

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Estudio por primeros-principios de la superficie de cromo (001)
inducida con nitrógeno**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Miguel Emiliano Ventura Macías

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por
Miguel Emiliano Ventura Macías

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director de tesis

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Dr. Jacob Licea Rodríguez



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Miguel Emiliano Ventura Macías** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Estudio por primeros-principios de la superficie de cromo (001) inducida con nitrógeno

Resumen aprobado por:

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Director de tesis

El Cromo es un material esencial en distintos dispositivos espintrónicos gracias a sus propiedades magnéticas. La síntesis de Cromo es complicada ya que su superficie es muy reactiva y diversos átomos contaminantes se adsorben a esta. Introduciendo selectivamente un átomo contaminante, como el Nitrógeno, se puede estabilizar la superficie de Cromo. Sin embargo, el Nitrógeno puede cambiar las propiedades electrónicas y magnéticas del Cromo, las cuales son vitales para los dispositivos espintrónicos. Por ello es necesario describir la adsorción de Nitrógeno en la superficie de Cromo, y después sus propiedades electrónicas y magnéticas. La adsorción de Nitrógeno se describe a través de sus reconstrucciones de la superficie de Cromo, la cual se determinó utilizando simulaciones de primeros-principios y con apoyo de imágenes experimentales de una superficie de Cromo con Nitrógeno adsorbido. Con la información de las simulaciones se realizó un análisis termodinámico para determinar la estabilidad de los modelos de reconstrucción en diversas condiciones de síntesis. De los cuatro modelos estables, dos de ellos ya han sido descritos experimentalmente, mientras que los otros dos requirieron de un análisis teórico-experimental. Para este análisis se simuló imágenes teóricas de microscopía de efecto túnel y se compararon con imágenes experimentales de la misma. Con esta comparación se determinó la existencia experimental de ambos modelos, el primero tiene Nitrógenos adsorbidos en los sitios hueco de la superficie con una configuración espacial $c(2 \times 2)$, y el segundo tiene Nitrógenos substituyendo a Cromos en la superficie también en una configuración $c(2 \times 2)$. Así mismo, se determinaron las propiedades electrónicas y magnéticas de ambos modelos, confirmando que se mantienen las características particulares de la superficie de Cromo limpia. Debido a esto, ambos modelos de reconstrucción pueden ser considerados en el desarrollo de dispositivos espintrónicos. Finalmente, en el presente trabajo y por primera vez, se propuso y comprobó experimentalmente el modelo de Nitrógenos substituyendo Cromos.

Palabras clave: primeros-principios, superficie, cromo, adsorción, reconstrucción

Abstract of the thesis presented by **Miguel Emiliano Ventura Macías** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

First-principles study of nitrogen-induced reconstructions on the Cr(001) surface

Abstract approved by:

Dr. Noboru Takeuchi Tan
Thesis Director

Chromium is an essential material for various spintronic devices due to its magnetic properties. Nevertheless, Chromium synthesis is complicated because its surface is highly reactive, allowing different contaminating atoms to adsorb on it. Selectively introducing a contaminant like Nitrogen, may stabilize enough the surface to make it useful for other devices. The main drawback is that adsorbed Nitrogen changes the electronic and magnetic properties of the Chromium surface; so, describing the adsorption and properties of adsorbed nitrogen is necessary. Nitrogen adsorption is defined by its reconstructions on the Chromium surface, which was described with first-principles calculations and with the help of experimental scanning tunneling microscopy images. A thermodynamic analysis was performed using the information of the calculations, which allowed to find the most stable reconstruction models for different growth conditions. From the four stable models, two were already described experimentally, while the other two required further theoretical-experimental analysis. For this analysis, theoretical scanning tunneling images were simulated and compared to experimental ones. The experimental existence of both models was confirmed with the comparison of this evidence. The first model has Nitrogen adsorbed on the Chromium surface's hollow-sites in a $c(2 \times 2)$ configuration. The second model has Nitrogen substituting surface Chromium atoms, also in a $c(2 \times 2)$ configuration. The electronic and magnetic properties of both models confirmed that they preserve the main characteristics of the clean Chromium surface. Thus, both reconstruction models can be considered to make spintronic devices. Lastly, in this work and for the first time, the model with substituting Nitrogen was proposed and confirmed experimentally.

Keywords: first-principles, surface, Chromium, adsorption, reconstruction

Dedicatoria

Para Abril, Alma, y Miguel

Agradecimientos

Primero que nada, agradezco a mi familia por el apoyo incondicional a mi proyecto de vida. Gracias a mi hermana Abril, a mi madre Alma, y a mi padre Miguel. Gracias adicionales para mi madre por el apoyo en la redacción y revisión de esta tesis.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Noboru Takeuchi, por estos dos años de arduo trabajo en pro de la ciencia y de mi desarrollo profesional. Le agradezco por el apoyo brindado desde mi licenciatura y ahora en mi maestría, y espero volvamos a trabajar en un futuro no tan lejano.

Agradezco a mi mentor y sinodal, el Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, por su entrega a formar investigadores jóvenes desde la primer (y única) clase que me impartió. Siempre llevaré la energía de su iniciativa y ambición a quien tenga en mi tutela en el futuro. Muchas gracias por el trabajo y el tiempo dedicado a la coautoría de los dos artículos que hemos tenido la fortuna de publicar, y espero sean los primeros de más por venir.

Gracias al Dr. Jacob Licea por aceptar ser sinodal de esta tesis. La perspectiva de Jacob fue instrumental para que este trabajo fuese lo más amigable al lector posible. Así mismo, su interés por el tema y la metodología utilizada propició una visión más acertada sobre el contenido de esta tesis.

Gracias a la Mtra. Isabel Pérez y al Dr. Leonel Cota por sus enseñanzas sobre la importancia de la redacción en la ciencia y el valor de un proyecto de investigación bien sustentado. Agradezco a la Dra. Catalina López por su clase y su consejo a mi proyecto personal y profesional. Gracias al Dr. Fernando Rojas por ayudarme a comprender a detalle el origen las teorías utilizadas en esta tesis. Gracias al Mtro. Aldo Rodríguez por todo el apoyo técnico en la infraestructura de cómputo científico utilizada en este trabajo.

Agradezco también al Dr. Sergio Fuentes, Coordinador del Posgrado en Nanociencias, y a la Mtra. Laura Rosales, Asistente del Posgrado en Nanociencias.

Agradezco a la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero del proyecto IN101019 y al CONACyT por el apoyo del proyecto de ciencia básica A1-S-9070. También agradezco a CONACyT por mi beca de maestría y mi beca de movilidad en el extranjero con número de becario 634513. Agradezco también al CICESE por el apoyo recibido, y en especial al Departamento de Cómputo de la Dirección de Telemática por el acceso al clúster de cómputo científico "Ixachi".

Gracias a Carolina, Verónica, Aarón, Karime, Laura y Claudia, por escuchar mis presentaciones y aguantar mis explicaciones aún cuando no sabía explicar muy bien lo que estaba haciendo.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1: Propiedades del cromo, superficies, y adsorción de nitrógeno	1
1.1 Antecedentes	6
1.2 Justificación	7
1.3 Hipótesis.....	8
1.4 Objetivos	8
Capítulo 2: Modelos de reconstrucción en Cr(001)	9
2.1 Superficie del Cr	9
2.1.1 Índices de Miller	10
2.2 Reconstrucciones Superficiales	11
2.2.1 Cobertura de Adátomos.....	12
2.2.2 Sitios de Adsorción	13
2.3 Modelos Propuestos	14
Capítulo 3: Simulaciones computacionales y análisis termodinámico	16
3.1 Planteamiento de primeros principios.....	16
3.1.1 Método de Hartree-Fock.....	17
3.2 Teoría del Funcional de la Densidad	19
3.2.1 Polarización de Espín.....	20
3.2.2 Celda de Simulación	21
3.2.3 Detalles computacionales	22
3.3 Análisis termodinámico.....	23
3.4 Comparación con Microscopía de Efecto Túnel.....	25

3.4.1 Detalles Experimentales.....	26
Capítulo 4: Reconstrucciones de nitrógeno adsorbido en Cr(001)	27
4.1 Análisis de estabilidad	27
4.1.1 Energía de formación de superficie	28
4.1.2 Diagrama de Fases basado en el Potencial Químico.....	30
4.1.3 Detalles de los modelos elegidos	32
4.2 Imágenes de Microscopía de Efecto Túnel	34
4.2.1 Densidad Local de Estados y Diferencia de Espín	35
4.2.2 Comparación experimental.....	39
4.3 Propiedades Magnéticas de la Superficie	42
Capítulo 5: Conclusiones	45
Literatura Citada.....	46

Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema del (izquierda) ordenamiento del tipo paramagnético y de la suma de (derecha) las distintas orientaciones magnéticas.....	2
2	Esquema de los órdenes magnéticos con orientaciones alineadas.....	2
3	Esquema de un corte lateral de una superficie con distintas posibilidades de acomodo.....	4
4	Esquema de una superficie con red cuadrangular con los cuatro defectos puntuales posibles.....	5
5	Esquema de los vectores primitivos y una celda unidad de Cr.....	9
6	Esquema de los planos correspondientes a las caras de la celda unidad del Cr, del plano (001) del bulto de Cr, y de una superficie de Cr(001).....	10
7	Esquema de reconstrucciones en una red cristalina 2D cuadrada.....	11
8	Esquema de reconstrucciones utilizadas en el presente trabajo con su respectiva cobertura de adátomos (estrellas).....	12
9	Esquema de los sitios de adsorción para una red cristalina 2D cuadrada.....	13
10	Esquemas de los modelos de reconstrucción probados. En la parte superior se muestran las distintas reconstrucciones y en la parte inferior los distintos defectos puntuales.....	14
11	Esquema de la supercelda de simulación en su (izquierda) vista lateral y (derecha) vista superior.....	20
12	Diagramas de energías de formación de superficie para (a) dependencia al N y (b) dependencia al Cr.....	27
13	Diagrama de fases basado en el potencial químico para los modelos más estables....	29
14	Corte transversal sobre el plano (001) para los modelos (a) c(2x2)-h-N y (b) c(2x2)-s-N, y para (c) la superficie limpia de Cr(001).....	31
15	Imágenes teóricas de TH-STM para los modelos de reconstrucción relevantes. Del lado izquierdo se sobreponen las posiciones atómicas de los modelos.....	32
16	Densidad local de estados en la superficie para (sup.) el Cr(001) limpio, (cen.) el modelo c(2x2)-h-N, y (inf.) el modelo c(2x2)-s-N. La energía se muestra con respecto a la energía de Fermi.....	34

Figura		Página
17	(izquierda) Proyecciones de densidad de diferencia de espín sobre el plano (001) equivalente a las imágenes de TH-STM de los dos modelos calculados. (derecha) Imágenes de TH-STM equivalentes a las proyecciones.....	35
18	Imágenes de STM experimentales para los modelos (a) c(2x2)-h-N y (b) c(2x2)-s-N. Los recuadros muestran las imágenes correspondientes de TH-STM (no a escala). (c) Perfiles de línea correspondientes a las líneas marcadas en (a), y (d) perfiles de línea correspondientes a las líneas marcadas en (b).....	36
19	Imágenes de la transformación de Fourier de las (a, c) imágenes de STM experimentales y de las (b, d) imágenes de TH-STM, para los modelos (a-b) c(2x2)-h-N y (c-d) c(2x2)-s-N.....	37
20	Densidades de espín proyectadas en dos planos (110) distintos y momentos magnéticos (μ_B) para los modelos (a-b) c(2x2)-h-N y (c-d) c(2x2)-s-N. En la parte inferior se muestran los planos visualizados sobre la superficie (001).....	39

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Energías relativas para las dos reconstrucciones inducidas con $\frac{1}{2}$ de MC de N. El modelo c(2x2) con N en los sitios hueco establece la energía de referencia.....	26

Capítulo 1: Propiedades del cromo, superficies, y adsorción de nitrógeno

El cromo (Cr) es un elemento y material que, al estar en contacto con otros como el hierro, puede formar un material híbrido que se utiliza en las cabezas de lectura de discos magnéticos y en la nueva generación de memorias de acceso aleatorias del tipo magneto-resistivas (MRAM) (Bhatti et al., 2017). Estos dispositivos se basan en la espintrónica para expandir las capacidades de la electrónica. Mientras el fundamento de la electrónica consiste en controlar el transporte de electrones para transmitir datos y realizar operaciones de cómputo, el de la espintrónica se enfoca en controlar el transporte de electrones dependiendo de la orientación de su espín con el mismo fin (Wolf et al., 2001).

El espín es la propiedad magnética del electrón que les permite a dos electrones estar en el mismo orbital. Los electrones son más estables cuando se encuentran por pares en el mismo orbital, de la misma subcapa, y a su vez de la misma capa. Sin embargo, por el principio de exclusión de Pauli no pueden existir dos electrones idénticos, en este sentido Pauli propuso y demostró que los electrones también se deben diferenciar por una cuarta característica intrínseca, el espín (Pauli, 1925). Cada electrón puede tener sólo un espín, espín arriba o espín abajo, los cuales son espines en direcciones opuestas mas no en una dirección específica. Algunos elementos, como el Cr, no tienen suficientes electrones para llenar los orbitales de su última subcapa orbital con electrones de ambos espines, por lo tanto tienen más electrones con un espín que el otro (Ferguson, 1978). El efecto colectivo de tener más electrones con el mismo espín es que el átomo tendrá una polarización magnética en la dirección preferente de esos electrones.

La manifestación física del espín es el magnetismo de cada electrón. La dirección del espín determina la dirección del campo magnético del electrón. Los campos magnéticos tienen la propiedad de que cuando dos campos tienen la misma dirección estos se suman, mientras que si tienen direcciones opuestas se restan. En el caso del Cr, al haber más electrones con un espín que con el otro, los campos magnéticos de estos se suman y los átomos de Cr tienen un campo magnético en la dirección del espín mayoritario (Ferguson, 1978).

Cuando consideramos un material, estos tienen miles y miles de átomos, pero su magnetismo (macroscópico) es el resultado de la suma del magnetismo de todos sus átomos. Usualmente la orientación del campo magnético de los átomos es aleatoria, siendo por lo tanto la suma de todos estos igual a 0. Esto lo podemos visualizar con un simple planteamiento físico ilustrado en la Fig. 1: para cada átomo con cierta orientación magnética siempre va a existir otro con una orientación magnética opuesta, lo cual sucede generalmente si tenemos un número suficientemente grande de átomos. Esta condición suele ser cierta

para muchos materiales ya que, por ejemplo, un grano de arena puede tener trillones de átomos, los cuales son suficientes para que la suma del magnetismo de todos sus átomos sea 0; a estos materiales se les conoce como paramagnéticos.

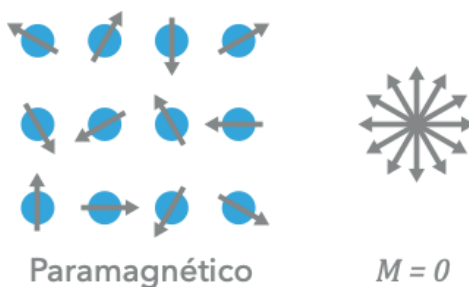


Figura 1. Esquema del ordenamiento del tipo paramagnético (izquierda) y de la suma de las distintas orientaciones magnéticas (derecha). Los círculos azules representan a los átomos y las flechas sus orientaciones magnéticas.

Cabe mencionar que también existen casos especiales en donde los campos magnéticos de todos los átomos se alinean (ver Fig. 2), esto es:

- Cuando todos los átomos del material tienen la misma orientación magnética, el campo magnético de dicho material también tendrá esa orientación y al material se le conoce como ferromagnético (FM).
- Cuando el campo magnético de algunos átomos apunta en la orientación inversa, pero la mayoría siguen apuntando en la misma orientación, el material también es magnético y se le llama ferrimagnético (FiM).
- Cuando el número de átomos con magnetismo apuntando en la orientación opuesta es igual al número de átomos con la otra orientación, la suma del magnetismo es 0 y se les conoce como antiferromagnéticos (aFM).

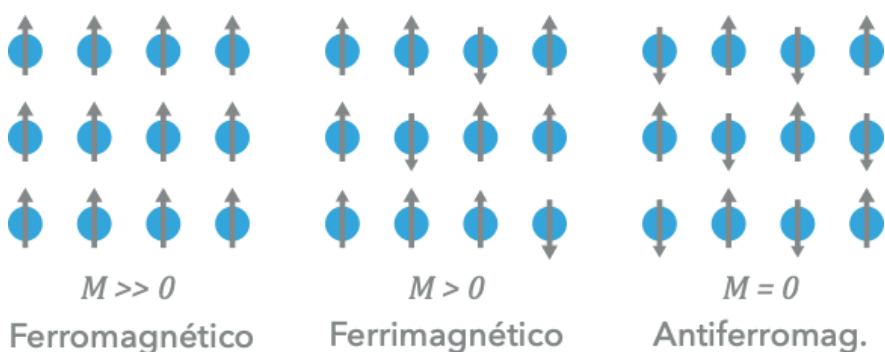


Figura 2. Esquema de los órdenes magnéticos con orientaciones alineadas.

Los materiales FM son muy socorridos en la espintrónica, ya que al hacer pasar una corriente eléctrica a través de ciertos materiales FM, los electrones de la corriente tendrán su espín orientado en la misma dirección que el material. A estas corrientes se les conoce como corrientes de espín y son una de las bases de la espintrónica. Para poder hacer uso de este efecto, es necesario estar seguros de la orientación del espín en nuestro material. Sin embargo, la orientación de los átomos puede cambiar si a través de estos pasan suficientes electrones con el espín opuesto. Para aumentar la resistencia de un material al cambio en su orientación magnética, a este se le puede acoplar un material aFM (Meiklejohn & Bean, 1957).

