GaN presenta una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red,  $a$  en el plano  $(x,y)$  y  $c$  perpendicular a este plano, y un parámetro interno  $u$ , que define la distancia mínima, en unidades de  $c$ , entre un átomo de N y un átomo de Ga. Su grupo espacial asociado es el número 186 ( $P6_3mc$ ). En su celda unitaria se encuentran dos átomos de galio Ga en  $r_1$  y  $r_2$ , y dos átomos de nitrógeno N en  $r_3$  y  $r_4$ , con

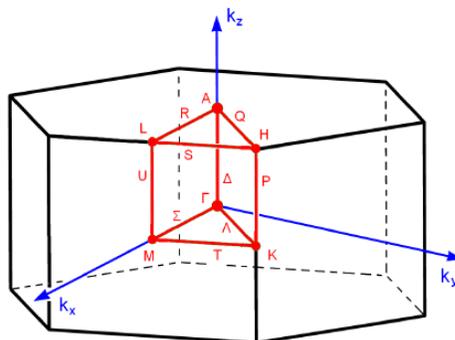
$$\begin{aligned}
 r_1 &= 0 \\
 r_2 &= \frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + \frac{1}{3}a_3 \\
 r_3 &= ua_3 \\
 r_4 &= \frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + \left(\frac{1}{2} + u\right)a_3
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Donde  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son los vectores de la red primitiva en el espacio directo.

Para caracterizar completamente al compuesto GaN, se hace necesario conocer los tres parámetros  $a$ ,  $c$  y  $u$ , que determinan la posición relativa de los átomos en la celda unitaria. En esta estructura cada átomo de Ga está rodeado por cuatro átomos próximos de N y de igual forma cada átomo de N tiene cuatro átomos de Ga como primeros vecinos, lo que indica una estructura tetrahedralmente coordinada (ver figura 2.1). Su celda primitiva en el espacio recíproco también es una red hexagonal, sólo que con una rotación de ejes y le corresponde un prisma hexagonal como primera zona de Brillouin (ver figura 2.2).



**Figura 2.1.** Celda unitaria del GaN en la estructura wurtzita, [Elaboración propia].

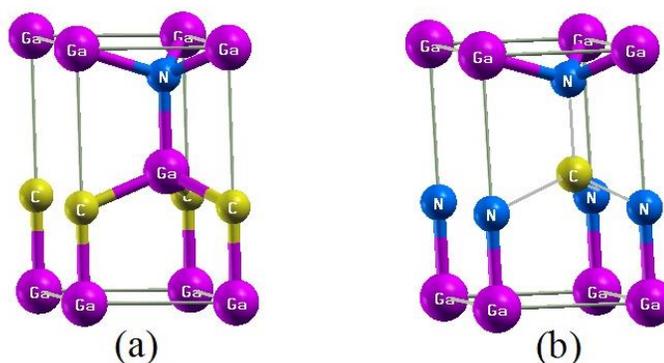


**Figura 2.2.** Primera zona de Brillouin para la estructura wurtzita. Se muestran los puntos y caminos de alta simetría, [tomada referencia [55]]

Para describir las propiedades de los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ), se construyen superceldas de acuerdo a la aproximación especial de estructuras cuasialeatorias [50]. El tamaño de la supercelda se incrementa a lo largo de la dirección [0001] wurtzita agregando el número adecuado de monocapas de GaN. Una vez construida la supercelda de cada compuesto, se ejecuta el proceso de optimización.

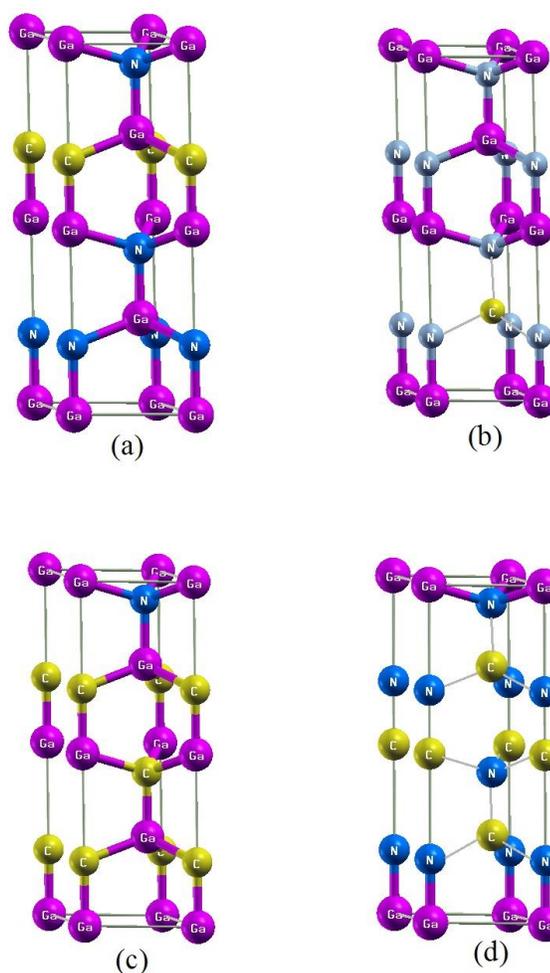
A continuación, se presenta una descripción más detallada de cada compuesto.

Para el compuesto  $C_{0.50}Ga_{0.50}N$  (ó  $C_{0.50}GaN_{0.50}$ ), la celda unitaria más simple de cada compuesto en la fase wurtzita es su celda unitaria convencional. Esta celda unitaria wurtzita, presenta dos parámetros internos  $u$  diferentes; cada uno describe la separación en unidades de  $c$  entre vecinos cercanos Ga-N y N-C (ó Ga-N y Ga-C), respectivamente. La estructura cristalina pertenece al grupo espacial número 156 ( $P3m1$ ) figura 2.3. En esta celda unitaria  $a$  y  $c$  son los parámetros de red, que junto con los parámetros internos  $u$  definen las posiciones relativas de los átomos en la celda unitaria.



**Figura 2.3.** Celda unitaria convencional de cuatro átomos para los compuestos (a)  $C_{0.50}GaN_{0.50}$ , (b)  $C_{0.50}Ga_{0.50}N$ . Las esferas violetas son los Ga, las azules los N y las amarillas los C, [Elaboración propia].

Para el compuesto  $C_{0.25}Ga_{0.75}N$  (o  $C_{0.25}GaN_{0.75}$ ), la celda unitaria más simple (en la fase wurtzita) es la celda hexagonal de ocho átomos. La celda unitaria hexagonal de ocho átomos resulta de colocar dos celdas unitarias wurtzita convencionales en la dirección  $[0001]$ . En este caso, se obtiene una supercelda ordenada de ocho átomos que posee cuatro parámetros internos  $u$  diferentes. La estructura cristalina pertenece al grupo espacial número 156 ( $P3m1$ ). La estructura se muestra en la figura 2.4. En esta gráfica  $a$  y  $c$  son los parámetros de red, que junto con los parámetros internos  $u$  definen las posiciones de los ocho átomos en la celda unitaria. Como la supercelda resulta de apilar dos celdas wurtzita convencionales a lo largo del eje  $z$ , se usa  $c' = 2c$  y  $c'/a = 2c/a$  debido a que el parámetro de red  $c'$  de la supercelda es el doble del correspondiente parámetro en la celda convencional wurtzita. La celda primitiva en el espacio recíproco para esta superestructura es también una red hexagonal, sólo que con una rotación de ejes y la primera zona de Brillouin para estas celdas en el espacio recíproco es un prisma hexagonal similar al mostrado en la figura 2.2 aunque más achatado.



**Figura 2.4.** Celda convencional de 8 átomos para los compuestos (a)  $C_{0.25}GaN_{0.75}$ , (b)  $C_{0.25}Ga_{0.75}N$ , (c)  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  y (d)  $C_{0.75}Ga_{0.25}N$ . Las esferas violetas son los Ga, las azules los N y las amarillas los C, [Elaboración propia]

## 2.2. Condiciones de cálculo para energía total

Todos los cálculos de energía total y estructura electrónica se ejecutan dentro de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT) [39, 40] y usando el método del pseudopotencial-ondas planas, como está implementada en el paquete computacional QUANTUM-espresso [36]. Los efectos de correlación e intercambio se tratan usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[43]. Se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves [47-49]. 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 [51]. Los parámetros anteriores aseguran una

convergencia en la energía total menor a 1 meV. Se utilizó una energía de corte de 100 Ry.

### 2.3. Metodología

Para determinar la geometría de equilibrio de los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ), en la estructura wurtzita, se optimizan el volumen de la supercelda, la razón  $c/a$  y los parámetros internos  $u_i$ . Se ejecuta con el Quantum Espresso un cálculo relax, en el cual se realiza una optimización geométrica con movimiento de los átomos en el eje  $z$ , como sigue: se asume la estructura wurtzita ideal y se determina el volumen de equilibrio  $V_{eq}$ , variando la constante de red. Después de eso, el volumen de equilibrio se mantiene fijo, se optimiza la energía con la razón  $c/a$ . Obteniéndose  $c/a_{eq}$ . En ambos casos se obtienen los parámetros internos de equilibrio  $u_{eq}$  por relajación de las posiciones atómicas en el eje  $z$ . En una segunda etapa, con la razón  $c/a_{eq}$  se obtiene un nuevo volumen de equilibrio  $V'_{eq}$ , después de eso, con el  $V'_{eq}$  fijo, se optimiza la energía como una función de  $c/a_{eq}$ . Obteniéndose  $c/a'_{eq}$  y simultáneamente se obtiene  $u'_{eq}$ . Este procedimiento se repite, hasta que se obtenga una buena convergencia en la energía total.

Para calcular los valores en equilibrio se ejecuta una variación isotrópica del volumen de la celda, donde las posiciones de los átomos de Ga, N y C (dentro de la celda unitaria) se relajan. Las curvas de energía versus deformaciones se ajustan a la ecuación de estado de Murnaghan [52]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{\left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (2.2)$$

En esta aproximación es posible obtener la constante de red de la estructura de equilibrio, el módulo de volumen y la energía total. La entalpía de formación  $\Delta H$  o energía de formación  $\Delta E$  de la fase ternaria se define como [53]:

$$\Delta E = E_{C:GaN} - N_C E_C - N_{Ga} E_{Ga} - N_N E_N \quad (2.3)$$

Donde  $E_{C:GaN}$  es la energía total del estado base para la concentración correspondiente de  $C_xGa$  o  $C_xN$  en el compuesto ternario.  $E_C$  es la energía total del carbono en su estado

base (grafito),  $N_C$  es el número de átomos de carbono en el compuesto.  $E_{Ga}$  es la energía total del estado base del Ga y  $N_{Ga}$  es el número de átomos de Galio en el compuesto,  $E_N$  es la energía del nitrógeno molecular y  $N_N$  es el número de átomos de Nitrógeno en el compuesto.

Para el compuesto binario GaN, la energía de formación se define como [54]

$$\Delta E = E_{GaN}^{Tot} - E_{Ga-Vol}^{Tot} - \frac{1}{2} E_{N_2}^{Tot} \quad (2.4)$$

Donde  $E_{GaN}^{Tot}$ ,  $E_{Ga-Vol}^{Tot}$  y  $E_{N_2}^{Tot}$  son la energía total para el compuesto binario GaN, energía total para el galio en volumen y energía total para una molécula de nitrógeno libre, respectivamente.

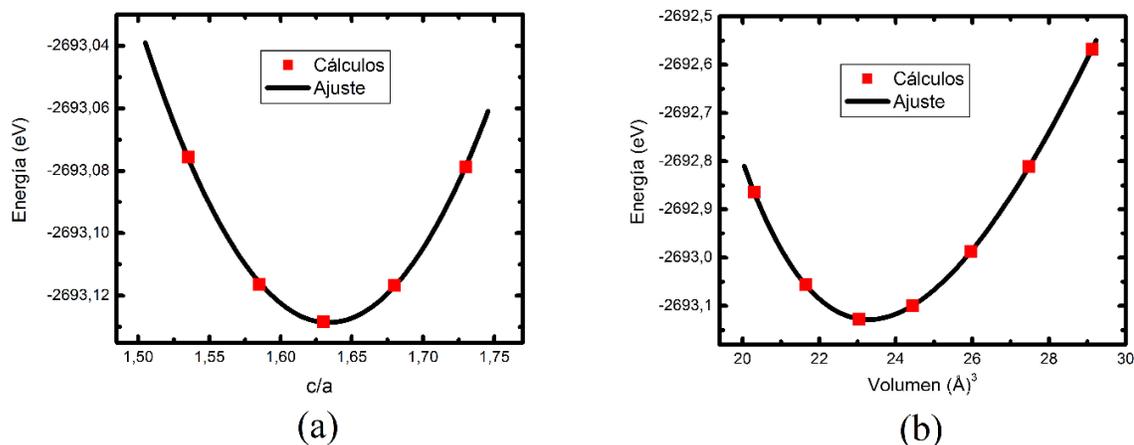
Por último, con los parámetros de equilibrio obtenidos, se calculan la densidad de estados y las bandas de energía en los caminos de alta simetría de la parte irreducible de la primera zona de Brillouin, para cada sistema considerado.

## 2.4. El compuesto binario GaN

En esta sección se presentan, los resultados para las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario GaN en la fase wurtzita.

### 2.4.1. Propiedades estructurales

En la figura 2.5(a) se muestra la gráfica de energía total como una función de  $c/a$  en la estructura wurtzita, donde el valor mínimo de la energía corresponde al valor óptimo del parámetro correspondiente, obteniéndose  $c/a = 1.633$ . En la figura 2.5(b) se muestra la curva de energía total como una función del volumen,  $E(V)$ , ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad (GaN); hay dos moléculas de GaN en la celda unitaria de la fase wurtzita. Se observa que la estructura considerada presenta un mínimo en las curvas de la figura 2.5. Para definir la estabilidad o inestabilidad del material, se calcula la energía de formación de acuerdo con la formula (2.4)



**Figura 2.5.** (a) Energía total (en eV) como una función de  $c/a$  y (b) Energía total (en eV) como una función del volumen  $\text{\AA}^3$ . Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad. Los cuadros rojos corresponden a los valores calculados y la curva continua es el ajuste Murnaghan, [Elaboración propia].

Los parámetros estructurales calculados para el GaN-wurtzita se muestran en la tabla 2.1

**Tabla 2.1.** Parámetros estructurales del GaN en la fase wurtzita. Se presentan los valores calculados de la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$ , energía de formación  $\Delta E$  y la distancia de enlace  $l_{\text{Ga-N}}$ .

compuesto	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c/a$	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$l_{\text{Ga-N}}$
GaN(presente)	3.2172	1.6330	23.2860	175.33	-2693.128	-1.154	1.977
GaN (otros)	3.1986 <sup>a</sup>	1.6339 <sup>a</sup>	23.153 <sup>a</sup>	-	-	-1.118 <sup>a</sup>	1.955 <sup>a</sup>
	3.2210 <sup>b</sup>	1.6160 <sup>b</sup>	23.550 <sup>b</sup>	176.54 <sup>b</sup>	-	-	-
Experimental	3.1890 <sup>c</sup>	1.6260 <sup>c</sup>	22.838 <sup>c</sup>	188.00 <sup>c</sup>	-	-1.08 <sup>c</sup>	1.971

a) referencia [55], b) referencia [56], c) referencia [57]

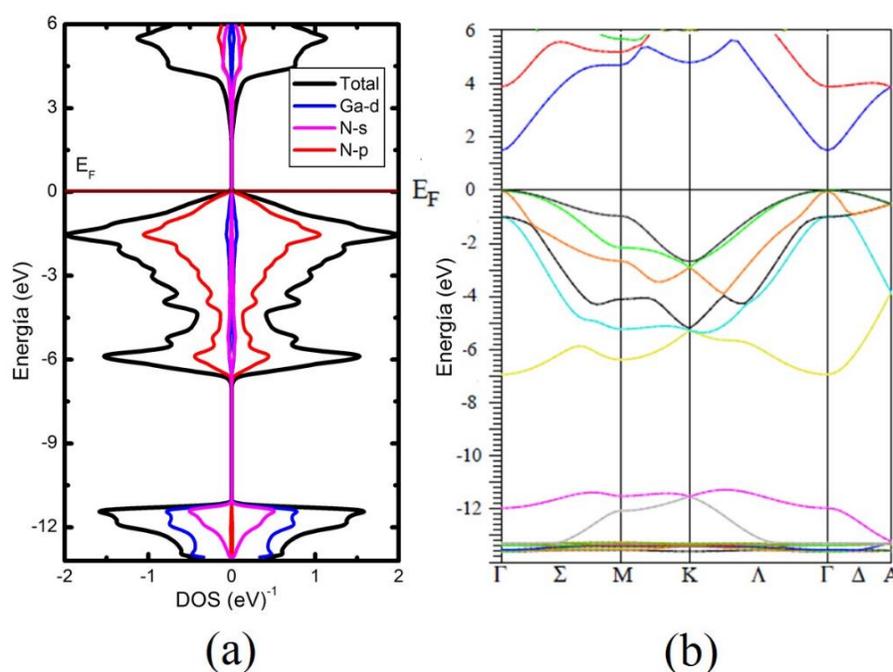
La constante de red calculada para el GaN,  $a = 3.2172 \text{ \AA}$ , es ligeramente mayor que el correspondiente valor experimental,  $a = 3.1890 \text{ \AA}$ . Esto confirma la tendencia de la aproximación GGA a sobre-estimar el valor de la constante de red, pero predice valores cercanos al experimental. El valor calculado del módulo de volumen es 175.33 GPa, mientras que el valor experimental es 188 GPa. Nuestro cálculo difiere por 6.74% del valor experimental. Este resultado confirma la tendencia de la aproximación GGA de sub-estimar

el módulo de volumen de los nitruros del grupo III. Esto último fue mostrado por Stampfl y Van Der Walle en 1999 [58]

## 2.4.2. Propiedades electrónicas

En esta sección se analizan la densidad de estados DOS y la estructura de bandas del GaN en la fase wurtzita.

En la figura 2.6(a) se muestra la densidad de estados total y la contribución más significativa por orbitales para el GaN en la estructura wurtzita en su volumen de equilibrio.



**Figura 2.6.** (a) Densidad de estados total y parcial. (b) Estructura de bandas del GaN en la fase wurtzita, en condiciones de mínima energía y volumen de equilibrio, [Elaboración propia].

Se observa un comportamiento semiconductor con una gran brecha de energía prohibida calculada en este trabajo de  $\sim 2.4$  eV, entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. El gap de energía es directo y está localizado en el punto Gamma ( $\Gamma$ ) de la zona de Brillouin. Los cálculos se ejecutan usando la Teoría del Funcional Densidad, y por consiguiente se espera que el gap de energía calculado sea menor que el gap de energía experimental. En la banda de valencia, se observan dos regiones: una región profunda entre  $\sim -13.0$  eV y  $\sim -11.5$  eV, debida principalmente a orbitales  $2s-N$  y  $3d$

Ga. Esta banda es estrecha con un ancho de aproximadamente  $\sim -1.5$  eV. Es decir, son estados bien localizados y en esas bandas las masas efectivas de los portadores deben ser grandes debido a su reducido ancho (como se observa en la figura 2.6(b)).

La segunda región en la banda de valencia se localiza entre  $\sim -7.0$  eV y el nivel de Fermi, y se debe principalmente a orbitales  $2p$ -N con una contribución más pequeña de orbitales  $3d$ -Ga. La brecha de energía intrabanda dentro de la banda de valencia es ancha  $\sim 4.5$  eV. La banda de conducción se compone principalmente de orbitales  $2p$ -N y  $2s$ -N, con una menor contribución de orbitales  $4s$ -Ga. El borde superior de la banda de valencia, está conformada principalmente por orbitales  $2p$ -N, y el borde inferior de la banda de conducción por orbitales  $2p$ -N y  $4s$ -Ga, indicando que estos son los orbitales cuyos electrones son los responsables de las transiciones entre las bandas de valencia y conducción.

En la figura 2.6 (b) se presenta la estructura de bandas del GaN en el volumen de equilibrio de la fase wurtzita. En el eje vertical se muestra la energía en eV y en el eje horizontal  $k$  a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la PZB mostrada en la figura 2.2. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Se ha encontrado una brecha de energía prohibida fundamental directa y grande de aproximadamente  $\sim 2.7$  eV. La magnitud de esta brecha es más pequeña que el valor experimental de la brecha de energía prohibida para el GaN en la estructura wurtzita ( $\sim 3.5$  eV). Nuevamente se debe recordar que los valores propios de Kohn-Sham obtenidos con la aproximación GGA subestiman la brecha de energía prohibida en semiconductores. Sin embargo, es ampliamente aceptado que la estructura de bandas calculada con la aproximación GGA coincide cualitativamente con los resultados experimentales en cuanto a la ordenación de los niveles y a las formas de las bandas de energía [59]. La región por debajo de  $\sim -11.5$  eV presenta dos bandas, donde se encuentran principalmente los electrones  $2s$  del nitrógeno y  $3d$  del galio, como se predice en los cálculos de densidad de estados. La aparición de estas dos bandas se debe a la presencia de dos átomos de nitrógeno en la celda unitaria wurtzita. La región de la banda de valencia comprendida entre  $\sim -7.0$  eV y el nivel de Fermi presenta seis bandas, originadas principalmente por los estados provenientes de  $p$ -N. En esta región es evidente una dispersión de los estados  $p$ -N y los otros electrones, asociados con la simetría de la estructura wurtzita. Las bandas en la región de conducción muestran dispersión, originada por una mayor interacción entre los estados  $2p$ -N,  $2s$ -N y  $3d$ -Ga en esa región

## 2.5. Compuestos $C_xGa_{1-x}N$ y $C_xGaN_{1-x}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ )

En esta sección primero, se presentan los resultados de la energía de formación de los compuestos ternarios  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ), en la estructura wurtzita. Seguidamente se presentan los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos ternarios energéticamente más favorable.

### 2.5.1. Energía de formación

La tabla 2.2 muestra la energía de formación calculada con la ecuación 2.3, para los compuestos ternarios  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).

**Tabla 2.2.** Energías de formación

Fase	Sustitución	%	Energía de formación (eV)
Wurtzita	C <sub>x</sub> N	0.25	-3.714
		0.50	-0.286
		0.75	2.345
Wurtzita	C <sub>x</sub> Ga	0.25	-0.612
		0.50	2.586
		0.75	10.612

Se observa que, en todas las concentraciones correspondientes la energía de formación es más baja cuando un átomo de carbono sustituye a un átomo de nitrógeno. Por lo tanto, es energéticamente más favorable que los átomos de carbono ocupen las posiciones de los nitrógenos en vez de que ocupen las posiciones de los átomos de Ga en el GaN tipo wurtzita. Un resultado similar fue obtenido por Xiao Lin Hu et al [34] en su estudio por DFT de luminiscencia azul y las propiedades ópticas no lineales del GaN dopado con carbono. Para los compuestos ternarios  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x=0.25, 0.50$ ) la energía de formación es negativa y por tanto, estos compuestos son termodinámicamente estables, mientras que la energía de formación para el compuesto  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x=0.75$ ) es positiva, por consiguiente este

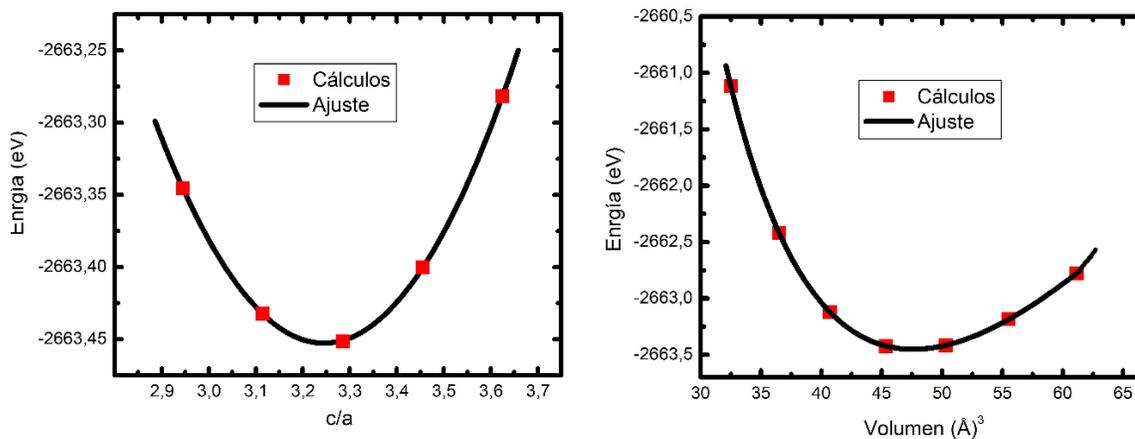
compuesto es termodinámicamente inestable. Esto implica que el compuesto no puede ser crecido en condiciones de equilibrio y por tanto para crecerlo es necesario suministrarle energía al sistema. Un resultado similar fue obtenido por R. F. Zhang y S. Veprek [60], en su estudio por primero principios de las fases metaestables y modelamiento termodinámico del compuesto  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ .

