Revista Facultad de Ciencias Básicas 2019 Vol. 15(1) Enero-junio 2019 ■ ISSN: 1900-4699 · ISSN-e: 2500-5316 ■ pp. 19-28

Editorial Neogranadina

DOI: https://doi.org/10.18359/rfcb.3466

CC BY NC ND

Estabilidad estructural y electrónica para la adsorción de Nb sobre la superficie polar del AlN

Dairo José Hernández Páez *, Diego Restrepo-Leal, Gene Elizabeth Escorcia-Salas

Resumen: Se reportan cálculos de primeros principios con el fin de analizar la adsorción y la difusión de un átomo de Nb en la superficie AlN(0001) con una geometría 2 × 2, la cual se construye con el modelo de supercelda. En los cálculos se resuelven las ecuaciones de Konh-Sham con una base de ondas planas y pseudopontenciales atómicos, para lo cual se utiliza la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para describir la interacción electrón-electrón, dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Con el propósito de estudiar el modelo de adsorción más favorable, se consideran los sitios de alta simetría T1, T4 y H3. Se encuentra que las estructuras energéticamente más favorables corresponden a la de un átomo de Nb localizado en los sitos H3 y T4, mientras que la adsorción del Nb sobre un átomo de aluminio (sitio T1) es desfavorable. La difusión del Nb sobre la superficie muestra una energía de activación de 0.453 eV de T4 hacia H3. Los resultados de las reconstrucciones adsorbato-superficie en los diferentes puntos de alta simetría presentan una relajación lateral de unas centésimas de angstrom con relación a su configuración más estable. Finalmente, se comparan la densidad de estados de la superficie limpia AlN(0001) y las reconstrucciones que presentan mayor favorabilidad energética.

Palabras Clave: adsorción y difusión; DFT; estabilidad superficial.

Recibido: 17 de mayo de 2018 Evaluado: 24 de octubre de 2018 **Aceptado:** 9 de noviembre de

a Grupo de Investigación en Teoría de la Materia Condensada, Universidad del Magdalena, Carrera 32 n.º 22-08, Santa Marta, Colombia.

* E-mail: djhernandezp@hotmail.com

2018 **Disponible:** 9 de diciembre de 2018

Structural and Electronic Stability for Adsorption of Nb on a Polar ALN Surface

Abstract: The present paper reports first principle calculations to assess the adsorption and diffusion of a Nb atom on a 2×2 AlN(0001) surface constructed with the supercell model. These calculations solve the Kohn-Sham equations over a base of plane waves and atomic pseudopotentials, using the Generalized Gradient Approximation to describe electron-electron interaction within the framework of the Density Functional Theory. In addition, the most favorable adsorption model is assessed through the T1, T4, and H3 high symmetry sites. Based on this, it is found that the most favorable energy structures are those of a Nb atom located at the H3 and T4 sites, while the adsorption of Nb on an aluminum atom (T1 site) is unfavorable. The diffusion of Nb on the surface denotes an activation energy of 0.453 eV from T4 toward H3. The results from adsorbate–surface reconstructions at different high symmetry points exhibit a lateral relaxation of a few hundredths of an Angstrom unit against its most stable configuration. Lastly, the study compares the density values of the different AlN(0001) clean surface states and assesses the reconstructions that denote greater energy favorability.

Keywords: Adsorption and Diffusion, Density Functional Theory, Surface Stability.

Estabilidade estrutural e eletrônica para adsorção de Nb sobre a superfície polar do A1N

Resumo: O presente artigo relata cálculos de primeiros princípios para avaliar a adsorção e a difusão de um átomo de Nb na superfície AlN(0001) de geometria 2×2 construída com o modelo de supercélula. Esses cálculos resolvem as equações de Konh-Sham com uma base de ondas planas e pseudopotenciais atômicos, usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para descrever a interação elétron-elétron, dentro da abordagem da teoria do funcional de densidade (DFT). Com o objetivo de avaliar o modelo de adsorção mais favorável, consideram-se os locais de alta simetria T1, T4 e H3. Com base nisso, constatou-se que as estruturas energeticamente mais favoráveis correspondem às de um átomo de Nb localizado nos locais H3 e T4, enquanto a adsorção do Nb sobre um átomo de alumínio (local T1) é desfavorável. A difusão do Nb sobre a superfície indica uma energia de ativação de 0,453 eV de T4 para H3. Os resultados das reconstruções adsorbato-superfície nos diferentes pontos de alta simetria apresentam um relaxamento lateral de alguns centésimos de ångström em relação à configuração mais estável. Por fim, o estudo compara os valores de densidade de diferentes estados da superfície limpa AlN(0001) e as reconstruções mais energeticamente favoráveis.