A este efecto se le conoce como Polarización por Intercambio, y sucede en la interfaz entre un material FM y un aFM. Los átomos en la superficie del material aFM acoplan su espín con el del material FM y este acoplamiento provoca una resistencia al cambio de espín en el material FM. La Polarización por Intercambio es un efecto muy útil en la espintrónica y a la fecha la investigación de este tipo de interfaces y superficies sigue ofreciendo nuevas posibilidades (Nogués & Schuller, 1999). Actualmente, se conoce diversos materiales FM que pueden ser utilizados en la espintrónica. En especial, el hierro (Fe) es un material muy versátil, útil, ampliamente disponible y estudiado; por lo que es comúnmente utilizado como el componente FM en dispositivos espintrónicos (Baibich et al., 1988; Binasch, Grünberg, Saurenbach, & Zinn, 1989). Por otro lado, existen pocos materiales aFM que pueden ser utilizados para este fin.

El material aFM más utilizado y prometedor es el Cr. Este tiene la ventaja de ser aFM a temperatura ambiente y de estar ampliamente disponible. Sin embargo, también tiene la desventaja de ser un material inestable y cuando se expone al aire ambiental varios elementos se pueden unir a este, como lo son: azufre, carbono, oxígeno y nitrógeno (Schmid, Pinczolits, Hebenstreit, & Varga, 1997). La adsorción de estos elementos en la superficie del Cr puede modificar de manera no controlada las propiedades electrónicas del Cr, las cuales siempre deben ser precisamente conocidas para que no interfieran con la

operación de los dispositivos espintrónicos (Gewinner, Peruchetti, Riedinger, & Jaegle, 1980). Una posibilidad para evitar estos contaminantes es introducir selectivamente un solo contaminante al Cr para que su superficie se estabilice y de esta manera podamos conocer con certeza sus propiedades electrónicas (Lagoute et al., 2011). El nitrógeno (N) es un muy buen candidato para este fin, ya que es un gas inerte y que se utiliza comúnmente en los equipos en donde se fabrican dispositivos de Cr.

El estudio de este fenómeno corresponde a la física de superficies. Una superficie está definida como el límite de cualquier material y el vacío (Bechstedt, 2003b). Usualmente, los átomos de los metales y semiconductores tienen posiciones periódicas a lo largo y ancho del material, a esto se le conoce como una estructura cristalina o cristal. Al estar colocados periódicamente en todo el espacio, cada átomo va a tener la misma interacción con sus vecinos en todo el material. Sin embargo, al llegar a la superficie los átomos únicamente se encuentran con el vacío y pierden su estado de equilibrio. Cuando no están en equilibrio, los átomos se acomodan de una manera que les permite tener una energía mínima.

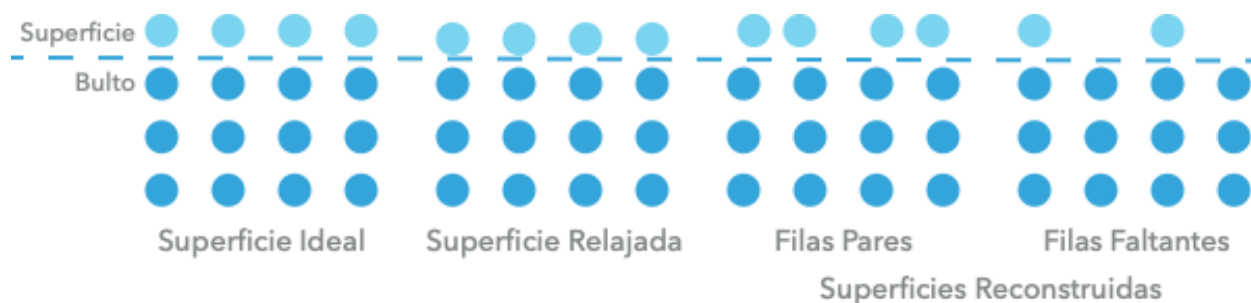


Figura 3. Esquema de un corte lateral de una superficie con distintas posibilidades de acomodo. Los átomos de la superficie se encuentran por encima de la línea punteada, y los del bulto por debajo.

Este acomodo puede suceder de dos maneras: una relajación o una reconstrucción. A continuación, se describen todos los casos presentados en la Fig. 3. En el caso de la relajación, la superficie del material tiene el mismo acomodo periódico que el bulto, únicamente sufre un ligero desplazamiento para compensar por la falta de sus vecinos. En la reconstrucción, el acomodo periódico de los átomos en la superficie cambia; literalmente se vuelven a construir. Existen comúnmente dos maneras en las que una superficie se puede reconstruir, esto es: en pares y con filas faltantes. Cuando se reconstruyen en pares, átomos de filas vecinas se unen con su par de la fila contigua formando así hileras dobles de átomos. En las filas faltantes, desaparecen filas enteras de átomos en patrones repetitivos (Bechstedt, 2003c).

En la práctica, aparte de las reconstrucciones ya mencionadas, es normal que existan otro tipo de defectos en la superficie como son átomos extras o contaminantes (Bechstedt, 2003a). Estos son defectos puntuales, y también forman reconstrucciones ya que la periodicidad de estos está relacionada con la periodicidad de la superficie. Los defectos puntuales posibles para materiales de un solo elemento son: impurezas sustitucionales, vacancias, intersticiales, e impurezas intersticiales.



Figura 4. Esquema de una superficie con red cuadrangular con los cuatro defectos puntuales posibles. Los átomos pequeños representan impurezas.

Las impurezas sustitucionales se dan cuando se cambia un átomo de la superficie por un átomo de algún otro elemento. Las vacancias son átomos faltantes de la superficie. Los intersticiales son átomos adicionales en posiciones diferentes a las de la red cristalina en la superficie, y cuando estos átomos adicionales son de otro elemento se les conoce como impurezas intersticiales. Los átomos adicionales, ya sean impurezas o no, se integran a la superficie mediante el proceso de adsorción. Este proceso es la adhesión de átomos o moléculas a una superficie. A la unidad que se está adsorbiendo se le conoce como adsorbato, y en el caso particular de un átomo adsorbido, se le llama adátomo.

El N, al ser una impureza en la superficie de Cr, puede substituir a un Cr o adsorberse en un intersticio. Considerando la utilidad de describir el N adsorbido en Cr, se realizó el presente estudio para conocer el acomodo estructural de los N en la superficie, así como sus principales características electrónicas y magnéticas.

1.1 Antecedentes

Primeramente, es necesario considerar las propiedades de la superficie de Cr. Cuando se obtiene una superficie de un material magnético, los átomos que se encuentren en ésta también tienen cierta orientación magnética. Conocer el orden magnético de los átomos en la superficie es necesario ya que la superficie es la que interactúa con el ambiente. Los tipos de ordenamientos en la superficie son análogos a los del bulto; el Cr presenta ferromagnetismo superficial y fue descubierto por Ferguson en 1978 (Ferguson, 1978). Posteriormente, Fu y Freeman describieron de manera teórica como el Cr es un material aFM por capas (Fu & Freeman, 1986). Esto implica que, si la primera capa de Cr es espín arriba, la segunda será espín abajo, la tercera de nuevo espín arriba, y así sucesivamente.

La prueba experimental del aFM por capas del Cr tardaría en llegar debido a una discrepancia de dos resultados experimentales. En 1982 Meier y colaboradores reportaron que no encontraron evidencia de magnetización en la superficie de Cr mientras realizaban pruebas de foto-emisión de espín-polarizado (Meier, Pescia, & Schriber, 1982). Por otro lado, Klebanoff y colaboradores reportaron en 1984 y 1985 que mediante mediciones de espectrografía de foto electrones con resolución angular (ARPES, por sus siglas en inglés) lograron distinguir dos tipos de foto-electrones en la superficie del Cr, correspondientes a una superficie FM (Klebanoff, Robey, Liu, & Shirley, 1984; Klebanoff, Victora, Falicov, & Shirley, 1985).

Fue hasta 1989 que Blügel y colaboradores logran conciliar estos resultados experimentales proponiendo la existencia de terrazas monoatómicas de espín (Blügel, Pescia, & Dederichs, 1989). Ellos teorizan que la superficie de Cr no es completamente plana y tiene terrazas que van cambiando la capa de Cr que está expuesta en la superficie. Debido a esto, en la superficie de Cr habrá zonas en donde los átomos tengan un espín en una dirección, y otras zonas con otras capas expuestas tendrán el espín en dirección opuesta. Al existir los dos espines en la superficie se explica porque los experimentos de Meier et al. no detectaron un magnetismo preferencial, mientras que los de Klebanoff et al. detectaron la presencia de electrones correspondientes a una superficie FM.

La comprobación experimental de esta propuesta fue reportada por Kleiber y colaboradores en 2002. Utilizando un microscopio de efecto túnel de espín-polarizado (SP-STM, por sus siglas en inglés) lograron observar la diferencia de espín de los electrones en distintas terrazas de la superficie de Cr (Kleiber, Bode, Ravlić, Tezuka, & Wiesendanger, 2002). Una vez comprobada la existencia de las terrazas de espín, el estudio de las superficies de Cr continuó en dirección hacia la espintrónica.

Por otro lado, desde 1980 se ha estudiado la incorporación de N en superficies de Cr, mas no para el fin de estabilizar la superficie, sino para la creación de estados electrónicos en distintas superficies. Gewinner

y colaboradores estudiaron la superficie de Cr con N adsorbido con este fin y encontraron mediante ARPES que la posición del N adsorbido es en los sitios huecos de la superficie de Cr (Gewinner et al., 1980). Se le llama sitio hueco al punto que se encuentra justo en el medio de 4 átomos de Cr vecinos en la superficie. A partir de estos resultados, Mukherjee y colaboradores reportaron en 1985 que en efecto los N se sitúan en los sitios hueco de la superficie de Cr, y describieron los orbitales electrónicos de estos (Mukherjee, Sengupta, & Sen, 1985).

Aunque la estabilización de la superficie de Cr incorporando N se conocía desde el estudio de Meier y colaboradores en 1982, todavía a finales de la década de 1990 el estudio de N sobre Cr no estaba enfocado a su posible uso espintrónico. En 1997 y 1998 el grupo de Varga de la Universidad Tecnológica de Viena reportaron por primera vez el estudio de la superficie de Cr inducida con N utilizando un microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés). Con el STM fueron capaces de distinguir las posiciones de los átomos de N sobre el Cr, y establecieron el acomodo periódico de estos en la superficie (Schmid et al., 1997; Sporn et al., 1998).

El estudio nanométrico de las superficies de Cr, y el efecto de las impurezas en estas, llegaría después del trabajo de Klieber et al. En 2006, Oka y Sueoka describieron las propiedades electrónicas la superficie de Cr contaminada con C y O mediante SP-STM (Oka & Sueoka, 2006). Con este trabajo como antecedente, Lagoute y colaboradores reportaron en 2011 el estudio de la superficie de Cr con átomos intersticiales para intentar estabilizarla, sin embargo, encontraron que aun así el C contaminaba la superficie (Lagoute et al., 2011). Para el año 2018, Corbett y Smith retoman el trabajo de estudiar la superficie de Cr, pero ahora con el N como impureza intersticial para estabilizarla, y encuentran resultados que indican que la superficie es estable y mantiene las características de interés para dispositivos espintrónicos nanométricos (Corbett & Smith, 2018).

1.2 Justificación

Utilizando equipos de SP-STM modernos con capacidad de adquirir imágenes en donde la posición de cada átomo está claramente diferenciada, Corbett y Smith plantean la posibilidad de otras reconstrucciones de N / Cr (001) que no se han descrito. En el presente trabajo, proponemos nuevas estructuras posibles para esta reconstrucción y las comparamos con las ya descritas anteriormente. Esto permitirá determinar con mayor certeza cuales son las posiciones y especies atómicas presentes en los estudios de SP-STM, y a su vez esto ayudará a determinar las propiedades nanométricas de esta superficie.

Además, utilizamos la estructura electrónica y la diferencia de espín de la superficie para explicar la apariencia de las imágenes de STM. Conociendo el porqué de la apariencia de las imágenes de STM, se pueden determinar más fácilmente otras reconstrucciones que aparezcan en el futuro. Por último, mediante un estudio de los momentos magnéticos de los átomos de la superficie, se puede determinar la remanencia de las propiedades magnéticas del Cr a pesar de los contaminantes.

1.3 Hipótesis

Es posible determinar mediante primeros-principios, tanto distintos modelos de reconstrucción de N adsorbido sobre Cr(001) como sus estructuras electrónicas, con base en evidencia experimental.

1.4 Objetivos

Considerando las necesidades de un estudio de la superficie de Cr (001) con N adsorbido, se planteó como objetivo general:

- Determinar las reconstrucciones posibles de átomos de Nitrógeno adsorbidos en la superficie de Cromo (001).

Para realizar este objetivo general y generar información relevante para el estudio futuro de esta superficie, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un análisis termodinámico para determinar las reconstrucciones posibles y sus condiciones.
- Obtener imágenes de STM teóricas para comparar con los experimentos.
- Identificar el comportamiento electrónico y magnético de las reconstrucciones posibles.

Capítulo 2: Modelos de reconstrucción en Cr(001)

Los modelos utilizados en este trabajo se probaron mediante simulaciones computacionales, junto con una comparación termodinámica de las energías de los distintos modelos. Para poder determinar las reconstrucciones del N en Cr, y plantear los modelos a probar, primero es necesario definir cuál es la estructura del Cr, la de sus superficies, la notación de las reconstrucciones, así como describir las posibles maneras en las que el N se integra a la superficie.

2.1 Superficie del Cr

El Cr es un metal cristalino formado por átomos de dicho elemento. Los materiales cristalinos son aquellos cuyos átomos tienen posiciones periódicas en las tres direcciones espaciales, al conjunto de éstas se le conoce como red cristalina (Ashcroft & Mermin, 1976). Las posiciones de la red cristalina se pueden resumir en una celda unidad (o unitaria) tridimensional que se repite en todas direcciones. La celda unidad del Cr es del tipo cúbica centrada en el cuerpo; por definición de esta celda, hay un átomo en una esquina del cubo y otro en el centro (Villars Pierre & and Cenxual, 2012), estos dos átomos tienen direcciones magnéticas opuestas, por lo que, al repetir la celda en todas direcciones, siempre habrá mitad y mitad de átomos con direcciones opuestas. Una vez determinadas las posiciones de los átomos, podemos realizar distintos cortes al bulto para obtener una superficie. Geométricamente los cortes son equivalentes a planos concordantes con la estructura cristalina del material.

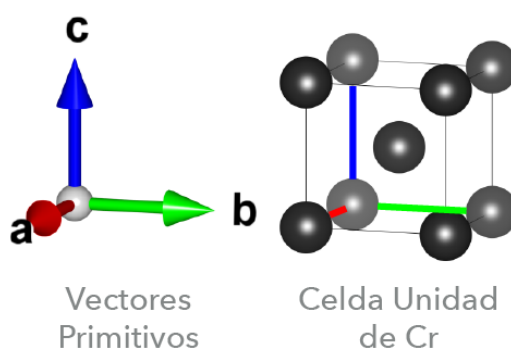


Figura 5. Esquema de los vectores primitivos y una celda unidad de Cr.

2.1.1 Índices de Miller

Para indicar la posición y orientación de un plano, y de su superficie correspondiente, se utiliza la notación de los índices de Miller. Estos indican la posición en donde el plano intersecta a los tres ejes cristalográficos y se escriben como (hkl) , en donde hkl es el recíproco de cada una de las intersecciones (The Editors of Encyclopedia Britannica, 2018). Los ejes siguen la dirección de los vectores primitivos que definen toda la celda unidad, son primitivos ya que cualquier punto en la red se puede alcanzar con alguna combinación de ellos. Usualmente se etiquetan como abc , y en el caso de las celdas cúbicas mostrado en la Fig. 5, estos son los tres vectores perpendiculares que parten de un vértice y siguen las aristas que convergen en este punto. La manera más sencilla de computar los índices de Miller es utilizando las fracciones a/h , b/k , y c/l , las cuales indican la distancia del origen a cada punto en el que el plano intersecta a los ejes.

En el caso del Cr, las superficies más fáciles de obtener son las que siguen las caras de la celda unidad. Los planos de estas caras son paralelos a dos ejes y cortan al tercero justo a la distancia de su vector primitivo. Cuando el plano es paralelo a un eje, se considera que la intersección está en el infinito y por lo tanto su recíproco es 0, mientras que al eje que el plano corta en el límite de su vector primitivo, la intersección estará a la distancia del mismo vector, y por lo tanto el índice será 1. Entonces, los planos en las tres caras posibles del cubo serán (100) , (010) , y (001) ; cada una de las otras tres caras opuestas se considera equivalentes a su opuesta.

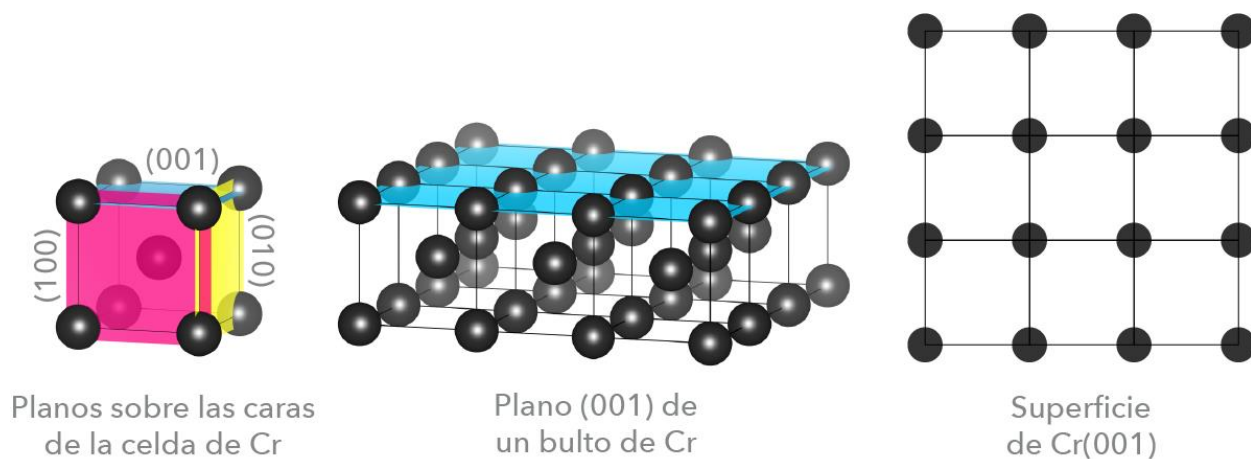


Figura 6. Esquema de los planos correspondientes a las caras de la celda unidad del Cr, del plano (001) del bulto de Cr, y de una superficie de Cr(001).