A continuación, se presentan los resultados de los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$ , con ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).

## 2.5.2. Compuesto $C_{0.25}GaN_{0.75}$

Para este compuesto (en la celda de ocho átomos) se reemplazó uno de los cuatro nitrógenos por un átomo de carbono, figura 2.4(a). Seguidamente se presentan los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas de este compuesto.

### Propiedades estructurales



**Figura 2.7.** (a) Energía total (en eV) como una función de  $c/a$  y (b) Energía total (en eV) como una función del volumen  $\text{\AA}^3$  para el compuesto  $C_{0.25}GaN_{0.75}$ . Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad. Los cuadros rojos corresponden a los valores calculados y la línea continua es el ajuste Murnaghan, [Elaboración propia].

La figura 2.7(a) muestra la gráfica de la energía total como función de  $c/a$  y la figura 2.7(b) muestra gráfica de la energía total como una función del volumen. Los parámetros estructurales obtenidos son  $a = 3.2029 \text{\AA}$ ,  $c/a = 3.276 = 2 \times 1.638$ , el módulo de volumen  $B_0$

= 164.50 GPa y  $E_0 = -2663.451$  eV. Los parámetros internos  $u_i$  se obtienen por relajación de las posiciones atómicas (descrita en sección 2.3). Se obtuvo  $u_{\text{Ga-N}} = 0.3986$  y  $u_{\text{Ga-C}} = 0.4050$ . La longitud de enlace (Ga-N)  $l_{\text{Ga-N}} = 2.016$  Å, mientras que la longitud de enlace (Ga-C)  $l_{\text{Ga-C}} = 2.125$  Å.

Experimentalmente el GaN en la fase wurtzita posee una constante de red  $a = 3.189$  Å,  $c/a = 1.626$  [57]. La diferencia entre los valores calculados (para el compuesto  $\text{C}_{0.25}\text{GaN}_{0.75}$ ) con respecto al GaN wurtzita es de tan solo 0.44%. La diferencia para  $c/a$  es de 0.73%. En ambos casos, la diferencia es menor al 1%. Vemos que la sustitución de un átomo de C por un átomo de N, sólo cambia ligeramente las propiedades estructurales respecto al material GaN wurtzita. Esta pequeña variación en las propiedades estructurales puede atribuirse al hecho de que el radio atómico del C (0.914 Å) es muy cercano al radio atómico del N (0.92 Å).

La tabla 2.3 muestra los parámetros estructurales calculados para el compuesto  $\text{C}_{0.25}\text{GaN}_{0.75}$  en la estructura wurtzita.

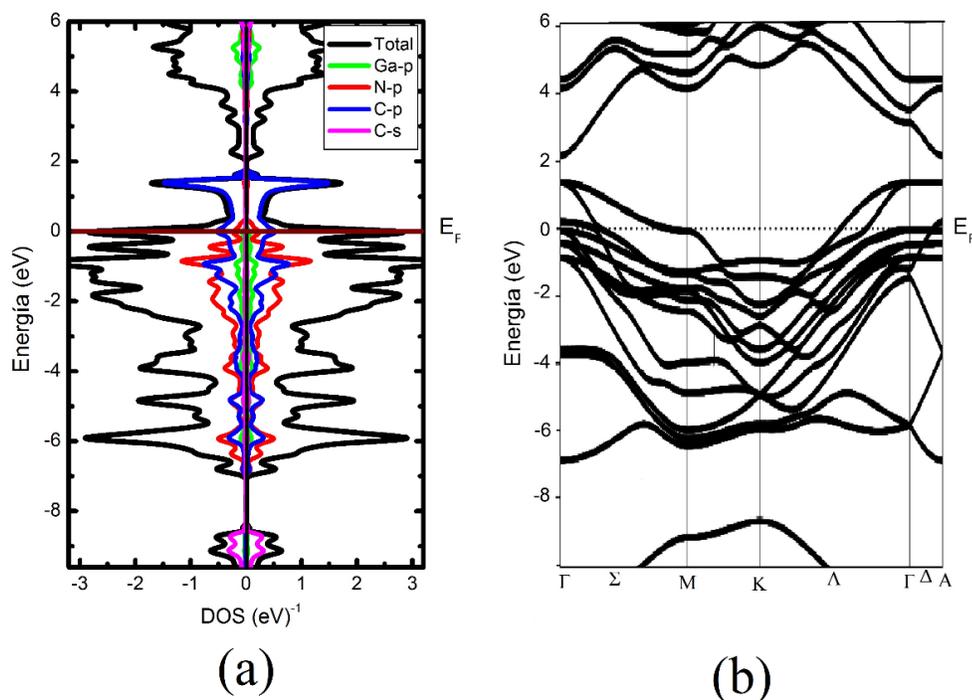
**Tabla 2.3.** Parámetros estructurales del compuesto  $\text{C}_{0.25}\text{GaN}_{0.75}$ , en la fase wurtzita. Se presentan los valores calculados de la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$  y las longitudes de enlaces Ga-N y Ga-C.

Compuesto	$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)	$l_{\text{Ga-N}}$	$l_{\text{Ga-C}}$
$\text{C}_{0.25}\text{GaN}_{0.75}$	3.2029	3.276	23.235	164.50	-2663.451	2.016	2.125

## Propiedades electrónicas

A continuación, se analiza la densidad de estados y la estructura de bandas (en la fase wurtzita) en condiciones del volumen de equilibrio.

En la figura 2.8(a) se muestra la densidad de estados total y la contribución más significativa por orbitales, para el compuesto  $\text{C}_{0.25}\text{GaN}_{0.75}$  (en la estructura wurtzita) en su volumen de equilibrio.



**Figura 2.8.** (a) Densidad de estados total y parcial. (b) Estructura de bandas del compuesto  $C_{0.25}Ga_{0.75}$  (en la fase wurtzita) en condiciones de mínima energía y volumen de equilibrio, [Elaboración propia].

Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta ambas polarizaciones de spin, con el fin de verificar si el átomo de C introduce algún estado magnético. Encontramos que las dos polarizaciones de spin son idénticas. Por lo tanto, se concluye que el material no presenta momento magnético espontáneo a 0 °K, que es la temperatura a la cual se realizan los cálculos. También es claro que el compuesto presenta comportamiento metálico. El diagrama de bandas (figura 2.8(b)) confirma el carácter metálico del compuesto  $C_{0.25}Ga_{0.75}$ . Este comportamiento metálico es opuesto al GaN wurtzita que presenta un comportamiento de semiconductor a 0 °K (gap experimental de ~3.5 eV).

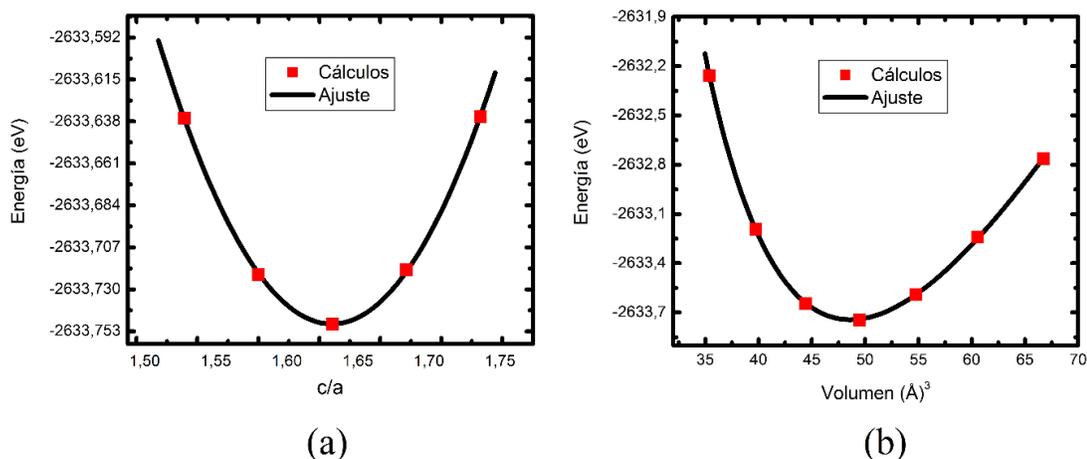
En la banda de valencia, se observan dos regiones: una región profunda entre ~-10.0 eV y ~-8.5 eV dominado principalmente a orbitales 2s-C. La segunda región (en la banda de valencia) se localiza entre ~-7.0 eV y el nivel de Fermi, y se debe principalmente a orbitales 2p-N y 2p-C con una contribución pequeña de los orbitales 2p-Ga. Se observa la presencia de una brecha de energía intrabanda (dentro de la banda de valencia) de ~1.5 eV de ancho. La banda de conducción se compone principalmente de orbitales 2p-C con una menor contribución de orbitales s-Ga. El borde superior de la banda de valencia está conformada por orbitales 2p-N y 2p-C en la misma proporción y el borde inferior de la banda de conducción está constituida principalmente por orbitales 2p-C y los orbitales 2p-N en menor

contribución, indicando que estos orbitales contienen los electrones responsables de las transiciones entre las bandas de valencia y conducción y de la conducción eléctrica en el material.

### 2.5.3. Compuesto $C_{0.50}GaN_{0.50}$

Para este compuesto (en la celda de cuatro átomos) se reemplazó uno de los dos nitrógenos por un átomo de carbono, figura 2.3(a). Seguidamente se presentan los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas de este compuesto

#### Propiedades estructurales



**Figura 2.9.** (a) Energía total (en eV) como una función de  $c/a$  y (b) Energía total (en eV) como una función del volumen  $\text{\AA}^3$ , para el compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$ . Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad. Los cuadros rojos corresponden a los valores calculados y la curva continua es el ajuste Murnaghan, [Elaboración propia].

Las figuras 2.9(a) y 2.9(b) muestran las optimizaciones realizadas para el compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$ . Los parámetros estructurales obtenidos son  $a = 3.2120 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.637$ , el módulo de volumen  $B_0 = 153.35 \text{ GPa}$  y  $E_0 = -2633.743 \text{ eV}$ . Los parámetros internos  $u_i$  se obtienen por relajación de las posiciones atómicas (descrita en sección 2.3). Se obtuvo  $u_{Ga-N} = 0.3899$  y  $u_{Ga-C} = 0.4164$ . La longitud de enlace Ga-N  $l_{Ga-N} = 2.021 \text{ \AA}$ , mientras que la longitud de enlace Ga-C  $l_{Ga-C} = 2.192 \text{ \AA}$ . Experimentalmente, GaN wurtzita presenta un parámetro de red  $a = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.626$  [57]. La diferencia en los valores de la constante de red del compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  con respecto GaN wurtzita es 0.72 % y la diferencia de

$c/a$  es de 0.67 %. Por lo tanto, se observa que la presencia del átomo de C en el compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  solo cambia ligeramente las propiedades estructurales respecto al GaN wurtzita.

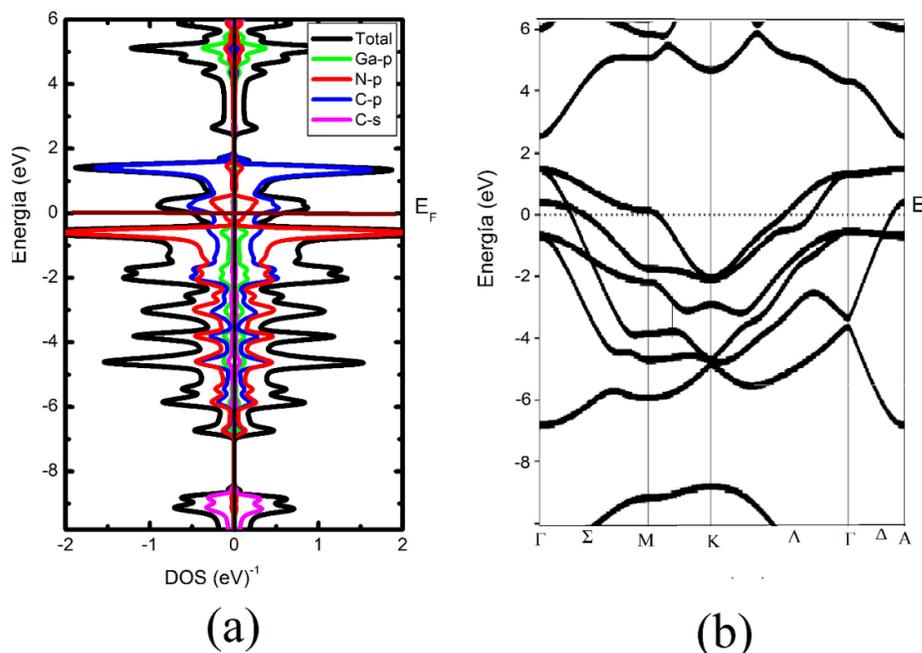
La tabla 2.4 muestra los parámetros estructurales calculados para el compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  en la estructura wurtzita.

**Tabla 2.4.** Parámetros estructurales del compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  en la fase wurtzita. Se presentan los valores calculados de la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$  y la longitud de enlaces Ga-N y Ga-C.

Compuesto	$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)	$l_{Ga-N}$	$l_{Ga-C}$
$C_{0.50}GaN_{0.50}$	3.2120	1.637	46.7260	153.35	-2633.743	2.021	2.192

## Propiedades electrónicas

A continuación, se analiza la densidad de estados y la estructura de bandas en la fase wurtzita en condiciones del volumen de equilibrio



**Figura 2.10.** (a) Densidad de estados total y parcial. (b) Estructura de bandas del  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  (en la fase wurtzita) en condiciones de mínima energía y volumen de equilibrio, [Elaboración propia].

En la figura 2.10(a), se muestra la densidad de estados total y la contribución más significativa por orbitales para el compuesto  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  (en la estructura wurtzita) en su volumen de equilibrio.

Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta ambas polarizaciones de spin, con el fin de verificar si el átomo de C introduce alguna perturbación magnética. Encontramos que la densidad de estados para los dos canales de spin, son idénticas. Por lo tanto, se concluye que el material no presenta momento magnético espontáneo a 0 °K que es la temperatura a la cual se realizan los cálculos. También es claro que el compuesto presenta comportamiento metálico. El diagrama de bandas (figura 2.10(b)) confirma el carácter metálico del compuesto  $C_{0.50}aN_{0.50}$ .

En la banda de valencia, se observan dos regiones: una región profunda entre  $\sim -10.0$  eV y  $\sim -8.5$  eV dominado principalmente a orbitales 2s-C. En la segunda región (en la banda de valencia) se localiza entre  $\sim -7.0$  eV y el nivel de Fermi, y se debe principalmente a orbitales 2p-N y 2p-C, y a los estados 2p-Ga en menor contribución. Se observa la presencia de una brecha de energía intrabanda dentro de la banda de valencia de  $\sim 1.5$  eV de ancho. La banda de conducción se compone principalmente de orbitales 2p-C, con una menor contribución de orbitales 2p-Ga y 2p-N. El borde superior de la banda de valencia está dominada por los orbitales 2p-N y 2p-C en menor contribución, mientras que el borde inferior de la banda de conducción está constituida principalmente por orbitales 2p-C y los orbitales 2p-N en menor contribución, indicando que estos son los electrones responsables de las transiciones entre las bandas de valencia y conducción y de la conducción eléctrica en el material.

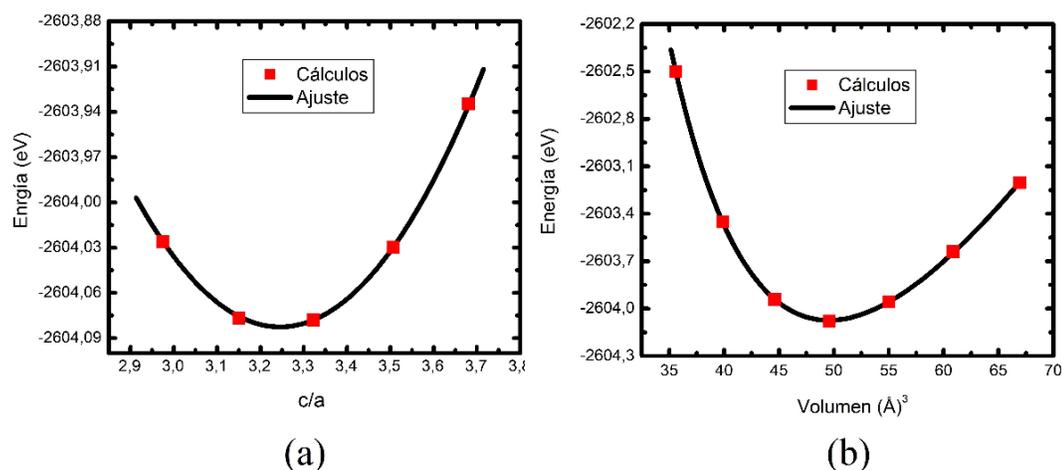
#### 2.5.4. Compuesto $C_{0.75}GaN_{0.25}$

Para este compuesto (en la celda de ocho átomos) se reemplazaron tres de los cuatro nitrógenos por tres átomos de carbono, figura 2.4(c). Seguidamente, se presentan los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas de este compuesto.

#### Propiedades estructurales

Las figuras 2.11(a) y 2.11(b), muestran las optimizaciones realizadas para el compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$ . Los parámetros estructurales obtenidos son  $a = 3.2141$  Å,  $c/a = 3.28 = 2 \times 1.64$ , el módulo de volumen  $B_0 = 146.04$  GPa y  $E_0 = -2604.074$  eV. Los parámetros internos  $u_i$ ,

se obtienen por relajación de las posiciones atómicas (descrita en sección 2.3). Se obtuvo  $U_{Ga-N} = 0.3837$  y  $U_{Ga-C} = 0.4108$ . La longitud de enlace (Ga-N)  $l_{Ga-N} = 2.036$  Å, mientras que la longitud de enlace (Ga-C)  $l_{Ga-C} = 2.1656$  Å. Experimentalmente, el GaN wurtzita presenta una constante de red  $a = 3.189$  Å,  $c/a = 1.626$  [57]. La diferencia en los valores de la constante de red del compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  con respecto GaN wurtzita es 0.78% y la diferencia de  $c/a$  es de 0.85%. Por lo tanto, se observa que la presencia del átomo de C en el compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  solo cambia ligeramente las propiedades estructurales respecto al GaN wurtzita.



**Figura 2.11.** (a) Energía total (en eV) como una función de  $c/a$  y (b) Energía total (en eV) como una función del volumen  $\text{Å}^3$ , para el compuesto  $C_{0.75}Ga_{0.25}N_{0.25}$ . Las energías y los volúmenes están dados por fórmula unidad. Los cuadros rojos corresponden a los valores calculados y la curva continua es el ajuste Murnaghan, [Elaboración propia].

La tabla 2.5 muestra los parámetros estructurales calculados para el compuesto  $C_{0.75}Ga_{0.25}N_{0.25}$  en la estructura wurtzita.

**Tabla 2.5.** Parámetros estructurales del compuesto  $C_{0.75}Ga_{0.25}N_{0.25}$  en la fase wurtzita. Se presentan los valores calculados de la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$  y la longitud de enlaces Ga-N y Ga-C.

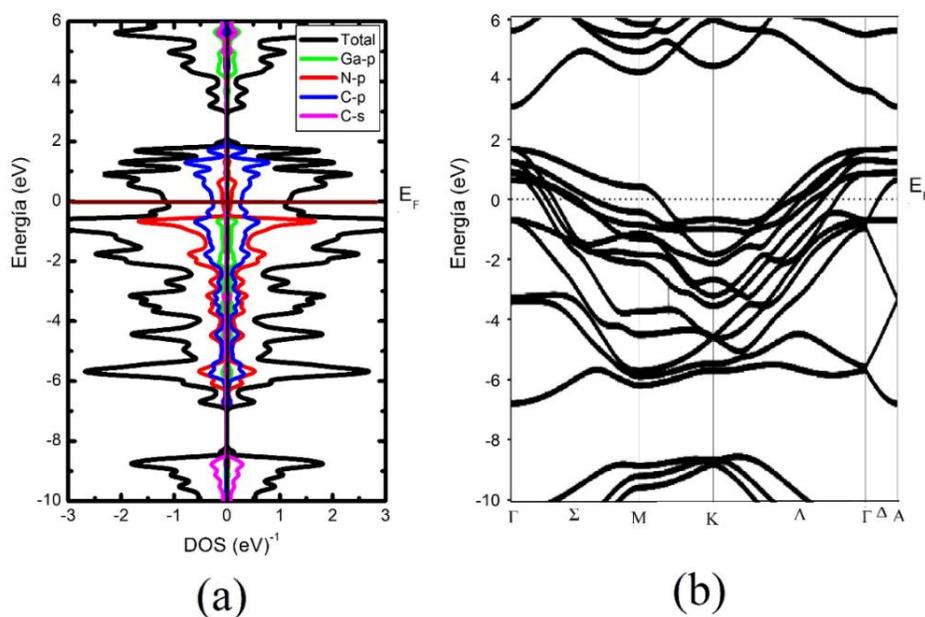
Compuesto	$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ ( $\text{Å}^3$ )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)	$l_{Ga-N}$	$l_{Ga-C}$
$C_{0.75}Ga_{0.25}N_{0.25}$	3.2141	1.64	46.9850	146.04	-2604.074	2.036	2.1656

## Propiedades electrónicas

A continuación, se analiza la densidad de estados y la estructura de bandas en la fase wurtzita en condiciones del volumen de equilibrio.

En la figura 2.12(a) se muestra la densidad de estados total y la contribución más significativa por orbitales para el compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  en (la estructura wurtzita) en su volumen de equilibrio.

Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta ambas polarizaciones de spin, con el fin de verificar si el átomo de C introduce propiedades magnéticas. Encontramos que las dos canales de spin son idénticas. Por lo tanto, se concluye que el material no presenta momento magnético espontáneo a 0 °K, que es la temperatura a la cual se realizan los cálculos. También es claro que el compuesto presenta comportamiento metálico. El diagrama de bandas (figura 2.12(b)) confirma el carácter metálico del compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$ .



**Figura 2.12.** (a) Densidad de estados total y parcial. (b) Estructura de bandas del compuesto  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  (en la fase wurtzita) en condiciones de mínima energía y volumen de equilibrio, [Elaboración propia].

En la banda de valencia, se observan dos regiones: una región profunda entre  $\sim -10.0$  eV y  $\sim -8.5$  eV dominado principalmente por los orbitales 2s-C. En la segunda región (en la banda de valencia) se localiza entre  $\sim -7.0$  eV y el nivel de Fermi, y se debe principalmente a orbitales 2p-N y a los estados 2p-C y 2p-Ga en menor contribución. Se observa la

presencia de una brecha de energía intrabanda dentro de la banda de valencia de  $\sim 1.5$  eV de ancho. La banda de conducción se compone principalmente de orbitales  $2p$ -C con una menor contribución de orbitales  $2p$ -Ga y  $2p$ -N. El borde superior de la banda de valencia está dominada por los orbitales  $2p$ -N y  $2p$ -C en menor contribución, mientras que el borde inferior de la banda de conducción está constituida principalmente por orbitales  $2p$ -C y los orbitales  $2p$ -N en menor contribución, indicando que estos son los electrones responsables de las transiciones entre las bandas de valencia y conducción y de la conducción eléctrica en el material.

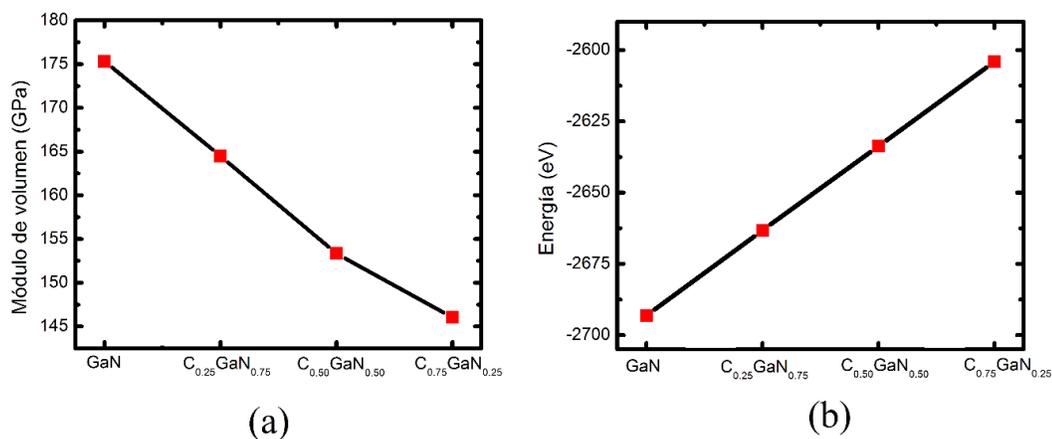
### 2.5.5. Resumen de resultados

La tabla 2.6 presenta los parámetros estructurales para los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ). las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad.