Palavras-chave: adsorção e difusão, teoria do funcional de densidade, estabilidade de superfície.

Introducción

En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de nuevos materiales, con lo cual se busca resolver problemas inherentes a la eficiencia en el desempeño de los componentes de dispositivos de usos industriales y tecnológicos. En esta búsqueda, los nitruros binarios y ternarios han llamado mucho la atención, debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones en diferentes campos de la física. Entre las propiedades podemos mencionar: dureza, alto punto de fusión, alta velocidad acústica y excepcionales propiedades eléctricas y ópticas. El nitruro de aluminio AlN es un compuesto binario, perteneciente al grupo de los nitruros III-V, de gran atractivo investigativo debido a sus propiedades físicas y químicas, las cuales lo hacen un candidato muy promisorio para revoluciones tecnológicas e industriales. De las propiedades más importantes del AlN cabe resaltar: su estabilidad química y térmica bajo entornos hostiles, alta resistividad, alta velocidad acústica, una constante dieléctrica moderadamente baja y un coeficiente de dilatación térmica cercano al del silicio (Jackson *et al.*, 1997; Watari *et al.*, 1996). La propiedad más notable del AlN es su altísima conductividad térmica, la cual, a temperaturas moderadas (200 °C), excede a la del Cu. El AlN es el principal candidato para el almacenamiento de datos de alta densidad óptica, fotolitografía de alta resolución y otras aplicaciones LED que operan en la región UV profunda (Ponce y Bour, 1997; Vurgarftman *et al.*, 2001). Todas estas aplicaciones se deben a que el AlN tiene la mayor brecha de energía directa entre los nitruros del grupo III en su fase de cristalización más estable (wurtzita). Además, el AlN permite su aplicación como substrato para el empaque de componentes y dispositivos microelectrónicos de alta potencia y de altas densidades de ensamblaje. Se destaca que, debido a su gran brecha, de 6,3 eV, el AlN sería importante para dispositivos ópticos UV y barreras o capas aislantes en dispositivos eléctricos. En recientes trabajos experimentales se encontró que la deposición de Al sobre la superficie AlN(0001), a temperaturas por debajo de 750 °C, produce películas delgadas sobre la superficie. Este resultado contrasta con el caso de Ga sobre GaN a temperatura ambiente y superiores, en la que cualquier exceso superficial de Ga por encima de dos monocapas se condensa en gotas (Heying et al., 2000).

Debido a que la calidad de los materiales e interfaces entre aleaciones de diferente composición del grupo III es muy importante en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, el crecimiento de nitruros ha sido objeto de intensivas investigaciones y continuo interés por muchos años (Ambacher, 1998; Bourret *et al.*, 2001). Sin embargo, los procesos actuales de crecimiento aún no son por completo satisfactorios, ya que persisten defectos de densidad en las películas. Reconstrucciones con simetría 2×2 y 3×3 se han reportado en algunos estudios experimentales del AlN (Feenstra *et al.*, 2005; Onojima *et al.*, 2002).

Por otra parte, el niobio presenta propiedades interesantes, entre las que se pueden resaltar su ductilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a la degradación a altas temperatura y elevada dureza (Marulanda *et al.*, 2009). Además, el niobio presenta buena resistencia al desgaste por abrasión (Tomanik *et al.*, 2003). Estas propiedades hacen de este elemento objeto de estudio para diversas aplicaciones, como, por ejemplo, el desafío para la explotación de recursos naturales a grandes profundidades (Souza, 2000), debido a su potencial aplicación como revestimiento con alta resistencia a la corrosión y al desgaste abrasivo por contacto. En este sentido, el niobio surge como alternativa para aplicaciones que requieran materiales resistentes a estas condiciones críticas de operación y que, además de eso, posean y mantengan buenas propiedades mecánicas de trabajo (Carvalho, 2004).

En este artículo se realizaron cálculos de primeros principios de espín-polarizado con el fin de analizar la adsorción, la difusión y las propiedades electrónicas de un átomo de Nb sobre la superficie de AlN(0001) con una geometría 2×2, para la formación de la interface Nb/AlN(0001). Todo esto con el propósito de entender los efectos de estos dopajes sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie y mejorar el crecimiento de estos materiales para aplicaciones en dispositivos de excelente rendimiento.