Los tres planos mostrados en la Fig. 6 son equivalentes entre ellos debido a la simetría del cubo. Sin embargo, por conveniencia el plano que comúnmente se estudia es el (001). Este plano no está limitado a una celda unidad y se extiende a lo largo de todo un bulto de Cr. Entonces, una superficie (001) es aquella que se obtiene al terminar un bulto de Cr a lo largo de dicho plano, como se muestra en la Fig. 6. Finalmente, una superficie de Cr(001) va a tener una forma de red periódica cuadrada, ya que está formada por un conjunto de muchas caras de un cubo.

2.2 Reconstrucciones Superficiales

Para describir la periodicidad y las reconstrucciones de la superficie se pueden utilizar distintas notaciones. Las notaciones nos permiten describir geoméricamente cómo están distribuidos los efectos de reconstrucción y como se relaciona su periodicidad con la periodicidad de la superficie. En el caso de la superficie de Cr(001), la notación de Wood resulta suficiente para describir las reconstrucciones posibles. Esta notación tiene como forma general

$$S(hkl)\kappa\left(\frac{|a''|}{|a'|} \times \frac{|b''|}{|b'|}\right)R\phi^o$$

Donde S es la composición química de la superficie y (hkl) define el plano que sigue esta, κ puede ser p (primitiva) o c (centrada), la cantidad $(m \times n)$ indica la razón entre los vectores de la reconstrucción (a'' y b'') y los vectores primitivos de la superficie (a' y b'), y $R\phi^o$ indica una rotación de la reconstrucción con respecto a la red original y ésta se omite si no hay rotación (Bechstedt, 2003c).

La parte más importante de la notación de Wood es la razón entre los vectores primitivos de la superficie y los vectores de la reconstrucción. Los primeros, son análogos a los vectores primitivos de la celda unitaria, pero en este caso definen todas las posiciones de la red cristalina de la superficie. Debido a que una superficie tiene dos dimensiones, entonces solamente hay dos vectores primitivos (a' y b'). Los vectores de la reconstrucción cumplen la misma función que los primitivos, pero únicamente para los efectos de reconstrucción. Como se observa en la Fig. 7, las reconstrucciones siguen la periodicidad de la red subyacente y esto nos permite describir los vectores de la reconstrucción en función de los vectores primitivos. Por ejemplo, en el caso de una reconstrucción $p(2 \times 1)$, a'' es exactamente dos veces a' , por lo que la razón m entre ellos será 2, mientras que b'' es exactamente b' y su razón n será 1.

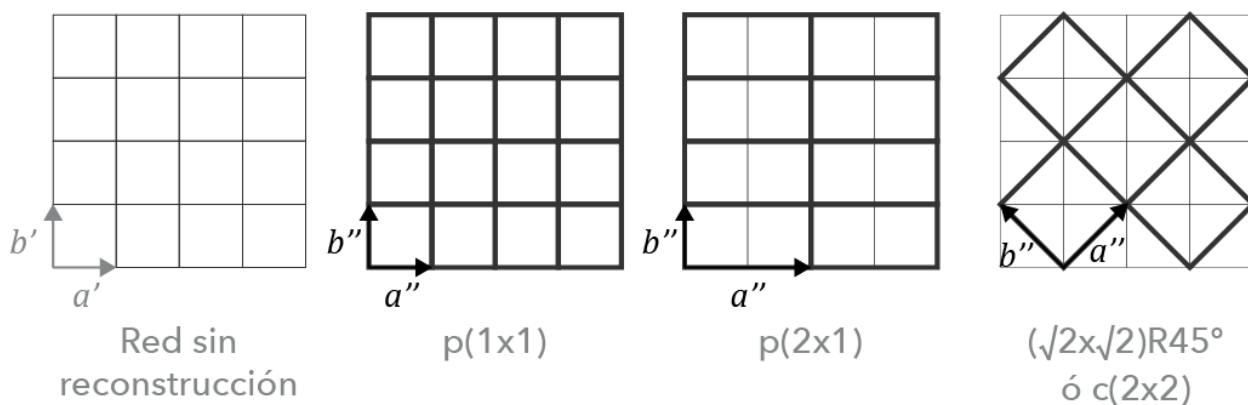


Figura 7. Esquema de reconstrucciones en una red cristalina 2D cuadrada.

En el caso de las redes cuadradas, el prefijo p indica que la reconstrucción seguirá directamente los vectores primitivos, como los de la Fig. 7. Mientras que el prefijo c indica que la reconstrucción está rotada 45° y que el valor de $(m \times n)$ es el de la celda primitiva en la que está centrada (c) la reconstrucción. Para la reconstrucción $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ de la Fig. 7, su celda se encuentra centrada en una celda primitiva (2×2) y rotada 45° , por lo que se puede utilizar la denominación $c(2 \times 2)$.

2.2.1 Cobertura de Adátomos

Uno de los efectos de reconstrucción más comunes, y el que se estudia en este trabajo, es el de un átomo adsorbido en la superficie. Estos átomos se sitúan de forma periódica a lo largo de la superficie, por lo que se consideran una reconstrucción, y se les conoce como monocapa (MC). Las posibles reconstrucciones de átomos adsorbidos dependen de la cobertura (θ) de estos, ya que una alta cobertura tendrá una reconstrucción más pequeña y una baja cobertura formará una reconstrucción más grande. La θ nos dice cuántos adátomos hay en la superficie por cada sitio de adsorción disponible. Para determinar la fracción de θ , se divide el área en la que hay un sitio de adsorción entre el área que ocupa la celda de reconstrucción, la cual solo va a contener 1 átomo.

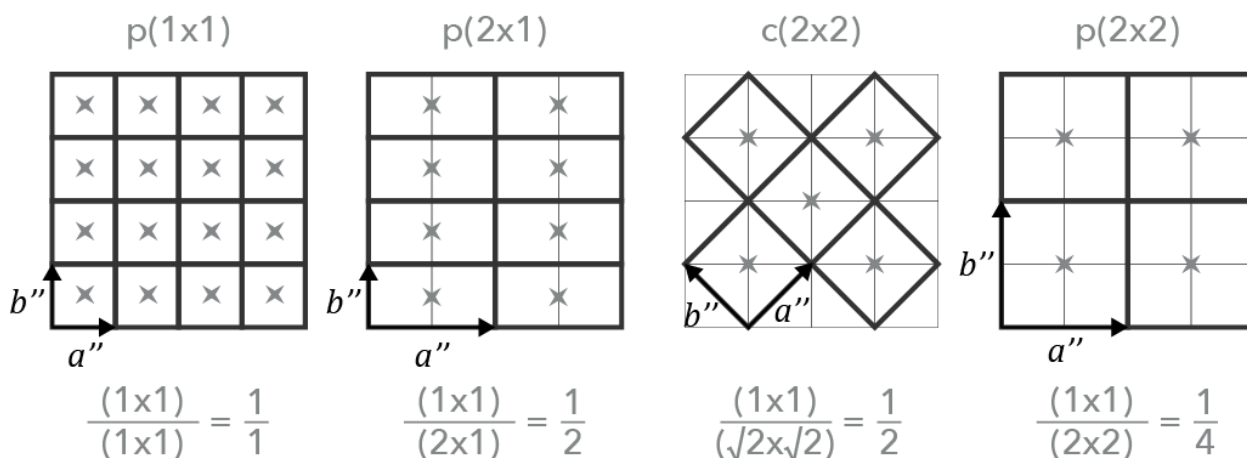


Figura 8. Esquema de reconstrucciones utilizadas en el presente trabajo con su respectiva cobertura de adátomos (estrellas).

En el caso del Cr(001) de la Fig. 8, en cada celda (1x1) hay un sitio de adsorción, por lo que una reconstrucción p(1x1) implicaría que en cada sitio de adsorción hay un adátomo y tendría una cobertura de $\theta = 1$. Por otro lado, las reconstrucciones p(2x1) y c(2x2) tienen un área de 2 celdas, por lo que la cobertura de ambas es de $\theta = 1/2$.

2.2.2 Sitios de Adsorción

Al adsorber un átomo en la superficie (adátomo), este es una impureza que puede ser sustitucional o intersticial. La forma sustitucional únicamente puede estar en las posiciones del Cr en la red, pero la forma intersticial puede estar en diferentes posiciones dentro de la misma red. Estas posiciones son los sitios de adsorción posibles para los adátomos (Bechstedt, 2003a). En una red cuadrada como la del Cr(001) los sitios son los mostrados en la Fig. 9: tope, puente doble, y hueco cuádruple.

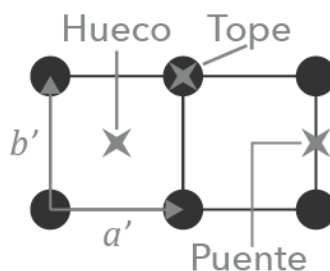


Figura 9. Esquema de los sitios de adsorción para una red cristalina 2D cuadrada.

El sitio tope (t) es justo por encima de uno de los átomos de la superficie y se considera que el átomo adsorbido únicamente está interactuando con éste. El sitio puente doble (p) se encuentra entre dos átomos adyacentes de la superficie, la designación de doble es por la interacción en este sitio con los dos átomos que forman el puente. El sitio hueco cuádruple (h) se encuentra justo en el medio de cuatro átomos que forman una de las celdas cuadrangulares de la superficie, análogamente a la designación doble, se le llama cuádruple por la cercanía a los cuatro átomos.

2.3 Modelos Propuestos

Ya definidas las notaciones de las reconstrucciones, las posiciones de los adátomos de N y su cobertura, podemos plantear los modelos a probar. Las simulaciones empleadas en este trabajo utilizan la periodicidad de las superficies para únicamente simular una pequeña porción de la superficie, la cual se conoce como celda de simulación. La celda de simulación se repite en todas direcciones, por lo que cualquier átomo que se ponga dentro de esta tendrá su periodicidad.

De la evidencia experimental (Corbett & Smith, 2018; Lagoute et al., 2011; Schmid et al., 1997; Sporn et al., 1998) se conoce que la reconstrucción más común de adátomos en Cr(001) es la c(2x2), la cual corresponde a una cobertura de 1/2 MC. Esta reconstrucción se puede situar, como su nombre lo indica, en una celda de 2x2 unidades. Así mismo, hay otras reconstrucciones que se pueden formar en una celda de este tamaño, las cuales también se probaron para corroborar nuestros resultados con trabajos anteriores. Las reconstrucciones que se pueden formar en una celda (2x2), se muestran en la Fig. 8 y son las siguientes: p(1x1), p(2x1), c(2x2) y p(2x2).

Por otro lado, los defectos puntuales a probar fueron las impurezas intersticiales, las impurezas sustitucionales, y las vacancias. Dentro de las impurezas intersticiales se probaron los sitios hueco (h), puente (p), y tope (t). En el caso de la impureza sustitucional se probó el cambio de un Cr por un N (s). Y en el caso de la vacancia, únicamente se sustrajo un átomo de Cr de la superficie (v).

Para probar la estabilidad de la reconstrucción c(2x2), se probaron todos los modelos de reconstrucción posibles con N en el sitio hueco. Una vez determinada la estabilidad de la reconstrucción c(2x2), se probaron todos los tipos de defectos puntuales en esta. Por completitud, también se probaron las impurezas sustitucionales con la reconstrucción p(2x1), para descartar que pudiese existir otra reconstrucción estable con cobertura de ½ de MC.

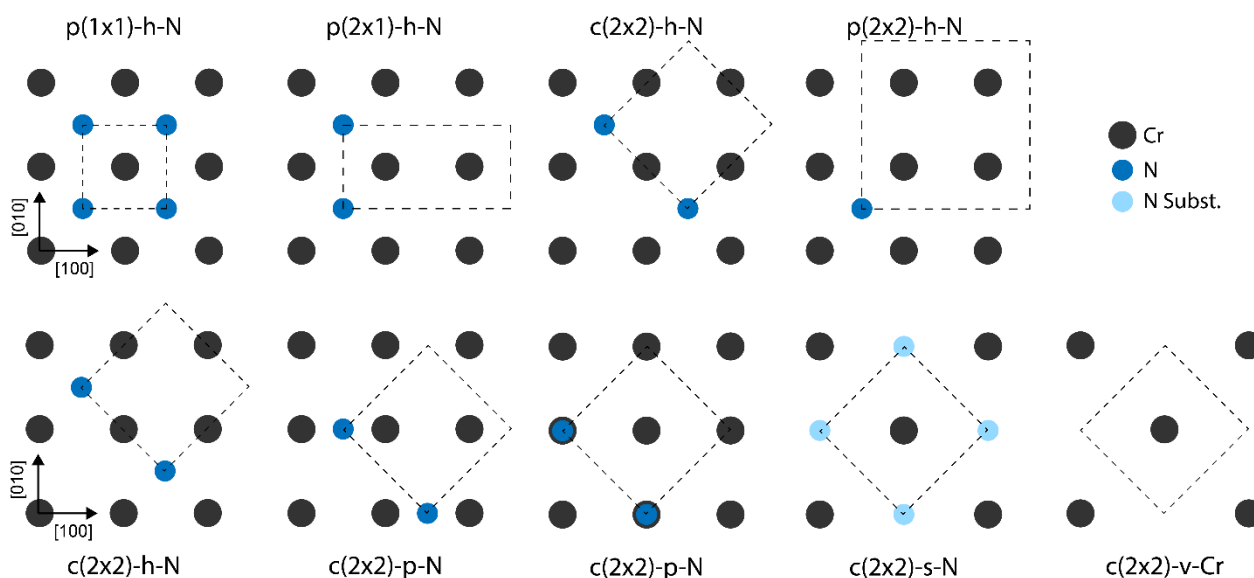


Figura 10. Esquemas de los modelos de reconstrucción probados. En la parte superior se muestran las distintas reconstrucciones y en la parte inferior los distintos defectos puntuales.

La nomenclatura utilizada para etiquetar los modelos indica el tipo de reconstrucción [$p(1 \times 1)$, $p(2 \times 1)$, $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 2)$], el tipo de defecto (h, p, t, s, v), y el elemento involucrado en el defecto correspondiente (N, Cr), separados con un guión medio. Los modelos de reconstrucción con su respectiva nomenclatura se muestran en la Fig. 10, exceptuando los modelos de las distintas impurezas sustitucionales en la reconstrucción $p(2 \times 1)$. En la fila superior de la Fig. 10 se encuentran los modelos con los que se comparó la estabilidad de las reconstrucciones, mientras que, en la parte inferior, se muestran los modelos con los que se determinó la estabilidad de los defectos puntuales.

Capítulo 3: Simulaciones computacionales y análisis termodinámico

Para encontrar los mejores modelos de reconstrucción, se realizaron simulaciones computacionales de primeros-principios, bajo el esquema de la teoría del funcional de la densidad. En el presente capítulo se detallan las características de dichas simulaciones. Así mismo, se describe brevemente el análisis termodinámico realizado para determinar la estabilidad de modelos con distinto número de átomos. También, se presentan características elementales del microscopio de efecto túnel para justificar la relación que se hizo entre imágenes de modelos experimentales e imágenes teóricas de nuestros modelos.

3.1 Planteamiento de primeros principios

Los primeros principios son proposiciones básicas que no pueden ser inferidas desde otra proposición. En el caso de la física, cualquier cálculo que se realice considerando únicamente planteamientos fundamentales de la física viene de primeros principios. Suposiciones basadas en evidencia experimental o en ajustes a los datos son excluidas de los cálculos de primeros principios y solamente se utilizan constantes físicas. Para determinar la energía asociada a cada uno de nuestros modelos, es posible realizar un cálculo de primeros principios basado en la ecuación de Schrödinger (ES) (Koch & Holthausen, 2001b). La ES determina la energía asociada a un sistema según la posición de sus partículas elementales (electrones y protones; e y p). En este caso la ES que se utiliza para estos cálculos es la no-relativista independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, y Ψ la función de onda que contiene la información de la posición de las partículas elementales en el sistema, y E el valor numérico de la energía asociada al sistema descrito por Ψ . Un operador es un símbolo matemático utilizado para indicar las operaciones matemáticas que se deben realizar sobre otro objeto matemático; en este caso, el operador Hamiltoniano describe la energía cinética y potencial del sistema de Ψ sobre el cual está operando. La Ψ describe a todo el sistema ya que está compuesta de las funciones de onda individuales de cada partícula ϕ . Así mismo, el Hamiltoniano se puede separar por partes, en el caso más sencillo se separan sus componentes cinéticas y potenciales siguiendo

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V}]\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{T} es el operador del componente de la energía cinética y \hat{V} el del potencial. Sin embargo, esta forma de la ES considera absolutamente todas las interacciones entre todos los núcleos (N) y todos los electrones, por más pequeñas que sean. En el caso de las interacciones $N-e$, Born y Oppenheimer (BO) determinaron que no era necesario incluirlas ya que la masa de los protones en el núcleo es considerablemente más grande que la de los electrones ($\sim 10^{-27} kg \gg \sim 10^{-31} kg$). Por lo tanto, los electrones no van a afectar de manera significativa al núcleo. Esto a su vez implica que los núcleos pueden estar fijos en el espacio, y que su efecto sobre los electrones se puede considerar como un potencial fijo. Siguiendo estas consideraciones, BO reescribieron la ES como

$$\hat{H}_e \Psi_e = [\hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{U}_{e-e}] \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Donde \hat{T}_e es la energía cinética de los electrones, ya que los núcleos no aportan a esta energía al estar fijos. \hat{V}_{N-e} es el potencial fijo de los núcleos a los cual están sujetos los electrones. Y \hat{U}_{e-e} es la interacción entre electrones. Como todos los componentes del Hamiltoniano solamente dependen de los electrones, a este se le conoce como Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_e) y su valor de energía asociado será la electrónica (E_e). Entonces el valor total de la energía puede ser conocida sumando la energía de los núcleos E_N , la cual es calculada de manera sencilla conociendo la ubicación y carga de todos ellos. Esto reduce el problema a un cálculo de estructura electrónica de muchos cuerpos, para el cual se han desarrollado diferentes métodos para resolver, uno de ellos es el de Hartree-Fock.