**Tabla 2.6.** Parámetros estructurales de los compuestos GaN,  $C_{0.25}GaN_{0.75}$ ,  $C_{0.50}GaN_{0.50}$  y  $C_{0.75}GaN_{0.25}$  en la fase wurtzita. Se presentan los valores calculados de la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$ .

Compuesto	$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)
GaN	3.2172	1.633	23.2860	175.33	-2693.128
$C_{0.25}GaN_{0.75}$	3.2029	1.638	46.4170	164.50	-2663.451
$C_{0.50}GaN_{0.50}$	3.2120	1.637	23.2355	153.35	-2633.743
$C_{0.75}GaN_{0.25}$	3.2141	1.640	46.9850	146.04	-2604.074

En la tabla 2.6 observa que a medida que se incrementa la concentración de átomos de carbono, las constantes de red de los compuestos ternarios sólo cambian ligeramente respecto al GaN, esto puede deberse a que el radio del atómico del N (0.92 Å) es muy cercano al radio atómico del C (0.914 Å). La figura 2.13(a) muestra la variación del módulo de volumen respecto al incremento en la concentración de C, mientras la figura 2.13(b) muestra la variación de energía total como una función de la concentración de átomos de C.



**Figura 2.13.** (a) Módulo de volumen (en GPa) como una función de la concentración de átomos de C. (b) Energía total como una función de la concentración de átomos de C para los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ). En las gráficas las líneas son solo una guía al ojo, [Elaboración propia].

Se observa que se presenta una disminución relativamente uniforme del módulo de volumen a medida que se incrementa la concentración de C, mientras que la energía se hace cada vez menos negativa.

### **3. Adsorción, difusión e incorporación de C en la superficie GaN(0001)**

En este capítulo, se usaron los resultados de la optimización de los parámetros de red y del parámetro interno nitruro de galio en el volumen de la fase estructural wurtzita, descritos en la sección 2.4. Seguidamente, se describe la geometría tipo terraza (*slab*) utilizada para modelar la superficie (0001) del GaN, además se establecen las condiciones y metodología para la realización de los cálculos de los diferentes sistemas superficiales. Después, se presenta un análisis de los resultados obtenidos para los sitios de adsorción más estables y la barrera de difusión del adsorbato atómico carbono en la superficie GaN(0001). Por último, se analiza en detalle la densidad de estados y la estructura de bandas de la superficie GaN(0001) con ad-átomos de carbono en el sitio energéticamente más favorable.

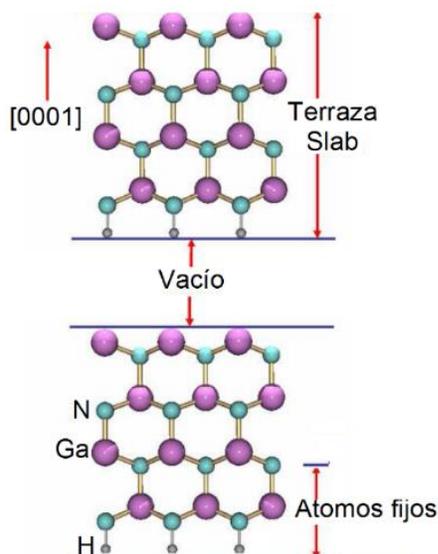
#### **3.1. Superficie GaN(0001)**

En esta sección presentamos algunos conceptos básicos relacionados con la superficie atómica GaN(0001) y se describe el proceso (método del *slap* o terraza) para construir una superficie y seguidamente, se establecen las condiciones y metodología para la realización de los cálculos de energía total.

##### **3.1.1. Geometría o modelo de terrazas periódicas**

En el modelo de terrazas periódicas el sistema de estudio se representa por una supercelda, la cual se construye a partir de una celda unitaria en volumen cristalino. La superficie se forma cortando la supercelda, computacionalmente esto se logra mediante la inclusión de una región de vacío. Debido a esto la superficie pierde simetría traslacional en la dirección normal al plano superficial y por lo tanto la periodicidad se reduce a dos dimensiones. De esta forma, la superficie queda formada por un número finito de capas atómicas (conocido como *slab* o terraza) y una región de vacío dentro de la supercelda

[61], tal como se muestra en la figura 3.1. Con el fin de evitar interacciones entre las terrazas se debe escoger un espesor de vacío considerable, esto garantiza que los resultados de los cálculos corresponden a una superficie aislada. El valor para el número de capas atómicas en la terraza y el espesor del vacío se determinan a partir de pruebas de convergencia.



**Figura 3.1.** Esquema del sistema de terrazas atómicas usado en los cálculos de energía total de la superficie (0001) del GaN. Cada terraza tiene ocho capas atómicas: cuatro capas de galio y cuatro de nitrógeno.

Además, se presenta la capa de hidrógenos saturantes, [Elaboración propia].

Crear la superficie de un sólido infinito, implica cortar su volumen y el rompimiento de los enlaces atómicos que lo forman. Recordemos que GaN wurtzita en volumen es una estructura tetraedralmente coordinada (cada átomo de Ga está rodeado por cuatro átomos próximos de N y de igual forma cada átomo de N tiene cuatro átomos de Ga como primeros vecinos, ver figura 2.1). En el GaN se asignan dos electrones a cada enlace químico. Para conocer la contribución de electrones a cada enlace químico por parte de los átomos de Ga y N se sigue la regla de conteo de electrones. Según esta regla, cada átomo del grupo III (cada átomo de Ga) contribuye con  $\frac{3}{4}e^-$  a un enlace químico, mientras que cada átomo del grupo V (cada átomo de nitrógeno) contribuye con  $\frac{5}{4}e^-$  a cada enlace tetraedral [62]. En la terraza atómica del compuesto GaN la polaridad [0001] correspondiente a la superficie terminada en Ga, presenta un enlace libre con  $\frac{3}{4}e^-$  por átomo de Ga. Mientras que la polaridad (000 $\bar{1}$ ) corresponde a la superficie terminada en N posee un enlace libre con  $\frac{5}{4}e^-$

por átomo de nitrógeno. De manera que si desea estudiar la superficie (0001), se deben saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie (000 $\bar{1}$ ) con átomos de hidrógeno que proporcionan  $\frac{3}{4} e^-$  ( $0.75H$ ) figura 3.1. Esta saturación de la superficie (000 $\bar{1}$ ) se hace con el fin de evitar acumulación de carga en ella. Por otro lado, si se estudia la superficie (000 $\bar{1}$ ), se deben ocupar los enlaces sueltos de los átomos de galio en la superficie (0001) con átomos de hidrógeno que proporcionen  $\frac{5}{4} e^-$  ( $1.25H$ ).

## 3.2. Condiciones de cálculo

Todos los cálculos de energía total y estructura electrónica en los procesos de adsorción, difusión e incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001) se ejecutan dentro de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT) [39,40] y usando el método del pseudopotencial-ondas planas, como está implementado en el paquete computacional QUANTUM-espresso [36]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron autoconsistentemente (para ambas polarizaciones de espín) con una base de ondas planas y usando pseudopotenciales *ultrasuaves* para los átomos de galio, nitrógeno y carbono. Para la base de ondas planas se tomó una energía de corte de 35 Ry, mientras que para la densidad de carga se utilizó un corte de 350 Ry. Los efectos de correlación e intercambio se tratan usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[43]. La cual ha demostrado ser eficiente en los estudios de los sistemas adsorbato-superficie. Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó una malla 4x4x1 de puntos k, generados de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [63]. 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 [51]. Se estudia la superficie GaN(0001) en la geometría 2x2, la cual se simula empleando el modelo de supercelda no simétrica, como se muestra en la figura 3.4(a). La terraza atómica se construyó con cuatro bicapas de GaN (4 capas de Ga y 4 capas de N), junto con una capa inferior de pseudo-átomos de hidrógenos ( $H^*$ ). Cada uno de los pseudo-átomos de hidrógeno posee una carga fraccionaria de  $\frac{3}{4} e^-$ , y se emplearon para saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie inferior de la terraza. Las terrazas consecutivas se separan por una región vacía en la dirección z con un espesor de aproximadamente 11 Å. Los átomos de Ga y N en las dos bicapas inferiores, así como también los pseudo-átomos de  $H^*$  se dejaron en las configuraciones de equilibrio (posiciones fijas), para simular el entorno volumétrico del GaN

(ver figura 3.4(a)). A los átomos de Ga y N, en las dos bicapas superiores, junto con los átomos de C se les permite relajar. La optimización geométrica y de las posiciones atómicas termina cuando las componentes de la fuerza, sobre cada uno de ellos, fuera inferior a  $1 \text{ meV/ \AA}$

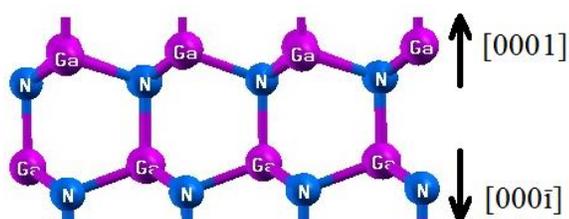
### 3.3. Metodología

Inicialmente se establecen las posiciones (x,y) de los átomos de Ga y N en una celda  $2 \times 2$  y con los parámetros de red optimizados en el volumen se determinan las posiciones en la dirección z de cada uno de los átomos de la terraza mostrada en la figura 3.1. Para el estudio de la superficie (0001), los átomos de hidrógeno que saturan los enlaces libres se ubican justo debajo de los átomos de N en la superficie (000 $\bar{1}$ ) de la terraza. Luego las cuatro capas inferiores (dos de galio y dos de nitrógeno), y la capa de hidrógeno saturante se mantienen fijas en sus posiciones ideales, mientras que a los átomos de las cuatro capas superiores de la terraza se les permite relajación. Este sistema se decora con adsorbatos atómicos y se calcula la energía total para cada configuración resultante (terracea + adsorbato). Se calculan las energías del sistema con los átomos adsorbidos en distintos sitios especiales, dejando que estos átomos y los de las cuatro capas superiores de la terraza se relajen. Se calcula la barrera de difusión para el átomo C, ubicando este adsorbato en posiciones intermedias entre las dos posiciones más probables de adsorción, fijándolo lateralmente en cada sitio y permitiéndole libertad en z. Nuevamente se permite un movimiento libre a los átomos de las dos bicapas superiores. Las energías obtenidas representan un espectro de la energía total superficial (ETS) para la difusión del átomo adsorbido. El mínimo de la curva ETS corresponde al sitio de adsorción energéticamente más favorable, mientras que la barrera de difusión es el punto energéticamente más alto de la curva entre los dos sitios de mejor estabilidad.

### 3.4. La superficie GaN(0001)

De acuerdo con González [61] “las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las superficies del nitruro de galio (GaN) dependen principalmente de las siguientes condiciones; de la orientación de la superficie (plano en que se corta el cristal), La terminación de la superficie (átomos que se encuentra en la capa superior de la superficie) y de la reconstrucción superficial”. La superficie limpia de GaN(0001) finaliza en una bicapa de Ga-N. La superficie no posee simetría de inversión a lo largo de la dirección [0001]

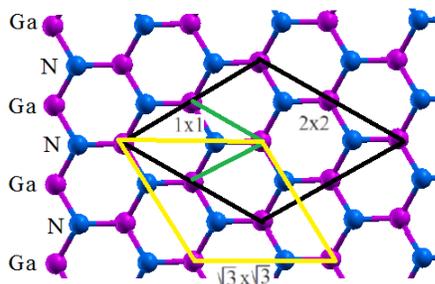
debido a que éste es un eje polar. Por lo tanto, en la estructura wurtzita los átomos del GaN se acomodan en una monocapa terminada en átomos de Ga superficie GaN(0001) y otra terminada en átomos de nitrógeno superficie (000 $\bar{1}$ ). Tal como se muestra en la figura 3.2. Por otro lado, Nakamura et al en 1997 [64] demostraron que la monocapa de átomos en la que termina la superficie de GaN depende del sustrato sobre el cual es crecida la superficie y de la técnica de criamiento utilizada, en concordancia con este hallazgo en 1998 Ambacher [65] usando la técnica Plasma-Induced Molecular Beam Epitaxy (PIMBE) y como sustrato SiC obtienen que la superficie de GaN crece en la dirección [000 $\bar{1}$ ], mientras que la superficie crece en la dirección [0001] cuando se usa la técnica Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) y como sustrato la superficie zafiro(0001).



**Figura 3.2.** Vista lateral del GaN en la estructura wurtzita, indicando las direcciones [0001] y [000 $\bar{1}$ ]. Adaptada referencia [61].

Smith et al [66] en su estudio teórico-experimental de las reconstrucciones de la superficie GaN(000 $\bar{1}$ ) crecidas mediante la técnica PIMBE y caracterizadas mediante Scanning Tunneling Microscopy (STM) y difracción de electrones de alta energía encuentran que poseen las reconstrucciones 1x1, 3x3, 6x6 y c(6x12). Adicionalmente, estudios experimentales muestran que la superficie GaN(000 $\bar{1}$ ) posee una morfología superficial caracterizada por mucha rugosidad lo que conduce a una superficie de baja calidad [66,67]. Por otro lado, Xue et al [68] encuentran que la superficie GaN(0001) crecida mediante MOCVD sobre sustratos de Si(111) y caracterizadas mediante STM exhibe las reconstrucciones 2x2, 4x4 y 5x5. Mientras que Wang et al [69] demuestran teóricamente mediante estudios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad que la superficie terminada en Ga posee las reconstrucciones 1x1, 2x2 y 6x4. En esta parte de la tesis, todos los cálculos de adsorción, difusión e incorporación de átomos de C, se utilizó superficie GaN(0001) en la reconstrucción 2x2, debido a que esta ha sido observada experimentalmente y teóricamente.

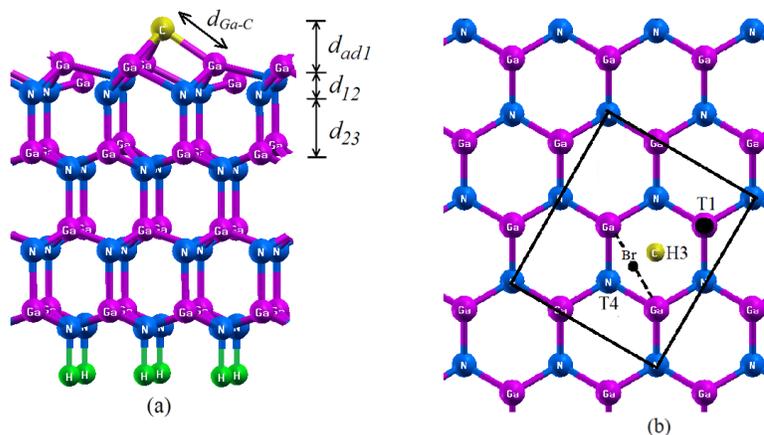
### 3.4.1.Reconstrucciones de la superficie GaN(0001)



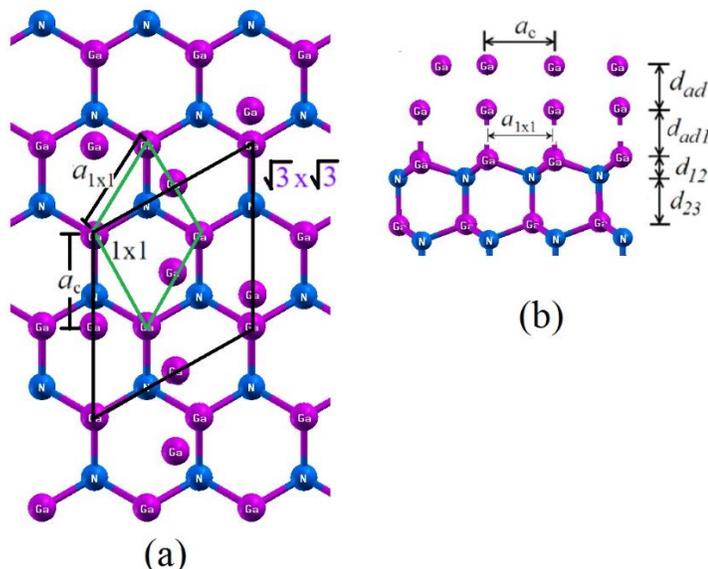
**Figura 3.3.** Vista superior de la superficie GaN(0001) donde se indican las geometrías 1x1 (línea negra y verde),  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  (línea amarilla) y 2x2 (línea negra), [Adaptada referencia 61].

La figura 3.3, muestra una vista superior de la superficie GaN(0001) indicando las geometrías 1x1,  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  y 2x2.

La figura 3.4(a), muestra una vista lateral de la superficie GaN(0001) en la geometría 2x2 con un adsorbato de C en la posición H<sub>3</sub>. En esta figura se observa que la supercelda empleada para simular la superficie limpia GaN(0001) (sin adsorbatos) incluye 8 celdas unitarias de la celda wurtzita GaN. Dos apiladas en la dirección [0001] y cuatro apiladas en los planos paralelos a la superficie.



**Figura 3.4.** (a) Vista lateral de la superficie GaN(0001) con un átomo de C en la posición H<sub>3</sub>.  $d_{ad}$  es la longitud de enlace entre el adsorbato y los átomos de Ga más cercanos en la primera capa superficial.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficial, respectivamente, (b) Vista superior de la superficie GaN(0001) donde se indican los puntos de alta simetría T<sub>1</sub>, T<sub>4</sub> y H<sub>3</sub> en una geometría 2x2, [Elaboración propia].



**Figura 3.5.** (a) Vista superior de la supercelda  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$  empleada para el modelamiento de la monocapa y bicapa contraída de Ga, (b) Vista lateral de la bicapa contraída de Ga.  $d_{ad1}$  es la distancia entre la monocapa contraída y la primera capa de la superficie.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficiales, respectivamente, [Adaptada referencia [61]].

En el proceso de cálculo para la adsorción, crecimiento e incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001) se utilizó la geometría  $2x2$ , en la cual se escogieron las tres posiciones de más alta simetría por ser las más probables para la adsorción de átomos de carbono. Estas son:  $T_1$ ,  $H_3$  y  $T_4$ , las cuales se muestran en la figura 3.4(b).  $H_3$  es un sitio de triple coordinación, en el cual cada adsorbato atómico está ligado a tres átomos de Ga de la superficie, el adsorbato en este sitio se localiza justo arriba de los centros de los hexágonos formados por la bicapa Ga-N del sustrato.  $T_4$  es un sitio encima de un átomo de N en la segunda capa de la superficie donde el átomo adsorbido consigue cuatro próximos vecinos, tres en la capa superficial de Ga y uno en la segunda capa de N, un adsorbato atómico en la posición *top* ( $T_1$ ) reside directamente arriba de los átomos de Ga de la primera capa del sustrato y un átomo en la posición  $H_3$  se ubica en el centro del hexágono encima de la primera capa de Ga de la superficie.

Para condiciones de alta riqueza en galio, de acuerdo con Northrup et al [70], el modelo de bicapa galio lateralmente contraída es la estructura más estable. Para construir la bicapa galio lateralmente contraída se empleó una supercelda con geometría  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ , esta

contiene tres átomos de cada especie en cada capa, como se muestra en la figura 3.5(a). La figura 3.5(b), muestra una representación de la bicapa de Ga lateralmente contraída, ésta se compone de dos capas de Ga arriba de la superficie limpia GaN(0001). La monocapa inferior es coherente con la superficie GaN(0001) (sus átomos están justo arriba de los átomos superficiales) y consta de 3 átomos de Ga por supercelda  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ . La capa superior, contiene 4 átomos de Ga por supercelda  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ . Las dos monocapas de átomos de Ga generan un recubrimiento total de 2.33 monocapas de Ga en exceso con respecto a la superficie limpia [61,70].

### 3.4.2. Energía de adsorción

La energía de adsorción proporciona información del valor de la intensidad en la interacción adsorbato-superficie, lo que permite estudiar la estabilidad relativa de los diferentes sitios de adsorción para un mismo adsorbato. Teóricamente la  $E_{ad}$  se calcula [61,71]:

$$E_{ad} = E_{tot}^{sup+adsorbato} - E_{tot}^{sup} - E_{tot}^{adsorbato} \quad (3.1)$$

Donde  $E_{tot}^{sup+adsorbato}$  es la energía del sistema superficie adsorbato en la geometría optimizada de adsorción,  $E_{tot}^{sup}$  y  $E_{tot}^{adsorbato}$  son las energías de la superficie limpia y del átomo de carbono aislado, respectivamente; las cuales se calculan por separado en su geometría optimizada.

## 3.5. Estabilidad relativa de la superficie

En esta sección se presentan los elementos teóricos necesarios para describir la estabilidad relativa de una reconstrucción superficial con adsorbato atómico de la misma especie y especies diferentes. La estabilidad de la superficie se deducirá en el marco de la termodinámica.

Para lograr crecer una superficie de buena calidad es necesario conocer las propiedades estructurales de la superficie y el tipo de reconstrucción más favorable energéticamente. Para determinar la estabilidad relativa de las reconstrucciones con un número variable de átomos y especies como las que se definieron en la sección anterior, se introduce el concepto de energía formación. Esta se define como: “la energía necesaria para crear dos

superficies al cortar el cristal a lo largo de un plano, es una medida de la energía necesaria para romper los enlaces entre los átomos y dar lugar a la superficie” [tomado referencia 61]. Se inicia con la deducción de la expresión para la energía de formación de la superficie limpia GaN(0001) y se generaliza a la superficie GaN(0001) con átomos adicionales de C. La energía de formación necesaria para crear una superficie constituida por átomos de Ga y N se puede escribir como:

$$E_{for} = E_{total}(p, T, n_{Ga}, n_N) - TS - PV - n_{Ga}\mu_{Ga}(p, T) - n_N\mu_N(p, T) \quad (3.2)$$

Donde:

$n_{Ga}$  es el número de átomos de Ga presentes en la superficie.

$n_N$  es el número de átomos de N presentes en la superficie.

$\mu_{Ga}$  es el potencial químico para el Ga.

$\mu_N$  es el potencial químico para el N.

$E_{total}$  es la energía total para una estructura que contiene un número específico de átomos de Ga y N.

De acuerdo con la ecuación (3.2), la energía de formación depende de la presión y de la temperatura, sin embargo, como demostró A. Kley [72] la dependencia con la presión puede despreciarse en sistemas sólidos que no son fácilmente compresibles. Adicionalmente, los cálculos se realizan a temperatura  $T = 0$ . Por otro lado, el término de energía  $TS$  (que da cuenta de la entropía vibracional) puede ser despreciado, debido a que la entropía en los sólidos cristalinos y en las superficies es pequeña comparada con la fase gaseosa [61,73]. Así que la ecuación (3.2) se reduce a:

$$E_{for} = E_{total}(n_{Ga}, n_N) - n_{Ga}\mu_{Ga} - n_N\mu_N \quad (3.3)$$

Cuando se corta el volumen del GaN a lo largo del plano basal {0001} se generan dos superficies no equivalentes, la terminada en Ga y la terminada en N. Por esta razón, no es posible calcular la energía total  $E_{total}$  y por lo tanto es necesario definir un sistema de referencia [61,70]. En este trabajo se usará como sistema de referencia la superficie limpia GaN(0001) en la geometría 2x2. Reemplazando la energía total  $E_{total}$  (en la ecuación (3.3))

por la diferencia  $E_{total} - E_{limpia}$ , donde  $E_{limpia}$  es la energía de referencia. Entonces la energía de formación relativa a la superficie limpia es:

$$E_{for} = E_{total} - E_{limpia} - \Delta n_{Ga} \mu_{Ga} - \Delta n_N \mu_N \quad (3.4)$$

Donde  $\Delta n_{Ga}$  y  $\Delta n_N$  son las diferencias respecto al número de átomos del sistema de referencia. Por otro lado, los potenciales químicos del Ga y el N no son variables independientes, en el caso del crecimiento del GaN, los átomos de Ga y N deben estar en equilibrio termodinámico, por consiguiente, para el GaN en el volumen, se cumple que la suma de los potenciales químicos para los átomos de galio y nitrógeno es igual a la energía total por par atómico en el volumen del GaN, estableciéndose la siguiente condición de equilibrio [74].