Detalles del cálculo computacional

Se desarrollaron cálculos de energía total con polarización de espín, en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), con el paquete computacional Quantum-espresso (Stampft y Freeman, 2003). A fin de modelar los efectos de intercambio y correlación electrónica, se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA), como se implementa en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al*., 1996), la cual ha mostrado ser eficiente para el estudio de sistemas adsorbato-superficie (Gonzaléz, 2010; Timon, 2005).

Para la primera zona irreducible de Brillouin se consideró una malla 5 × 5 × 1 de puntos k, centrada en Gamma, generados de acuerdo con el esquema de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976), y las funciones de onda de los electrones se expanden en un conjunto de ondas planas (Laasonen, 1993; Vanderbilt, 1990), con una energía de corte de 50 Ry, y de 500 Ry para la densidad de carga. La terraza atómica se construyó con cuatro bicapas de AlN (cuatro capas de Al y cuatro capas de N), en su fase de cristalización tipo wurtzita. En la superficie AlN() de la terraza se saturan los enlaces libres con pseudoátomos de hidrógenos (H*), los cuales poseen una carga fraccionaria de 0.75 *e*, mientras que en la superficie AlN(0001) se decoran con átomos de Nb. Las últimas cinco capas atómicas de la terraza se fijan, mientras que a las cuatros capas atómicas superiores, junto con el adsorbato, se les permite la relajación en los diferentes puntos de alta simetría T1, T4, H3 y Br, hasta logar obtener la optimización geométrica y las posiciones atómicas energéticamente más estables en cada una de las reconstrucciones. La optimización estructural se termina cuando la magnitud de la fuerza sobre cada uno de los iones es inferior a 1 *meV*/Å. La difusión se simuló con la realización del cálculo de energía total sobre la superficie (TES). Para describir las posibles trayectorias en la difusión superficial de Nb, se seleccionó una serie de puntos a lo largo de los caminos que unen los sitios de más alta simetría en la superficie AlN(0001)-2 × 2. Los caminos de difusión y las barreras se calcularon empleando el método dinámico de la cuerda (*string method dynamics*, SMD) (Weinan, 2002). Con el fin de encontrar el camino de mínima energía, se permiten relajar un conjunto de configuraciones que conectan las geometrías inicial y final del proceso de difusión superficial.

Resultados y discusión

AlN en el volumen

En el estudio de los parámetros estructurales de cada una de las reconstrucciones se toma como punto de partida la optimización del AlN en el volumen, del cual se obtuvieron los valores para los parámetros de red: a = 3.118 Å, c = 4.998 Å, y el parámetro interno u(c) = 0.382. Estos resultados están en muy buena convergencia con investigaciones teóricas ya registradas (a = 3.1095 Å, c = 4.994 Å, y u(c) = 0.3819) (Zoroddu *et al*., 2001), y experimentales (a = 3.110 Å, c = 4.980 Å, y u(c) = 0.382) (Schulz y Thiemann, 1977). Los resultados de los parámetros optimizados del AlN en el volumen se utilizaron para la construcción de la superficie AlN(0001)-2 × 2. La ubicación de los átomos en las superficie AlN(0001)-2 × 2 se obtuvo mediante cálculo de relajación estructural. Después del cálculo de relajación sobre la superficie limpia y las reconstrucciones, se determinan las separaciones entre los planos Al-N, d_{12}, d_{22} y la distancia entre el adátomo y la primera capa de aluminio en la superficie (véase la Fig. 1b). Los resultados de los parámetros estructurales de la superficie limpia y las reconstrucciones se pueden ver en la (Tabla 1). En la construcción de la superficie (0001), a partir del AlN en el volumen, se muestra que la superficie (0001) relajada presenta un incremento en la separación en la primera bicapa de alrededor de 0.059 Å, con respecto a la superficie limpia, mientras que la separación entre la primera bicapa y la segunda presenta un incremento de 0.002 Å con relación a la superficie limpia. Un comportamiento similar se ha encontrado en la construcción de la superficie GaN(0001) (Wang *et al*., 2001; Ke *et al*., 2006).