3.1.1 Método de Hartree-Fock

La función de onda electrónica Ψ_e está dada por una combinación de funciones de onda de un electrón χ . Sin embargo, buscar entre todas las χ aceptables es una tarea imposible. El método de Hartree-Fock (HF) primero define las características de ortonormalidad que deben cumplir las χ , lo cual hace un subconjunto de χ mucho más manejable. Después separa las componentes del Hamiltoniano electrónico en el operador de Fock, esto es:

$$\hat{f} = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + V_{HF}$$

Este operador es idéntico a \hat{H}_e , con la única excepción de que reemplaza la interacción electrón-electrón \hat{U}_{e-e} por el potencial de Hartree-Fock V_{HF} . Este potencial es un potencial promedio de la repulsión de todos los electrones sobre el e a calcular. Las componentes de V_{HF} son el operador de Coulomb \hat{J} y el

operador de intercambio \hat{I} . El operador de Coulomb representa el potencial promedio al cual está sujeto un e en cierta posición con respecto a la distribución de carga de los demás electrones. Como la interacción de Coulomb depende de la posición de los electrones, esta se considera un efecto *local*. El operador de **intercambio** representa la interacción de intercambio, la cual surge del hecho de que los electrones son indistinguibles y en cualquier momento dos electrones pueden intercambiar su lugar. Este efecto no depende de la posición en la que estén los electrones, por lo que es *no local* (Koch & Holthausen, 2001a).

En HF, la función de onda tiene la forma de una determinante de Slater (Φ_{DS}), la cual es un producto antisimétrico que cumple con las condiciones de ortonormalidad de las χ . La energía de HF E_{HF} va a estar dada por la Φ_{DS} la cual corresponde a la energía mínima. Por lo que la energía va a ser un funcional con forma $E_{HF} = E[\Phi_{DS}]$. La definición más simple de un funcional es que éste es una función de funciones, es decir, asigna un valor numérico a una función determinada. En este caso, la operación con la que se obtiene la energía es un funcional, ya que le asigna un valor numérico a la función de onda representada por Φ_{DS} .

Para encontrar la Φ_{DS} que minimiza la energía, es necesario utilizar un proceso iterativo. En este proceso, se inicia con una suposición de Φ_{DS} , la cual se resuelve con HF y del cual se obtienen nuevas χ que se utilizan para construir una nueva determinante de Slater Φ'_{DS} . Esta Φ'_{DS} se vuelve a resolver con HF y se obtiene una nueva determinante. Este proceso se repite hasta que la Φ_{DS} que se resuelve es muy parecida a la Φ'_{DS} que se obtiene al resolver mediante HF. A este proceso iterativo se le conoce como el procedimiento de **campos auto-consistentes** (SCF, por sus siglas en inglés). Cuando el SCF obtiene una determinante muy similar a la anterior, se considera que este llegó a una solución apropiada para E_{HF} .

A pesar de que las soluciones a E_{HF} pueden ser sumamente precisas, la Φ_{DS} que la determina siempre va a ser diferente a la Ψ exacta. Debido a esto, E_{HF} siempre va a ser un poco más grande, menos negativa, que la energía exacta E_0 . La diferencia de energía entre estas es la energía de **correlación** E_C . En general, la correlación surge del hecho de que HF trata las interacciones $e-e$ y $e-N$ como un promedio de la interacción de un e con todos los electrones y todos los núcleos, respectivamente. En la práctica, estos promedios pueden variar mucho para algunos electrones en posiciones no convencionales. La principal contribución a la correlación es la repulsión instantánea entre electrones, la cual sucede cuando hay dos electrones muy cercanos. Como la interacción $e-e$ únicamente considera la interacción promedio de la distribución de electrones, si el e sujeto a esta interacción está muy cerca de otro electrón, el promedio no considera la repulsión a la que están sujetos.

Existen varios acercamientos para incluir la correlación en los cálculos electrónicos, dos de los más usados son la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset y el de clústeres acoplados. Sin embargo, estos son muy costosos computacionalmente. Así mismo, la cantidad de electrones a incluir en HF es una limitante computacional muy grande, ya que Φ_{DS} incluye explícitamente todas las funciones de onda de un electrón. Esto se traduce en más grados de libertad por cada electrón adicional en el cálculo de HF.

3.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Generalmente se utiliza la densidad de carga (ρ) para calcular la ES, en vez de la combinación de todas las χ que conforman Φ_{DS} . La ρ describe la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen determinado del espacio, y es determinada de manera única por Ψ . Utilizando la densidad de carga el problema se reduce a únicamente 3 variables espaciales, ya que ρ es una observable real en las tres dimensiones espaciales. La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) redefine la ecuación de Schrödinger (ES) para que la energía calculada sea un funcional de ρ . Esto permite hacer un cálculo asequible computacionalmente para un número mucho mayor de electrones que en HF, y que tenga resultados igual de precisos (Koch & Holthausen, 2001c).

En 1964, Hohenberg y Kohn (HK) demostraron que la densidad de carga, en efecto, se puede utilizar para determinar el operador Hamiltoniano y en consecuencia todas las propiedades que se obtienen de la ES (Hohenberg & Kohn, 1964). La primera prueba fue que dos potenciales externos distintos (el potencial externo es determinado específicamente para un sistema), no pueden tener la misma ρ . Esta prueba también implica que una ρ única, va a determinar un Hamiltoniano único, una Ψ única, y una E única. Por lo que, encontrando la densidad de carga del estado base (ρ_0 , el subíndice 0 representa el estado base o estado de menor energía), también encontraremos las funciones de onda base (Ψ_0) y la energía del estado base (E_0).

La segunda prueba de HK, se centró en demostrar que ρ cumple con el principio variacional. Este principio nos dice que una densidad de carga de prueba ($\tilde{\rho}$) va a resultar en una energía de prueba (\tilde{E}), la cual va a representar un límite superior para E_0 . También nos dice que la única $\tilde{\rho}$ que puede resultar en E_0 , es precisamente ρ_0 . Esto nos permite utilizar un método auto-consistente como el de HF.

A partir de las pruebas de HK, Kohn y Sham (KS) plantearon una serie de ecuaciones que separan las componentes de la energía que se pueden saber con exactitud, con las que se tienen que aproximar (Kohn & Sham, 1965). En estas, establecen un funcional universal de la densidad

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{IC}[\rho]$$

Donde T_S es el funcional de la energía cinética de los electrones que no interactúan, J es el funcional de las contribuciones clásicas de Coulomb, y E_{IC} es el funcional que establece la energía de intercambio y correlación. El sistema que calcula la energía de T_S es no-interactivo, considera que los electrones no tienen carga, y se puede resolver de manera exacta. Sin embargo, esta energía es ligeramente distinta a la energía del sistema real T . La diferencia entre T_S y T también se incluye en el término de E_{IC} , el cual tiene la forma de

$$E_{IC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{e-e}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nc}[\rho]$$

Donde T_C es la diferencia entre T_S y T , y E_{nc} son las interacciones no-clásicas, el intercambio y la correlación. Conociendo la solución al término E_{IC} , se puede conocer de manera exacta el funcional universal de KS, y a su vez resolver las ecuaciones de KS para el sistema a calcular. Sin embargo, las soluciones a E_{IC} son imposibles de encontrar actualmente y es necesario utilizar una aproximación. Esta es la principal ventaja de DFT, la precisión de esta solamente depende de la precisión en la aproximación que se utilice para el intercambio-correlación.

Actualmente, el método más completo y eficiente para calcular E_{IC} , es el de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Este utiliza una nube de electrones para aproximar los efectos de intercambio-correlación en el sistema, así como su gradiente, el cual nos da información de cómo va cambiando la nube de electrones (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996). Este método también tiene la ventaja de que incluye términos con el espín del electrón a considerar, ya sea espín arriba o espín abajo.

3.2.1 Polarización de Espín

El espín es una característica de los electrones que les permite a un par de ellos coexistir en un mismo orbital y tiene dos estados posibles, hacia arriba o hacia abajo. Para hacer una descripción correcta de un sistema magnético como el Cr, es necesario incluir la polarización del espín de los electrones. Cuando en un orbital solamente hay electrones con una misma dirección de su espín, este átomo se encuentra polarizado. Esta polarización se manifiesta como el magnetismo del átomo, por lo que su inclusión es necesaria para sistemas magnéticos.

3.2.2 Celda de Simulación

En las simulaciones computacionales es más conveniente tener el menor número de átomos posibles para hacer la simulación lo más rápida posible. Aprovechando la periodicidad de los materiales cristalinos, se puede tomar únicamente su celda unidad y repetirla en todas direcciones para simular toda la extensión del material. Estas repeticiones se pueden interpretar como condiciones de frontera en las caras de la celda unidad. Las condiciones consisten en considerar que lo que esté en una de las caras, también tiene que estar en la cara opuesta. Por ejemplo, si hay un átomo en la cara superior, también tiene que estar el mismo átomo en la cara inferior y justo en la misma posición. Estas condiciones de frontera se conocen como el teorema de Bloch, el cual establece una serie de ecuaciones para resolver la ecuación de Schrödinger en una celda unitaria.

Así mismo, se pueden aprovechar estas condiciones para hacer superceldas en donde se pueda construir el modelo a probar. Las superceldas son celdas de simulación conformadas por muchas celdas unitarias, en las cuales se pueden hacer modificaciones para simular distintos sistemas. En nuestro sistema, primero hay que simular la superficie de Cr(001). Para hacer esto, se optimiza el Cr en bulto, el cual corresponde a simular únicamente su celda unitaria. Con esta, se determinó un parámetro de red de 2.90 Å, el cual sobreestima un poco el parámetro experimental de 2.88 Å, pero es esperado en la aproximación del gradiente generalizado. Después, se conforma una supercelda con el número de repeticiones necesarias en la dirección de la superficie, y un espacio de vacío, para simular las capas hacia la superficie. El número de capas debe ser suficiente para que las capas más alejadas de la superficie tengan un comportamiento de bulto. Para el Cr, consideraron 7 capas desde la superficie hasta la capa de inversión, y aproximadamente 20 Å de vacío, son suficientes para llegar al comportamiento de bulto. Finalmente, se hace una repetición de 2x2 veces la celda unitaria de Cr, para tener una superficie en donde se puedan construir los modelos de reconstrucción a probar.

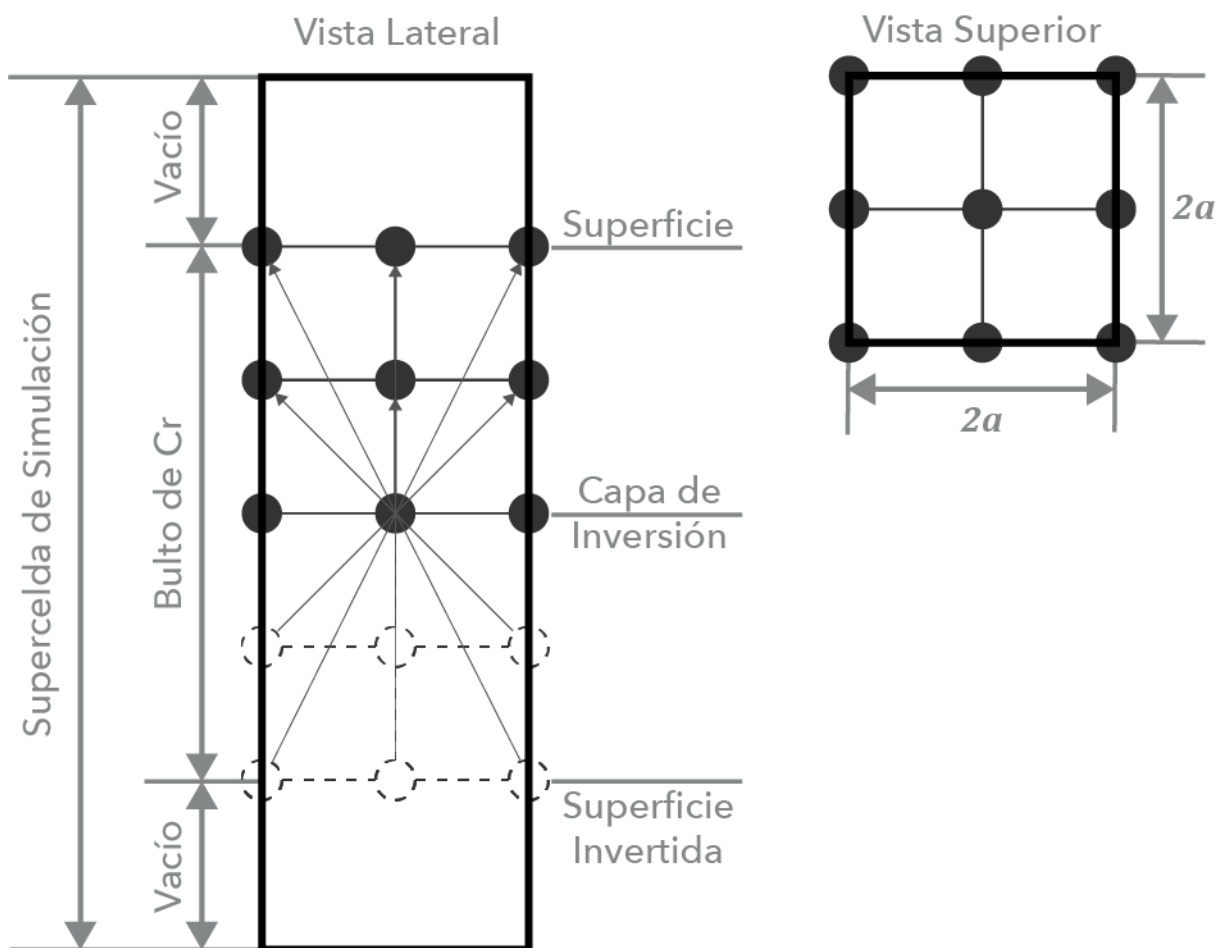


Figura 11. Esquema de la supercelda de simulación en su (izquierda) vista lateral y (derecha) vista superior. Por brevedad las proporciones no son a escala y solamente se muestran 3 de las 7 capas.

En la superficie de Cr, se puede aprovechar la simetría de su celda cúbica para utilizar una capa de inversión. A través de esta capa el sistema presenta simetría de inversión, la cual se da cuando una mitad del sistema es una imagen inversa de la otra mitad. En la Fig. 11, se encuentra representada la simetría de inversión, en donde todos los Cr por debajo de la capa de inversión tienen un equivalente por encima de esta. Esto permite que la simulación únicamente considere los átomos de un lado de la capa de inversión, reduciendo así el requerimiento de cómputo.

3.2.3 Detalles computacionales

Todos los cálculos de primeros-principios se realizaron dentro de la teoría del funcional de la densidad con espín polarizado. El código utilizado fue el de campo auto-consistente de ondas planas (PWscf, por sus

siglas en inglés) que está implementado en la paquetería de Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009, 2017). La energía de intercambio-correlación fue calculada utilizando la aproximación del gradiente generalizado de Perdew, Burke, y Ernzerhof (Perdew et al., 1996). El núcleo y los electrones internos de los átomos fueron reemplazados con pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990). Los estados electrónicos de Kohn-Sham se expandieron hasta una energía cinética de corte de 30 Ry. Por otro lado, la energía de corte de la densidad de carga siguió la relación de 8-veces la energía cinética de corte. Finalmente, la zona de Brillouin fue muestreada con un mallado de $4 \times 4 \times 1$ puntos-k idénticamente espaciados.

Las imágenes de STM teóricas se calcularon con el código de Tersoff-Hamann implementado en Quantum ESPRESSO (Tersoff & Hamann, 1985). El potencial utilizado fue de -0.325 V, el mismo que en las imágenes experimentales de STM. La distancia entre la punta y la superficie se fijó en 2.5 Å, ya que la distancia en las imágenes experimentales variaba entre 2 y 3 Å.

Las imágenes 3D de los modelos de Cr, y las densidades de espín proyectadas en los planos (001) y (110), fueron obtenidas en el software de visualización de datos VESTA (Momma & Izumi, 2011).

3.3 Análisis termodinámico

Para determinar la estabilidad de sistemas con diferente número de átomos es necesario hacer un análisis termodinámico. La energía de cada sistema está directamente relacionada con el número de átomos en este, ya que cada átomo aporta cierta cantidad de energía al sistema. Si agregamos un átomo de N a un sistema, este nuevo sistema tendrá aproximadamente la energía del sistema anterior más la del átomo de N. La energía final del nuevo sistema depende también del acomodo del nuevo átomo, pero en general, no se pueden comparar directamente ambas energías para determinar cuál es más estable (Takeuchi & Ulloa, 2002).