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN}^{Vol} \quad (3.5)$$

Donde  $\mu_{GaN}^{Vol}$  es el potencial químico (por par atómico) Ga-N en el GaN en volumen.

Los potenciales químicos ( $\mu_{Ga}$  ó  $\mu_N$ ) deben cumplir algunas restricciones o condiciones de frontera para evitar la formación de fases indeseables. Por ejemplo, cuando se incrementa el potencial químico del nitrógeno, el nitrógeno gaseoso se condensa en la fase sólida, de manera que el valor máximo del potencial químico del nitrógeno corresponde a la energía total por átomo de la estructura  $\alpha$ -N que es el estado base del N en estado sólido [75]. Con el átomo de Ga ocurre algo similar, donde la energía total por átomo de la estructura Ga-ortorrómbica es el máximo del potencial químico del Ga. De manera que se pueden escribir las relaciones:

$$\mu_{Ga} < \mu_{Ga}^{Vol} \quad (3.6)$$

$$\mu_N < \mu_{N_2}^{mol}$$

Donde  $\mu_{Ga}^{Vol}$  es la energía total del átomo de Ga en volumen (Ga-ortorrómbico) y  $\mu_{N_2}^{mol}$  es la energía total del nitrógeno molecular. Para encontrar el límite inferior de los potenciales

químicos del galio y del nitrógeno se define el calor de formación del GaN,  $\Delta H_{for}^{GaN}$  con la expresión [76]:

$$\Delta H_{for}^{GaN} = \mu_{Ga}^{Vol} + \mu_{N_2}^{mol} - \mu_{GaN}^{Vol} \quad (3.7)$$

Combinando las ecuaciones (3.6) y (3.7), y después de un desarrollo algebraico sencillo se obtienen los rangos termodinámicamente permitidos para los valores de los potenciales químicos de los átomos de galio y nitrógeno:

$$\mu_{Ga}^{Vol} - \Delta H_{for}^{GaN} < \mu_{Ga} < \mu_{Ga}^{Vol} \Rightarrow -\Delta H_{for}^{GaN} < \mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol} < 0 \quad (3.8)$$

$$\mu_{N_2}^{mol} - \Delta H_{for}^{GaN} < \mu_N < \mu_{N_2}^{mol} \Rightarrow -\Delta H_{for}^{GaN} < \mu_N - \mu_{N_2}^{mol} < 0 \quad (3.9)$$

El límite inferior en la ecuación (3.8), corresponde a condiciones ricas en nitrógeno y el superior a condiciones ricas en galio, mientras que en la ecuación (3.9), el límite inferior es para condiciones ricas en galio y el superior indica condiciones ricas en nitrógeno. Con las ecuaciones (3.8) y (3.9) se puede analizar el crecimiento en condiciones rica de Ga o de N de las diferentes estructuras consideradas en este trabajo.

Con el fin de escribir la energía de formación relativa en función del potencial químico del galio, se combinan las ecuaciones (3.4) y (3.5) y después de unos cálculos sencillos se obtiene la expresión:

$$E_{for} = E_{total} - E_{limpia} - \Delta n_N \mu_{GaN}^{Vol} + (\Delta n_N - \Delta n_{Ga}) \mu_{Ga}^{Vol} + (\Delta n_N - \Delta n_{Ga}) (\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol}) \quad (3.10)$$

Donde todos los parámetros de la ecuación (3.10) son conocidos o se pueden determinar por cálculos de energía total de primeros principios.

Si el adsorbato es un átomo de especie distinta a los constituyentes de la superficie. En particular, un átomo de carbono sobre la superficie GaN(0001) el formalismo anterior se puede extender para dar cuenta de la energía asociada al átomo de C. Así la ecuación (3.4) se reescribe de la siguiente forma [61,71]:

$$E_{for} = E_{total} - E_{limpia} - \Delta n_{Ga} \mu_{Ga} - \Delta n_N \mu_N - \Delta n_C \mu_C \quad (3.11)$$

Donde  $\Delta n_C$  es el número de átomos de C en la superficie de y  $\mu_C$  es el potencial químico del carbono, cuyo máximo valor es la energía total por átomo de carbono en el volumen de la estructura grafito. El valor calculado (en este trabajo) fue de -11.40604422 Ry.

### 3.6. Difusión y adsorción de átomos de C sobre la superficie GaN(0001) con geometría 2x2

A continuación se presentan los resultados de energía total para los sitios de adsorción más favorables y las barreras de difusión del adsorbato atómico carbono sobre la superficie GaN(0001) con geometría 2x2.

#### 3.6.1. Adsorción de átomos de C sobre la superficie GaN(0001)

Para analizar el proceso de adsorción de átomos de carbono sobre la superficie GaN(0001), se consideran los puntos de más alta simetría mostrados en la figura 3.4(b). Se calcula la energía de adsorción y se verifica cual tiene la energía de adsorción más baja y por consiguiente, es el sitio de adsorción energéticamente más favorable. Inicialmente se ubica un átomo de C en uno de los sitios especiales T<sub>1</sub>, H<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> y relajan las posiciones atómicas, de acuerdo a las condiciones de cálculo descritas en la sección 3.2.

La tabla 3.1 muestra los valores de la energía de adsorción, las longitudes de enlace y los demás parámetros que caracterizan la relajación estructural de la superficie luego de la adsorción del átomo de carbono.

**Tabla 3.1.** Parámetros estructurales  $d_{ad1}$ ,  $d_{12}$  y  $d_{23}$  introducidas en la figura 3.4(b). Longitud de enlace  $d_{Ga-C}$ , energía de adsorción y energías de adsorción relativas al punto H<sub>3</sub>.

	$d_{Ga-C}$ (Å)	$d_{ad1}$ (Å)	$d_{12}$ (Å)	$d_{23}$ (Å)	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta E_{ads}$ (eV)
Limpia	-	-	0.67	2.00	-	-
C-T <sub>4</sub>	2.11	1.38	0.65	2.00	1.90	0.408
C-T <sub>1</sub>	2.19	2.19	0.64	2.00	4.39	2.905
C-H <sub>3</sub>	2.08	1.33	0.66	1.98	1.49	0.0
C-Br	2.42	1.46	0.67	1.99	2.93	1.445

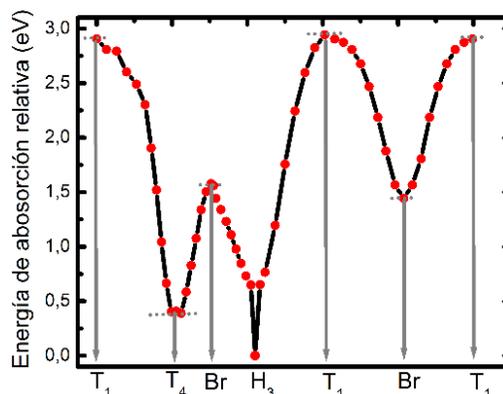
La energía de adsorción  $E_{ad}$ , fue calculada como la diferencia entre la energía total del sistema C/GaN(0001) y la suma de la energía total de la superficie GaN(0001) limpia y el átomo de carbono aislado, ecuación 3.1. Las longitudes de enlace (Ga-C)  $d_{Ga-C}$ , se obtuvieron como el promedio entre las distancias del adsorbato de C y los átomos de Ga más cercanos en la primera capa de la superficie.

En la tabla 3.1 se observa que la absorción de un átomo en la posición H<sub>3</sub>, posee la energía de adsorción más baja y por lo tanto es energéticamente más favorable. La adsorción de un átomo en H<sub>3</sub>, es energéticamente más estable que la adsorción de un átomo en T<sub>4</sub> por una cantidad de energía de 0.41 (más baja). Cuando el átomo de C está ubicado en la posición T<sub>1</sub> se encontró una energía de 2.49 eV más alta respecto a la obtenida en el sitio T<sub>4</sub> y de 2.90 eV más alta que la lograda en el sitio H<sub>3</sub>. En consecuencia, la posición T<sub>1</sub> es la energéticamente menos favorable para la adsorción de un átomo de C. Por lo tanto, es más probable que un átomo de C migre espontáneamente a un sitio energéticamente más estable H<sub>3</sub> ó T<sub>4</sub>. La figura 3.4(a) muestra un átomo de C ubicado en la posición H<sub>3</sub>. En ella se observa el átomo de C enlazado con los tres átomos de Ga en la primera capa superficial. Después de la relajación estructural, la longitud de enlace (Ga-C)  $d_{Ga-C}$  fue de 2.08 Å y se ubica a 1.33 Å encima del plano que contiene los tres vecinos más cercanos de Ga. En tanto que la distancia de separación entre la primera capa de átomos de Ga y la primera capa de átomos de N  $d_{12}$  es 0.66 Å y la distancia entre la primera capa de átomos de N y la segunda capa de átomos de Ga es de 1.98 Å. Lo que corresponde a una desviación respecto a la superficie limpia GaN(0001) de 1% y 1.49%, respectivamente. Por lo tanto, la adsorción del carbono en el sitio H<sub>3</sub> altera ligeramente la estructura de la superficie GaN(0001).

### 3.6.2. Difusión de átomos de C sobre la superficie GaN(0001)

Con el fin de estudiar la difusión y las barreras de difusión de átomos de C sobre la superficie GaN(0001) en la geometría 2x2. Se calculó la energía total superficial (EST) relativa al punto más favorable de adsorción. De acuerdo con los resultados de la tabla 3.1 el sitio energéticamente más favorable para adsorción de átomos de C sobre la superficie GaN(0001) ocurre en la posición H<sub>3</sub>, con el átomo de carbono enlazado a tres átomos de Ga superficiales, tal como se muestra en la figura 3.4(a). En cada punto, la energía total se calculó fijando lateralmente el átomo de C en diferentes posiciones entre T<sub>4</sub> y H<sub>3</sub> (pasando por el B<sub>1</sub>) y entre T<sub>1</sub> y H<sub>3</sub>, se deja que se relajen los átomos de las dos últimas

bicapas de la superficie y la posición vertical del átomo de C. En este caso, se utilizaron diecisiete puntos para unir el camino entre  $T_4$  y  $H_3$ , y nueve puntos entre  $T_1$  y  $H_3$ . Los resultados de los cálculos (para la difusión de átomos de carbono sobre las superficie GaN(0001)) se usaron para construir la figura 3.6, donde se muestra la energía total relativa a la posición  $H_3$ . Se observa que los puntos con más baja energía (para la adsorción de átomos de C sobre la superficie GaN(0001)) corresponde a las posiciones  $H_3$  y  $T_4$ . Siendo el punto  $H_3$  el más favorable energéticamente. La energía más alta y por tanto el punto de adsorción menos favorable de C es la posición  $T_1$  justo arriba de un átomo de Ga en la primera capa de la superficie. Como se puede ver en el punto bridge Br (entre dos átomos de Ga en la primera capa superficial, ver figura 3.4) es un punto del tipo silla de montar. El Br posee dos direcciones hacia la cuales la energía disminuye. Una hacia la posición  $H_3$  y otra hacia  $T_4$ . La difusión lateral probablemente ocurre desde los sitios menos favorables al sitio energéticamente más favorable ubicado en la posición  $H_3$ . La barrera de difusión, para la migración de átomos de C de  $H_3$  a  $T_4$  (pasando por el punto Bredge Br) es aproximadamente 1.44 eV y es de 1.037 eV cuando la migración es de  $T_4$  a  $H_3$ .

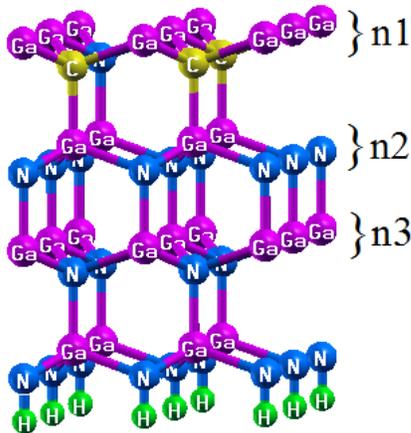


**Figura 3.6.** Energía total para difusión de átomos de C sobre la superficie GaN(0001) a lo largo de los caminos que conectan los puntos de alta simetría y relativas a las posiciones  $H_3$ , [Elaboración propia].

### 3.6.3. Incorporación de C en la superficie GaN(0001)

En esta sección se presenta el estudio de la incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001). Para ello se ejecutaron cálculos de energía total para la incorporación de C dentro de la superficie. Se calcularon diferentes configuraciones para la sustitución de átomos de C por N y C por Ga. Los cálculos se ejecutaron de acuerdo a los detalles descritos en la sección 3.2. Se encontró que es energéticamente más favorable

que los átomos de C ocupen las posiciones de los átomos de N, incorporándose de esta forma al GaN tipo wurtzita. Este resultado es similar al encontrado en nuestro estudio de la sustitución de átomos de C por átomos de N y de Ga en el volumen de GaN tipo wurtzita (ver sección 2.5.1).



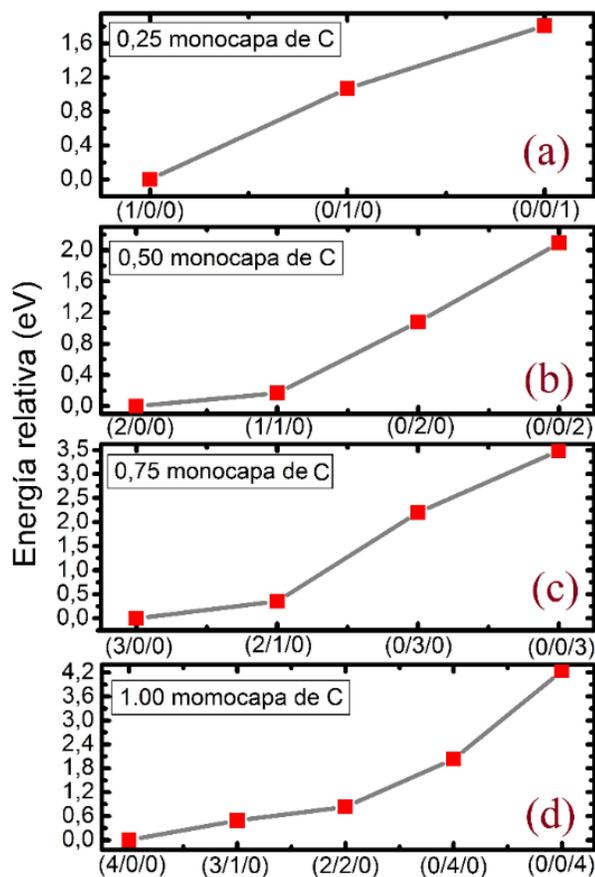
**Figura 3.7.** Configuración (3/0/0) para la incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001) corresponde a tres átomos de C en las posiciones de N en la primera bicapa de la superficie, [Adaptada referencia 61].

Para estudiar la incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001) se consideraron varias configuraciones que contienen diferentes cantidades de átomos de C en los sitios sustitucionales de N, las cuales se notaron como  $(n_1/n_2/n_3)$ , donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  representan el número de átomos de C que sustituyen a los átomos de N en la primera, segunda y tercera bicapa de la superficie, respectivamente. Por ejemplo, la configuración (3/0/0) corresponde al caso en el que tres átomos de C se incorporan en la primera bicapa (tres átomos de carbono sustituyen a tres átomos de N, ver figura 3.7). De acuerdo con la notación de las posibles configuraciones, los átomos de C (MC de carbono) no están presentes en las capas más profundas de superficie, como se muestra en la figura 3.7.

Las energías relativas respecto a la configuración más estable de las diferentes configuraciones estudiadas (0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 MC) para la incorporación de C en la superficie GaN(0001) se muestran en la figura 3.8.

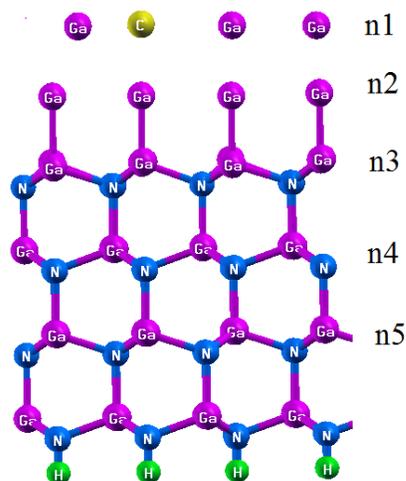
La figura 3.8 muestra que para incorporación de un átomo de C, el átomo de carbono se incorpora en la primera bicapa de la superficie (1/0/0). La energía aumenta alrededor de 1.07 eV para la sustitución de N en la segunda bicapa (0/1/0) y a 1.9 eV en la tercera bicapa (0/0/1). A medida que se incrementa la concentración de C a 0.50 monocapa de C, la configuración más estable posee los dos átomos de C en la primera bicapa (2/0/0). Sin embargo, la configuración (1/1/0) posee una energía muy cercana, difieren por una energía

de  $\sim 0.17$  eV. La energía aumenta alrededor de 1.08 eV para la segunda bicapa (0/2/0) y a 2.09 eV para la tercera bicapa (0/0/2). Al incrementar la concentración de C a 0.75 monocapa de C, la configuración (3/0/0) es energéticamente más favorable respecto a las configuraciones (2/1/0), (0/3/0) y (0/0/3). Para la concentración de 1.00 monocapa la configuración más estable tiene los cuatro átomos de C en la primera bicapa (4/0/0). La energía aumenta alrededor de 2.03 eV y 4.25 eV para la segunda y tercera bicapa, respectivamente. Por lo tanto, para la incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001) los átomos de carbono prefieren la sustitución de sitios de N en la bicapa superior; esto indica que es muy poco probable la migración de átomos de C a las capas inferiores del GaN.



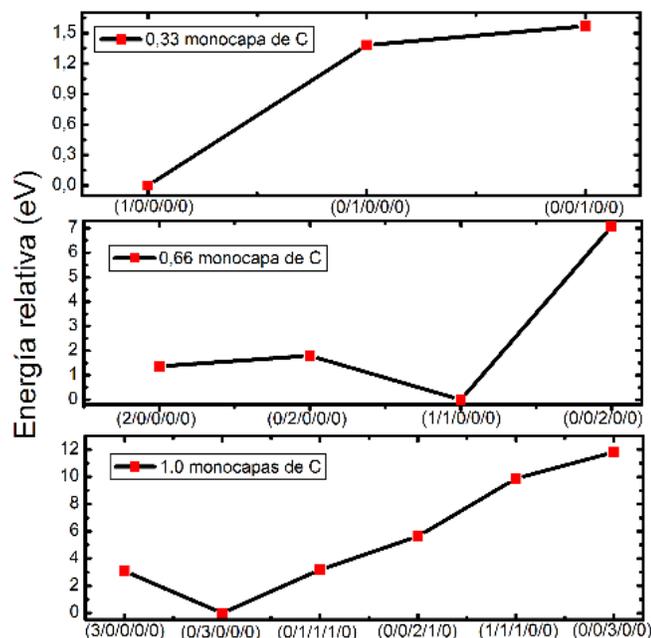
**Figura 3.8.** Energías relativas de diferentes configuraciones para la incorporación de C en la superficie limpia GaN(0001). Las diferentes configuraciones están rotuladas como  $(n_1/n_2/n_3)$ , donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son el número de átomos de C incorporados en la primera, segunda y tercera bicapa de la supercelda GaN-2x2. La línea que une los puntos es solo una guía al ojo, [Elaboración propia].

### 3.6.4. Incorporación de C en la bicapa contraída de Ga



**Figura 3.9.** Modelos de la bicapa contraída, las esferas azules representan los átomos de N, las violetas los átomos de Ga, la amarilla un átomo de carbono en la posición de un átomo de Ga en la primera capa y las verdes los pseudo-átomos de H, [Adaptada referencia 61].

Para estudiar la incorporación de C en condiciones ricas de Ga (en la bicapa lateralmente contraída de Ga), varias configuraciones con diversas cantidades de átomos de C en sitios sustitucionales de Ga fueron escogidas, las cuales fueron rotuladas ( $n_1/n_2/n_3/n_4/n_5$ ), donde  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  representa el número de átomos de C que sustituyen átomos de Ga en la primera, segunda, tercera, cuarta y quinta monocapa de Ga, respectivamente; medidas a partir de la primera capa de átomos de Ga notada  $n_1$ , tal como se muestra en la figura 3.9. Por ejemplo,  $(2/0/0/0/0)$  representa la configuración en la que dos átomos de C se incorporan en la primera capa superficial (dos átomos de C ocupan las posiciones de dos átomos de Ga en la capa  $n_1$ ). Cuando se incorpora un átomo de C, se tiene un dopaje equivalente a 0.33 MC, como se muestra en la Figura 3.9. Las energías con respecto a la configuración más estable (energías relativas) de las diferentes configuraciones (para la incorporación de uno, dos y tres átomos de carbono), se muestran en la figura 3.10.



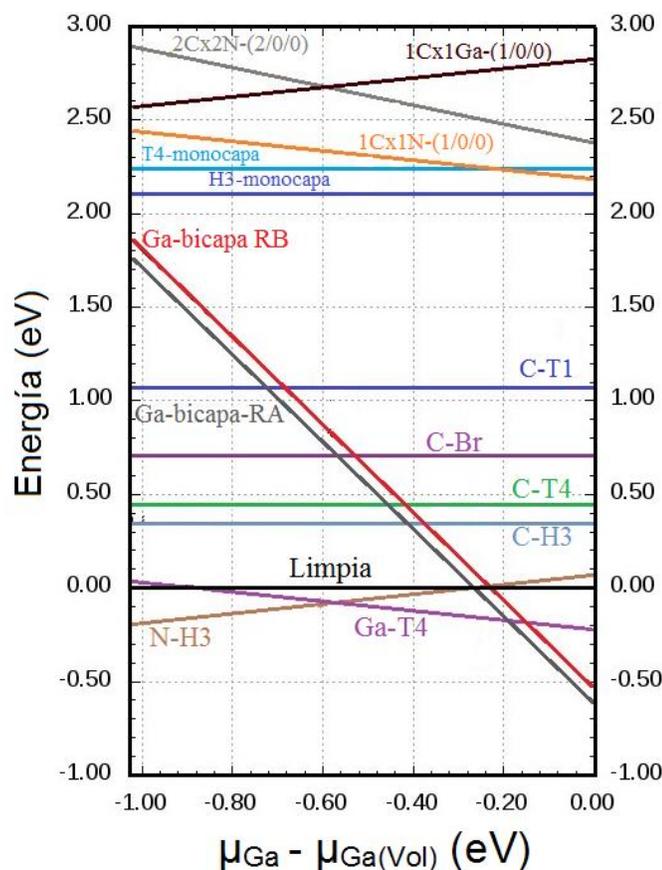
**Figura 3.10.** Energías relativas (respecto a la configuración más estable) de las diferentes configuraciones (en cada una de las concentraciones estudiadas) para la incorporación de C en la bicapa lateralmente contraída de Ga. La notación es la indicada en la figura 3.9, [Elaboración propia].

Figura 3.10 indica que para la incorporación de un átomo de carbono (concentración de 0:33 MC), el átomo de C prefiere incorporarse en la primera monocapa de Ga, esto es, (1/0/0/0/0). Para la configuración de C en la segunda y tercera monocapa ((0/1/0/0/0) y (0/0/1/0/0)), las energías son superiores por 1,38 eV y 1,57 eV, con respecto a la configuración (1/0/0/0/0). Cuando se incorporan dos átomos de carbono (concentración de C a 0:66 MC), la configuración más estable (1/1/0/0/0) tiene un átomo de C en la primera monocapa y otro en la segunda monocapa de Ga. Para la incorporación de tres átomos de C (concentración de 1:00 MC de C), la configuración (0/3/0/0/0) es la estructura energéticamente más estable con respecto a otras configuraciones con la misma concentración de C. En general, para la incorporación de C en la bicapa contraída de Ga, las impurezas de C prefieren la sustitución de sitios de Ga en la primera y segunda monocapa, indicando que en condiciones ricas en Ga es poco probable una migración de C hacia monocapas inferiores de Ga.

