



**UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA**  
*La Universidad Católica del Ecuador*

**ÁREA BIOLÓGICA**

**TITULACIÓN DE INGENIERO QUÍMICO**

**Modelación químico-cuántico de codopaje de nitrógeno y  
magnesio en  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN**

**AUTORA:** Jácome Valdivieso, Soraya Stephanía

**DIRECTOR:** Stashans, Arvids, Ph. D.

Loja- Ecuador

2013

## CERTIFICACIÓN

Ph. D. Arvids Stashans

**DOCENTE DE LA TITULACIÓN**

De mi consideración:

El presente trabajo de fin de titulación: “Modelación químico-cuántico de codopaje de nitrógeno y magnesio en  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ”, realizado por Soraya Stephanía Jácome Valdivieso, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, octubre de 2013

f) \_\_\_\_\_

Ph.D. Arvids Stashans

C.I:

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, SORAYA STEPHANÍA JÁCOME VALDIVIESO declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: “MODELACIÓN QUÍMICO-CUÁNTICO DE CODOPAJE DE NITRÓGENO Y MAGNESIO EN  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, de la titulación de Ingeniería Química, siendo Ph.D. Arvids Stashans director del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 67 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.

f) \_\_\_\_\_

Autora: Soraya Jácome Valdivieso

Cédula: 110435689-2

## DEDICATORIA

A mis queridos padres,  
a mi hermana, a mi familia  
y amigos, que me han  
brindado su apoyo siempre.

## AGRADECIMIENTO

La felicidad de ver plasmado en estas hojas el anhelo materializado que perseguí durante este, uno de los períodos más gratificantes de mi vida actual, es sencillamente indescriptible. El río por el cual navegué, a veces de aguas mansas, otras veces caudaloso, hoy desemboca en el mar de la vida; ahora, el compromiso deja de ser personal, para convertirse en desinteresada lucha por el bien colectivo. Este, un gran triunfo, no quiero llamarlo solo mío, sino compartirlo, otorgando justos créditos a todos quienes, de una u otra manera, formaron parte del estupendo elenco de mi vida personal y académica.

Mi infinito agradecimiento a Dios, tu cobijo prolongado, y tu voluntad generosa para conmigo, hacen de mí lo que ahora soy. Me asignaste un camino, y me proveíste de fuerza para completarlo; aquí estoy ahora, dispuesta a aportar y servir, en tu nombre.

A mis ángeles terrenales, sin quienes no habría podido lograrlo. Mis escultores abnegados, de valores y buenos principios. Mis eternos compañeros, y por quienes vivo: Gustavo y Soraya. A mi mejor amiga; gran parte de razón de mi lucha, para convertirme en su ejemplo a seguir, igual como ella me inspira y alienta a ser mejor siempre: mi hermana Rosalía.

Un merecido y extensivo agradecimiento al Ph. D. Arvids Stashans por su acertada guía, clave fundamental durante la planificación, realización y terminación del presente trabajo de investigación. Su generosa impartición de conocimientos y su amplio saber, serán siempre para mí, un motivo de admiración.

Al servicial Grupo de Físicoquímica de Materiales del IQA, a la Ph. D. Silvia González, al Ing. Richard Rivera, mi eterna gratitud por sus ideas y sugerencias aportadas.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
RESUMEN.....	9
ABSTRACT .....	10
PRESENTACIÓN .....	11
Fin del Trabajo de Investigación: .....	11
Propósitos del Trabajo de Investigación:.....	11
Componentes del Trabajo de Investigación:.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
ANTECEDENTES .....	14
CAPÍTULO I.....	16
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
1.1 Métodos mecano-cuánticos .....	17
1.1.1 Ecuación de Schrödinger. ....	17
1.1.2 Teoría del Funcional de la Densidad.....	19
1.2 Funciones de intercambio y correlación.....	19
1.2.1 LDA: Aproximación local de la densidad. ....	20
1.2.2 GGA: Aproximación de gradiente generalizado. ....	21
1.2.3 Pseudopotencial PAW. ....	21
1.3 Cristales.....	22