Un análisis termodinámico nos permite comparar la energía de sistemas con distinto número de átomos utilizando el potencial químico (μ) de estos. El potencial químico es la energía mínima que puede tener un átomo de cierto elemento. Entonces, agregando o sustrayendo el potencial químico a la energía del sistema según se agreguen o quiten átomos, respectivamente, podemos comparar las diferencias en energía para saber cuáles son más o menos estables. Este análisis se inserta en el formalismo de energía de formación de superficie (EFS o Ω) y para nuestro sistema es:

$$\Omega = E_{\text{modelo}} - (E_{\text{Cr}(001)} + n_N \cdot \mu_N + n_{\text{Cr}} \cdot \mu_{\text{Cr}})$$

En donde E_{modelo} es la energía del modelo, $E_{\text{Cr}(001)}$ la energía de la superficie de Cr(001) limpia, n es el número de átomos agregados o sustraídos al modelo con respecto a la superficie Cr(001) de cada elemento (positivo para agregar y negativo para sustraer), y μ es el potencial químico de cada elemento. La parte entre paréntesis representa la energía mínima que podría tener el modelo, es decir, suponiendo que los átomos modificados están en su energía mínima (el potencial químico). Por lo que la EFS es la diferencia entre la energía ideal y la energía real del modelo probado. Comparando la EFS de distintos modelos, sí podemos determinar cuál es más estable sin importar que tenga más o menos átomos.

Los potenciales químicos se determinan calculando la menor energía posible para cada elemento. En el caso del Cr esta es cuando se encuentra en forma de bulto, por lo que se obtiene dividiendo la energía de una celda unidad de Cr entre el número de átomos. Para el N, su energía mínima será en su forma molecular N-N, por lo que su potencial químico es la energía de la molécula de N, entre 2. Como los potenciales químicos asumen una energía mínima para cada elemento, también se asume que hay una disponibilidad completa de dicho elemento en el sistema. Si uno redujese el valor del potencial químico de un elemento, estaría suponiendo un caso en donde no hay disponibilidad completa del elemento.

Al cambiar el valor del potencial químico, consideramos distintas condiciones de crecimiento. En este caso, medimos el cambio del potencial químico como

$$\Delta\mu = \mu_X - \mu_{\text{real}}$$

Donde μ_X es el potencial químico efectivo del elemento "X" utilizado en la ecuación de EFS y es el que varía, y μ_{real} es el potencial químico real del elemento "X". Cuando estos dos potenciales químicos sean idénticos $\Delta\mu$ será 0 y se considera que hay condiciones abundantes de dicho elemento. Cuando μ_X es mayor que μ_{real} , $\Delta\mu$ será negativa y se considera que hay condiciones escasas del elemento. El potencial químico efectivo no puede ser menor al potencial químico real, por lo que $\Delta\mu$ nunca será positivo.

Así mismo, el potencial químico efectivo tiene un límite, el cual es la mayor energía posible que puede tener un átomo de cada elemento. Esta energía usualmente es la energía de un solo átomo en el vacío, sin interacción con ningún otro átomo. Para el Cr y el N, el límite de $\Delta\mu$ fue de -4.10 y -8.21 eV, respectivamente. Usualmente no es necesario llegar a esos límites en los cálculos de EFS ya que la tendencia de esta es lineal y se puede acotar fácilmente.

3.4 Comparación con Microscopía de Efecto Túnel

Para determinar la existencia experimental de los modelos, comparamos los modelos más estables con resultados de microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés). La STM es un tipo de microscopía de sonda, la cual se basa en escanear una superficie con una sonda para medir con una alta resolución espacial diferentes propiedades en esta. En particular, la STM mide la corriente generada por el efecto túnel entre la superficie y la sonda. El efecto túnel es cuando un electrón “salta” entre dos materiales que no se encuentran en contacto directo. Al acercarse la punta de la sonda a la superficie y aplicar un voltaje entre ambos, la probabilidad de que suceda el salto aumenta y se puede medir como una corriente eléctrica.

Como los electrones se encuentran localizados alrededor de sus respectivos átomos, estos delimitan la posición de su átomo. Por lo tanto, utilizando una sonda con suficiente resolución espacial y con una punta atómicamente delgada, es posible determinar las posiciones de los átomos en una superficie. La resolución espacial debe ser aproximadamente del orden de Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ metros), que es la unidad de longitud con la que usualmente se miden las distancias entre átomos. Así mismo, la punta de la sonda debe ser lo más delgada posible, idealmente debe terminar en un solo átomo, para evitar que electrones de otros átomos cercanos también salten a la punta. Los microscopios de efecto túnel están diseñados específicamente con estas características para poder obtener imágenes de la distribución espacial de los átomos en una superficie.

En las imágenes de STM, lo que se observa es la densidad de electrones de todos los átomos de la superficie. Utilizando un voltaje positivo, los electrones fluyen de la punta a la superficie, por lo que la densidad observada es la de los orbitales desocupados justo por encima de la energía de Fermi. Mientras que, utilizando un voltaje negativo, los electrones fluyen de la superficie a la punta, en este caso lo que se observa son los electrones de los últimos orbitales de los átomos superficiales. La magnitud del voltaje va a determinar hasta que orbital se pueden quitar o sustraer electrones. Con un mayor voltaje, se pueden sustraer electrones de orbitales más lejanos a la energía de Fermi, los cuales requieren una mayor energía para vencer el potencial entre su orbital y la energía de Fermi.

Utilizando el modelo de Tersoff y Hamann (TH) de la interacción entre una punta ideal y una superficie, se pueden determinar las corrientes túnel a lo largo de una superficie. Utilizando esta información, a su vez se puede construir una imagen ideal de cómo debería lucir una imagen experimental de la superficie calculada. Comparando las imágenes de TH de nuestros modelos, con imágenes de STM experimentales, podemos determinar la existencia de los modelos propuestos.

3.4.1 Detalles Experimentales

Las muestras utilizadas para comparar los modelos propuestos en el presente trabajo fueron sintetizadas en el laboratorio de superficies de la Universidad de Ohio. Estas se crecieron, en condiciones de ultra-alto vacío con una presión base de 1×10^{-10} Torr, en un sistema de epitaxia con haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) sobre un sustrato de óxido de magnesio. El STM está acoplado al sistema de MBE, por lo que opera en las mismas condiciones de vacío y las superficies se pueden observar justo después de ser sintetizadas. El STM se operó con los parámetros mencionados en la sección 3.2.4, y utilizando el modo de corriente constante con una corriente fija de 0.1 nA.

Capítulo 4: Reconstrucciones de nitrógeno adsorbido en Cr(001)

En el presente capítulo se presentan los resultados, interpretación y discusión del trabajo. Para iniciar, se detallan las características estructurales de los distintos sitios de adsorción del N. Después, se determinan cuales modelos de reconstrucción son los más estables utilizando el formalismo de energía de formación de superficie. Una vez conocidos estos modelos, se comparan con resultados experimentales de microscopía de efecto túnel y con un análisis subsecuente de estas imágenes. Finalmente, se establecen las principales características magnéticas de los modelos estables para determinar si conservan el comportamiento general del Cromo sin contaminantes.

Para la celda unitaria de Cr se determinó un parámetro de red de 2.90 Å, el cual sobrestima un poco el parámetro experimental de 2.88 Å, pero es esperado en la aproximación del gradiente generalizado. Una vez optimizada la celda unitaria se construyó la celda de simulación de un tamaño de (2x2) celdas unitarias, 7 capas desde la superficie hasta la capa de inversión, y aproximadamente 20 Å de vacío.

Para determinar las características estructurales de los distintos sitios de adsorción se consideró la adsorción de 1/4 de monocapa de átomos. Se utilizó esta cobertura ya que evita, en buena medida, la interacción del átomo adsorbido con sus repeticiones en las celdas de simulación adyacentes. Una vez realizada la relajación estructural mediante minimización de la energía se midieron las distancias entre el N y los Cr más cercanos. Para el N en el sitio tope (t), este se encuentra directamente por encima de un Cr de la primera capa a una distancia de 1.58 Å. En el sitio puente (p), el N se encuentra justo en medio de dos Cr adyacentes en la superficie, y a una altura de 1.34 Å. Finalmente, el N en el sitio hueco (h) se encuentra justo en el medio de una celda (1x1) de cuatro Cr de la superficie y a una altura sobre esta de 0.31 Å. Este último resultado está en acuerdo con reportes experimentales de difracción de electrones de baja energía (Sporn et al., 1998).

4.1 Análisis de estabilidad

Comparando los resultados de energía total para cada sitio, se establece que la estructura es más estable. Una energía más negativa corresponde a una menor cantidad de energía y, a su vez, a un sistema más estable. Para los distintos sitios de adsorción probados, el hueco es el más estable ya que es el de menor energía. La energía del sitio tope es 2.57 eV/N mayor que la del hueco, mientras que el del sitio puente es 1.42 eV/N mayor. Para las distintas reconstrucciones, solo se pueden comparar directamente las que tienen la misma cobertura de N, y por lo tanto el mismo número de átomos. Las reconstrucciones que

comparten la misma cobertura son las de $\frac{1}{2}$ MC: la p(2x1) y la c(2x2). Comparando las energías relativas de la Tabla 1, se comprueba que la reconstrucción c(2x2) es más estable para cualquiera de los sitios probados. Así mismo, también se comprueba la estabilidad del sitio hueco ya que su energía es la menor en ambas reconstrucciones.

Tabla 1. Energías relativas para las dos reconstrucciones inducidas con $\frac{1}{2}$ de MC de N. El modelo c(2x2) con N en los sitios hueco establece la energía de referencia. La energía se muestra en eV/N.

Reconstrucción	Sitio		
	Tope (t)	Puente (p)	Hueco (h)
p(2x1)	3.08	1.79	0.25
c(2x2)	2.89	1.73	0

Las energías de las reconstrucciones con diferente número de átomos (0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, y 1 MC), al igual que el cambio de Cr por N (s), deben compararse con un análisis termodinámico. Ya que, al poner más átomos en un sistema, estos agregan su valor en energía a la energía sistema; por ejemplo, un sistema con un átomo más de N siempre va a tener menos energía que el mismo sistema sin ese átomo. Un análisis termodinámico permite tomar en cuenta la energía individual de cada átomo para comparar de manera efectiva la introducción y sustracción de distintos átomos.

4.1.1 Energía de formación de superficie

El análisis termodinámico utilizado para comparar la estabilidad de estos sistemas con diferente número de átomos fue el del formalismo de energía de formación de superficie (Ω). Utilizando los potenciales químicos del N y Cr (μ_N y μ_{Cr} , respectivamente) se pueden considerar el efecto que tiene cambiar el número de N y Cr. Así mismo, variando los potenciales químicos μ_N y μ_{Cr} , se pueden simular diferentes condiciones de crecimiento para la superficie.

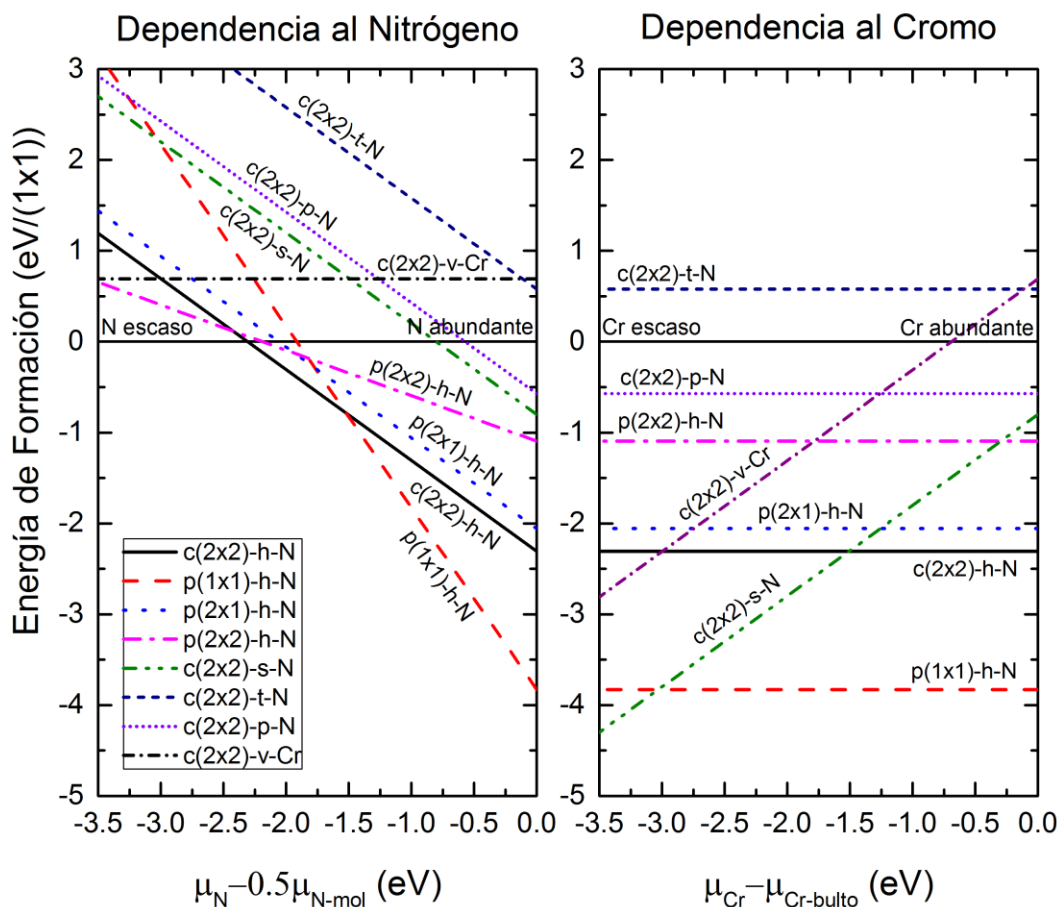


Figura 12. Diagramas de energías de formación de superficie para (a) dependencia al N y (b) dependencia al Cr.

Para el N en la Fig. 12a, variamos μ_N y fijamos el valor de μ_{Cr} en el valor ideal para establecer condiciones ricas en Cr. Cuando $\mu_N = 0.5 \cdot E_{N_2}$, tenemos condiciones ricas en N. Este es el valor de la energía de un átomo de N en su forma molecular, por lo que es el límite superior de μ_N y al cual llamamos μ_{N-mol} . El límite inferior para variar μ_N es la energía del N como un átomo aislado, su forma más inestable, la cual calculamos como $\mu_N - \mu_{N-mol} > E_{N-atom} = -8.21 eV$. En la Fig. 12a no aparece este límite ya que todos los modelos estables se encuentran por debajo de este.

Comparando los modelos con distintos sitios de adsorción, confirmamos que el sitio hueco es considerablemente más estable que los demás sitios. Por otro lado, en condiciones ricas de N el modelo p(1x1)-h-N es el más estable. Este modelo corresponde a una cobertura total de una monocapa de N y se ve beneficiado por una alta disponibilidad de N. Cuando se reduce el contenido de N hasta $\Delta\mu_N = \mu_N -$

$\mu_{N-mol} < -1.52 \text{ eV}$, el modelo c(2x2)-h-N se vuelve más estable. Al solamente estar conformado por $\frac{1}{2}$ de MC, este modelo se vuelve más estable cuando hay condiciones más pobres en N. Por último, en condiciones aún más pobres en N con $\Delta\mu_N = \mu_N - \mu_{N-mol} < -2.31 \text{ eV}$, no hay ningún modelo que tenga un Ω menor a 0, por lo cual nuestra superficie Cr(001) de referencia es la más estable. En estas condiciones, el N es tan inestable que la superficie de Cr(001) completamente libre de adátomos de N es la más estable.

Para considerar la sustitución de un Cr por un N y las vacancias de Cr, es necesario también calcular Ω modificando μ_{Cr} . Dichos resultados se muestran en la Fig. 12b, en donde variamos μ_{Cr} y fijamos el valor de μ_N en el valor ideal para establecer condiciones ricas en N. El límite superior de μ_{Cr} es $\mu_{Cr-bulto}$, que es la energía de un átomo de Cr en el bulto. El límite inferior es la energía de un átomo de Cr aislado en el vacío y se estableció como $\mu_{Cr} - \mu_{Cr-bulk} > E_{Cr-atom} = -4.10 \text{ eV}$. En la Fig. 12b se observan varios de los modelos como líneas horizontales en las cuales no cambia el valor de Ω , estos modelos son aquellos en los que no cambia el contenido de Cr y por lo tanto no dependen de μ_{Cr} . Para condiciones abundantes en Cr, el modelo más estable es el p(1x1)-h-N, el cual corresponde a una MC de N. Para condiciones de Cr escaso, a partir de $\Delta\mu_{Cr} = \mu_{Cr} - \mu_{Cr-bulk} < -3.03 \text{ eV}$, el modelo más estable es el c(2x2)-s-N, el cual tiene un cambio de N por Cr.

Modificando las condiciones de Cr, la adsorción de N sigue siendo esperada ya que las condiciones de N son ricas. Sin embargo, conforme decrece el contenido de Cr, estos se pierden más fácilmente y son sustituidos por N. Para considerar todas las posibilidades de sustitución de N por Cr, es necesario también calcular Ω con diferentes valores de μ_N y μ_{Cr} para considerar simultáneamente deficiencias de Cr y N.

4.1.2 Diagrama de Fases basado en el Potencial Químico

Para considerar deficiencias de Cr y N a la vez, se calculó Ω para todos los modelos variando ambos potenciales químicos, dentro de los rangos establecidos en los diagramas de la sección 3.2. Con esta información, se creó un diagrama de fases basado en el potencial químico, en el cual aparece el modelo más estable para cada combinación de μ_N y μ_{Cr} . Así mismo, sobre este diagrama se sobrepuso un mapa de colores indicando el valor de Ω en cada punto del diagrama para su respectivo modelo más estable. En el diagrama mostrado en la Fig. 13, las condiciones de Cr van de abundantes a escasas de izquierda a derecha, mientras que las de N van de abundantes a escasas de arriba a abajo.