### 3.6.5. Estabilidad superficial

Con el fin de estudiar la estabilidad termodinámica de la adsorción e incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001); realizamos el diagrama de fase. Para ello, primero se calculan las energías de formación relativas como una función del potencial químico del galio, que de acuerdo con la ecuación 3.8 varía entre el límite inferior

$$\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{Vol} - \Delta H \quad (\text{ó} \quad \mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol} = -\Delta H) \quad \text{y límite superior} \quad \mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{Vol} \quad (\text{ó} \quad \mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol} = 0).$$



**Figura 3.11.** Energías de formación relativa para las estructuras Ga-T4, N-H3, C-H3, C-T1, C-T4, C-Br, bicapa lateralmente contraída (registros Ay B), H3-monocapa y T4-monocapa, incorporaciones de átomos de C 1Cx1N-(1/0/0), 2Cx2N-(2/0/0) y 1Cx1Ga-(1/0/0) como una función del potencial químico del Ga. Se ha tomado como cero de la energía la correspondiente energía total de la superficie limpia relajada. [Elaboración propia].

La figura 3.11 muestra la energía de formación relativa: para la adsorción de átomos de carbono en los sitios H3, T1, T4 y Br. Para la incorporación de átomos de C. De igual forma se observan las energías relativas de las monocapas de átomos de carbono con C-H3 y

C-T4, en la superficie GaN(0001) como una función del potencial químico del Ga, utilizando la ecuación 3.11

Adicionalmente, con el fin de verificar la validez de nuestros resultados, se calculó la adsorción de N y Ga en condiciones ricas de nitrógeno, moderadas de galio y ricas en galio. Los resultados obtenidos se compararon con resultados previos. Como se puede ver en la figura 3.11 en condiciones ricas en nitrógeno (o condiciones pobres de galio) la adsorción de un átomo de N en el sitio H3 es el más favorable energéticamente en el rango comprendido entre -1.05 eV y -0.65 eV del potencial químico del Ga. Un resultado similar fue obtenido por González *et al* [71] en su estudio mediante cálculos por primeros principios para adsorción de Vanadio en la superficie GaN(0001). Por otro lado, resultados similares se obtuvieron para la adsorción de N en las superficies AlN(0001)[77] y InN(0001)[78] en la estructura wurtzita, donde el sitio más favorable para la adsorción de N es el H3.

Para condiciones moderada de Ga, la adsorción de un átomo de Ga en el sitio T4 es el más favorable energéticamente, en el rango comprendido entre -0.65 eV y -0.2 eV del potencial químico del Ga. Este resultado está en buen acuerdo con el obtenido por González *et al* [71]. Adicionalmente, para la adsorción de átomos de Ga, la estructura Ga-T4 fue observada experimentalmente por Xue *et al* [79] mediante microscopía de efecto túnel.

Para condiciones extremas de Ga, la estructura de bicapa lateralmente contraída de Ga, es la más favorable energéticamente, en el rango -0.2 eV y 0.0 eV del potencial químico del Ga. Estos resultados concuerdan bastante bien con los obtenidos por Northrup *et al* [ref 63], por González *et al* [71] y por Segev *et al* [80]. Resultados experimentales verifican que la existencia de la estructura de bicapa lateralmente contraída de Ga en condiciones de crecimiento extremas en Ga [79].

Para la adsorción de un átomo de C en la superficie GaN(0001)-2x2, se consideran los sitios de más alta simetría en la superficie, T1, T4, H3 y Br. De acuerdo a los resultados mostrados en el diagrama de fase, figura 3.11, el átomo de C prefiere el sitio H3 sobre los sitios T4, Br y T1 por alrededor de 0.12 eV, 0.35 eV y 0.78 eV, respectivamente. Por tanto, el sitio energéticamente más favorable para la adsorción de un átomo de C es el H3. Los resultados obtenidos en esta sección mediante el cálculo de la energía de formación están en buen acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 3.6.1 por medio del cálculo de la energía de adsorción.

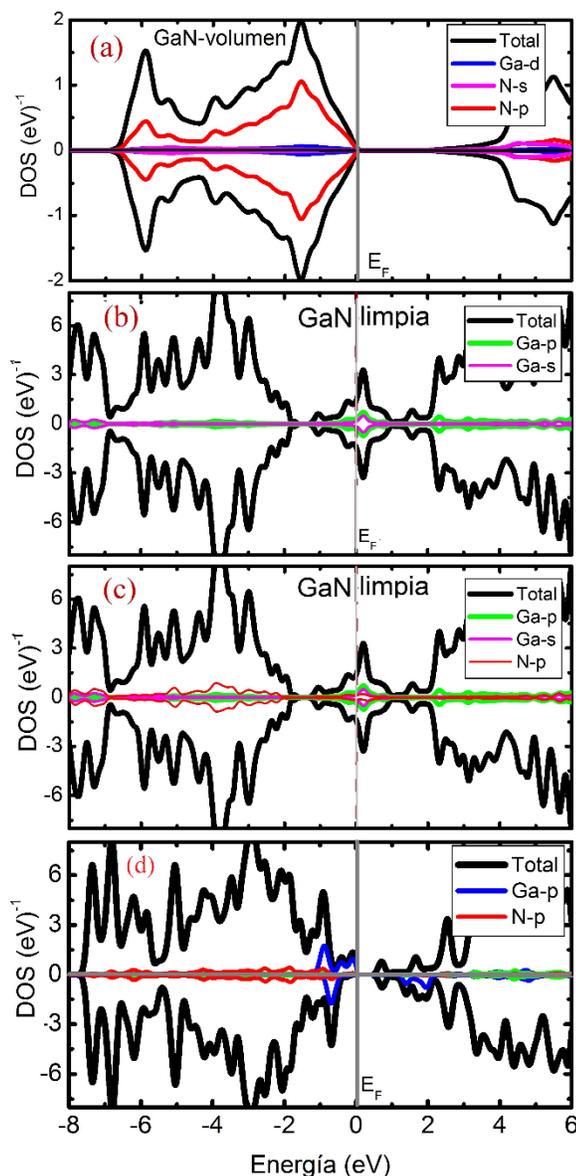
En la figura 3.11 se observa que la incorporación de un átomo de carbono es más favorable energéticamente cuando un átomo de carbono ocupa la posición de un átomo de nitrógeno, es decir, la configuración  $1\text{Cx}1\text{N}-(1/0/0)$  es más favorable que la configuración  $1\text{Cx}1\text{Ga}-(1/0/0)$ , debido a que la configuración  $1\text{Cx}1\text{N}-(1/0/0)$  posee una energía de formación más baja. Esto puede entenderse por el hecho de que átomos de C posee una configuración electrónica similar a la del átomo de N. adicionalmente se observa que es más favorable energéticamente incorporar un átomo de carbono en la primera bicapa de la superficie (configuración  $1\text{Cx}1\text{N}-(1/0/0)$ ) que incorporar dos átomos de C (configuración  $2\text{Cx}2\text{N}-(2/0/0)$ ). En cuanto al crecimiento de una monocapa de carbono, se observa que es más favorable energéticamente tener una monocapa de átomos de carbono, con C-H3 que con C-T4 por una diferencia de energía del orden 0.15 eV.

Finalmente, se observa que para la adsorción de C-H3, la incorporación de C ( $1\text{Cx}1\text{N}-(1/0/0)$ ) y la monocapa de C-H3 poseen energías de formación positivas, con valores de energía ubicados por encima de nuestro sistema de referencia, la superficie limpia GaN(0001). Esto implica que tanto la adsorción, incorporación y la monocapa son energéticamente menos estables que la superficie limpia. Sin embargo, a pesar de que no hay resultados experimentales, esto no significa que la adsorción de C-H3 y la incorporación de C en la superficie GaN(0001) no se pueda crecer experimentalmente. Un resultado similar fue obtenido por Zhang y Veprek [60] en su estudio mediante DFT sobre la estabilidad del compuesto ternario  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Ellos, encuentran que la energía de formación del compuesto ternario  $\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  es positiva, comparada con la energía de formación del sistema de referencia. Por lo tanto, el compuesto ternario es energéticamente menos favorable. Sin embargo, los compuestos ternarios  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) fueron crecido experimentalmente por Hasegawa et al [81] mediante la técnica de Deposición Catódica arc o Deposición por Vapor Físico arc-PVD.

### 3.7. Propiedades electrónicas

Antes de analizar las propiedades electrónicas de la superficie GaN(0001) limpia y con el átomo de C adsorbido en la sitio H3 (sitio de adsorción energéticamente más favorable), es pertinente recordar algunos aspectos de lo discutido en la sección 2.4.3. El GaN en volumen en su fase wurtzita es un semiconductor de gap directo con una brecha de energía prohibida experimental del orden de  $\sim 3.5$  eV, con el techo de la banda de valencia y fondo de la banda de conducción en el punto  $\Gamma$  de zona de Brillouin (ver diagrama de bandas

figura 2.6(b)). Por otro lado, la figura 3.12(a) muestra la densidad de estados calculada para GaN en su volumen de equilibrio en la fase wurtzita, en ella se observa el carácter semiconductor del GaN, se obtuvo un valor de  $\sim 2.60$  eV para la brecha de energía prohibida, este valor es menor que el reportado experimentalmente, esto se debe a que la energía de correlación e intercambio en la aproximación GGA subestima la brecha de energía prohibida en los semiconductores [82].



**Figura 3.12.** Densidad de estados total y parcial. (a) GaN en volumen wurtzita, (b) superficie limpia GaN(0001) con solo la contribución de los átomos de Ga de la capa superior de la superficie, (c) Superficie limpia con la contribución de los átomos de Ga y N de la bicapa superior de la superficie, (d) superficie GaN(0001) con un átomo de C adsorbido en el sitio H3, [Elaboración propia].

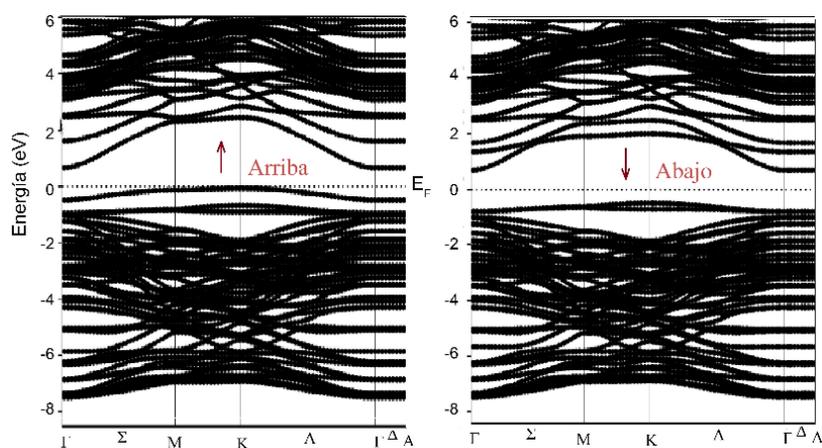
La figura 3.12(b) muestra la densidad de estados total y la contribución de los cuatro átomos de galio en la capa superior de la superficie limpia GaN(0001)-2x2 obtenida después de la relajación estructural. En la figura de la densidad de estados de la superficie limpia, se observa que el carácter semiconductor del GaN en volumen desaparece, debido a que en la superficie limpia, arriba del nivel de Fermi hay una contribución diferente de cero en ambos canales de espín, se observa una banda de ~1.5 eV dentro de la brecha de energía prohibida del GaN en volumen, esta banda posee una dispersión considerable y proviene principalmente de las funciones de onda de los átomos de Ga de la capa superior de la superficie. Debido a esto la superficie presenta un comportamiento metálico. Estos estados provienen de los enlaces flotantes de los cuatro átomos de Ga de la parte superior de la superficie que se generan al cortar el volumen a lo largo del plano basal {0001}.

La figura 3.12(c) muestra la densidad de estados total y la contribución de los cuatro átomos de Ga y cuatro átomos de N de la bicapa superior de la superficie limpia (0001)GaN-2x2 después de la relajación estructural. Se observa que la contribución de los estados N-p aumenta el carácter metálico de la superficie limpia

El carácter metálico de la superficie está determinado principalmente por los estados Ga-p, Ga-s y N-p de los átomos de Ga y N de la bicapa superior de la superficie. Estos resultados son similares a los obtenidos por Rosa y Neugebauer [83] en su estudio por primeros principios de la adsorción de átomos de Si sobre la superficie GaN(0001). A los de Wang et al [84] en su estudio mediante DFT de la estructura electrónica de la adsorción de átomos de Ga sobre la superficie GaN(0001) y a los encontrados por Northrup et al [85] en su análisis por primeros principios para la adsorción de Al y N sobre las superficies AlN(0001) y AlN(000 $\bar{1}$ ).

Para estudiar el efecto de la adsorción de C sobre las propiedades electrónicas de la superficie GaN(0001), se ejecutaron cálculos de la densidad de estados y de la estructura de bandas de la superficie en la reconstrucción C-H3 después de la relajación estructural. La figura 3.12(d) muestra la densidad de estados total y parcial para la reconstrucción C-H3. Cuando se adsorbe un átomo de C encima de la superficie, aparece en la banda de valencia cerca del nivel de Fermi una gran contribución de los estados C-p. La superficie presenta un comportamiento semiconductor debido a que cerca del nivel Fermi en la banda de conducción posee una brecha de energía prohibida para ambas contribuciones de espín. El carácter semiconductor se debe a que cuando la superficie limpia adsorbe el átomo de C, ésta trata de suturar los enlaces flotantes presentes en la superficie limpia,

reduciendo así la densidad de estados presentes en la superficie dentro de la brecha de energía prohibida. En esta reconstrucción los enlaces flotantes son saturados debido a la adsorción del átomo de C sobre las superficie GaN(0001). Como se observa en la figura 3.12(d) el valor de la brecha de energía prohibida es diferente para las componentes de espín mayoritario y de espín minoritario: de  $\sim 0.5$  eV para el espín mayoritario y  $\sim 1.0$  eV para el espín minoritario. Los resultados de la reconstrucción de la superficie con C-H3 indican un comportamiento semiconductor con una brecha de energía prohibida de  $\sim 0.5$  eV. Adicionalmente se observa que en la banda de valencia cerca del nivel de Fermi hay una contribución de espín arriba, mientras que la contribución de espín abajo es cero. La superficie presenta propiedades magnéticas con momento magnéticos de  $\sim 1.0 \mu_B$  debido a la adsorción del átomo de C en H3. El momento magnético está determinado principalmente por el orbital C-p y por el N-p en menor contribución.



**Figura 3.13.** Estructura de bandas superficie con un átomo de C adsorbido en el sitio H3, [Elaboración propia].

La figura 3.13 muestra la estructura de bandas para la superficie GaN(0001) con un átomo de C en el sitio H3. La estructura de bandas confirma el carácter semiconductor de la superficie. Adicionalmente se confirma que el valor de la brecha de energía prohibida para los espines mayoritarios (espín arriba) de  $\sim 0.5$  eV es menor que la brecha de energía prohibida de los espines minoritarios  $\sim 1.0$  eV. En la banda de valencia cerca del nivel de Fermi para las dos orientaciones de espín (arriba y abajo) se localizan las bandas de los estados C-p y N-p. Alrededor de  $\sim -0.7$  eV son más planas, indicando estados localizados.

## 4. Crecimiento de grafeno sobre la superficie GaN(0001)

### 4.1. Introducción

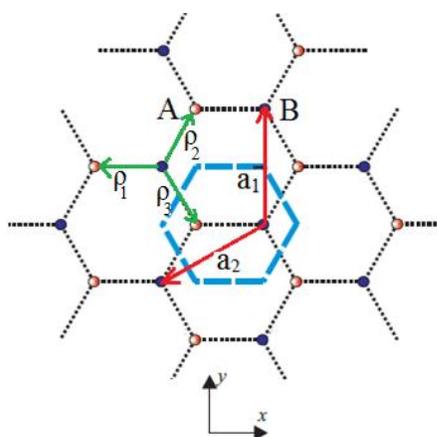
El grafeno es un material con propiedades únicas, haciéndolo uno de los materiales más prometedores para muchas aplicaciones tecnológicas en diferentes áreas incluyendo la nanoeléctrica [1-3]. El grafeno es una monocapa de grafito que tiene una estructura hexagonal tipo panal de abeja, posee dos átomos de carbono no equivalentes por celda unidad, debido a esto posee una estructura de bandas única, caracterizada por la formación de los conos de Dirac con una dispersión lineal alrededor de los puntos donde las bandas de valencia y de conducción se tocan. Para aplicaciones en nanoelectrónica, el grafeno es usualmente crecido sobre un sustrato aislante o semiconductor [86-91]. Sin embargo, se ha encontrado que bajo esas condiciones, la estructura atómica de las monocapas de grafeno se distorsiona, perdiendo su estructura de panal abejas, como resultado la estructura electrónica de las monocapas de grafeno se modifican completamente [92].

En este capítulo, para ejecutar los cálculos del crecimiento de grafeno sobre la superficie GaN(0001), se usaron los resultados de las optimizaciones de los parámetros de red y del parámetro interno nitruro del galio en el volumen de la fase estructural hexagonal tipo wurtzita, descritos en la sección 2.4. Seguidamente, se hace una corta descripción de la estructura y propiedades del grafeno. Luego, se establecen las condiciones y metodología para la realización de los cálculos de energía total. Después, se calcula la energía de formación de todas las estructuras grafeno/GaN(0001) consideradas en este trabajo de tesis. Finalmente, se analizan en detalle las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas grafeno/GaN(0001) energéticamente más favorables.

## 4.2. Grafeno

En el año 2004 Andre Gaim y Konstantin Noselov obtuvieron e identificaron por primera vez láminas individuales de grafeno [1], poniendo fin a la creencia de que no era posible la existencia de una estructura como la del grafeno como entidad aislada. Se suponía que los cristales (estrictamente bidimensionales) eran termodinámicamente inestables. Esta inestabilidad sería provocada por las fluctuaciones térmicas que teóricamente producirían desplazamientos atómicos comparables con las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita [93,94], dando lugar a la ruptura del material bidimensional. Esta hipótesis se apoyaba en numerosas pruebas experimentales, entre ellas el hallazgo de que la temperatura de fusión de láminas delgadas decrece rápidamente al disminuir su espesor, lo que provoca que una lámina se vuelva inestable para grosores (correspondientes) de aproximadamente una docena de monocapas, lo que obliga a los cristales bidimensionales a tomar estructuras tridimensionales que les proporcionen estabilidad. Por estas razones se creía que el grafeno sólo podía existir como constituyente básico del grafito.

### 4.2.1. Estructura y propiedades



**Figura 4.1.** Estructura del grafeno en el espacio real. Átomos A esferas naranjas, átomos B esferas azules. La celda de color azul es la celda primitiva generada por los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ . Los vectores  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  y  $\rho_3$  (de color verde) son los vectores que indican las direcciones de los enlaces de un vector A con tres vectores B [Tomada referencia 95].

El grafeno es una lámina de átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces  $sp^2$ , que posee una estructura hexagonal similar a un panal de abejas. En el espacio real, en la celda unidad hay dos átomos de carbono no equivalentes A y B, donde cada átomo A está enlazado a otros tres átomos B y viceversa [95-98], figura 4.1.

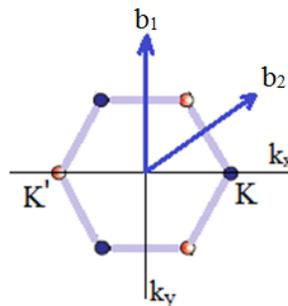
Los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  son los vectores del espacio real y  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  y  $\rho_3$  son vectores que indican la dirección de los enlaces entre un carbono A con los tres átomos B. La configuración electrónica del carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , por lo que cada átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, tres de ellos participan en los enlaces  $\sigma$  C-C, el cuarto electrón ocupa el orbital  $p_z$ . Los orbitales  $p_z$  se combinan entre sí produciendo estados electrónicos deslocalizados, denominados sistemas  $\pi_{p-p}$ , con rango de energía en el nivel de Fermi, estos electrones son los responsables de la conducción eléctrica en el grafeno.

Los vectores primitivos

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 1) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, -1) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Donde  $|a_0| = |\rho_i| \approx 1.42 \text{ \AA}$  es la distancia ideal entre átomos de carbono. A partir de los vectores de la red directa, se obtienen los vectores de la red recíproca:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a_0} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a_0} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

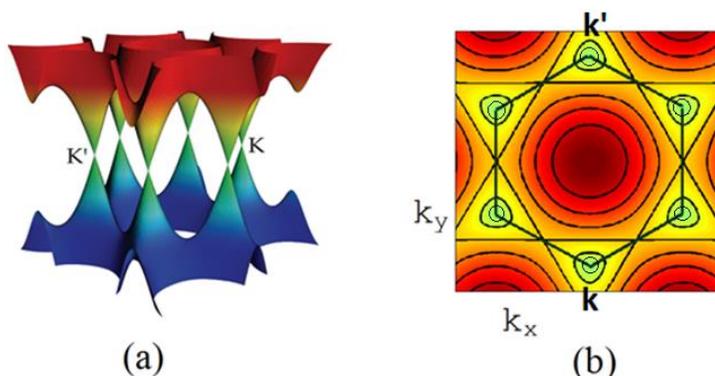


**Figura 4.2.** Primera zona de Brillouin [Tomada referencia 95].

La red en el espacio recíproco, también es hexagonal y los vértices en la primera zona de Brillouin están determinados por seis vectores de los cuales sólo dos son inequivalentes,

debido a que no están relacionados por las simetrías de la red recíproca, es decir, no se puede obtener el punto K a partir de simetrías de los vectores  $K'$ . La figura 4.2 muestra la primera zona de Brillouin y los vectores  $b_1$  y  $b_2$  de la red recíproca. La diferencia de colores (entre los puntos K y  $K'$ ) indica que cada uno es generado por conjuntos distintos de vectores de la red recíproca. Los vectores K y  $K'$  se denominan puntos de Dirac.

Dado que en el espacio real (en la red hexagonal del grafeno) sólo hay dos átomos de carbono en posiciones no equivalentes, bajo este enfoque se puede hacer una descripción más sencilla de la estructura de bandas de grafeno. En una molécula diatómica, el estado energético más bajo (estado enlazante) tiene lugar cuando los orbitales atómicos vecinos se solapan entre sí constructivamente, mientras que el estado energético más alto (estado antienlazante) ocurre cuando los orbitales vecino se traslapan destructivamente. En la figura 4.3(a) se muestran los estados de alta y baja energía que no son otra cosa que la banda de conducción y la de valencia del grafeno.



**Figura 4.3.** (a) Estructura del grafeno, la banda de valencia toca a la banda de conducción en los puntos  $k$  y  $k'$ . (b) Contorno dibujado perteneciente a la banda de valencia se muestra en (b). El contorno se dibuja alrededor de los seis puntos  $k$ , los cuales pueden ser observados fácilmente. La forma hexagonal definida por los seis puntos  $k$  se corresponde con la celda unidad del espacio real. Se muestran los dos puntos no equivalentes  $k$  y  $k'$ . [tomada referencia 96].

Desde esta representación se puede ver que las bandas de conducción y las bandas de valencia confluyen en seis puntos, correspondientes a las esquinas en la primera zona de Brillouin. Por periodicidad de la red recíproca, el número de puntos independientes se reduce a dos:  $k' = \frac{1}{a_0} (0, \frac{4\pi}{3})$  y  $k = \frac{1}{a_0} (0, -\frac{4\pi}{3})$ . Este par de puntos, en los cuales las bandas se tocan se conocen como puntos de Dirac. Puesto que cada átomo de carbono cede un electrón del orbital 2p a las bandas, se tendrá que la banda de valencia se encuentra totalmente llena y la de conducción totalmente vacía. En la figura 4.3(b), se muestran los

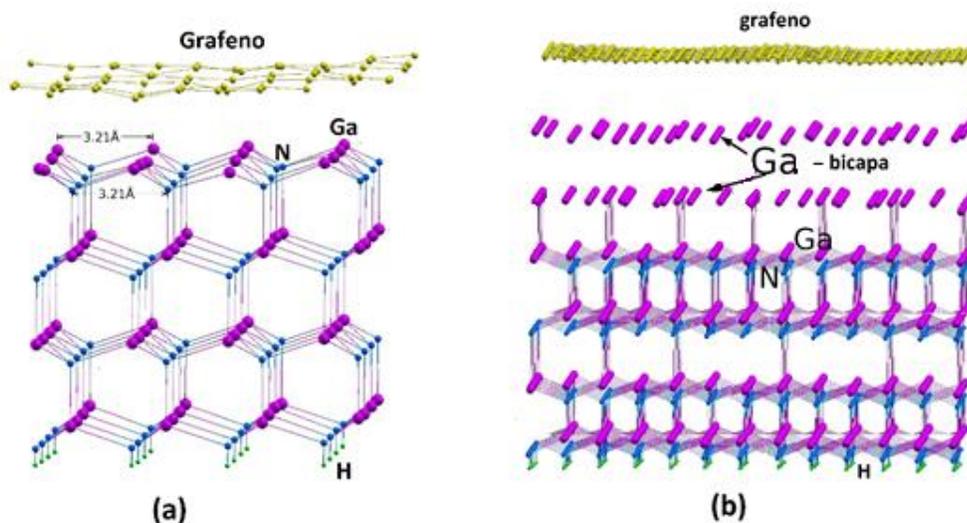
contornos de los estados energéticos de la banda de valencia. El contorno circular de alrededor de los puntos  $k$ , refleja la forma cónica de la relación de dispersión cerca de ellos. Los estados electrónicos en el grafeno, cerca del nivel de Fermi, se localizan justo sobre la zona de dispersión.