1.3.1 Redes Cristalográficas.....	23
1.3.2 Espacio recíproco.....	24
1.4 Defectos en Cristales.....	25
1.4.1 Defecto de sustitución. ....	27
1.5 Programas Computacionales.....	27
1.5.1 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). ....	27
1.5.2 Materials Studio.....	28
1.5.3 VMD.....	28
CAPÍTULO II.....	29
METODOLOGÍA.....	30
2.2 Supercelda.....	32
2.3 Dopaje.....	34
2.4 Codopaje.....	35
CAPÍTULO III.....	36
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	37
3.1 Dopaje.....	37
3.1.1 Análisis de la microestructura.....	37
3.1.1 Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas. ....	39
3.2 Codopaje.....	42
3.2.1 Caso I.....	42
3.2.1.1 <i>Análisis de la microestructura</i> .....	43
3.2.1.2 <i>Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.</i> ....	46
3.2.2 Caso II.....	47
3.2.2.1 <i>Análisis de la microestructura</i> .....	47

3.2.2.2	<i>Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.</i>	49
3.2.3	Caso III.	50
3.2.3.1	<i>Análisis de la microestructura.</i>	50
3.2.3.2	<i>Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.</i>	52
CAPÍTULO IV		54
4.1	Conclusiones	55
4.2	Recomendaciones	57
Referencias Bibliográficas		58
ANEXO		60
Quantum-chemical study of nitrogen and magnesium codoping in $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		61



## RESUMEN

Mediante el uso de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DTF), dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y empleando el proyector de ondas aumentadas (PAW), se realizó el estudio del cristal  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> copodado con impurezas de nitrógeno y magnesio. Se consideraron tres casos, cada uno a una distancia entre las impurezas. Para el primer caso se consideró una distancia inicial de 9 Å entre ellas, luego se acercaron a 6 Å (segundo caso) y el último a 4 Å. Para cada uno de los casos se analizaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas. En el último de ellos, debido a la cercanía de los defectos puntuales, se encontró conductividad eléctrica tipo p. Los resultados logrados están acordes con datos obtenidos experimentalmente.

**PALABRAS CLAVE:**  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; DFT+U; Microestructura; Conductividad tipo p; Magnetismo.

## ABSTRACT

Through the use of first-principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) within the Generalized Gradient Approximation (GGA), a study of the defective  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal has been performed with nitrogen and magnesium impurities. Three cases have been considered, each with different distance between them. For the first case we considered 9 Å as an initial distance between them, then it was reduced to 6 Å (second case), and the last one was considered to 4 Å. Structural, electronic and magnetic properties have been studied in the different cases. In the last one, due to the proximity of the point defects, p-type conductivity was found. The obtained results are consistent with available experimental data.

**KEYWORDS:**  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; DFT+U; Microstructure; p-type conductivity; Magnetism.

## PRESENTACIÓN

### **Fin del Trabajo de Investigación:**

Obtener un modelo que nos permita estudiar las diferentes propiedades del material en presencia de defectos para su posible aplicación en virtud de los cambios en su conductividad eléctrica.

### **Propósitos del Trabajo de Investigación:**

Obtener un modelo mediante la aplicación de métodos teóricos para estudiar y analizar sus diferentes propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas y compararlas con estudios experimentales.

### **Componentes del Trabajo de Investigación:**

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se desea analizar cómo cambian las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, debido a la presencia de impurezas de nitrógeno y magnesio en  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

## INTRODUCCIÓN

Desde principios del siglo XX se han dado grandes adelantos tecnológicos, que ha mejorado nuestra calidad de vida, colaborando en el desarrollo y superación de países en vías de desarrollo, rechazando teorías pasadas donde se creía que la tecnología era un lujo destinado únicamente para países desarrollados [1].