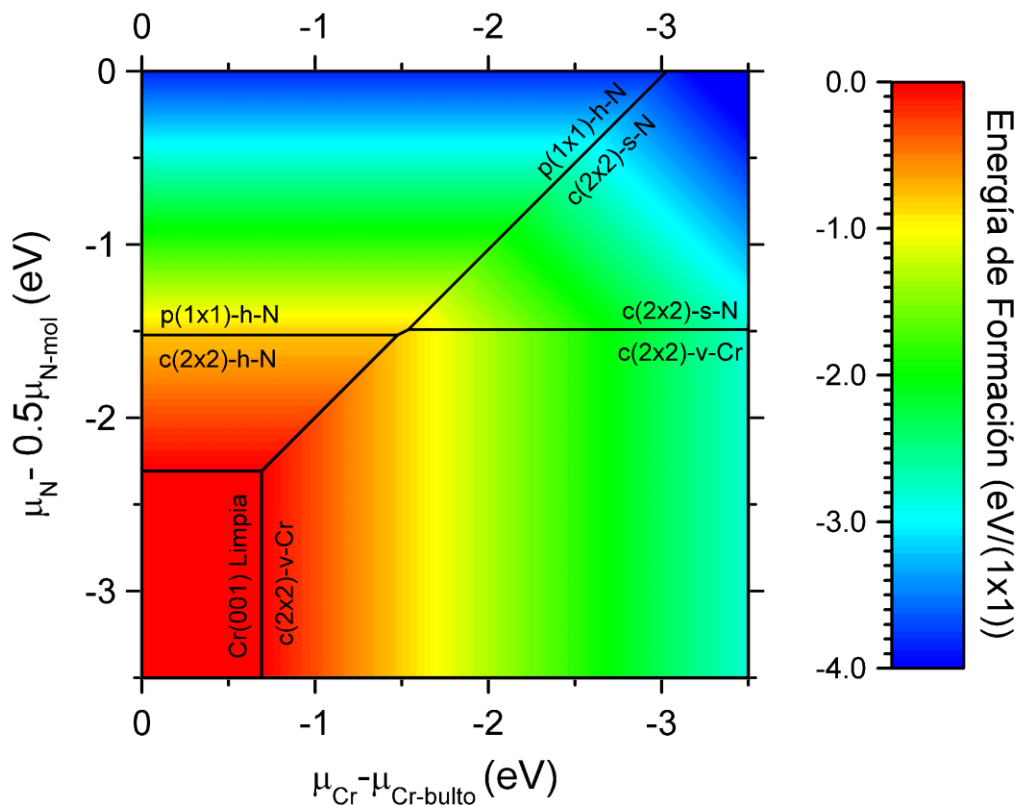


Figura 13. Diagrama de fases basado en el potencial químico para los modelos más estables.

Para la dependencia al N, el comportamiento es el mismo que se observa cuando fijamos las condiciones ricas en Cr. El modelo de monocapa completa p(1x1)-h-N es estable hasta $\Delta\mu_N < -1.52 \text{ eV}$, el de 1/2 monocapa hasta $\Delta\mu_N < -2.31 \text{ eV}$, y de este punto en adelante la superficie limpia de Cr(001) es la más estable. Para la dependencia al Cr, el modelo más estable es el p(1x1)-h-N. Cuando pasamos a condiciones más pobres en Cr, $\Delta\mu_{Cr} < -3.03 \text{ eV}$, aparece el modelo c(2x2)-s-N. Sin embargo, en este modelo encontramos un comportamiento particular cuando se reducen un poco las condiciones de N, ya que se vuelve estable a condiciones medias de Cr. Para condiciones suficientemente pobres de N, $\Delta\mu_N > -1.49 \text{ eV}$, el modelo c(2x2)-s-N es el más estable hasta $\Delta\mu_{Cr} = -1.54 \text{ eV}$. Entonces, este modelo requiere de una combinación de condiciones pobre en Cr y N, excepto para condiciones muy pobres en Cr.

En condiciones escasas en Cr, y cuando el N es más escaso que $\Delta\mu_N > -1.49 \text{ eV}$, aparece el modelo c(2x2)-v-Cr. Este modelo no se encuentra en los diagramas de la sección 3.2 ya que solo ocurre cuando las condiciones tanto de Cr como de N son escasas. En este modelo, la última capa de Cr pierde la mitad de

sus átomos debido a la escasez de Cr, mientras que tampoco hay suficiente N para que este se incorpore a los sitios huecos que dejan atrás las vacancias de Cr. Dada esta situación, lo único que queda en la superficie es una media monocapa de vacancias de Cr.

De los cuatro modelos de reconstrucción que aparecen en el diagrama de fases, dos de ellos están plenamente identificados en la literatura experimental. El modelo $p(1 \times 1)$ -h-N fue descrito por Sporn y colaboradores, en un trabajo en donde se lograron obtener imágenes de microscopía de efecto túnel de dicha reconstrucción (Sporn et al., 1998). El modelo $c(2 \times 2)$ -v-Cr fue descrito por Lagoute y colaboradores como una reconstrucción $c(2 \times 2)$ de adátomos de Cr, la cual es equivalente a nuestro modelo (Lagoute et al., 2011). Los adátomos de Cr se sitúan justo en la misma posición que los Cr de una posible capa superior, por lo que una vacancia de Cr es inversa a un adátomo de Cr para la superficie Cr(001).

Por otro lado, los modelos $c(2 \times 2)$ -h-N y $c(2 \times 2)$ -s-N no han sido identificados plenamente en la literatura experimental. El modelo $c(2 \times 2)$ -h-N fue propuesto también por Sporn y colaboradores, sin embargo, las imágenes de STM no tienen la suficiente resolución espacial para ser concluyentes. Mientras que el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N es propuesto por primera vez en el presente trabajo. A partir de este punto, los resultados y discusión se centrarán en estos modelos los cuales requieren un análisis más detallado.

4.1.3 Detalles de los modelos elegidos

Una vez elegidos estos modelos, es necesario profundizar en sus detalles. La posición de los N en la superficie es exactamente la posición en el hueco de 4 Cr para el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N, y en las posiciones de los Cr que rempazan para el $c(2 \times 2)$ -s-N. Estos se quedan exactamente en esas posiciones ya que son de alta simetría, las cuales siempre son más estables que cualquier otra posición sin simetría. La principal diferencia entre los modelos es la altura de los átomos con respecto a la superficie. Para visualizar esta diferencia, se puede hacer un corte vertical a la superficie. En este caso, se realizó un corte a lo largo del plano (110) para visualizar también la altura de los N y de los Cr de capas inferiores. El plano (110) atraviesa en diagonal la celda de simulación y se extiende por toda la vertical de esta. Este tiene la ventaja de que contiene todos los átomos representativos de los modelos.

En la Fig. 14 se muestra el plano (110) de los modelos de interés y de la superficie de Cr(001) limpia, para compararlas lado a lado. Para la superficie limpia en la Fig. 14c, la capa superior de la superficie limpia se

relajó hasta una distancia interplanar de 1.40 \AA (d_{12}), y la segunda capa a una de 1.49 \AA con respecto a la tercera (d_{23}), comparadas con una de 1.45 \AA en el bulto. Capas inferiores mantuvieron distancias interplanares muy cercanas a las del bulto. Para el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N, en la Fig. 14a, la primera capa se relajó hasta $d_{12} = 1.64 \text{ \AA}$, y la segunda se contrajo a $d_{23} = 1.36 \text{ \AA}$. Lo que pudiera indicar que el N adsorbido interactúa con los Cr directamente debajo de este, empujando hacia arriba la primera capa y hacia abajo la segunda. En este modelo, los N en el sitio hueco se encuentran ligeramente por encima de la superficie, a una distancia de 0.31 \AA de la primera capa de Cr (d_{N1}).

En el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N, mostrado en la Fig. 14b, la primera capa se relaja a $d_{12} = 1.52 \text{ \AA}$ y la segunda a $d_{23} = 1.60 \text{ \AA}$. Mientras que los N sustitucionales, descienden desde la altura de los Cr que remplazan en la superficie, hasta una altura cercana a la segunda capa de Cr (d_{N2}). Como los Cr se sitúan justo en el centro de un espacio de 4 Cr de la capa inferior, los N quedan justo en el medio de estos, y considerando que $d_{N2} = 0.20 \text{ \AA}$, los probablemente se encuentren en sitios hueco de la segunda capa. Así mismo, esto explicaría porque la expansión de d_{23} , ya que los N estarían interactuando con los Cr de la tercera capa.

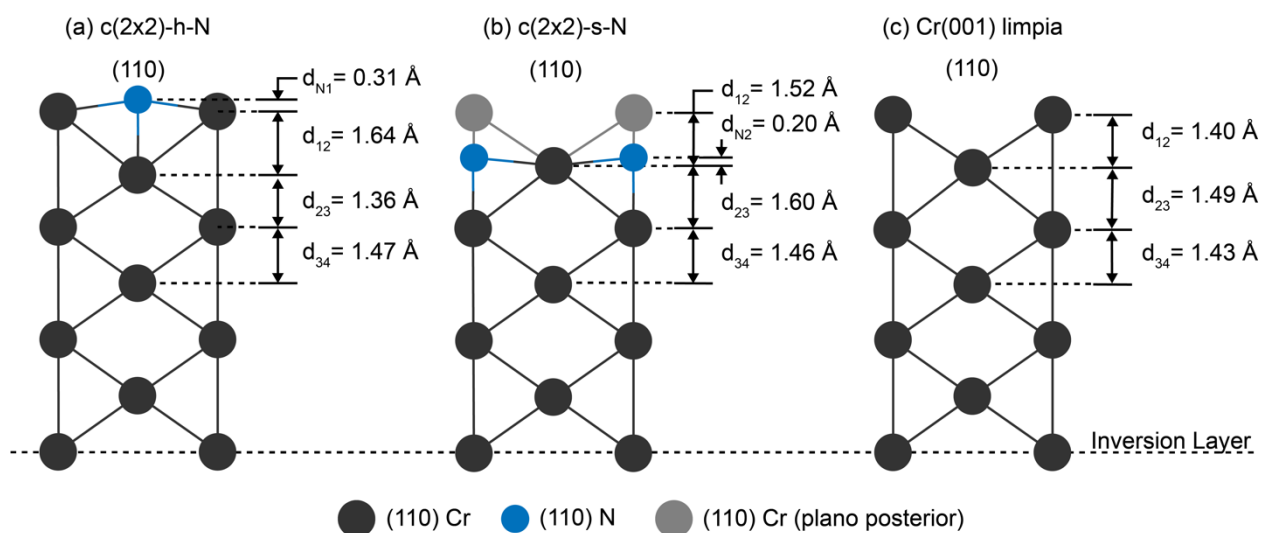


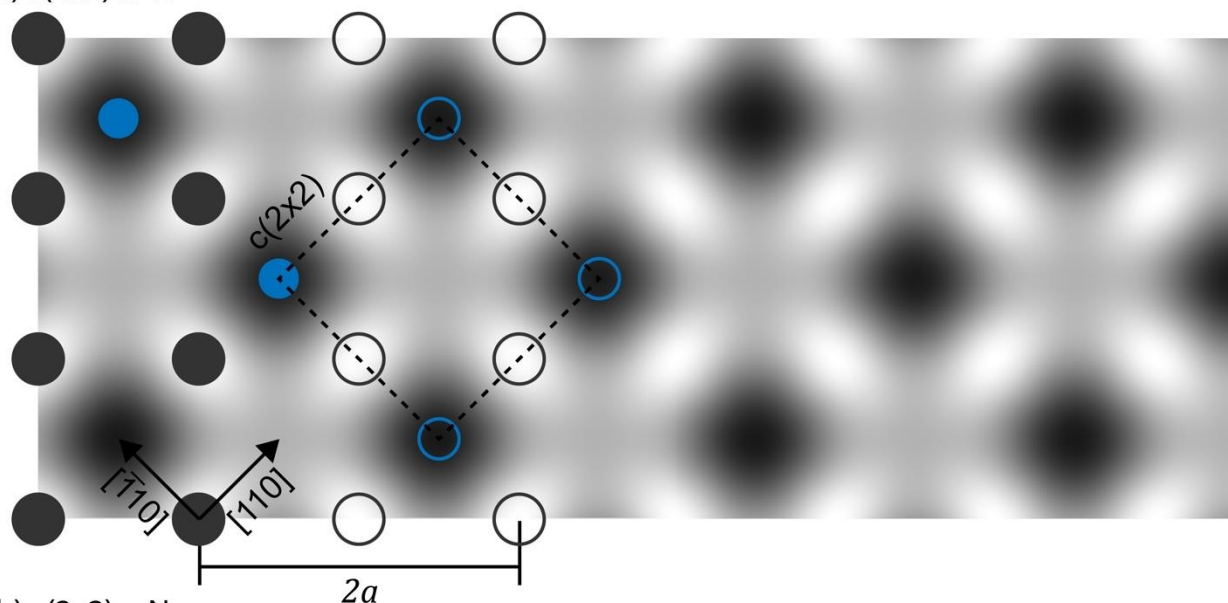
Figura 14. Corte transversal sobre el plano (001) para los modelos (a) $c(2 \times 2)$ -h-N y (b) $c(2 \times 2)$ -s-N, y para (c) la superficie limpia de Cr(001).

Para determinar la existencia experimental de estos dos modelos, se procedió a comparar imágenes de STM teóricas de los modelos propuestos, con imágenes de STM experimentales de dos muestras experimentales cuyo modelo de reconstrucción no había sido determinado.

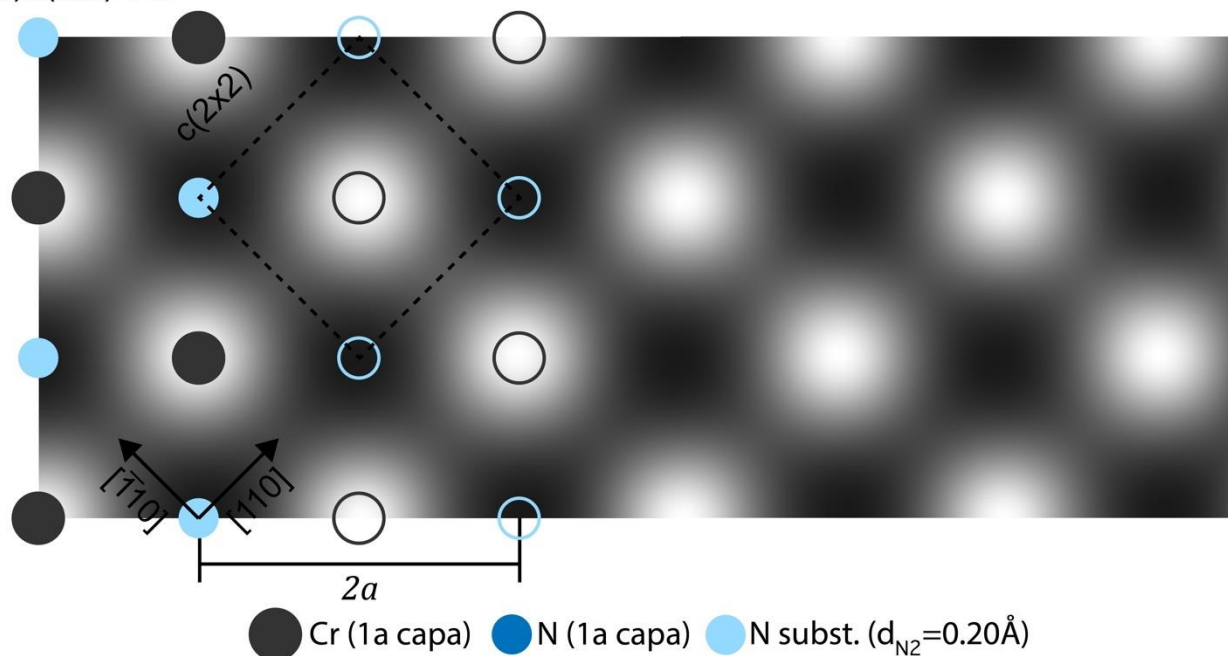
4.2 Imágenes de Microscopía de Efecto Túnel

Utilizando la aproximación de Tersoff-Hamann (TH) se simularon imágenes de STM para los modelos $c(2 \times 2)$ -h-N y $c(2 \times 2)$ -s-N. Al utilizar un voltaje negativo (-0.325 V), las partes más brillantes de la imagen corresponden a la densidad de los electrones más externos de los átomos superficiales, los cuales están cercanos a este voltaje; mientras que en las partes oscuras corresponden a regiones donde no hay densidad de electrones con estas características.

(a) $c(2 \times 2)$ -h-N



(b) $c(2 \times 2)$ -s-N



● Cr (1a capa) ● N (1a capa) ● N subst. ($d_{N_2}=0.20\text{\AA}$)

Figura 15. Imágenes teóricas de TH-STM para los modelos de reconstrucción relevantes. Del lado izquierdo se superponen las posiciones atómicas de los modelos.

En la Fig. 15a, se observa la imagen de TH-STM para el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N. En dicha imagen, los Cr de la superficie aparecen como los puntos más brillantes en la imagen, mientras que su densidad electrónica se distribuye hacia los sitios hueco no-ocupados. Caso contrario, los N en los sitios hueco ocupados, aparecen como puntos oscuros en la imagen ya que la densidad de los electrones del N está más lejos de la energía de Fermi. Todos los puntos se pueden describir en dos líneas paralelas en la dirección $[110]$ separadas por $(\sqrt{2}/2)a$. Sobre una línea están alternados puntos brillantes del Cr con puntos oscuros del N, mientras que en la otra línea se alternan puntos brillantes del Cr con la densidad distribuida de los sitios hueco desocupados.