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados d_{12}(Å), d_{23}(Å), longitud de enlace d_{Nb-Al}, y energía de adsorción E_{ads}(eV)

	d_{Nb-Al}	d_{12}(Å)	d_{23}(Å)	E_{ads}(eV)
Exp.		0.588	1.902	
Limpia		0.591	1.908	
Relajada		0.650	1.910	
Nb-T4	2.642	0.710	1.861	-4.422
Nb-H3	2.771	0.791	1.888	-3.969
Nb-T1	2.605	0.672	1.884	-2.949

Adsorción y difusión de un átomo de Nb

A fin de analizar el proceso de adsorción y determinar la estructura más estable, hemos considerado los diferentes puntos de alta simetría, T1, T4 y H3, los cuales se encuentran ilustrados en la (Fig. 1[a]). En la posición T1 (top) el adátomo se ubica encima de un átomo de aluminio de la primera capa de la superficie AlN(0001). Un adátomo en el sitio T4 (hcp) se ubica directamente arriba de un átomo de nitrógeno de la segunda capa, mientras que en el sitio H3 (fcc) el adsorbato se localiza justo arriba del centro de un hexágono formado por la bicapa superficial Al-N (véase la Fig. 1[a]). Una vez ubicado el adátomo en cada uno de los sitios de alta simetría T1, T4 y H3, la interacción electrostática generada entre el adátomo y la superficie genera un desplazamiento de las capas de Al y N, por lo que se realiza un cálculo de optimización geométrica de cada estructura para estudiar los cambios de posición atómica. Como se mencionó, se fijan las cinco últimas capas y se les permite la relajación a las cuatro primeras, lo que incluye el adátomo alrededor del eje Z.

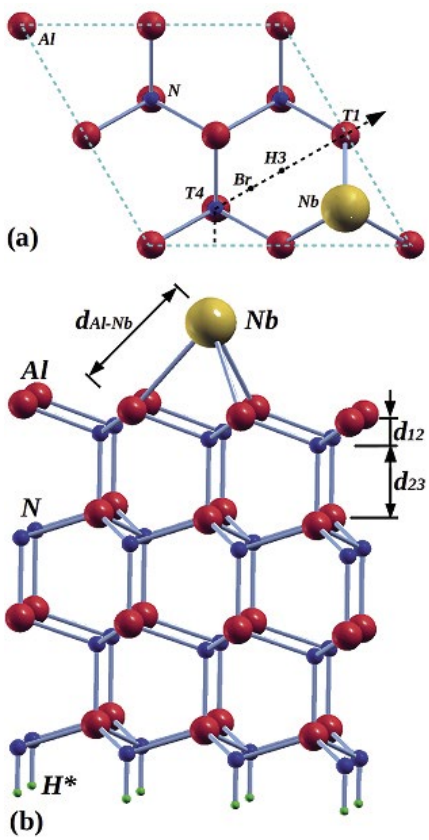

Figura 1. Superficie (0001)AlN con un adsorbato en la posición H3. a) vista superior que indica los puntos de alta simetría T1, H3 y T4 en una geometría 2 × 2; b) Vista lateral con un átomo en la posición T4.

Los parámetros geométricos de la adsorción de niobio sobre la superficie AlN(0001) después de la relajación se definen en la (Fig. 1[b]), en la cual se muestra una vista lateral de la superficie AlN(0001), con el adsorbato de Nb, y se resaltan las longitudes de enlace adsorbato-superficie (), la separación relativa entre las capas de la primera bicapa , y la separación entre la primera y la segunda bicapa). La energía de adsorción se calculó como la diferencia entre la energía total de la superficie AlN(0001) con el adsorbato de Nb y la suma de las energías totales de la superficie limpia relajada y la del átomo de Nb aislado. Las longitudes del enlace se obtuvieron de la distancia promedio entre el adátomo de Nb y los átomos más cercanos de capa de Al. Los resultados de los cálculos de la E_{ads}(eV) para las reconstrucciones adsorbato-superficie en los puntos T1, T4 y H3 se registraron en la (Tabla 1), así como se dan a conocer los valores de las distancias entre la primera y segunda capa, y la distancia de separación entre la primera y la segunda bicapa. Estos resultados muestran que la reconstrucción más favorable para la adsorción de un átomo de niobio corresponde a la posición T4 (-4,422 eV), mientras que el sitio T1 (-2.949 eV) es la ubicación menos favorable para la adsorción del Niobio. También se observa que la adsorción en el sitio H3 (-3.969 eV) se encuentra por debajo de la favorabilidad energética de la adsorción en el sitio T4, y por encima de la del sitio T1, los que indica que el adsorbato en esta posición se encuentra en un sitio metaestable. En la (Tabla 1) también se puede observar que la adsorción de un átomo de Nb en el sitio T4 es energéticamente más favorable con respecto a la adsorción en H3 por una diferencia de energía de 0.453 eV, y con respecto a la adsorción T1 por una diferencia de 1.473 eV. En el primer caso, esta diferencia de energía se debe a la interacción electrostática entre el átomo de Nb adsorbido sobre el sitio T4 y la superficie de nitrógeno justamente debajo, mientras que en el segundo caso se debe a la interacción electrostática entre el adátomo de Nb y el aluminio ubicado justamente debajo, por lo que convierte al sitio T1 en un lugar que evita el adátomo para su adsorción.