El constante estudio e investigación han permitido aplicar conocimientos en nuevos campos tecnológicos como es el caso de la opto-eléctrica, que es la unión de los sistemas ópticos y eléctricos, y cuyo funcionamiento básicamente se relaciona con la luz. Esto conlleva a la aparición de una gran variedad de dispositivos que pueden generar luz (energía luminosa) con la ayuda de estímulos eléctricos (energía eléctrica). Para la elaboración de dispositivos que aprovechen estas características se recurre a cierto tipo de materiales que poseen propiedades especiales.

Los óxidos conductores transparentes (TCO, *transparent conducting oxide*), son los responsables de que se obtenga la tecnología opto-eléctrica debido al valor de su ancho de banda de energías prohibidas, que brinda propiedades interesantes, como es el caso de prevenir la absorción de la luz visible por la excitación de electrones a través de su separación. Con la ayuda de los materiales TCO, se ha desarrollado dispositivos que necesitan conducir la electricidad y a su vez ser transparentes, como por ejemplo células fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs, *light-emitting diode*) [2], etc. Para construir esta tecnología opto-eléctrica se necesita de materiales semiconductores, que pueden ser de tipo n, (que es aquel donde existen electrones libres en exceso) o tipo p (que es cuando existen huecos en exceso en un material) [3].

Para este estudio se eligió una matriz de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  de tipo corindón, ya que es un material muy importante desde el punto de vista tecnológico y científico. Es utilizado en la industria como catalizador y para protección contra la corrosión; también su energía de formación asociada es

muy favorable para el transporte atómico [4-5]. Desde el punto de vista teórico, principal interés del presente proyecto, en este compuesto existe una fuerte correlación electrónica; además de ser un aislante antiferromagnético [6].

En esta matriz de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  se estudiará los efectos de la presencia de impurezas (nitrógeno y magnesio). A esto se le denomina dopaje del cristal, y se realiza con el fin de modificar las diferentes propiedades del mismo. En esta investigación se agregan defectos puntuales diferentes por lo que el término correcto para denominar este proceso es “codopaje”.

Con el codopaje del cristal se espera obtener una semiconductividad eléctrica tipo p, y a su vez poder analizar los cambios en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas con la ayuda de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DTF, *density functional theory*), dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, *generalized gradient approximation*) y empleando el proyector de ondas aumentadas (PAW, *projector augmented wave*), para describir la densidad electrónica de los átomos que forman el sistema.

## ANTECEDENTES

Actualmente existen pocos estudios que se hayan realizado sobre codopaje teórico y experimental en un sistema de óxido de cromo ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ). Debido a esta limitada información con la que se cuenta se citará en su mayoría estudios que explican por qué se eligió el óxido de cromo como cristal para la introducción de impurezas.

Se puede nombrar el trabajo experimental realizado por Honda y Stone [7] y por Theodorides [8], que mencionan que el incremento de la temperatura afecta directamente a la susceptibilidad magnética del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y que a una temperatura correcta se puede conseguir un momento magnético [9].

Además se puede mencionar que los óxidos de estructura tipo corindón (sistema cristalino: trigonal), tienen propiedades muy interesantes, desde el punto de vista tecnológico y científico, como catalizador, constituyente de muchas cerámicas y si se aplica una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre un acero puede resistir a la corrosión. Se ha determinado por medio de investigaciones teóricas que el óxido de cromo tiene propiedades magnéticas además de fuertes correlaciones electrónicas [10].

Investigaciones recientes mencionan a las superficies de óxido de cromo como fuentes de gran interés, por su contribución al medio ambiente por la absorción de partículas dañinas (amoníaco y monóxido de carbono) por medio de superficies catalíticas del mismo [11].

El dopaje del óxido de cromo ha permitido mejorar ciertas propiedades como es el caso de la introducción de titanio [12], que permitió mejorar la conductividad del cristal, utilizándolo como semiconductor tipo n. Otro caso es el dopaje del cristal con calcio, influenciando sobre sus propiedades estructurales y produciendo momentos magnéticos [13].