En la Fig. 15b, se observa la imagen de TH-STM para el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N. En esta se observan los mismos puntos brillantes de los Cr y los oscuros de los N, sin embargo, ya no aparecen los sitios hueco desocupados. Ahora, aparecen solamente a manera de puente entre los Cr en las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$. En este caso, también podemos describir el modelo como una serie de dos líneas paralelas en la dirección $[110]$ separadas por $(\sqrt{2}/2)a$. En una línea están alternadamente los puntos brillantes del Cr con la densidad media Cr-Cr, mientras que en la otra línea, aparecen alternadas los puntos oscuros del N con la densidad media Cr-Cr.

4.2.1 Densidad Local de Estados y Diferencia de Espín

Para explicar la apariencia de las imágenes de STM de TH, podemos analizar la densidad local de estados (DLDE) en la superficie. Esta densidad es un mapa de las energías de los electrones en la superficie, por lo que, separando las contribuciones de los Cr de la superficie, los de la segunda capa, y los N, podemos determinar que densidad de electrones estamos observando en las imágenes de TH-STM. Las energías de las DLDE están centradas en la energía de Fermi (E_F). Esta es la energía que separa los orbitales (estados) ocupados con electrones de los orbitales desocupados. Los estados ocupados se encuentra por debajo de E_F , mientras que los desocupados por encima. Así mismo, la DLDE está separada horizontalmente según el espín del electrón en cada orbital. Los electrones con espín arriba aparecen por encima del 0, mientras que los electrones con espín abajo aparecen por debajo del 0.

En el panel superior de la Fig. 16, se muestra la DDLE de la superficie de Cr(001) limpia. En esta, la mayoría de los estados ocupados de los Cr de la superficie están con espín arriba, confirmando así el ferromagnetismo de la superficie. Mientras que la mayoría de estados ocupados de la segunda capa de Cr

se encuentran con espín abajo, tal y como se espera del antiferromagnetismo por capas del Cr(001). Para el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N en el panel central de la Fig. 16, la distribución de estados de los Cr de la superficie y de la segunda capa es bastante similar a la de la superficie limpia. También observamos una pequeña cantidad de estados ocupados de los Cr de la superficie cerca de la energía de Fermi, los cuales corresponden a la densidad de electrones observada en la imagen de TH-STM.

Por otro lado, los estados de los electrones del N, están bastante alejados de la energía de Fermi, por lo que no aparecen en las imágenes de TH-STM. Para el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N en el panel inferior de la Fig. 16 también se observa una distribución de estados similar a la de la superficie limpia de Cr(001). Sin embargo, en este caso hay un pequeño decremento en la cantidad de estados cerca de la energía de Fermi, la cual es de esperar debido a que se quitaron la mitad de átomos de Cr de la superficie. Para el N, hay una pequeña contribución de estados cerca de la energía de Fermi; es improbable que se observe esta contribución en las imágenes de STM ya que en este caso los N están a una altura mucho más cercana a la segunda capa.

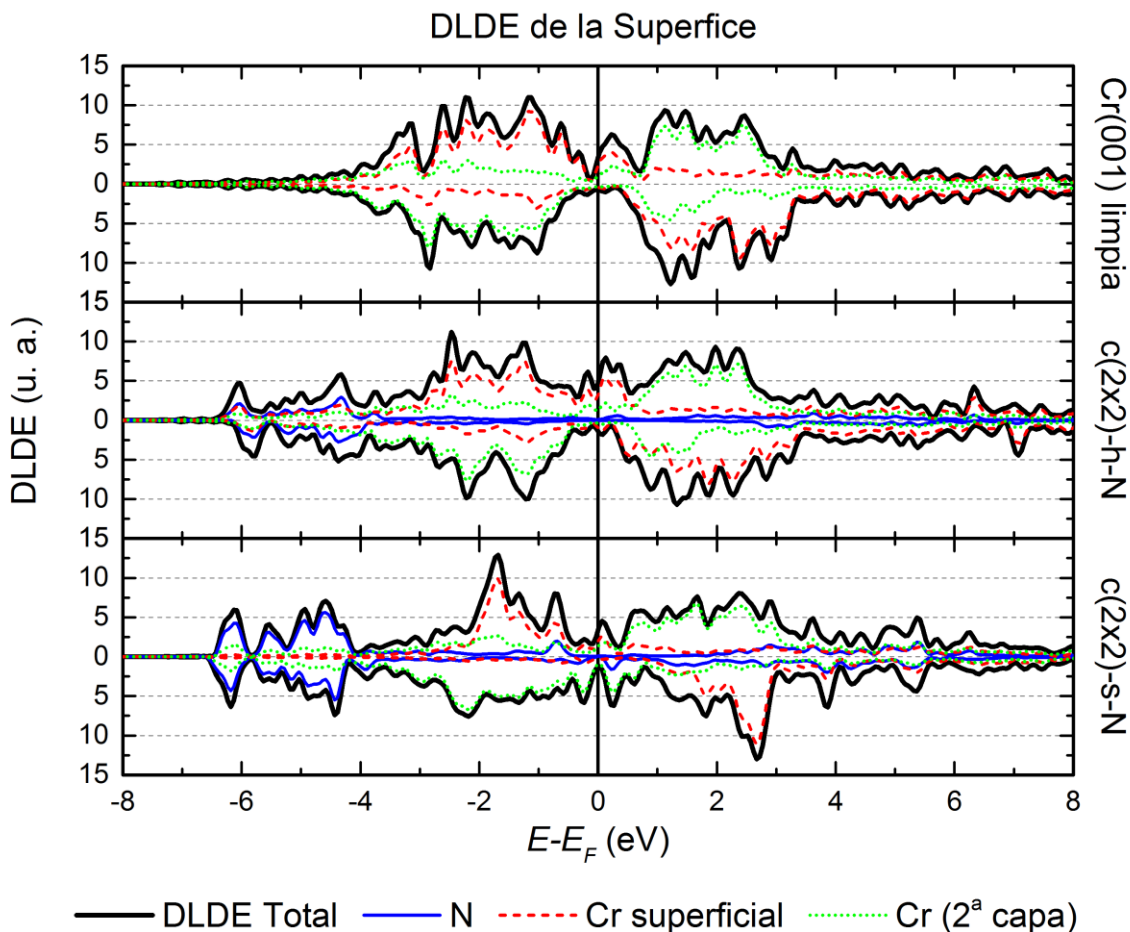


Figura 16. Densidad local de estados en la superficie para (sup.) el Cr(001) limpio, (cen.) el modelo c(2x2)-h-N, y (inf.) el modelo c(2x2)-s-N. La energía se muestra con respecto a la energía de Fermi.

Así mismo, podemos aprovechar la diferencia en espines entre capas de Cr y los N para diferenciar las contribuciones a la densidad electrónica. Para esto, podemos proyectar la diferencia de espín en un plano 2D equivalente al plano donde se tomó la imagen de TH-STM. La diferencia de espín nos indica las regiones en donde hay más densidad electrónica de un espín que del otro, siguiendo $\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$. En la escala de colores de la Fig. 17, el amarillo representa una mayoría de espín arriba superior a 0.4 unidades atómicas, el magenta representa una igualdad de ambos espines, y el azul cielo representa una mayoría de espín abajo superior a las 0.4 unidades atómicas. Cabe a mencionar que en las imágenes de TH-STM no se puede diferenciar la orientación del espín de las densidades electrónicas observadas. Debido a esto, conocer la diferencia de espín en este plano nos ayuda a interpretar las imágenes de TH-STM.

En el caso del modelo $c(2 \times 2)$ -h-N en el panel superior de la Fig. 17, la densidad de los Cr se observa de color amarillo, por lo que estos solo pueden ser los Cr de la superficie con espín arriba. Los N aparecen con una pequeña mayoría de espín arriba que va decreciendo hasta su centro, este efecto se discutirá en la sección 4.4. En los sitios hueco desocupados, la diferencia de espín va desde el naranja hasta el rojo en el centro. Esto significa que hay una mayor contribución espín arriba, la cual solo puede venir de los Cr en la superficie. El comportamiento del modelo $c(2 \times 2)$ -s-N, en el panel inferior de la Fig. 17, es bastante similar al otro modelo. Las únicas diferencias notables son el tamaño de las densidades de los Cr y la ausencia de los sitios hueco desocupados. En este modelo también se descarta la aparición de densidad electrónica de los Cr de la segunda capa ya que la preferencia por espín arriba es clara.

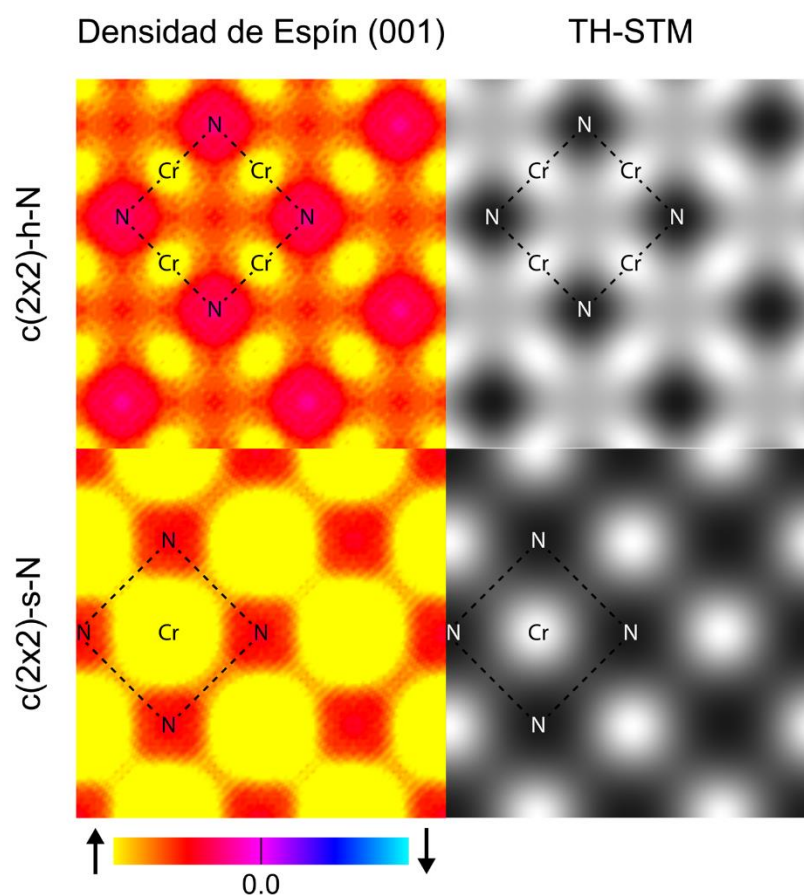


Figura 17. (izquierda) Proyecciones de densidad de diferencia de espín sobre el plano (001) equivalente a las imágenes de TH-STM de los dos modelos calculados. (derecha) Imágenes de TH-STM equivalentes a las proyecciones.

4.2.2 Comparación experimental

Para comprobar la existencia experimental de los dos modelos, se compararon con datos de STM de dos muestras de Cr(001) con N adsorbido. Primero se comprobó que ambas muestras tuvieran una reconstrucción del tipo $c(2 \times 2)$. Para ambas muestras, en la Fig. 18a-b se muestra la correspondencia en parámetro de red con la reconstrucción $c(2 \times 2)$, la cual tiene por lado $\sqrt{2}a$. El valor teórico obtenido fue de 4.1 Å, mientras que para (a) fue de 4.3 Å y para (b) 4.2 Å, por lo que ambas muestras sí presentan una reconstrucción $c(2 \times 2)$.

Mediante una inspección visual podemos asignar tentativamente modelos a ambas muestras. Para la Fig. 18a, la densidad electrónica en la superficie se observa bastante homogénea entre los puntos oscuros, por lo que podemos asignarle el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N ya que también muestra esta característica. Mientras que para la Fig. 18b, la densidad de los Cr es bastante localizada, e inclusive se pueden distinguir los puentes Cr-Cr con densidad electrónica media del modelo $c(2 \times 2)$ -s-N.

Para asociar definitivamente los modelos a sus respectivas muestras, hay que determinar precisamente la ubicación de los átomos en la superficie. Para esto, se pueden utilizar los perfiles de línea, los cuales indican la altura de la densidad electrónica a lo largo de dicha línea. Tomando dos perfiles de línea paralelos a lo largo de las direcciones $[110]$ o $[1\bar{1}0]$, separados por $(\sqrt{2}/2)a$, podemos comparar las posiciones de los átomos con ayuda de la discusión realizada al comienzo de la sección 4.2.

Los perfiles de línea en la Fig. 18c, corresponden al modelo $c(2 \times 2)$ -h-N y van a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$. En el perfil de la línea negra, los Cr de la superficie se observan como las crestas, mientras que los espacios huecos entre estos aparecen como los valles. Para la línea roja, los N aparecen como valles ya que no aportan a la densidad electrónica observada con el STM, mientras que las crestas corresponden a los Cr de la superficie. Comparando lado a lado ambos perfiles, podemos observar como los valles de los N en la línea negra se alinean con las crestas de los Cr en la línea roja. Esto sucede ya que en la dirección perpendicular ($[110]$), estos están alineados, tal y como sucede en el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N.

Por otro lado, los perfiles de línea en la Fig. 18d, corresponden al modelo $c(2 \times 2)$ -s-N y van a lo largo de la dirección $[110]$. En el perfil de la línea negra también los Cr de la superficie se observan como crestas, mientras que los espacios entre estos muestran valles de la densidad media de la interacción Cr-Cr. En la línea roja, las crestas corresponden a la misma densidad media de Cr-Cr, mientras que los valles son los espacios con N y sin densidad electrónica. Comparando lado a lado los perfiles, encontramos que las

crestas en la línea negra de los Cr superficiales se alinean con las crestas de la línea roja de las densidades Cr-Cr. Esta alineación aparece ya que estas características están sobre la dirección perpendicular $[1\bar{1}0]$ en el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N.

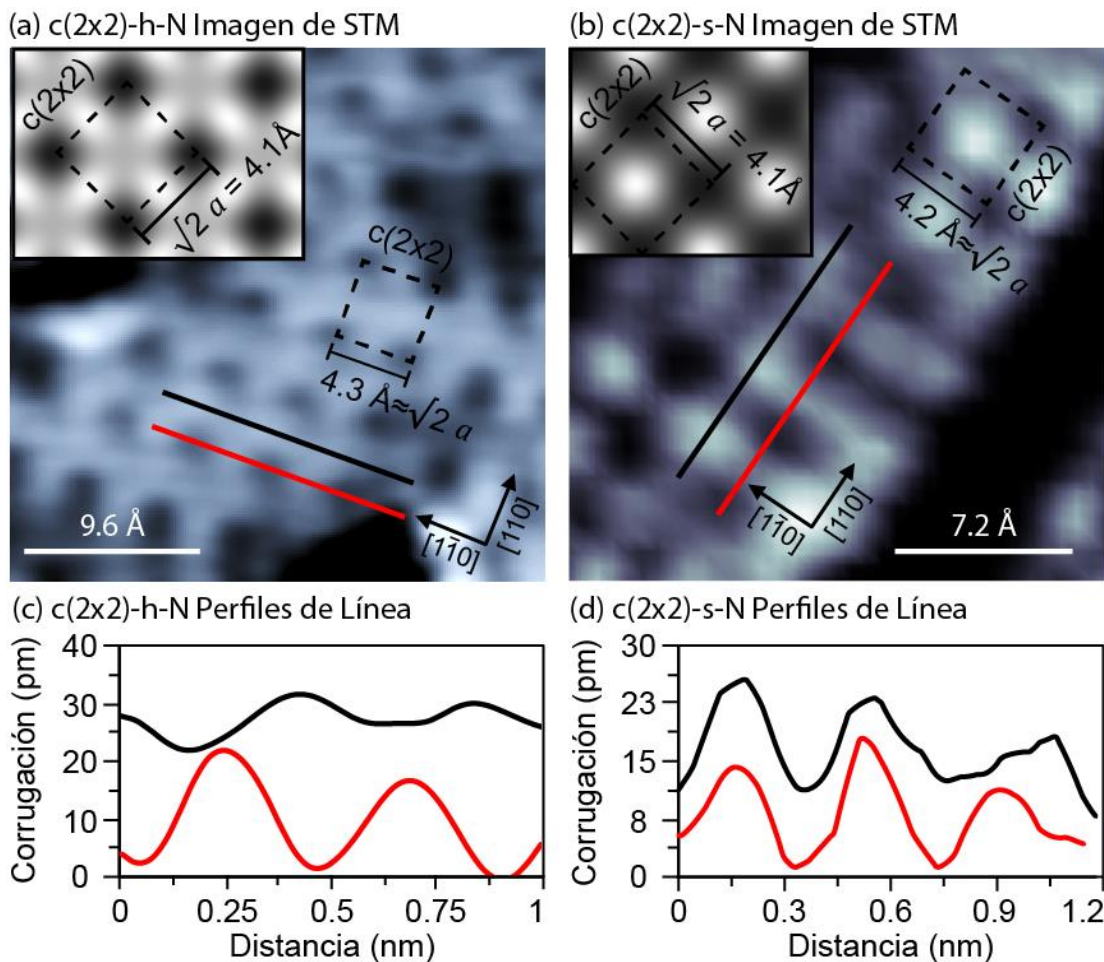


Figura 18. Imágenes de STM experimentales para los modelos (a) $c(2 \times 2)$ -h-N y (b) $c(2 \times 2)$ -s-N. Los recuadros muestran las imágenes correspondientes de TH-STM (no a escala). (c) Perfiles de línea correspondientes a las líneas marcadas en (a), y (d) perfiles de línea correspondientes a las líneas marcadas en (b).

Por último, se comparó la periodicidad de las imágenes experimentales y las de TH mediante una transformación de Fourier (TF). La TF permite conocer el espacio recíproco de la red reconstruida. Para una red cuadrada, su red recíproca es también una red cuadrada con vectores primitivos recíprocos a los de la red original. Esto se visualiza en la imagen de TF como un cuadrado con 4 puntos en sus vértices. Este también es el caso del modelo $c(2 \times 2)$ -s-N, ya que, al poner los N en las posiciones de los Cr, la periodicidad de los átomos en la superficie no cambia.