En el grafeno, los electrones con bajas energías de excitación obedecen una relación de dispersión lineal, lo que los hace comportarse como partículas sin masa, relación predicha por Wallace en 1947 y confirmada experimentalmente por Bostwick et al [99] en 2007. Estas características, dotan al grafeno de serie de propiedades excepcionales como: el efecto Hall cuántico, alta movilidad electrónica, alta conductividad térmica, alta resistencia mecánica, entre otras.

### 4.3. Condiciones de cálculo y metodología

1. Todos los cálculos de energía total y de estructura electrónica en los sistemas grafeno/GaN(0001), se ejecutan en el marco de la Teoría del funcional de la Densidad (DFT) [39,40] y usando el método del pseudopotencial, como está implementada en el paquete computacional QUANTUM-espresso [36]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron auto-consistentemente para ambas polarizaciones de espín con una base de ondas planas y usando pseudopotenciales *ultrasuaves* para los átomos de galio, nitrógeno y carbono. Para la base de ondas planas se tomó una energía de corte de 30 Ry, mientras que para la densidad de carga se utilizó una energía de corte de 360 Ry. Los efectos de correlación e intercambio se tratan usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[43]. Las interacciones de largo alcance se incluyeron con el funcional basado en el Anzant de serie de potencias de Beck y fueron explícitamente parametrizadas incluyendo correcciones de amortiguamiento entre pares de átomos [100]. Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó una malla 3x3x1 de puntos  $k$  generados de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [62]. 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 [51].

Para determinar los parámetros de red óptimos, se ejecutó un proceso de relajación estructural del GaN en volumen, los parámetros calculados fueron  $a = b = 3.2172 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.633$ . Estos valores están en buen acuerdo con los resultados experimentales [101]. Como se muestra en la tabla (1) (ver anexo A), se estudiaron 49 reconstrucciones con diferentes periodicidades y desajustes (mismatches) entre el grafeno y la superficie GaN(0001).



**Figura 4.4.** Vista lateral del sistema  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ -GaN(0001), (b) vista lateral  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/ $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001) bicapa de Ga. Las esferas violetas son los Ga, las azules los N, los verdes los  $H^+$  y los amarillos los C, [Elaboración propia].

La superficie GaN(0001) se simula empleando el modelo de supercelda no simétrica. Las terrazas atómicas se construyeron con cuatro bicapas de GaN (4 capas de Ga y 4 capas de N), junto con una capa inferior de pseudo-átomos de hidrógenos ( $H^+$ ). El número de átomos presentes en cada bicapa depende de la reconstrucción usada para generar la superficie. Cada uno de los pseudo-átomos de hidrógeno posee una carga fraccionaria de  $0.75e^-$ , y se emplearon para saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie inferior de la terraza. Las terrazas consecutivas se separan por una región vacía en la dirección  $z$  con un espesor de aproximadamente  $11 \text{ \AA}$ . Los átomos de Ga y N en las dos bicapas inferiores, así como los pseudo-átomos de  $H^+$ , se dejaron en las configuraciones de equilibrio (fijas), para simular el entorno volumétrico del GaN. La figura 4.4 muestra una vista lateral de dos de las 49 estructuras estudiadas del sistema grafeno/GaN(0001). A los átomos de Ga y N, en las dos bicapas superiores de la superficie,

se les permite relajar, con el fin de lograr la optimización geométrica y de las posiciones atómicas hasta que las componentes de la fuerza sobre cada uno de ellos de los átomos fuera inferior a 1 meV/Å. Por otro lado, el número de átomos de carbono en las monocapas de grafeno dependerá de la reconstrucción utilizada. En todas los sistemas grafeno/GaN(0001) estudiados, a los átomos de carbono se les permite relajar en las direcciones (x,y,z), con el fin de verificar si el grafeno conserva o no su estructura hexagonal luego de la relajación estructural. Finalmente se calcula la energía total del sistema grafeno/GaN(0001) después del proceso de relajación.

**2.** Estudios teóricos previos sugieren que la interfaz grafeno/GaN posee una estructura 1x1 bien definida con la misma constante de red del GaN en volumen [102, 103]. Sin embargo, el desajuste (mismatch) entre la constante de red del GaN (3.2172 Å calculada en este trabajo) y la constante de red del grafeno 2.45 Å es de ~ 30%. Recientemente, Gohda y Tsuneyuki [104] propusieron la superestructura  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ GaN(0001)/2x2-grafeno (que de ahora en adelante se llamará modelo de Gohda) como la estructura más estable del grafeno crecido sobre la superficie GaN(0001). En el modelo de Gohda el desajuste entre las constantes de red del GaN y el grafeno es de ~12%. En este modelo, el grafeno pierde algunas de sus propiedades debido a que los enlaces C-C-C se rompen parcialmente, resultando enlaces C-N-C, los cuales conservan los conos de Dirac, pero no preserva la red hexagonal tipo panal de abeja.

En este trabajo de tesis se estudiaron otras reconstrucciones para la interfaz grafeno/GaN donde el desajuste entre las constantes de red del grafeno y del GaN es pequeño. Para ello se define el mismatch entre las constantes del grafeno y del GaN por:

$$\text{mismatch} = \frac{a_{\text{cons}}^{\text{graf}} - a_0^{\text{graf}}}{a_0^{\text{graf}}} \times 100\% \quad (4.2.1)$$

Donde  $a_0^{\text{graf}}$  es la constante de red del grafeno y  $a_{\text{cosn}}^{\text{graf}}$  es la constante de red en la reconstrucción considerada. Lo que se busca es que la razón entre la constante de red del grafeno (en la reconstrucción) y la de GaN sea lo más aproximado a un número entero. Visto desde otra perspectiva, lo que se busca es que el área de la monocapa de la monocapa de grafeno sea aproximadamente igual a un número entero de veces el área de la superficie de GaN(0001). De acuerdo a lo anterior la constante red  $a_{\text{cosn}}^{\text{graf}}$  (para una interfaz cualquiera  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l}$  - grafeno /  $i\sqrt{j}xi\sqrt{j}$  - GaN(0001)) se puede definir como:

$$a_{cons}^{graf} = \frac{i\sqrt{j}a_0^{GaN}}{k\sqrt{l}} \quad (4.2.2)$$

Reemplazando la ecuación (4.2.2) en la ecuación (4.2.1), se obtiene una expresión para el mismatch en una interfaz  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - grafeno/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - GaN(0001)$ :

$$\text{mismatch} = \frac{L_{GaN}a_0^{GaN} - L_{graf}a_0^{graf}}{L_{graf}a_0^{graf}} \times 100\% \quad (4.2.3)$$

Donde las constantes de red  $a_0^{GaN} = 3.2172 \text{ \AA}$  y  $a_0^{graf} = 2.4674 \text{ \AA}$  fueron calculadas en este trabajo.  $L_{GaN} = i\sqrt{j}$  y  $L_{graf} = k\sqrt{l}$  son las longitudes de enlace de la celda (en la reconstrucción correspondiente) en unidades de la constante del GaN y del grafeno, respectivamente.

En esta parte, se deducirá una ecuación de recurrencia para contar el número de átomos que forman la estructura grafeno/GaN(0001) para cualquier reconstrucción  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - grafeno/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - GaN(0001)$ .

Con el fin de hacer la deducción de una forma sencilla hagamos los siguientes conteos. Iniciemos contado el número de átomos en diferentes reconstrucciones de la superficie GaN(0001) con cuatro bicapas de GaN.

Reconstrucción Cantidad de átomos Total/slab 4-bicapas:

	Ga	N	H <sup>+</sup>	Ga	N	H <sup>+</sup>	
GaN-1x1	1	1	1	4	4	1	= 9 = 9 x 1 <sup>2</sup>
GaN-2x2	4	4	4	16	16	4	= 36 = 9x2 <sup>2</sup>
GaN-3x3	9	9	9	36	36	9	= 81 = 9x3 <sup>2</sup>
GaN-4x4	16	16	16	64	64	16	= 144 = 9x4 <sup>2</sup>
GaN-nxn	n	n	n	4n	4n	n	= 9n <sup>2</sup> = 9xn <sup>2</sup>

Generalizando esta idea en una reconstrucción  $i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - GaN(0001)$ , entonces el número de átomos será:

$$\#^{\text{GaN}(0001)} = 9i^2 j \quad (4.2.3)$$

De forma similar se procede para contar los átomos en la monocapa de grafeno.

Reconstrucción	Cantidad de átomos	Total/1-monocapa
	C	C
grafeno-1x1	2	$2 = 2 \times 1^2$
grafeno-2x2	8	$8 = 2 \times 2^2$
grafeno-3x3	18	$18 = 2 \times 3^2$
grafeno-4x4	32	$32 = 2 \times 4^2$
grafeno-pxp	$2p^2$	$2p^2 = 2 \times p^2$

Así el número de átomos en una reconstrucción  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - \text{grafeno}$  es:

$$\#^{\text{grafeno}} = 2k^2 l \quad (4.2.4)$$

De las ecuaciones (4.2.3) y (4.2.4), se tiene que el número total de átomos (en una reconstrucción  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - \text{grafeno}$ ) sobre una superficie  $i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - \text{GaN}(0001)$  con cuatro bicapas de GaN es:

$$N^\circ = 9i^2 j + 2k^2 l \quad (4.2.5)$$

El número de posibilidades para la reconstrucción de la estructura  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - \text{grafeno}/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - \text{GaN}(0001)$  es infinito; se elaboró un programa que calcula los mismatch (llamado: cálculo\_posible\_slabs\_GaN\_grafeno.job). Este programa nos permite hallar las estructuras  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - \text{grafeno}/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - \text{GaN}(0001)$  con mismatch pequeños (Ver tabla anexo A, donde se da el listado de las 49 reconstrucciones consideradas en este trabajo de tesis.

#### 4.4. Estabilidad relativa del sistema grafeno/GaN(0001)

En la sección 3.5 se hizo un estudio detallado de la estabilidad relativa de la superficie GaN(0001) con adsorbatos de carbono. Se encontró que la energía de formación del sistema C/GaN(0001) está dada por la ecuación (3.11). Mediante un procedimiento similar al desarrollado en la sección 3.5, se puede deducir la ecuación para la estabilidad relativa de una reconstrucción con una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001). La energía de formación del sistema grafeno/GaN(0001) relativa a la superficie limpia está dada por:

$$E_{for} = E_{total}^{grafeno/GaN} - E_{limpia}^{GaN(0001)} - \Delta n_{Ga} \mu_{Ga} - \Delta n_N \mu_N - \Delta n_C \mu_C \quad (4.1)$$

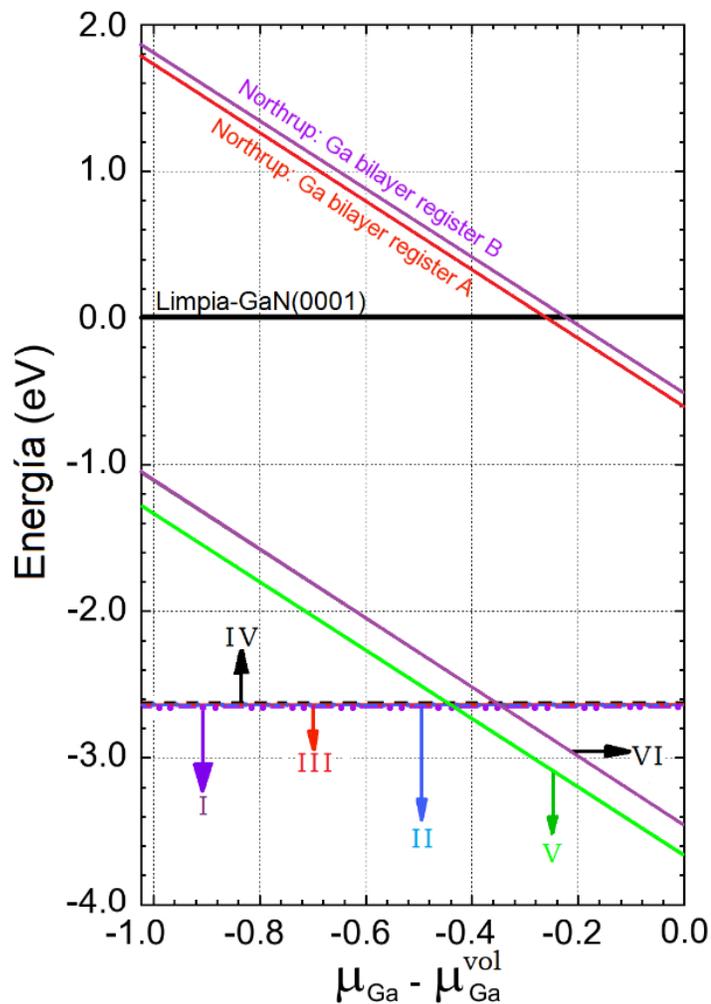
Donde,  $E_{total}^{grafeno/GaN}$  es la energía total del estado base del sistema grafeno/GaN(0001),  $E_{limpia}^{GaN(0001)}$  es la energía total del estado base de la superficie limpia GaN(0001),  $\mu_{Ga}$ ,  $\mu_N$ , y  $\mu_C$  son los potenciales químicos para el Ga, N y C respectivamente;  $\Delta n_{Ga}$ ,  $\Delta n_N$  y  $\Delta n_C$  son las diferencias del número de átomos de Ga, N y C con respecto a la superficie limpia.

Con el fin de estudiar la estabilidad termodinámica de las 49 estructuras  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - grafeno/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - GaN(0001)$  (listadas en la tabla 1 del anexo A) realizamos el diagrama de fase: primero se calculan las energías de formación relativas de las estructuras como una función del potencial químico del galio, que de acuerdo con la ecuación 4.8 varía entre el límite inferior  $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{Vol} - \Delta H$  (ó  $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol} = -\Delta H$ ) y límite superior  $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{Vol}$  (ó  $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{Vol} = 0$ ).

La figura 1 (ver anexo B) muestra el diagrama de fase de las 49 estructuras  $k\sqrt{l}xk\sqrt{l} - grafeno/i\sqrt{j}xi\sqrt{j} - GaN(0001)$ . Se observa que los sistemas con energía de formación más favorables son las estructuras  $3\sqrt{3}x3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4GaN(0001) en condiciones ricas en nitrógeno y  $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno/2 $\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001) bicapa Ga en condiciones ricas en Galio.

La figura 4.5 muestra el diagrama de fase para las estructuras más favorables energéticamente para el sistema grafeno/GaN(0001) en condiciones ricas en N y en condiciones ricas en Ga. Para condiciones ricas en nitrógeno, las estructuras más favorables fueron:  $3\sqrt{3}x3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4-GaN(0001) y se rotularon con I, II, III y IV tal como

se muestra en la figura 4.5 (con desajuste entre la constante de red del grafeno y la superficie GaN(0001) de  $\sim 0.72\%$ ).



**Figura 4.5** Energía de formación relativa (en eV/1x1) del grafeno crecido sobre la superficie GaN(0001) como una función del potencial químico del galio. El cero de la energía está referido a la superficie limpia GaN(0001). Se muestran las gráficas para la energía de formación de las bicapas lateralmente contraídas de Ga, registros A y B propuestos por Northrup, para explicar la pseudo reconstrucción 1x1 de la superficie GaN(0001), [Elaboración propia].

En la tabla 4.1 se listan las estructuras energéticamente más favorables para el crecimiento de grafeno sobre la superficie GaN(0001) para condiciones rica en N.

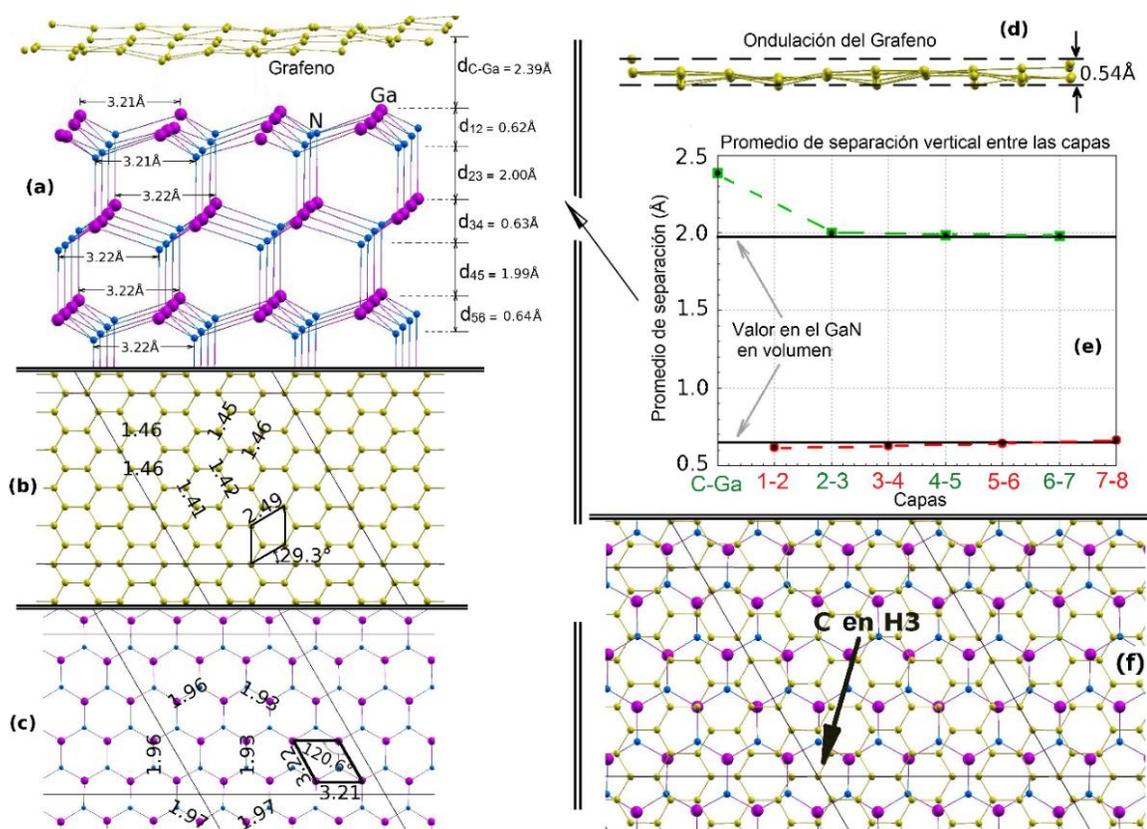
**Tabla 4.1.** Reconstrucciones estudiadas para el sistema  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001) para condiciones rica en N. Se da el mismatch y el número de átomos de cada reconstrucción

Rotulo	Estructura	átomos	mismatch
I	$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001): C en H3	198	~ 0.72
II	$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001): C en T1		
III	$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001): C en T4		
IV	$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001): H6-grafeno en H3/GaN (Centro del hexágono del grafeno en el centro del hexágono de la superficie GaN (0001))		

En la estructura I, el átomo de carbono (del grafeno) está localizado en el punto H3 de la superficie GaN(0001) (ver figura 4.6(d)). En las estructuras II y III, los átomos de carbono están localizados en los sitios T1 y T4 respectivamente. En la estructura IV el centro del hexágono del grafeno (llamado el sitio H6) está localizado en el centro del hexágono (sitio H3) de la superficie GaN(0001), tal como se puede ver en la figura 4.5, el valor de la energía de formación de las estructuras I, II, III y IV, son muy cercanos (alrededor de  $\sim -2.63$  eV). De acuerdo con la figura 4.5, la estructura I (la cual posee el átomo de C en el sitio H3) tiene la energía de formación más baja y por consiguiente esta es la estructura energéticamente más estable bajo condiciones ricas en N.

La figura 4.6(a) muestra una vista lateral de la superficie GaN(0001) con una monocapa de grafeno encima de la superficie (estructura  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ -GaN(0001)). En esta figura se muestran: la longitud de enlace entre la monocapa de grafeno y la primera monocapa de átomos de Ga de la superficie denotada por  $d_{C-Ga}$ . Mientras que,  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$ ,  $d_{45}$  y  $d_{56}$  son las distancias entre la primera y segunda capa, segunda y tercera capa, tercera y cuarta capa, cuarta y quinta capa, y quinta y sexta capa de átomos de la superficie. No se dan las distancias entre las dos capas inferiores de la superficie, porque tanto ellas como la monocapa de pseudo-átomos de H<sup>+</sup> se mantienen fijas en sus posiciones. La figura 4.6(f) muestra una vista superior de la estructura  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -

grafeno/4x4-GaN(0001). En esta figura se observa que el átomo de C del grafeno está ubicado en el sitio H3 de la superficie GaN(0001). La figura 4.6(b) muestra una vista superior del grafeno, se ella se observan la constante de red del grafeno y las distancias de enlace entre los átomos de carbono  $d_{C-C}$ . La figura 4.6(c) es una vista superior de la superficie GaN(0001). Se muestran las distancias de enlace entre los átomos de galio y nitrógeno  $d_{Ga-N}$  y la constante de red del GaN. La figura 4.6(d) muestra una vista lateral de la monocapa grafeno donde se indica la distancia vertical para la ondulación del mismo. Por último, la figura 4.6(e) muestra la distancia promedio de separación vertical entre el grafeno y la superficie GaN(0001) y entre cada par de monocapas de átomos que forman la superficie. Todas las distancias indicadas en cada una de las figuras 4.6, fueron calculadas después del proceso de relajación estructural.



**Figura 4.6.** (a) Vista lateral del sistema  $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4-GaN(0001), (b) vista superior de la monocapa de grafeno, (c) vista superior de la primera bicapa de la superficie GaN(0001), (d) vista lateral de la monocapa de grafeno, (e) variación de la separación entre la monocapa de grafeno y la superficie y entre las capas adyacentes de átomos de Ga-N en la superficie, (f) vista superior de la monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001). Las esferas violetas son los Ga, las azules los N y los amarillos los C, [Elaboración propia].

Como se puede ver en las figuras 4.6(a) y 4.6(c) el valor de la constante de red calculada para la superficie oscila entre los valores 3.21 Å y 3.22 Å. Estos valores son muy cercanos a la constante de red GaN en volumen, con una máxima discrepancia de ~0.3%. Adicionalmente, (como se muestra en la figura 4.6(a)) los valores calculados para las distancias intercapas entre una monocapa de átomos de Ga y una monocapa consecutiva de átomos de N fueron:  $d_{12} = 0.62$  Å,  $d_{34} = 0.63$  Å y  $d_{56} = 0.64$  Å; mientras que los valores calculados para la separación entre una monocapa de átomos de N y una monocapa consecutiva de átomos de Ga fueron:  $d_{23} = 2.0$  Å y  $d_{45} = 1.99$  Å. La máxima discrepancia con respecto a las distancias al GaN en volumen es de 0.3 Å, es decir, ~4.6% para separaciones entre capas consecutivas Ga-N y 1.5% para la separación N-Ga, respecto a los valores de las distancias de separación vertical del GaN en volumen de 0.65 Å y 1.97 Å, respectivamente. De los resultados anteriores se deduce que, tanto la discrepancia de la constante de red como las de las separaciones intercapas de la superficie, son pequeñas comparadas con la constante de red y las separaciones verticales del GaN en volumen, tal como se muestra en la figura 4.6(e) donde se observa que las separaciones intercapas concuerdan bastante bien con las separaciones verticales en GaN en volumen. Adicionalmente, como se observa en la bicapa superior de la superficie (figura 4.6(c)) la distancia entre los vecinos cercanos Ga-N toma los valores de 1.93 Å, 1.96 Å y 1.97 Å. Siendo la máxima discrepancia con respecto al GaN en volumen de ~0.04 Å (~3.5%). Esta desviación de ~0.07 Å es bastante pequeña respecto a la distancia entre vecinos cercanos Ga-N en volumen. En consecuencia, como se muestra en las figuras 4.6(a) y 4.6(c) (debido al crecimiento de una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001)) la geometría de la superficie es casi igual a la geometría del GaN en volumen y por tanto preserva sus propiedades estructurales, ya que ésta cambian solo ligeramente respecto a las propiedades estructurales del GaN en volumen.