Entre los escasos estudios de codopaje que existen podemos nombrar el trabajo de *Chen et al* [14], que en un estudio basado en la teoría del funcional de la densidad, realizaron codopaje de nitrógeno y magnesio en una matriz de óxido de zinc (ZnO), obteniendo que la incorporación de átomos de nitrógeno y magnesio mejoraron las propiedades, obteniendo conductividad tipo p. Debido a la complejidad del caso no existen estudios computacionales de codopaje en el óxido de cromo.

*Arca et al* [15], obtuvieron conductividad tipo p al sustituir átomos de oxígeno y cromo, por nitrógeno y magnesio respectivamente, en una matriz de óxido de cromo. Este estudio fue logrado de forma experimental y servirá para la comparación con los datos que se obtengan en la presente investigación.

## **CAPÍTULO I**



## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los métodos mecano-cuánticos en la que se basa la teoría del funcional de la densidad serán descritos en este capítulo, así como también las aproximaciones, y los programas computacionales utilizados para la obtención de resultados en el presente proyecto de investigación.

### 1.1 Métodos mecano-cuánticos

A principios del siglo XX, la física no tenía respuesta para ciertos problemas fundamentales debido a la falta de métodos adecuados, es decir, las teorías existentes no fueron suficientes para obtener solución a estos problemas o en el mejor de los casos se podía obtener soluciones aproximadas. Las leyes físicas conocidas hasta ese momento eran aplicables solamente para sistemas macroscópicos, pero dejaban sistemas microscópicos sin resolver. Es por eso que la física se vio en la necesidad de una evolución y también de un cambio en nuestra concepción del mundo físico.

Durante varias décadas de trabajo e investigación, varios científicos lograron establecer nuevas teorías físicas que abordaban la complejidad de los sistemas que no tenían solución. Esta nueva teoría es la **Mecánica Cuántica** que describe el comportamiento de microsistemas: átomos, moléculas, cristales, etc. [16].

La mecánica cuántica se aplica para cualquier sistema, independientemente de su estructura y tamaño. En este caso será aplicado a problemas químicos, denominándose **Química Cuántica** [17-18], dichos sistemas pueden resolverse a través de algunos métodos como los descritos a continuación.

#### 1.1.1 Ecuación de Schrödinger.

La primera forma de resolver los problemas de química cuántica es a través de la mencionada ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico Erwin Schrödinger en 1925, y

que describe matemáticamente a los electrones como ondas, detallando así el comportamiento fundamental de la materia [18-19].

Cuando el sistema se describe por medio de la ecuación de Schrödinger (1.1), se encuentra sometido a un operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), en el que se incluyen todas las interacciones entre los electrones, y núcleos del sistema, además de las contribuciones cinéticas de las partículas que lo conforman.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

$$\hat{H}(r,\mathbf{R})\psi(r,\mathbf{R}) = E\psi(r,\mathbf{R}) \quad (1.2)$$

Donde,  $\psi$ : es la función de onda

E: es la energía total del sistema

r: posiciones de los electrones y,

**R**: posiciones de los núcleos

La ecuación (1.2) no tiene una solución analítica conocida para los sistemas que se necesitan resolver, por lo que es necesario el uso de aproximaciones, como la de *Born-Oppenheimer* que plantea la resolución de los sistemas mediante el desacoplamiento entre las velocidades de los núcleos y las de los electrones. Para que se pueda dar este desacoplamiento: "Primero, a los núcleos se les asignan posiciones fijas, y entonces el movimiento de los electrones en el entorno nuclear fijo se determina a partir de la ecuación de Schrödinger modificada. La distribución electrónica resultante origina un campo actuando sobre los núcleos, y éstos se mueven gobernados por la energía potencial de interacción de los núcleos y el campo de los electrones. Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero. Los núcleos no permanecerán siempre en sus posiciones de equilibrio, y el abandono de éstas ocasionará la aparición de fuerzas restauradoras, las cuales, en primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos nucleares individuales" [20]. Cabe recalcar que

la aproximación de *Born-Oppenheimer* se puede utilizar debido al hecho que los electrones son mucho más rápidos que los núcleos.