Los resultados registrados en la (Tabla 1) muestran, además, que la interacción del adsorbato Nb en el sitio T4 y la superficie AlN(0001)-2 × 2 induce una relajación ligeramente hacia arriba de la primera capa de los átomos de Al, lo cual conlleva a un incremento de la separación promedio. Este incremento en la primera bicapa es de 0.1223 Å con respecto al reporte experimental (Methfessel y Paxon, 1989), 0.1193 Å con respecto a la superficie limpia, y de 0.0603 Å con relación a la superficie relajada. La separación entre la segunda y la tercera monocapas muestra una reducción con respecto a las medidas de la superficie AlN(0001)-2 × 2 experimental, limpia y relajada. Esta reducción es de alrededor de 0.0408 Å con respecto al reporte experimental, 0.0468 Å con respecto a la superficie limpia, y de 0.0488 Å con relación a la superficie relajada. Este análisis se puede extender a cada una de las reconstrucciones a partir de los resultados registrados en la (Tabla 1).

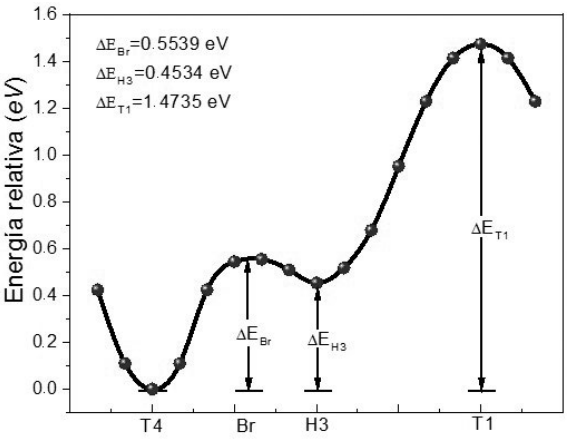

Figura 2. Perfil de energía relativa para el adátomo de Nb en diferentes sitios sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2. La energía cero corresponde al sitio de adsorción energéticamente más bajo (Nb-ad en el sitio T4).

Otro aspecto importante de la investigación es el análisis de la difusión del adátomo de Nb sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2, lo cual permite visualizar la ruta de migración del adsorbato hasta ubicarse en el sitio de mayor favorabilidad energética para todo el sistema. La (Fig. 2) muestra el perfil de la superficie de energía potencial para la difusión superficial de átomos de Nb sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2. Aquí también se puede ver que el sitio más favorable para la adsorción de

Niobio sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2 ocurre en la posición T4, con el adátomo de Nb enlazado con tres átomos de Al en la superficie. Esta posición se observa en la (Fig. 2) como un mínimo en la superficie de energía potencial, y se corrobora que el sitio T4 es más favorable energéticamente que el H3, y el sitio T1 es energéticamente menos favorable para la adsorción de Nb sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2, es decir, el átomo Nb-ad evita la posición T1 y prefiere adsorberse en los sitios T4 y H3. Entre el sitio T4 y el H3 existe un punto de mayor nivel energético llamado el "bridge" (BR), y corresponde a un punto estacionario en el perfil de energía potencial superficial. Este punto muestra dos direcciones en las que la energía disminuye: una hacia el sitio T4 y otra hacia el sitio H3, lo que induce una migración de un átomo de Niobio de la posición T4 a H3 o viceversa. Para tal recorrido es necesario que el átomo adquiera la energía suficiente para superar el potencial energético que le impide migrar en esas direcciones. La barrera calculada para la migración de T4 hacia H3 es del orden de 0.5539 eV, y para el recorrido inverso el átomo Nb-ad debe superar una barrera de difusión de 0.1005 eV. Otras investigaciones sobre la difusión de adatamos en la superficie AlN(0001)-2 × 2 (Jindal y Shahedipour-Sandvik, 2009) muestran los siguientes resultados bajo la ruta de migración del sitio T4 a H3, de manera que son estos puntos los de mayor favorabilidad. Para los casos del Al (1.170 eV) y N (0.620 eV) la barrera de difusión comparada con la del Nb (0.5539 eV) son mayores, permitiéndole así al niobio un menor gasto energético para la difusión del sitio de T4 hacia el H3.