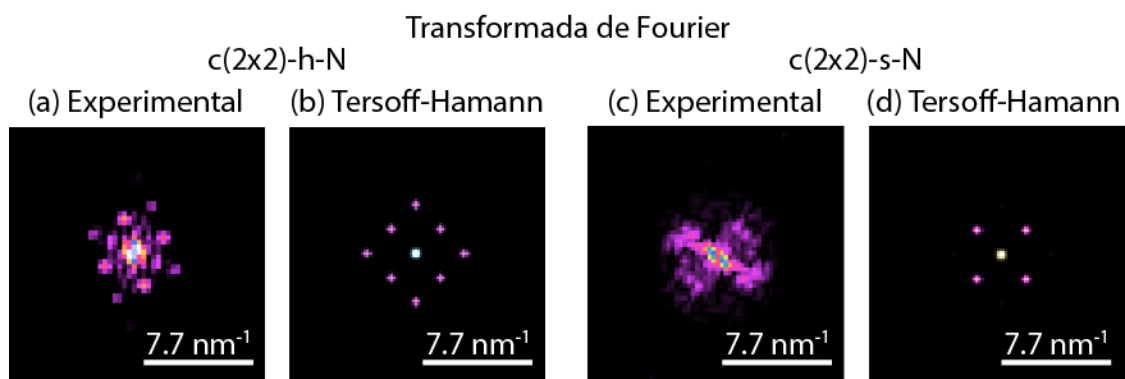


Figura 19. Imágenes de la transformación de Fourier de las (a, c) imágenes de STM experimentales y de las (b, d) imágenes de TH-STM, para los modelos (a-b) $c(2 \times 2)\text{-h-N}$ y (c-d) $c(2 \times 2)\text{-s-N}$.

La periodicidad en el espacio recíproco de la red cuadrada la podemos observar en la Fig. 19c-d. En la TF-TH (d), la periodicidad de la red cuadrada es bastante clara ya que la imagen transformada es una imagen ideal. La imagen experimental (c) tiene una definición menor debido a las imperfecciones de la muestra, sin embargo, la correspondencia en tamaño y forma con la imagen de TF-TH se aprecia.

En cambio, para el modelo $c(2 \times 2)\text{-h-N}$, la periodicidad de los átomos de la superficie es distinta. En este modelo, al colocar los N en los sitios hueco y no en las posiciones de los Cr, se forma otra subred cuadrada encima de la red cuadrada de los Cr. La subred cuadrada de N cambia la periodicidad de la superficie, como se puede apreciar en los 4 puntos adicionales que aparecen en la Fig. 19a-b. En este caso, la correspondencia entre las imágenes de TF experimental y de TH es bastante clara.

Utilizando la evidencia visual, las posiciones de los átomos en las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$, y la correspondencia de las imágenes de TF-experimental y TF-TH, podemos asignar el modelo de reconstrucción $c(2 \times 2)\text{-h-N}$ a la muestra en la Fig. 18a, y el modelo $c(2 \times 2)\text{-s-N}$ a la muestra en la Fig. 18b. Así mismo, la imagen de STM de la muestra $c(2 \times 2)\text{-h-N}$ confirma con detalle atómico la reconstrucción propuesta por Sporn y colaboradores. Por otro lado, con esta comparación teórica-experimental, se propone y confirma por primera vez la existencia del modelo de $c(2 \times 2)\text{-s-N}$.

4.3 Propiedades Magnéticas de la Superficie

Para comprobar el comportamiento magnético de ambos modelos, se realizó una proyección de la diferencia de espín en dos planos (110) separados por $(\sqrt{2}/2)a$. Los dos planos permiten visualizar el comportamiento del espín en los sitios hueco ocupados y desocupados del modelo $c(2 \times 2)$ -h-N. En el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N permite visualizar los Cr restantes de la superficie y los N substitucionales.

Para el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N en la Fig. 20a-b, el ferromagnetismo superficial se mantiene con la mayoría de espín arriba en los átomos de Cr de la superficie. Así mismo, el antiferromagnetismo por capas se mantiene hasta la capa de inversión (S-6). Por otro lado, se observa una pequeña mayoría del espín abajo en el N del sitio hueco (ver Fig. 20b). Esta pequeña diferencia es probablemente inducida por la mayoría de electrones con espín arriba de los Cr que forman el sitio hueco. También, al no estar enlazados a una capa superior, los Cr tienen un moderado exceso de electrones con espín arriba. Este exceso se observa como una densidad de espín arriba más grande que la de los Cr de capas inferiores.

Las características de la densidad de espín también se ven reflejadas en los momentos magnéticos de los átomos. Los Cr de la superficie tienen un momento magnético de $2.71 \mu_B$, considerablemente cerca del valor experimental de $2.4 \mu_B$. Los momentos magnéticos de capas inferiores se van reduciendo hasta valores cercanos a los del bulto. Para los N en el sitio hueco en la Fig. 20b, se observa un ligero magnetismo de $-0.22 \mu_B$ correspondiente a su pequeña preferencia por espín abajo. Así mismo, el Cr justo debajo del N, presenta una supresión de su densidad de espín y su momento magnético debido a la densidad electrónica del N. Esta supresión también va decreciendo hacia capas inferiores.

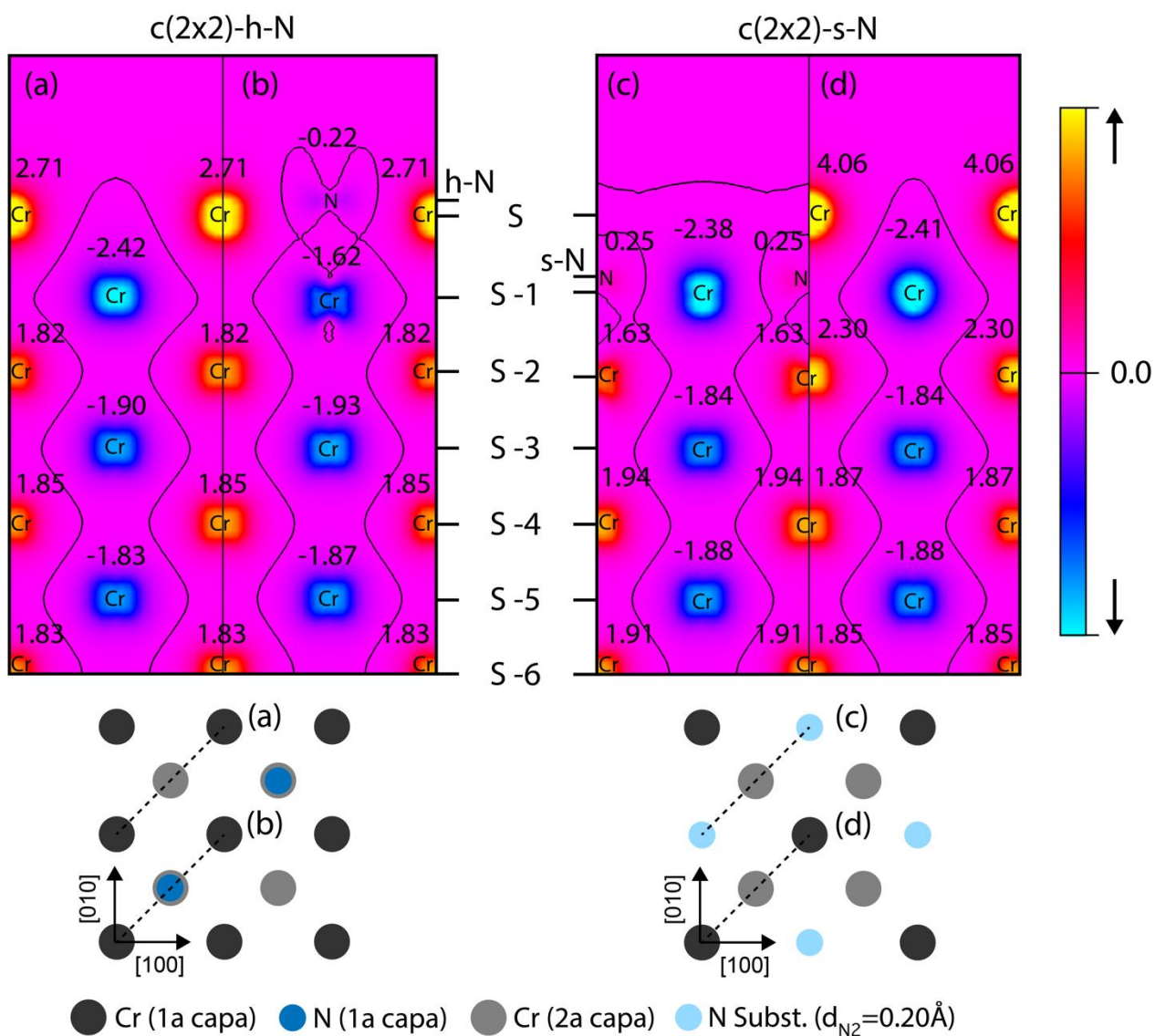


Figura 20. Densidades de espín proyectadas en dos planos (110) distintos y momentos magnéticos (μ_B) para los modelos (a-b) $c(2 \times 2)$ -h-N y (c-d) $c(2 \times 2)$ -s-N. En la parte inferior se muestran los planos visualizados sobre la superficie (001).

Para el modelo $c(2 \times 2)$ -s-N en la Fig. 20c-d, el comportamiento de las densidades de espín es bastante similar a las del modelo $c(2 \times 2)$ -h-N. En este caso, los N sustitucionales tienen una pequeña densidad espín arriba, ya que están interactuando con los Cr de la segunda capa, y tienen un momento magnético similar a los N en el sitio hueco ($0.25 \mu_B$). También, en la Fig. 20d, se observa que los Cr debajo de los N sustitucionales tienen una menor densidad de espín y un momento magnético reducido ($1.63 \mu_B$), al igual que en el modelo $c(2 \times 2)$ -h-N, sugiriendo que los N sustitucionales están adsorbidos en sitios hueco de la segunda capa. Los Cr restantes de la superficie tienen un momento magnético mayor a los Cr del otro

modelo ($4.06 \mu_B$). Esto sucede ya que los Cr de la superficie están enlazados entre sí y al retirar algunos de ellos, los electrones enlazantes con espín arriba se localizan alrededor del átomo, aumentando la densidad de espín arriba en este.

Capítulo 5: Conclusiones

Se determinaron 3 modelos de reconstrucción termodinámicamente estables para el Cr(001) inducido con N: $p(1 \times 1)$ -h-N, $c(2 \times 2)$ -h-N, y $c(2 \times 2)$ -h-N. Además, se encontró como estable un modelo con media monocapa de Cr en la superficie, el $c(2 \times 2)$ -v-Cr. Los modelos que cumplen con las particularidades de ser del tipo $c(2 \times 2)$ e incorporar N, son el $c(2 \times 2)$ -h-N y el $c(2 \times 2)$ -s-N. Estos requerimientos se establecieron a partir de evidencia teórica y experimental anterior.

De los modelos de interés, el $c(2 \times 2)$ -h-N y $c(2 \times 2)$ -s-N, se encontró evidencia experimental de ambos utilizando datos de STM. Para esto se realizó una comparación visual entre imágenes de STM experimentales e imágenes de STM de Tersoff-Hamann (teóricas). También se determinaron las posiciones de los átomos en la superficie para ambas muestras para comprobar su correspondencia con los dos modelos. Por último, se comprobó el acuerdo en la periodicidad de las imágenes teóricas y experimentales realizándoles una transformación de Fourier para analizar su red recíproca.

Con base en las densidades de espín y los momentos magnéticos, en ambos modelos se preserva el antiferromagnetismo topológico de la superficie de Cr. También se determinó que los N sustitucionales descienden desde la posición en la que remplazaron al Cr en la superficie, hasta sitios hueco de la segunda capa de Cr.

Al ser estables experimentalmente y preservar las características magnéticas del Cr(001), ambos modelos de reconstrucción pueden ser considerados para formar interfaces de dispositivos con polarización de intercambio. Así mismo, se lograron determinar mediante primeros-principios dos modelos de reconstrucción de N sobre Cr(001), con apoyo en evidencia experimental de STM. Uno de estos modelos, el $c(2 \times 2)$ -s-N, se propuso y comprobó experimentalmente por primera vez en el presente trabajo.

Literatura Citada

- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston. Retrieved from https://books.google.com.mx/books/about/Solid_State_Physics.html?id=1C9HAQAIAAJ&redir_esc=y
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... Chazelas, J. (1988). Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, *61*(21), 2472–2475. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
- Bechstedt, F. (2003a). Defects (pp. 293–315). https://doi.org/10.1007/978-3-642-55466-7_7
- Bechstedt, F. (2003b). *Principles of Surface Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-55466-7>
- Bechstedt, F. (2003c). Reconstruction Elements (pp. 133–185). https://doi.org/10.1007/978-3-642-55466-7_4
- Bhatti, S., Sbiaa, R., Hirohata, A., Ohno, H., Fukami, S., & Piramanayagam, S. N. (2017). Spintronics based random access memory: a review. *Materials Today*, *20*(9), 530–548. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2017.07.007>
- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., & Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, *39*(7), 4828–4830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>
- Blügel, S., Pescia, D., & Dederichs, P. H. (1989). Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface. *Physical Review B*, *39*(2), 1392–1394. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1392>
- Corbett, J. P., & Smith, A. R. (2018). Applying a difference ratio method in spin-polarized scanning tunneling microscopy to determine crystalline anisotropies and antiferromagnetic spin alignment in Cr(0 0 1) c(2 × 2). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *465*, 626–633. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.06.037>
- Ferguson, P. E. (1978). On the experimental determination of a ferromagnetic surface layer in antiferromagnetic chromium. *Journal of Applied Physics*, *49*(3), 2203–2205. <https://doi.org/10.1063/1.324731>
- Fu, C. L., & Freeman, A. J. (1986). Structural, electronic, and magnetic properties of Au/Cr/Au(001) sandwiches: Theoretical total-energy studies. *Physical Review B*, *33*(3), 1611–1620. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.1611>
- Gewinner, G., Peruchetti, J. C., Riedinger, R., & Jaegle, A. (1980). Surface energy bands observed in photoemission from a (1 × 1)-N structure on Cr (100). *Solid State Communications*, *36*(9), 785–788. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90012-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90012-5)
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics Condensed Matter*, *29*(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>

- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Klebanoff, L. E., Robey, S. W., Liu, G., & Shirley, D. A. (1984). Observation of a surface magnetic phase transition on Cr(100). *Physical Review B*, 30(2), 1048–1051. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1048>
- Klebanoff, L. E., Victora, R. H., Falicov, L. M., & Shirley, D. A. (1985). Experimental and theoretical investigations of Cr(001) surface electronic structure. *Physical Review B*, 32(4), 1997–2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.1997>
- Kleiber, M., Bode, M., Ravlić, R., Tezuka, N., & Wiesendanger, R. (2002). Magnetic properties of the Cr(001) surface studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 240(1–3), 64–69. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00739-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00739-9)
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001a). Electron Density and Hole Functions. In *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (pp. 19–28). Wiley-VCH Verlag GmbH. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600043.ch2/summary>
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001b). Elementary Quantum Chemistry. In *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (pp. 3–18). Wiley-VCH Verlag GmbH. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600043.ch1/summary>
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001c). The Electron Density as the Basic Variable: Early Attempts. In *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (pp. 29–32). Wiley-VCH Verlag GmbH. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600043.ch3/summary>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Lagoute, J., Kawahara, S. L., Chacon, C., Repain, V., Girard, Y., & Rousset, S. (2011). Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of chromium on a Cr(001) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(4), 045007. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/4/045007>
- Meier, F., Pescia, D., & Schriber, T. (1982). Oxygen-Induced Magnetism of the Nonreconstructed Chromium (100) Surface. *Physical Review Letters*, 48(9), 645–648. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.645>
- Meiklejohn, W. H., & Bean, C. P. (1957). New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 105(3), 904–913. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Mukherjee, M. N., Sengupta, K., & Sen, B. K. (1985). On nitride formation on chromium (001) surface. *Journal of Materials Science Letters*, 4(6), 653–655. <https://doi.org/10.1007/BF00726952>

- Nogués, J., & Schuller, I. K. (1999). Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192(2), 203–232. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)
- Oka, H., & Sueoka, K. (2006). Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of $c(2 \times 2)$ reconstructed Cr(001) thin film surfaces. *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08D302. <https://doi.org/10.1063/1.2173634>
- Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift Für Physik*, 31(1), 765–783. <https://doi.org/10.1007/BF02980631>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Schmid, M., Pinczolits, M., Hebenstreit, W., & Varga, P. (1997). Segregation of impurities on Cr(100) studied by AES and STM. *Surface Science*, 377–379, 1023–1027. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01539-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01539-7)
- Sporn, M., Platzgummer, E., Pinczolits, M., Hebenstreit, W., Schmid, M., Hofer, W., & Varga, P. (1998). Anti-corrugation and nitrogen $c(2 \times 2)$ on Cr(100): STM on atomic scale and quantitative LEED. *Surface Science*, 396(1–3), 78–86. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00660-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00660-2)
- Takeuchi, N., & Ulloa, S. E. (2002). First-principles calculations of the structural and electronic properties of the ScN(001) surface. *Physical Review B*, 65(23), 235307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235307>
- Tersoff, J., & Hamann, D. R. (1985). Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2), 805–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>
- The Editors of Encyclopedia Britannica. (2018). Miller indices. In *Encyclopædia Britannica*. Encyclopædia Britannica, inc. Retrieved from <https://www.britannica.com/science/Miller-indices>
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- Villars Pierre, & and Cenzual, K. (Eds.). (2012). Cr Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012.” *SpringerMaterials*. Retrieved from https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0250070
- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., ... Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5546), 1488–1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>