### 1.1.2 Teoría del Funcional de la Densidad.

La DFT determina la densidad electrónica de una molécula o un cristal, en lugar de utilizar la función de onda, siendo así un método computacional más eficiente. Para determinar esta densidad se necesita de un procedimiento variacional alternativo para solucionar la ecuación de Schrödinger [21].

Los teoremas de *Hohenberg* y *Kohn* [22] demuestran que se puede expresar la energía electrónica de un sistema a través de funcionales, dando una base sólida para la DFT. Los teoremas indican la relación que existe entre la energía de un sistema electrónico y la densidad electrónica por medio de la ecuación (1.3) [22]:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.3)$$

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.4)$$

Donde,  $v(r)$  es el potencial externo impuesto sobre la nube electrónica y  $F[\rho]$  se lo denomina funcional universal, porque su cantidad es independiente del potencial externo que se está tratando, de esta manera el funcional obtiene dos contribuciones importantes: la energía cinética electrónica denominada  $T[\rho]$  y la repulsión entre electrones denominada  $V_{ee}[\rho]$  [22]. Obteniendo la expresión (1.4).

## 1.2 Funciones de intercambio y correlación

Para hacer el uso correcto de esta teoría, la DFT necesita de funcionales de correlación e intercambio. Es por eso que se ha desarrollado la aproximación de funcionales que presentan

resultados con mayor exactitud y además representan un costo computacional menor. Es necesario mencionar que los funcionales existentes aun muestran deficiencias como es el caso de la auto-interacción electrónica dentro del funcional de intercambio y correlación [23].

Las aproximaciones más sencillas y a la vez muy utilizadas son: LDA (*Local Density Approximation*) y GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

### 1.2.1 LDA: Aproximación local de la densidad.

La aproximación LDA [24,25] es un funcional que depende de cada punto en el espacio. Utilizada para sistemas en los que se asume que los efectos de correlación e intercambio son locales y su valor depende solo de la densidad electrónica.

Está representada matemáticamente por la siguiente ecuación [25]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) [\rho(r)] dr \quad (1.5)$$

Las contribuciones a la correlación y al intercambio se pueden tratar por separado:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.6)$$

Donde,  $\varepsilon_x$  es energía de intercambio, y  $\varepsilon_c$  es la energía de correlación.

La expresión matemática para el intercambio es la ecuación (1.7), en la cual se toma como modelo el gas de electrones de densidad homogénea y  $\rho(r)$  como una constante [25]:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (1.7)$$

Los métodos LDA proporcionan resultados positivos con buenas geometrías de sistemas, razonables densidades de carga, buenos momentos dipolares y satisfactorias frecuencias vibracionales, si se considera el modelo simple en el que se basa.

También se debe considerar las desventajas de este método. Entre los principales inconvenientes podemos citar que no se lo debe utilizar para sistemas con un solo electrón, ni para tratar sistemas que tengan enlaces débiles como complejos de enlaces de Van der Waals y en disociación de enlaces iónicos radicalarios en los que su espín y carga se encuentran localizados en el mismo fragmento [24-25].

### **1.2.2 GGA: Aproximación de gradiente generalizado.**

En la aproximación GGA [26], los funcionales de intercambio y correlación son semi-locales, lo que significa que dependen de la densidad y de su gradiente (variaciones de la densidad alrededor de cada punto). Esta aproximación ha permitido obtener mejores resultados en las propiedades de un sistema como en la geometría y en la energía del estado fundamental, comparado con LDA.