Propiedades electrónicas

En la (Fig. 3) se muestran tres gráficos de densidad de estados (DOS); uno para la superficie limpia relajada, y los dos correspondientes a las reconstrucciones más estables con el adsorbato de Nb en los sitios T4 y H3. En estos gráficos, los valores positivos y negativos corresponden a las contribuciones mayoritarias y minoritarias de espín, respectivamente. En todos los casos, la línea negra representa la densidad de estados totales para cada una de las reconstrucciones, y la línea punteada indica el nivel de Fermi, el cual se lleva a 0 eV, mientras que la región sombreada de azul en las (figuras 3[b] y 3[c]) representa la contribución de los estados d del adátomo Nb en cada caso. En la (Fig. 3[a]), se presenta la DOS para la superficie limpia relajada AlN(0001)-2 × 2, donde la región sombreada de rojo representa la contribución de los estados s y p del aluminio presente en la capa superficial. En la reconstrucción de la superficie limpia AlN(0001)-2 × 2 se observa una participación de los estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, lo cual le da un comportamiento metálico a la superficie que contrasta con el carácter semiconductor del AlN en el volumen. Este comportamiento se da debido a la presencia de los enlaces libres de los átomos de aluminios ubicados en la superficie (un enlace suelto por átomo de Al en la superficie). Esta ocupación parcial de los enlaces sueltos en los átomos de Al de la superficie desaparece la brecha prohibida de energía existente en el AlN en el volumen. Cabe resaltar que el carácter metálico de la superficie limpia se debe a la contribución directa de los estados s y p del aluminio. También se puede ver que en el rango de energía analizado las contribuciones de ambas orientaciones de espín son idénticas en magnitud y forma, por lo que no se evidencia un comportamiento magnético de esta reconstrucción. Similar comportamiento se ha reportado para la superficie limpia del GaN (Nieto *et al.*, 2012).

En las (figuras 3[b] y 3[c]) se muestran las densidades de estados para las reconstrucciones de la superficie AlN(0001)-2 × 2 en presencia del adátomo de Nb en los puntos de alta simetría T4 y H3, respectivamente. En estas gráficas se observa cómo para estas reconstrucciones, en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, hay una disminución de la contribución de los estados s y p del aluminio, y se evidencia una contribución mayoritaria de los estados d del Nb, en ambas orientaciones de espín. Lo anterior se debe a que en ambos casos los electrones de valencia presentes en el adsorbato de Nb-(4d45s1) buscan saturar los enlaces sueltos de los Al presentes en la superficie, reduciendo de esta manera la contribución del Al. Es importante observar que, en ambos casos, alrededor del nivel de Fermi, la densidad de estados es asimétrica, lo cual contrasta con la densidad de

estados de la superficie limpia (figura 3[a]). Esto indica que estas reconstrucciones (Nb-T4 y Nb-H3) evidencian un comportamiento magnético y electrónico distinto a la superficie limpia. En los dos casos, se observa un comportamiento semimetálico de las superficies, ya que en la parte superior de las dos (figuras 3[b] y 3[c]) la densidad de espines mayoritarios cruza el nivel de Fermi, lo que sugiere un comportamiento metálico de las superficies. Esto se debe, principalmente, a los estados d del niobio, presentes en la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, mientras que para la contribución de la densidad de espines minoritarios no se presentan estados atravesando el nivel de Fermi, lo cual evidencia un comportamiento semiconductor para esta polarización de espín, y se puede medir una brecha de energía de 0.85 eV en ambos casos. Por otra parte, el momento magnético total por celda es de ~2.00 μB en la reconstrucción Nb-T4, y ~1.95 μB en nb-H3, lo que indica, en ambos casos, una pequeña inducción en la magnetización de los átomos de Al en la capa superior producida por la adsorción de Nb.