En la figura 4.6(b) se muestran la constante red, el ángulo y varias longitudes de enlace C-C en diferentes sitios en la monocapa de grafeno. Se observa que los valores calculados (tanto para la constante de red como para las longitudes de enlace C-C) son bastante cercanas a los valores ideales del grafeno. La constante de red calculada para la monocapa de grafeno (crecida sobre la primera capa de átomos de Ga de la superficie) fue de 2.49 Å, la cual difiere escasamente del valor ideal de la constante de red grafeno 2.46 Å por ~0.03 (~1.2%). Adicionalmente, las longitudes de enlace C-C toman valores que varían desde 1.41 Å hasta 1.46 Å, valores que difieren muy poco del valor ideal del grafeno

1.42 Å, siendo la máxima desviación de 0.04 Å (2.8%). Con una ondulación vertical de ~0.54 Å (figura 4.5 (d)). Debido a que los parámetros estructurales del grafeno crecido sobre la superficie GaN(0001) cambian solo ligeramente respecto a las propiedades estructurales ideales del grafeno, se puede afirmar que la geometría del grafeno no cambia y que la red panal de abeja formada por los átomos de C es preservada. Por lo tanto, la monocapa de grafeno y la superficie GaN(0001) están enlazadas la una a la otra por interacciones débiles de Van der Waals. En consecuencia, en condiciones ricas del nitrógeno, la superficie GaN(0001) es un buen sustrato para el crecimiento de grafeno.

En la tabla 4.2 se indican la constante de red de la superficie, la constante de red grafeno, el promedio de las longitudes de enlace entre los átomos carbono en el grafeno, la distancia de la ondulación de la monocapa de grafeno, la distancia de separación entre el grafeno y la superficie de GaN(0001) (notada como  $d_{c-Ga}$ ), la distancia promedio entre los primeros vecinos Ga-N ( $d_{Ga-N}$ ) y las distancias intercapas en la superficie GaN(0001) ( $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$ ,  $d_{45}$  y  $d_{56}$ ) para cada una de las estructuras I, II, III y IV, después de la relajación estructural del sistema grafeno/GaN(0001).

**Tabla 4.2.** Constante de red de la superficie GaN(0001), constante de red del grafeno, promedio de las longitudes de enlace entre los átomos de C del grafeno, distancia de separación grafeno galio  $d_{c-Ga}$ , distancia promedio a primeros vecinos y demás parámetros estructurales  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$ ,  $d_{45}$  y  $d_{56}$ , que caracterizan la relajación estructural.

	$a$ (Å)	$d_{Ga-C}$ (Å)	$d_{12}$ (Å)	$d_{23}$ (Å)	$d_{34}$ (Å)	$d_{45}$ (Å)	$d_{56}$ (Å)	$d_{c-c}$ (Å)	Ondulación grafeno
GaN-Vol	3.2172	-	0.65	1.97	0.65	1.97	0.65	-	-
Grafeno	-	-	-	-	-	-	-	1.42	-
I	3.216	2.39	0.621	2.00	0.62	1.99	0.64	1.435	0.540
II	3.209	2.11	0.628	1.98	0.63	1.98	0.638	1.431	0.550
III	3.219	2.14	0.641	2.00	0.64	1.99	0.643	1.430	0.532
IV	3.217	2.00	0.672	1.99	0.66	1.98	0.65	1.429	0.510

Para condiciones de crecimiento ricas en galio, se consideraron dos posibilidades: primero, la monocapa de grafeno crecida arriba de una bicapa no contraída de átomos de Ga, y segundo, la monocapa de grafeno arriba de una bicapa de átomos de Ga lateralmente contraída, tal como el modelo propuesto por Northrup et al [65, 68, 105-107], debido a que

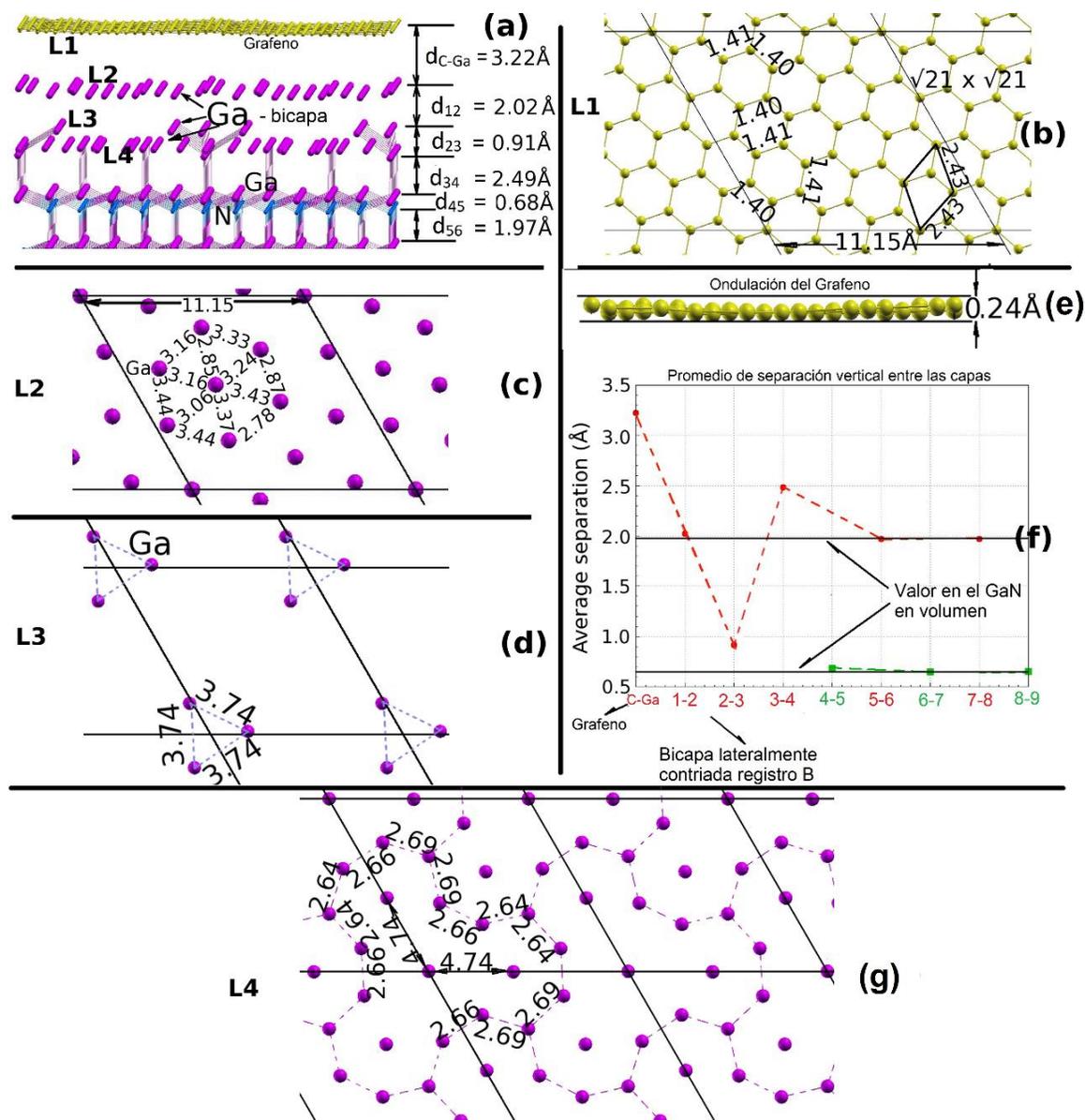
ésta es la estructura energéticamente más favorable para el crecimiento de la superficie GaN(0001) en condiciones ricas de Ga. En la tabla 1 (ver anexo A) se listan las veintiuno (21) estructuras calculadas para el crecimiento de grafeno sobre la superficie GaN(0001) en condiciones ricas en Ga. De acuerdo a la figura 1 (ver anexo B) para condiciones ricas en Ga las estructuras energéticamente más estables son:  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno C en T1 y  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-A/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno C sobre T1, rotuladas en la tabla 1 (ver anexo A) con los números 47 y 48 respectivamente.

En la figura 4.5 se muestran las dos estructuras energéticamente más favorables para el crecimiento de grafeno en condiciones ricas en Ga: las estructuras  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno C en T1 y  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-A/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno C sobre T1 rotuladas V y VI, respectivamente. Como se observa en la figura 4.5, la separación de energía entre las estructuras V y VI es de  $\sim 0.2$  eV/celda-(1x1). Siendo la estructura energéticamente más estable la número V, donde la monocapa de grafeno está sobre una bicapa lateralmente contraída de átomos de Ga (registro B de Northrup). En las estructuras V y VI el átomo de C está localizado en la posición T1 y el mismatch entre las constantes de red es del  $\sim 1.1\%$ .

En la tabla 4.3 se listan las dos estructuras energéticamente más favorables para el crecimiento de grafeno sobre las superficie GaN(0001) para condiciones rica en Ga.

**Tabla 4.3.** Estructuras  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno en condiciones rica en Ga. Se da el mismatch y el número de átomos de cada reconstrucción.

	estructura	Atomos	Mismatch
V	$\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN-bicapa-Northrup-registro B/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno. C en T1	178	1.1%
VI	$\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN-bicapa-Northrup-registro A/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno. C en T1		



**Figura 4.7.** (a) Vista lateral de la estructura  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Northrup-registro B  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno C sobre T1, (b) vista superior de la monocapa de grafeno, (c) vista superior de la primera capa de átomos de Ga sobre la superficie, (d) vista superior de la segunda capa de átomos de Ga, (e) vista lateral de la monocapa de grafeno, (f) variación de la separación entre la monocapa de grafeno y la superficie y entre las capas adyacentes de átomos de Ga-N en la superficie, (g) vista superior de la tercera capa de átomos de Ga. Las esferas violetas son los Ga, las azules los N y los amarillos los C, [Elaboración propia].

La figura 4.7(a) muestra una vista lateral de la superficie GaN(0001) con una monocapa de grafeno arriba la superficie, (estructura V).

Antes del proceso de relajación la monocapa de átomos de Ga (en la parte superior de la superficie) estaba formada por 16 átomos, mientras que todas las otras monocapas poseen 12 átomos cada una (nuestra celda unidad está formada por 4 veces la celda  $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ , es decir, nuestra celda es  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B). Como se puede observar en la figura 4.7(a), después del proceso de relajación estructural los átomos pertenecientes a la bicapa lateralmente contraída (Northrup-registro B) se reorganizan en tres monocapas de átomos de Ga. La primera monocapa (rotulada L2) pierde tres átomos, alcanzando una densidad atómica cercana a la densidad ideal en volumen. Los tres átomos desplazados forman una monocapa intermedia rotulada L3. Mientras que el número de átomos de Ga de la monocapa de inferior (rotulada L4) no cambia.

Después del proceso de relajación (figura 4.7(a)) se muestran: la longitud de enlace entre la monocapa de grafeno y la primera monocapa de átomos de Ga de la superficie denotada  $d_{c-Ga}$ . Las longitudes  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  son las distancias entre la primera y segunda capa, segunda y tercera capa, tercera y cuarta capa de átomos de galio respectivamente,  $d_{45}$  y  $d_{56}$  son las distancias entre la cuarta capa de átomos de galio y la primera capa de átomos de nitrógeno y la distancia entre la primera capa de átomos de nitrógeno y quinta capa de átomos de galio de la superficie. No se dan las distancias entre las dos capas inferiores de la superficie, porque tanto ellas como la monocapa de pseudo-átomos de H<sup>+</sup> se mantienen fijas en sus posiciones para simular el volumen del GaN. La figura 4.7(c) muestra una vista superior de la primera monocapa de átomos de galio (denotada L2), se observa que la longitud de enlace entre los átomos de galio cambia fuertemente, siendo la máxima discrepancia entre estas longitudes de  $\sim 19.18\%$ ; esto se debe a que esta capa de átomos pierde tres átomos de galio durante el proceso de relajación estructural. Sin embargo, aunque dicha monocapa pierde tres átomos de galio, la capa de átomos preserva la geometría hexagonal, tal como se ve en la figura 4.7(c). La figura 4.7(d) muestra las longitudes de enlace de la segunda monocapa de átomos de galio (denotada L3: monocapa generada por los tres átomos perdidos por la primera capa de átomos de Ga). Se observa que, luego del proceso de relajación, la longitud de enlace entre cada par de átomos es igual, formando una geometría bastante regular, triángulos equiláteros de lado 3.74 Å. Adicionalmente, la figura 4.7(b) muestra una vista superior de la monocapa de grafeno (denotada L1), se observan las distancias de enlace entre los átomos de carbono  $d_{c-c}$  y la constante de red del grafeno. Se observa que los valores calculados tanto para la constante de red como para las longitudes de enlace C-C son bastante cercanas a los

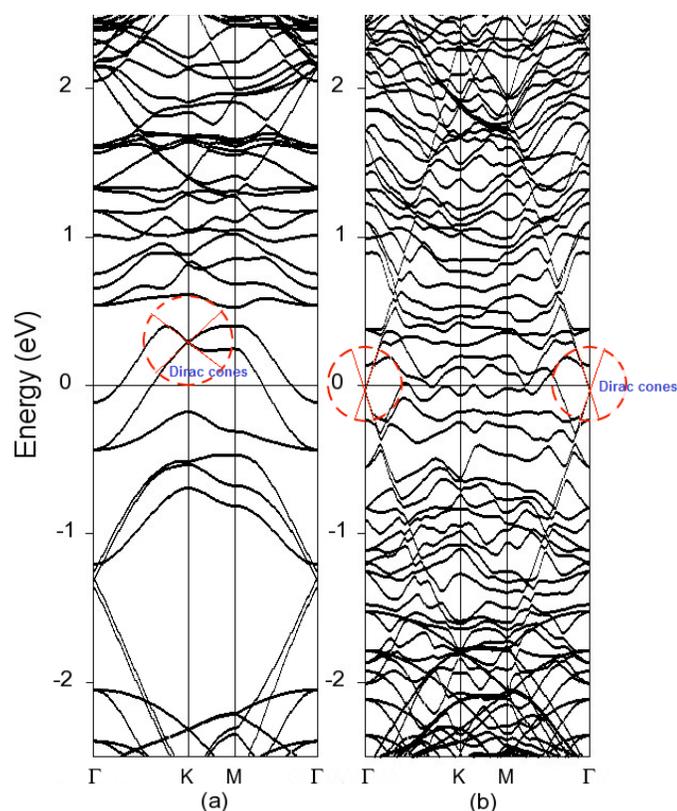
valores ideales del grafeno. La constante de red calculada para la monocapa de grafeno crecida sobre la bicapa lateralmente contraída de átomos de Ga de la superficie fue de 2.43 Å, la cual difiere escasamente del valor ideal de la constante de red grafeno 2.46 Å por ~0.03 (~1.2%). Adicionalmente, las longitudes de enlace C-C toman valores que varían desde 1.40 Å hasta 1.41 Å, valores que difieren muy poco del valor ideal del grafeno 1.42 Å, siendo la máxima desviación de 0.02 Å (1.4%) y una ondulación vertical de ~0.24 Å (figura 4.7 (e)). Como se muestra en la figura 4.7(a), los valores calculados para las distancias intercapas entre una monocapa de átomos de Ga y una monocapa consecutiva de átomos de N fueron:  $d_{45} = 0.68$  Å,  $d_{67} = 0.64$  Å; mientras que los valores calculados para separación entre una monocapa de átomos de N y una monocapa consecutiva de átomos de Ga fueron  $d_{56} = 1.97$  Å y  $d_{45} = 1.99$  Å. La máxima discrepancia respecto al GaN en volumen es de 0.3 Å y 0.2 Å, es decir, ~4.6% y 1.01% respecto a los valores de las distancias de separación vertical del GaN en volumen de 0.65 Å y 1.97 Å, respectivamente. De los resultados anteriores se deduce que las separaciones para las intercapas de la superficie son pequeñas comparadas con las separaciones verticales del GaN en volumen, tal como se muestra en la figura 4.6(f) donde se observa que las separaciones intercapas Ga-N concuerdan bastante bien con las separaciones verticales en GaN en volumen. Por consiguiente, aunque la bicapa lateralmente contraída de átomos de Ga está bastante desorganizada después del proceso de relajación, la separación intercapas Ga-N y las posiciones atómicas de los átomos de C en la monocapa de grafeno son muy próximas a los valores ideales del GaN en volumen y las del grafeno ideal respectivamente. En consecuencia, como se muestra en la figura 4.7(a) y 4.7(b) (debido al crecimiento de una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001) y a pesar de que la bicapa lateralmente contraída de Ga se distorsiona) la geometría de las bicapas Ga-N preserva sus propiedades estructurales, ya que éstas cambian solo ligeramente respecto a las propiedades estructurales del GaN en volumen. Por tanto, en condiciones ricas en galio la superficie GaN(0001) es un buen sustrato para el grafeno.

#### 4.5. Propiedades electrónicas del grafeno/GaN(0001)

Las propiedades electrónicas de las monocapas de grafeno crecidas sobre las superficie GaN(0001), se estudian mediante el cálculo de la estructura de bandas de las dos superestructuras grafeno/GaN(0001) energéticamente más favorables. Es decir, se calcularon las estructuras de bandas de:  $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4\times 4$ GaN(0001) C en H3 para

condiciones de crecimiento ricas en nitrógeno y  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno en condiciones ricas en galio. La estructura de bandas se muestra en la figura 4.8.

La figura 4.8(a) muestra la estructura de banda de la superestructura  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001) C en H3. Se observa que estructura posee un comportamiento metálico. Adicionalmente, la monocapa de grafeno preserva los conos de Dirac (encerrados en los círculos rojos), los cuales pueden verse claramente en el punto k de la primera zona de Brillouin, justo arriba del nivel de Fermi. Esto indica que los enlaces  $\pi$  de la red en la monocapa de grafeno son preservados, lo cual es una consecuencia directa de que la monocapa de grafeno mantiene su geometría intacta después del proceso de relajación. Este resultado está en buen acuerdo con los resultados hallados en la sección anterior, donde se demostró que los átomos de carbono conservan sus posiciones en la red hexagonal panel de abeja para condiciones de crecimiento ricas en N.



**Figura 4.8.** Estructura de bandas, (a)  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ -grafeno/ $4 \times 4$ GaN(0001) C en H3 para condiciones ricas en nitrógeno, (b)  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno para condiciones ricas en galio, [Elaboración propia].

La figura 4.8(b) muestra la estructura de bandas de la superestructura  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno. El sistema posee un comportamiento metálico. Además, se observa que la monocapa de grafeno crecida sobre la superficie para condiciones ricas en galio preserva los conos de Dirac (encerrados en los círculos rojos), pero en este caso ubicados en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin. Como se demostró en la sección pasada, a pesar de que en condiciones ricas en galio la bicapa lateralmente contraída se distorsiona, la monocapa de grafeno preserva su forma geométrica y debido a esto los conos de Dirac se mantienen en el grafeno, tal como se observa en la figura 4.8(b). Adicionalmente, la superficie posee propiedades magnéticas, con un momento magnético pequeño  $\mu = 0.19\mu_B/\text{celda}$ .

## 5. Conclusiones y perspectivas

### 5.1. Conclusiones

- Encontramos que en los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  y  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) la energía de formación de los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$  es menor que las de los compuestos  $C_xGa_{1-x}N$  en todas las concentraciones.
- En los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) la constante de red cambia ligeramente respecto a la GaN en volumen, esto se debe a que el radio atómico del carbono ( $0.914 \text{ \AA}$ ) es muy cercano al radio atómico del nitrógeno ( $0.92 \text{ \AA}$ ).
- En los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) el módulo de volumen disminuye a medida que se incrementa la concentración de C.
- En los compuestos  $C_xGaN_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ) posee un comportamiento metálico determinado por los estados  $2p-C$  y  $2p-N$ .
- Los cálculos de energía total muestran que para la adsorción de átomos de carbono sobre la superficie GaN(0001)- $2 \times 2$ , el sitio de adsorción más favorable para un átomo de C es el sitio H3. Mientras que el sitio de adsorción más desfavorable es el T1.
- Las barreras de difusión para para la migración de un átomo de C sobre la superficie GaN(0001)- $2 \times 2$  de H3 a T4 pasado por el Br es de  $\sim 1.44 \text{ eV}$  y es de  $\sim 1.037$  cuando es T4 a H3.
- Cuando un átomo de C es adsorbido en el sitio H3, la superficie presenta un comportamiento semiconductor, con un momento magnético de  $\sim 1.0 \mu_B/\text{celda}$ .
- Para la incorporación de átomos de C en la superficie GaN(0001)- $2 \times 2$  encontramos que es energéticamente más favorable y que los átomos de C ocupen las posiciones de los átomos de N que la de los átomos de Ga. Un resultado similar fue obtenido por Xiao Lin Hu et al [34] en su estudio por DFT de luminiscencia azul y las propiedades ópticas no lineales del GaN dopado con carbono.

- Para la incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001)-2x2, encontramos que las configuraciones energéticamente más favorables fueron: (1/0/0), (2/0/0), (3/0/0) y (4/0/0), donde el primer número indica la cantidad de átomos de C que sustituyen átomos de N en la primera bicapa de la superficie. Por tanto, los átomos de C prefieren la primera bicapa de la superficie y consecuencia no se van a encontrar en capas profundas de la superficie.
- En cuanto a la crecimiento de una monocapa de grafeno sobre la superficie GaN(0001), se estudiaron alrededor de 50 estructuras.
- Se encuentra que para condiciones ricas de nitrógeno la estructura energéticamente más favorable es  $3\sqrt{3}x3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4GaN(0001) con C en H3 y para condiciones ricas de Ga la estructuras más favorable es  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno C en T1.
- En la estructura  $3\sqrt{3}x3\sqrt{3}$ -grafeno/4x4GaN(0001), la monocapa de grafeno preserva sus propiedades estructurales y los conos de Dirac permanecen inalterados después del proceso de relajación estructural. Por tanto, en condiciones rica de N la superficie GaN(0001) es un buen sustrato para el grafeno.
- Para  $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$ -GaN(0001)-bicapa-Ga-Northrup-registro-B/ $\sqrt{21}x\sqrt{21}$ -grafeno, a pesar de que la bicapa lateralmente contraída se distorsiona, la monocapa de grafeno preserva su forma geométrica y sus propiedades electrónicas. Por tanto en condiciones ricas de Ga, la superficie GaN(0001) es un buen sustrato para el grafeno.