Este funcional esta expresado por la siguiente ecuación [26]:

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

### **1.2.3 Pseudopotencial PAW.**

El proyector de ondas aumentadas (PAW, *Projector Augmented Wave*) [27-28], es un método computacional que permite el cálculo de estructuras electrónicas y es empleado por los cálculos DFT.

Las funciones de onda de los electrones tienden a tener oscilaciones más rápidas cuando se encuentran cerca de los núcleos, resultando algo problemático al momento de calcular y además requiere de muchas operaciones en las que se utiliza la transformación de Fourier.

Para describir estas funciones de onda con exactitud, el método PAW transforma las funciones de onda que tienen oscilaciones más rápidas en funciones de onda suaves, que son más convenientes desde el punto de vista computacional y que simboliza un ahorro de tiempo por la disminución de cálculos. Por lo tanto, se considera solamente los electrones de valencia responsables de los enlaces, y los electrones internos están descritos dentro del pseudopotencial, junto con el núcleo atómico.

### 1.3 Cristales

Los cristales y los electrones que conforman los cristales están íntimamente relacionados con la física del estado sólido. El estudio de esta rama de la física se dio a inicios del siglo pasado luego del descubrimiento de la difracción de los rayos X sobre los cristales. Este descubrimiento revolucionó el mundo de la física ya que anteriormente solo se estudiaba la morfología de estos, pero con la interacción de ambos se pudo observar la estructura interna que es discreta y periódica [29].

Gracias a que se pudo observar toda la estructura interna y externa es posible definir a un cristal como un sólido homogéneo que muestra un orden interno periódico de sus partículas reticulares, que pueden ser átomos, iones o moléculas. Están formados por la unión de partículas situadas en forma y orientación igual, creando una red tridimensional. La unión de partículas (átomos e iones), pueden ser por enlaces covalentes como en el caso del diamante o por enlaces iónicos como en el cloruro de sodio. En la mayoría de los cristales existe el enlace covalente-iónico, es decir, con ambas contribuciones.

Es posible encontrar un grupo pequeño de moléculas, iones o átomos que al repetirse en las tres direcciones reproduce a todo el cristal. Este grupo más pequeño recibe el nombre de **celda primitiva** [19], (figura 1.1):

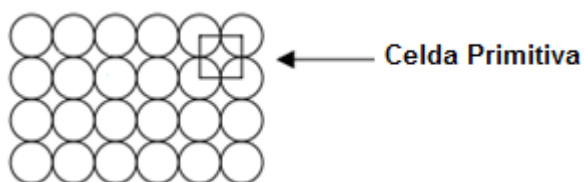


Figura 1.1: Posible celda primitiva

Fuente: Ball, D. Físicoquímica. Thomson, México, 2004.

### 1.3.1 Redes Cristalográficas.

Como fue mencionado anteriormente a partir de la celda primitiva se puede construir un cristal; esto en función de los parámetros de la red, que se refiere a la distancia que debe existir entre dos puntos iguales de dos celdas unitarias adyacentes.

A partir de los parámetros de la red se conoce de siete sistemas cristalinos resumidos en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: los siete sistemas cristalinos [19].

Nombre	Ejes	Ángulos de la Celda Unitaria
<b>Cúbico</b>	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Tetragonal</b>	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Ortorrómbico</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Trigonal</b>	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<b>Hexagonal</b>	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
<b>Monoclínico</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
<b>Triclínico</b>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma; \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

Fuente: Ball, D. Físicoquímica. Thomson, México, 2004.

En el caso puntual del cristal de oxido de cromo se encuentra dispuesto en forma trigonal, o también llamado romboédrica, con sus ejes iguales en a, b, c.