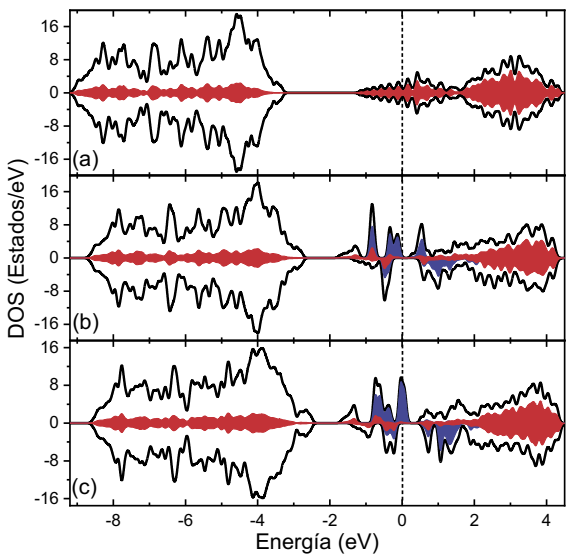

Figura 3. Densidad de estados (dos) para (a) la superficie limpia, (b) la reconstrucción Nb-T4 y (c) la reconstrucción Nb-H3. Las líneas negras corresponden a la densidad de estados total. La línea punteada indica el nivel de Fermi, que se lleva a 0 eV.

Conclusiones

Los cálculos de adsorción realizados en los diferentes puntos de alta simetría muestran que un adsorbato de niobio sobre la superficie AlN(0001) prefiere absorberse en el sitio T4 y no en H3 o T1. La adsorción en el sitio T1 es energéticamente desfavorable debido al débil enlace Nb-Al. El perfil de la superficie de energía potencial para la difusión superficial de átomos de Nb sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2 confirma que el sitio T4 es más favorable energéticamente que H3 y T1, lo cual muestra a su vez que la barrera de energía que debe superar un átomo de niobio sobre la superficie AlN(0001)-2 × 2, a fin de migrar de T4 hacia H3, es del orden de 0.5539 eV, y para el recorrido inverso el átomo de Nb debe superar una barrera de difusión de 0.1005 eV. Por otra parte, la adsorción de un átomo de niobio sobre la superficie AlN(0001) produce una localización diferente de los estados del adsorbato de niobio en ambas orientaciones de espín por debajo y por encima del nivel de Fermi, lo que genera un comportamiento magnético y electrónico distinto a la superficie AlN(0001) limpia. El resultado sugiere que las reconstrucciones Nb-T4 y Nb-H3 presentan un comportamiento semimetálico que puede ser de mucho interés para la espintrónica.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Universidad del Magdalena, a través de la Vicerrectoría de Investigación.

Referencias

[1] Ambacher, O. (1998). Growth and Applications of Group iii-Nitrides. *Journal of Physics D*. 31, 2653-2710. doi: https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/20/001

[2] Bourret, A., Adelmann, C., Daudin, B., Rouviere, J., Feuillet, G. y Mula, G. (2001). Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures. *Physical Review B.*, 63, 245307(1)-245307(13). doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245307

[3] Carvalho L. (2004). *Estudo do comportamento de revestimentos a base de niobio aplicados por aspersão térmica a chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas tempe-*

raturas (Tesis de doctorado). Universidade Federal de Rio de Janeiro, Río de Janeiro, Brasil.

[4] Feenstra, R., Dong, Y., Lee, C. y Northrup J. (2005). Recent Developments in Surface Studies of GaN and AlN. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 23, 1174-1180. doi: https://doi.org/10.1116/1.1881612

[5] Gonzalez, R., Lopez-Pérez, W., Moreno-Armenta, M. y Rodriguez, J. (2010). Vanadium Adsorption and Incorporation at the GaN(0001) Surface: A First-Principles Study. *Physical Review* B, *81*(19), 195407(1)-195407(8). doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195407

[6] Heying, B., Averbeck, R., Chen, L., Haus, E., Riechert, H. y Speck, J. (2000). Control of Gan Surface Morphologies Using Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 88, 1855. doi: 10.1063/1.1305830

[7] Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, *136*(3b), B864-B861. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

[8] Kohn, W. y Sham L. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1163-A1138. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