## 5.2. Perspectivas

Con el fin de seguir y complementar el estudio anterior se propone:

- Se estudiará la adsorción, difusión e incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(000 $\bar{1}$ ).
- Se estudiará el crecimiento de monocapas de grafeno sobre la superficie GaN(000 $\bar{1}$ ).
- Se estudiará el grafeno con defecto/GaN(0001)

## A. Anexo: Listado de las 49 superestructuras grafeno/GaN(0001)

**Tabla 1.** Reconstrucciones estudiadas para el sistema grafeno/(0001)GaN. Se da el mismatch y el número de átomos de cada reconstrucción.

	estructura	Átomos	Mismatch (%)
1	Monocapa C en T4	40	-----
2	Monocapa C en H3		
3	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Northrup <sup>18</sup> /2x2grafeno 1 <sup>st</sup> propuesta	47	12.92
4	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Northrup <sup>18</sup> /2x2-grafene 4 <sup>th</sup> propuesta	44	
5	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(0001)GaN/2x2-grafeno 5 <sup>th</sup> Modelo de Gohda <sup>10</sup>	38	
6	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(0001)GaN/2x2-grafeno: 6 <sup>th</sup> propuesta	35	
7	$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(0001)GaN/2x2-grafeno 7 <sup>th</sup> propuesta	41	
8	Bicapa lateralmente contraída de Ga-Northrup's registro A <sup>18</sup>	34	----
9	Bicapa lateralmente contraída de Ga-Northrup's registro B <sup>18</sup>		
10	1x1-(0001)GaN: Ga sobre huecos en (1/3,2/3) y monocapa de C arriba, excluida	12	-----
11	$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ -(0001)GaN/5x5-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta - C en T1	167	-5.98
12	$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ -(0001)GaN/5x5-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta - C en T4		
13	4x4(0001)GaN/3 $\sqrt{3}$ 3 $\sqrt{3}$ -grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta: C en T1	198	0.72

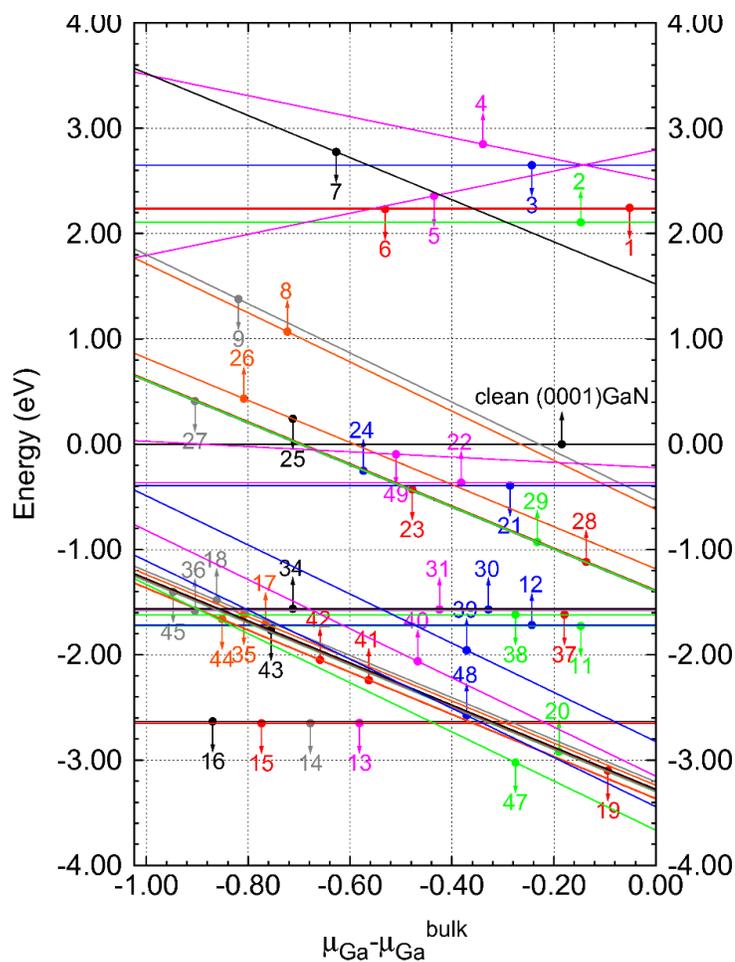
14	4x4(0001)GaN/3√3x3√3-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta: C en H3		
15	4x4(0001)GaN/3√3x3√3-grafeno/3 <sup>rd</sup> propuesta: C en T4		
16	4x4(0001)GaN/3√3x3√3-grafeno/4 <sup>th</sup> propuesta: H6-grafeno en H3/GaN		
17	4x4-(0001)GaN-bicapa-Ga/3√3x3√3-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta C sobre Ga	230	0.72
18	4x4-(0001)GaN-bicapa-Ga/3√3x3√3-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta C sobre Ga		
19	4x4-(0001)GaN-bicapa-Ga/3√3x3√3-grafeno/3 <sup>rd</sup> propuesta C sobre Ga		
20	4x4-(0001)GaN-bicapa-Ga/3√3x3√3-grafeno/4 <sup>th</sup> propuesta C sobre Ga		
21	2x2(0001)-GaN/√7x√7-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta C en T1	50	
22	2x2(0001)-GaN/√7x√7-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta C en T4		
23	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta, C1 en T1	58	-1.44
24	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta, C2 en T1		
25	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/3 <sup>rd</sup> propuesta, Ga en H6		
26	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/4 <sup>th</sup> propuesta, C1 en H3		
27	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/5 <sup>th</sup> propuesta, C1 en el centro de 1x1 Ga	58	-1.44
28	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/√7x√7-grafeno/6 <sup>th</sup> propuesta, C1 en H3 en la capa de N		

29	2x2(0001)-GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -grafeno/7 <sup>th</sup> propuesta, H6 en H3		
30	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /1 <sup>st</sup> propuesta, C2 en T4		
31	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /2 <sup>nd</sup> propuesta, C2 en T1		
32	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /3 <sup>rd</sup> propuesta, C1 en T4. Excluido		
33	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /4 <sup>th</sup> propuesta, C1 en T1. Excluido		
34	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /5 <sup>th</sup> propuesta, C1 en H3	87	-0.41
35	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /6 <sup>th</sup> propuesta, H6-grafeno en H3-GaN		
36	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /7 <sup>th</sup> propuesta, C2 en T4		
37	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /8 <sup>th</sup> propuesta, N en H6		
38	$\sqrt{7} \times \sqrt{7/2} \sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ /9 <sup>th</sup> propuesta, Ga en H6		
39	3x3-(0001)GaN-bicapa-Northrup-B/4x4-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta, C en T1	134	-2.21
40	3x3-(0001)GaN-bicapa-Northrup-B/4x4-grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta, H6-grafeno sobre_Ga		
41	2 $\sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta, C1 at T1		
42	2 $\sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/2 <sup>nd</sup> propuesta, C2 en T1		
43	2 $\sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/3 <sup>rd</sup> propuesta, Ga en H6	174	-1.44
44	2 $\sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/4 <sup>th</sup> propuesta, C en H3		
45	2 $\sqrt{3} \times 2 \sqrt{3}$ -(0001)GaN-bicapa-Ga/ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -grafeno/5 <sup>th</sup> propuesta C1 en el centro		

46	2√3×2√3-(0001)GaN-bicapa-Northrup-B <sup>18</sup> /√21×√21-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta, C cobre Ga. Excluido		
47	2√3×2√3-(0001)GaN-bicapa-Northrup-B <sup>18</sup> /√21×√21- graphene/1 <sup>st</sup> propuesta B: C sobre Ga	178	-1.44
48	2√3×2√3-(0001)GaN-bicapa-Northrup-A <sup>18</sup> /√21×√21-grafeno/1 <sup>st</sup> propuesta: C sobre_Ga		
49	Adsorción Ga en T4 de (0001)GaN		---

## B. Anexo: diagrama de fase de las 49 superestructuras grafeno/GaN(0001)

Diagrama de fase (energía de formación en función del potencial químico del Ga) para las 49 superestructuras listadas en la tabla del anexo A.



**Figura 1.** Energía de formación en función del potencial químico del Ga para las 49 superestructuras estudiadas en este trabajo,

## Bibliografía

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* 306(5696), 666–669 (2004).
- [2] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. Two dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005) 10451–10453.
- [3] A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects. *Science* 324, 1530 (2009).
- [4] E. Kim and A. H. Castro Neto. Graphene as an electronic membrane. *Europhys. Lett.* 84, 57007 (2008).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [6] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005; 438: 197
- [7] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004; 306: 666
- [8] Katsnelson, M.I., K.S. Novoselov y A. K. Geim. "Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene", *Nature materials* (UK), 2006, Vol.2, pp.620-625.
- [9] X. Liang, A. S. P. Chang, Y. Zhang, B. D. Harteneck, H. Choo, D. L. Olynick, and S. Cabrini, "Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites," *Nano Lett.* 9(1), 467–472 (2009).
- [10] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.* 8(3), 902–907 (2008).
- [11] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. the rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183–191.
- [12] Geim, A. K. graphene: status and prospects. *Science* 2009, 324, 1530–1534.
- [13] F. Schedin, K. S. Novoselov et al, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene *Nature Materials* 6, 652-655 (2007).
- [14] Byung-Jae Kim, Michael A. Mastro, Jennifer Hite, Charles R. Eddy, Jr. and Jihyun Kim. Transparent conductive graphene electrode in GaN-based ultra-violet light emitting diodes. the international online journal optics *Optics Express*, Vol. 18, Issue 22, pp. 23030-23034 (2010).

- [15] V. Ongun Özcelik, C. Ataca, and S. Ciraci. Supercapacitors composed of graphene and boron nitride layers: A first-principles study. Submitted to Physical Review B: Rapid Communications. Submitted on 5 Mar 2012
- [16] Jinhai Mao, Li Huang, Yi Pan and et al. Silicon layer intercalation of centimeter-scale, epitaxially grown monolayergraphene on Ru(0001). Applied Physics Letters 100, 093101 (2012)
- [17] W. Zhao, O. Höfert, K. Gotterbarm, J.F. Zhu, C. Papp, and H.P. Steinrück. Production of Nitrogen-Doped Graphene by Low-Energy Nitrogen. The Journal of Physical Chemistry C. 2012, 116 (8), pp 5062–5066.
- [18] Youngwoo Nam, Niclas Lindvall, Jie Sun, Yung Woo Park and August Yurgens. Graphene p-n-p junctions controlled by local gates made of naturally oxidized thin aluminium films. CARBON 50 (2012) 1987 –1992
- [19] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, Barnejee, S. K., Colombo L., Ruof S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. Science 324, 1312 (2009).
- [20] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). Nano Lett. 8, 565 (2008).
- [21] Y. Pan, D. X. Shi, and H.-J. Gao. Formation of graphene on Ru(0001) surface. Chin. Phys. 16, 3151 (2007).
- [22] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly. Doping grapheme with metal contac. Physical Review Letters. 101, 026803 (2008)
- [23] Shuanghong Gao, Zhaoyu Ren, Lijuan Wan, Jiming Zheng, Ping Guo, Yixuan Zhou. Density functional theory prediction for diffusion of lithium on boron-doped grphene surface. Applied Surface Science 257 (2011) 7443–7446
- [24] Dongshan Wei, Feng Wang. Relative stability of armchair, zigzag and reczag graphene edges on the Ru(0001) surface. Surface Science 606 (2012) 485–489
- [25] N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn and Yu S. Dedkov. Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation system. New Journal of Physics 13 (2011) 113028 (1-18)
- [26] O. Uzengi Akturk and M. Tomak. Lithium and antimony adsorbed on grapheme studied by first-principles calculations. Applied Surface Science 258 (2011) 800– 805
- [27]. A. J. Steckl and R. Birkahn. Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 73(12):1700-1702, 1998.

- [28] Hiroto Tachikawa, Tetsuji Iyama and Kazuhisa Azumi. Density Functional Theory Study of Boron- and Nitrogen-Atom-Doped Graphene Chips, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 01BJ03.
- [29] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* 287, 1019 (2000).
- [30] R. Zhang and T. F. Kuech, Photoluminescence of carbon in situ doped GaN grown by halide vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 72 (13), 1998 p. 1611-1613
- [31] Bertoni G, Camels L, Altibelli A, Serin V. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface. *Phys Rev B* 2005;71:075402 1-8.
- [32] K. Kuriyama and et al. Nuclear reaction analysis of carbon-doped GaN: the interstitial carbon as an origin of yellow luminescence. *Solid State Communications* 135 (2005) 99–102.
- [33] C. H. Seagera, A. F. Wright, J. Yu and W. Götz, Role of carbon in GaN, *J. Appl. Phys.*, 92 (11) 2002, 6553-6560
- [34] Xiao Lin Hu, Yong Fan Zhang, Nai Feng Zhuang and Jun Qian Li. Density functional theory predictions for blue luminescence and nonlinear optical properties of carbon doped gallium nitride, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2741–2745.
- [35] Lin Yu, Zeyan Wang, Meng Guo, Donghong Liu, Ying Dai and Baibiao Huang. Effects of carbon on the weak ferromagnetism in doped GaN. *Chemical Physics Letters* 487 (2010) 251–255
- [36] P. Giannozzi, S. Baroni, N. J. Bonin, a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Condens. Matter*, 21 (2009) 395502
- [37] Chang-wen Zhang and Pei-ji Wang, Ping Li. Ferromagnetic ordering of carbon doped GaN semiconductor: First-principles prediction. *Solid State Sciences* 13 (2011) 480e483
- [38] S. Tongay, M. Lemaitre, T. Schumann, K. Berke, B. R. Appleton, B. Gila, and A. F. Hebard. Graphene/GaN Schottky diodes: Stability at elevated temperatures. *Applied Physics Letters* 99, 102102 (2011).
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev*, 136(3B):B 864, 1964.
- [40] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 140(4A):A 1133, 1965.

- [41]. A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38:3098, 1988
- [42] J. Kohanoff and N. Giannopoulos. *Density Functional Theory: basics, new, trends and applications*. Queen's University Belfast, 2002.
- [43] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett*, 77(18):3865, 1996.
- [44] J. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [45] D. R. Hamann, M. Schlüter, and Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett*, 43:1494, 1979.
- [46] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26:4199, 1982.
- [47] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev B*, 41:7892, 1990.
- [48] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev B*, 43:6796, 1991.
- [49] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials *Phys. Rev B*, 47:10142, 1993.
- [50] Zunger A, Wei S H, Ferreira L, Bernard J E. Special quasirandom structures. 1990 *Physical Review Letters* 65 353
- [51] M. Methfessel and A.T. Paxson. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*. 40 (1989):3616.
- [52] F. D. Murnaghan. Compressibility of media under pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944):244
- [53] Miguel J. Espitia, Jairo Arbey Rodriguez M, M.G. Moreno and Noboru Takeuchi. Theoretical investigation of GaN carbon doped. *Journal of Physics: conference Series* 687 (2016) 012047
- [54] M. G. Moreno-Armenta, J. Diaz, A. Martinez-Ruiz, and G. Soto. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68:1989, 2007.
- [55] Arbouche O, Belgoumène B, Soudini B and Driz M. First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN. *Computational Materials Science* 47 432, 2009.

- [56] Agostino Zoroddu, Fabio Bernardini, and Paolo Ruggerone. First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 64:045208, 2001.
- [57] Zheng Gu, J. H. Edgar, J. Pomeroy, M. Kuball, and D. W. Coffey. Crystal growth and properties of scandium nitride. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(8):555, 2004.
- [58] C. Stampfl and C. G. Van de Walle. Density-functional calculations for iii-v nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 59:5521-5535, (1999).
- [59] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004
- [60] Zhang R.F. and Veprek S. Phase stabilities and spinodal decomposition in the  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: Comparison with the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  systems. *Acta Materialia* 55 4615, 2007
- [61] R. González H. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Colombia, 2010
- [62] Jun Yamauchi, Masaru Tsukada, Satoshi Watanabe, and Osamu Sugino. First-principles study on energetics of c-BN (001) reconstructed surfaces. *Phys. Rev. B*, 54:5586, 1996.
- [63] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*. 13 (1976):5188.
- [64] Nakamura Shuji, Mukai Takashi, Senoh Masayuki (1994). Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 64(13):1687-1692
- [65] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, and J. E. Northrup. Reconstructions of the GaN (000 1) surface. *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997):3934.
- [66] A.L. Rosa, J. Neugebauer, J.E. Northrup, C.-D. Lee, R.M. Feenstra. Adsorption and incorporation of silicon at GaN (0001) surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2008.
- [67] O. Ambacher. Growth and applications of group III-nitrides. *J. Phys. D*. 31 (1998):2653
- [68] Q. K. Xue, Q. Z. Xue, R. Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I. S. T.Tsong, T. Sakurai, and T. Ohno. Structures of GaN (0001)-(2x 2),-(4x 4), and-(5x 5) Surface Reconstructions. *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999):3074.
- [69] F. Wang, P. Kruger, and J. Pollmann. Electronic structure of 1x1 GaN (0001) surfaces *Phys. Rev. B* 64 (2001):035305.

- [70] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith. Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model. *Phys. Rev. B* 61 (2000):9932.
- [71] R. Gaonzalez H, W. López, M.G. Moreno and J.A. Rodríguez. Vanadium adsorption and incorporation at the GaN(0001) surface: A first-principles study. *Physical Review B* 81 145801, 2010.
- [72] A. Kley, Theoretische Untersuchungen zur Adatomdiffusion auf niederindizierten Oberflächen von GaAs, PhD thesis at Fachbereich Physik at Technische Universität Berlin 1997
- [73] J. Elsner. Surfaces and Extended Defects in Wurtzite GaN. Phd thesis, Universität-Gesamthochschule Paderborn, September 1998.
- [74] Fu-he Wang, Peter Krüger, Johannes Pollman. Electronic structure of  $1\times 1$  GaN(0001) and GaN(000 $\bar{1}$ ) surfaces. *Physical Review B*. 64:035305 2001
- [75] K. Kadas, G. Kern, J. Hafner. Ab initio studies of the (111) and ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) surfaces of cubic BN: Structure and energetics. *Physical Review B*. 58:15636, 1998
- [76] John E. Northrup and R. Di Felice. Atomic structure and stability of AlN (0001) and (000 $\bar{1}$ ) Surfaces. *Physical Review B*.55(20)13878, 1997.
- [77] C. K. Gan and D. J. Srolovitz. First-principles study of wurtzite InN (0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces. *Phys. Rev. B* 74 (2006):115319
- [78] Guo-Xin Qian, Richard M. Martin, D. J. Chadi. First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces. *Physical Review B*.38(11)7649, 1988
- [79] C. Stampfl, R. Asahi and A. J. Freeman. Surface properties of the refractory metal-nitride semiconductor ScN: Screened-exchange LDA-FLAPW investigations. *Physical Review B* 65, 161204R, 2002
- [80] D. Segev and C. G. Van de Walle. Electronic structure of nitride surfaces. *J. Cryst. Growth* 300 (2007):199-203.
- [81] H. Hasegawa, M. Kawate and T. Suzuki. Effects of Al contents on microstructures of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films synthesized by cathodic arc method. *Surface and Coating Technology* 200(7):2005. 2409-2413
- [82] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

- [83] A. L. Rosa and J. Neugebauer. Understanding Si adsorption on GaN(0001) surfaces using first-principles calculations. *Phys. Rev. B* 73 (2006):205314
- [84] Krzysztof Rapcewicz, Marco Buongiorno Nardelli, and J. Bernholc. Theory of surface morphology of wurtzite GaN (0001) surfaces. *Phys. Rev. B* 56, R12725(R), 1997.
- [85] Jürgen Fritsch, Otto F. Sankey, Kevin E. Schmidt, and John B. Page. Ab initio calculation of the stoichiometry and structure of the (0001) surfaces of GaN and AlN. *Phys. Rev. B* 57, 15360, 1998
- [86] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner. A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Lett.* 7 (11) (2007)3394–3398, 788.
- [87] D.B. Farmer, H.Y. Chiu, Y.M. Lin, K.A. Jenkins, F.N. Xia, P. Avouris. Utilization of a Buffered Dielectric to Achieve High Field-Effect Carrier Mobility in Graphene Transistor. *Nano Lett.* 9(2009) 4474–4478.
- [88] S. Tongay, M. Lemaitre, T. Schumann, K. Berke, B.R. Appleton, B. Gila, A.F. Hebard. Graphene/GaN Schottky diodes: Stability at elevated temperatures. *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 102102.
- [90] Jinhai Mao, Li Huang, Yi Pan, Min Gao, Junfeng He, Haitao Zhou, Haiming Guo, Yuan Tian, Qiang Zou, Lizhi Zhang, Haigang Zhang, Yeliang Wang, Shixuan Du, Xingjiang Zhou, A.H. Castro Neto, Hong-Jun Gao. Silicon layer intercalation of centimeter-scale, epitaxially grown monolayer graphene on Ru(0001). *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012)093101.
- [91] M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer, E.D. Williams. Atomic structure of graphene on SiO<sub>2</sub>. *Nano Lett.* 7 (6)(2007) 1643–1648.
- [92] Jong-Kwon Lee, Shiro Yamazaki, Hoyoel Yun. Modification of electrical properties of graphene by substrate-induced nanomodulation. *Nano Lett.* 13 (8) (2013)3494–3500.
- [93] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446, 60-63, 2007.
- [94] L.D. Landau, (1937). *Phys. Z. Sowjet Union* 11, 26
- [95] Duque Daza Fabian. Tesis de Maestría en Ciencias Física. Universidad Nacional 2011.
- [96] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. World Scientific Publishing, Singapore, 1998.
- [97] A. H. Castro Neto *et al.*, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162.
- [98] T. Ando, *The electronic properties of graphene and carbon nanotubes*, *NPG Asia Materials* 1 (2009) 17–21.

- [99] A. Bostwick *et al.*, *Quasiparticle dynamics in graphene*, *Nat. Phys.* 3 (2007) 36–40.
- [100] Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27 (15) (2006) 1787–1799.
- [101] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, T.S. Cheng. Lattice parameters of gallium nitride. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1) (1996) 73–75.
- [102] A. Ishii, T. Tatani, H. Asano, and K. Nakada. Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material. *Phys. Status Solidi C* 7, 347 (2010)
- [103] A. Ishii, T. Tatani, and K. Nakada, *ibid.* Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material. 8, 1585 (2011).
- [104] Y. Gohda and S. Tsuneyuki. Structural phase transition of graphene caused by GaN epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* 106, 047201 (2011).
- [105] C.D. Lee, Y. Dong, R.M. Feenstra, J.E. Northrup, J. Neugebauer. Reconstructions of the AlN (0001) surface. *Phys. Rev. B* 68(2003) 205317.
- [106] J.E. Northrup, C.G. Van de Walle. Indium versus hydrogen-terminated GaN (0001) surfaces: Surfactant effect of indium in a chemical vapor deposition environment. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4322.
- [107] J.E. Northrup. Effect of magnesium on the structure and growth of GaN(0001). *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122108.

# Participaciones en eventos y publicaciones

## Eventos:

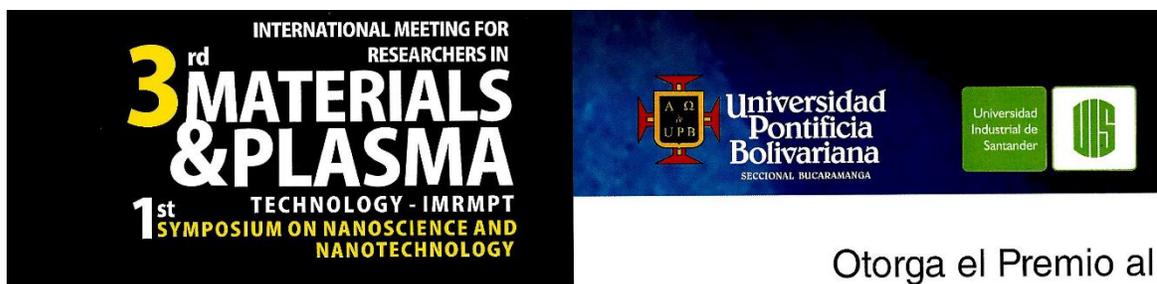
1. Workshop on Processing Physic-Chemistry Advanced. Bucaramanga Colombia. April 2016. Poster: "*DFT applied to absorption and diffusion of carbon at GaN(0001) wurtzite Surface*".
2. III International Meeting for Researchers in Materials. Bucaramanga Colombia. Mayo de 2015. póster: "Theroretical investigation of GaN carbon doped".
3. The Materials Research Society 2013 MRS Fall Meeting. Boston USA. Diciembre de 2013. Poster: "*Magnetic Behavior in Stable Graphene/GaN(0001) Surface*".
4. XVII International Conference on Recent Progress in Many-Body Theories. Rostock Alemania. September 2013. Poster: "*Induced magnetism in the surface (0001)GaN due to the adsorption of Carbon atoms*":
5. X Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications. Buenos Aires Argentina. April 2013. Poster: "*Surface magnetism on (0001)GaN due to the adsorption of Carbon atoms*".
6. XXV Congreso Nacional de Física. Armenia Colombia. Agosto de 2013 "*Adsorción e incorporación de átomos de carbono en la superficie GaN(0001)*".
7. II International Conference on Advanced Materials Modelling ICAMM. Nantes France. Junio de 2012. Poster: "*Structural and electronic properties of carbon doped GaN compound : ab initio study*".

## Publicaciones:

1. Theoretical investigation of GaN carbon doped. Journal of Physics: Conference Series 687 (2016) 012048
2. Graphene monolayers on GaN(0001). Applied Surface Science 326 (2015) 7–11
3. En preparación: DFT applied to absorption and incorporation of carbon at GaN(0001) wurtzite surface

## Premios y reconocimientos

**1. Premio:** *Mejor presentación escrita* en: III International Meeting for Researchers in Materials. Bucaramanga Colombia. Mayo de 2015.  
póster: “Theroretical investigation of GaN carbon dope ó Investigación teórica del GaN dopado con carbono”.



Otorga el Premio al

**MEJOR POSTER**

y es atribuido a la Ponencia Titulada:

**Investigación teórica del GaN dopado con carbono.**

Presentada en el Tercer Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma - 3rd IMRMPT del 4 de al 9 de Mayo de 2015 Bucaramanga - Colombia

**GERMÁN MORENO ARENAS**  
Decano Facultad de Ciencias UIS

**HERMES BARRERA ÁVILA**  
Director Dpto. de Ciencias Básicas UPB

**EDUARDO ALBERTO OROZCO OSPINO**  
Coordinador Comité organizador 3rd IMRMPT

2. **Figura 1** del artículo: “Graphene monolayer on GaN(0001)”  
**Portada de la Revista Applied surface science N° 326 (2015).**  
 En la tesis corresponde a la **figura 4.5** página 70.