### 1.3.2 Espacio recíproco.

Los espacios de las estructuras de los cristales muestran la posición de los átomos de la red. Estos pueden darse en un espacio ordinario o coordenado. Para el movimiento de los electrones se considera otro tipo de espacio diferente llamado **espacio recíproco**; éste está relacionado con el espacio coordenado de manera inversa, y se puede describir por la siguiente relación de frecuencia de los electrones que atraviesan un sistema periódico (1.9):

$$f = \omega/2\pi \quad (1.9)$$

Donde la longitud de onda  $\lambda$  y la velocidad de la onda  $v$  están proporcionados por la siguiente expresión matemática:

$$\lambda f = v \quad (1.10)$$

Haciendo las sustituciones correspondientes para definir el vector de onda, se obtiene que:

$$k = 2\pi / \lambda \quad (1.11)$$

El vector de onda  $k$  es inversamente proporcional a la longitud de onda. Para poder describir el movimiento de los electrones se utiliza un espacio denominado espacio  $k$  [30].

Resumiendo, el espacio  $k$  es el espacio recíproco que corresponde a una red real, y nos permite sustituir el conjunto de planos del espacio real del cristal por un conjunto de puntos en el espacio recíproco del mismo.

La celda primitiva de la red recíproca se denomina *zona de Brillouin*, en la que se encuentran los puntos de red recíprocos. Esta zona es muy importante ya que describe las ondas que se propagan en un medio periódico. Se puede ilustrar mediante la figura (1.2):



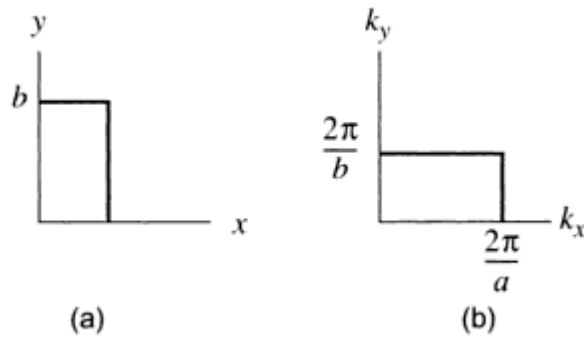


Figura 1.2: Representación de una celda unitaria en un espacio coordenado bidimensional  $x,y$  (a), y la correspondiente a la zona de Brillouin en el espacio recíproco  $k_x,k_y$  [30].

Fuente: Poole, C.; Owens F. Introducción a la Nanotecnología. Reverté. S.A, España, 2007.

La razón por la que se trabaja en el espacio recíproco y no en el espacio real, es porque los cálculos son mas sencillos de realizar en el mismo, en virtud de ello los programas empleados (en este caso VASP) para la modelación de cristales realizan: las funciones integrales para resolver los sistemas, en especial las energías de estado electrónicos, que están basados en función del vector  $k$  del espacio recíproco.

#### 1.4 Defectos en Cristales

Los defectos presentes en los cristales son en su mayoría perturbaciones existentes en la periodicidad de la red de un sólido cristalino. Este tipo de defectos son los que adicionan propiedades interesantes a los cristales, como aumentar la conductividad eléctrica o la resistencia a la fractura.

Existen algunos tipos de defectos entre los que se puede citar [19]:

- Defecto de vacancia o vacancia reticular: se presenta cuando un átomo no se encuentra en la posición que debería ocupar (figura 1.3).

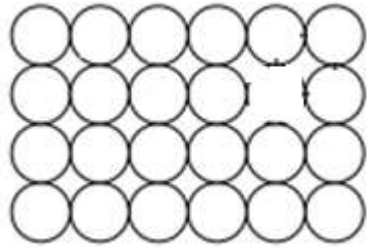


Figura 1.3: Vacancia reticular

Fuente: Ball, D. Fisicoquímica. Thomson, México, 2004.

- Defecto intersticial: se da cuando existe un átomo adicional, que se puede encontrar aprisionado por el resto de átomos de la celda, por lo que se comprime entre las posiciones que normalmente debería ocupar, (figura 1.4).