[9] Ke He, L. Y., Ma, X. C., Ma, Jia, J. F. and Xue, Q. K. (2006). Two-Dimensional Growth of Fe Thin Flms with Perpendicular Magnetic Anisotropy on Gan(0001). *Applied Physics Letters*, *88*(23), 232503(1)- 232503(3). Doi: https://doi.org/10.1063/1.2210792

[10] Timon, V., Brand, S., Clark, S. y Abram, R. (2005). Theoretical Adlayer Surface Morphology Of Wurtzite 2×2 Reconstructions Of The Gan(0001) Surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *17*-26. doi: https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/1/002

[11] Jackson, T., Virkar, A., More, K., Dinwiddie, R. y Cutler, R. (1997). High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 1421-1435. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03000.x

[12] Jindal, V. y Shahedipour-Sandvik F. (2009). Density Functional Theoretical Study of Surface Structure and Adatom Kinetics for Wurtzite AlN. *Journal of Applied Physics*, 105(8), 084902(1)-084902(6). doi: https://doi.org/10.1063/1.3106164

[13] Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C. y Vanderbilt, D. (1993). Car-Parrinello Molecular Dynamics with Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentials. *Physical Review B*, *47*, 10142. doi: https://doi.org/10.1103/Phys-2RevB.47.1014.

[14] Marulanda, J., García, A. y Vitola, J. (2009). Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado térmico. *Dyna*, *76*(157), 251-256. Recuperado de https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/download/28205/35524

[15] Methfessel, M. y Paxon, A. T. (1989). High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Physical Review*, *40*(6), 3616-3621.

[16] Monkhorst, H. y Pack, J. (1976). Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, *13*(12), 5188-5192. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13

[17] Nieto, A., Rasero, A. y Ortega, C. (2012). Adsorción e incorporación de Cu en la superficie GaN(0001). *Revista Mexicana de Física*, 58, 451-458. Recuperado de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=5702509100

[18] Onojima, N., Suda, J. y Matsunami, H. (2002). Molecular-Beam Epitaxial Growth of Insulating Aln on Surface-Controlled 6H–Sic Substrate by Hcl Gas Etching. *Applied Physics Letters*, 80(1), 76-78. doi: https://doi.org/10.1063/1.1428620

[19] Ponce, F. y Bour, D. (1997). Nitride-Based Semiconductors for Blue and Green Light-Emitting Divices. *Nature (London)*, 386, 351-359. doi:10.1038/386351a0

[20] Perdew, J., Burke, K. y Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physics Review Letters*, *77*(18), 3865-3868. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

[21] Schulz, H. y Thiemann, K. (1977). Crystal structure refinement of ain and gan. *Solid State Commun*, 23, 815-819. Doi: 10.1016/0038-1098(77)90959-0

[22] Souza A. (2000). *Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa*. *Boletín técnico*. Río de Janeiro: Petrobras.

[23] Stampft, C. y Freeman, A. (2003). Metallic to Insulating Nature of Tanx: Role of Ta and N Vacancies. *Physical Review B*, *67*(6), 064108(1)-064108(7). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.064108

[24] Tomanik, E., Zabeu, C. y Almeida, G. (2003). Abnormal Wear on Piston Top Groove, Mahle Metal Leve S.A. Paper SAE 2003-01-1102. doi: https://doi.org/10.4271/2003-01-1102

[25] Vanderbilt, D. (1990). Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B*, *41*(11), 7892-7895. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892

[26] Vurgarftman, I., Meyer, J. y Ram-Mohan, L. (2001). Band Parameters for iii-V Compound Semiconductor and their Alloys. *Journal of Applied Physics*, *89*(11), 5815-5863. doi: 10.1063/1.1368156.

[27] Watari, K., Hwang, H., Toriyama, M. y Kanzaki S. (1996). Low-Temperature Sintering and High Thermal Conductivity of YL98iO2-Doped AlN Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1979-1981. doi: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08024.x

[28] Wang, F., Kruger, P. y Pollmann, J. (2001). Electronic Structure of 1 × 1 GaN(0001) and GaN(000-1) Surfaces. *Physical Review B*, *64*(3), 035305(1)-035305(8). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.035305

[29] Weinan, E., Weiqing, R. y Vanden-Eijnden, E. (2002). String Method for the Study of Rare Events. *Physical Review B*, *66*(5), 052301(1)-052301(4). doi: 10.1103/PhysRevB.66.052301

[30] Zoroddu, A., Bernardini, F. y Ruggerone, P. (2001). 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. *Physical Review B*, 64, 045208(1)-045208(6). Doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.045208