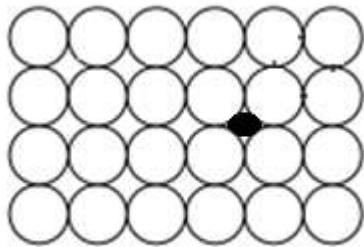


Figura 1.4: Defecto intersticial

Fuente: Ball, D. Fisicoquímica. Thomson, México, 2004.

- Defecto de sustitución: se presenta cuando un átomo adicional de composición química diferente ocupa el lugar de un átomo normal de la celda, (figura 1.5).

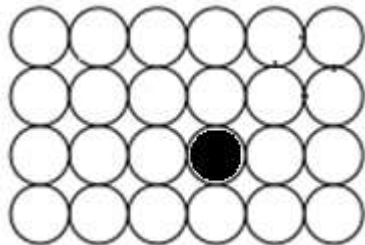


Figura 1.5: Defecto de sustitución

Fuente: Ball, D. Fisicoquímica. Thomson, México, 2004.

### **1.4.1 Defecto de sustitución.**

Esta investigación estará centrada únicamente en el defecto de sustitución o también llamado *dopaje* [31].

Experimentalmente el dopaje se lo realiza por varios métodos como la aleación y la difusión [32]; pero teóricamente se reemplaza un átomo de la celda por otro de naturaleza química diferente. El “codopaje” que se refiere a la introducción de dos impurezas, cada una de una especie química distinta, y que sustituirán a dos átomos dispuestos en posiciones estratégicas dentro de la estructura bajo estudio.

## **1.5 Programas Computacionales**

Los programas computacionales son la herramienta principal para el desarrollo de la presente investigación, por lo que a continuación se describirá VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) que permite realizar los cálculos mecano-cuánticos, así como Materials Studio y VMD (*Visual Molecular Dynamics*) utilizado para la visualización de los sistemas.

### **1.5.1 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).**

VASP, es un paquete computacional de gran complejidad que se utiliza para resolver cálculos mecano-cuánticos ab initio, a través del uso de ondas planas y pseudopotenciales como: ultrasuaves o PAW. Este paquete se basa en la DTF, permite realizar cálculos con polarización de espín, semi-relativistas, relativistas, magnetismo no-colinear, aproximación LDA (GGA)+U para sistemas correlacionados. También se pueden ejecutar cálculos de energías totales, fuerzas en cada átomo, frecuencias de vibración, y dinámica molecular ab-initio.

Es aplicable para sistemas: cristalinos, superficies y moléculas [33].

El paquete contiene archivos de entrada y salida. Para su ejecución se debe generar cuatro archivos de entrada que son:

- POSCAR: se encuentra la geometría del sistema, los parámetros de la red y las coordenadas de los átomos.
- POTCAR: donde están los pseudopotenciales que describen a cada elemento del sistema.
- KPOINTS: se encuentran los puntos k y representan el espacio recíproco del sistema.
- INCAR: se encuentran los parámetros de entrada para calcular el sistema.

Y algunos archivos de salida son:

- OUTCAR: salida completa, se encuentra todo el historial del cálculo.
- CONTCAR: se encuentra la última geometría optimizada del sistema.

### **1.5.2 Materials Studio.**

Es un programa que permite la visualización, expansión y construcción de estructuras. Contiene en su base de datos propiedades geométricas de varias moléculas, cristales y superficies.

### **1.5.3 VMD.**

Es un programa que permite la visualización y animación en 3D de sistemas conformados por moléculas, cristales y superficies. Es muy útil para identificar átomos, medir distancias interatómicas y ángulos. Ayuda también en la creación y modificación de estructuras.

## **CAPÍTULO II**

## METODOLOGÍA

En este capítulo se describirá el cristal utilizado, su estructura, el número de átomos de su celda primitiva y de la supercelda. También se detallará los parámetros computacionales optimizados como energía de corte, puntos k y pseudopotenciales.

### 2.1 Modelo de la celda primitiva

La celda primitiva de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta conformada por 10 átomos dispuestos en una estructura romboédrica, como se ve en la figura 2.1.

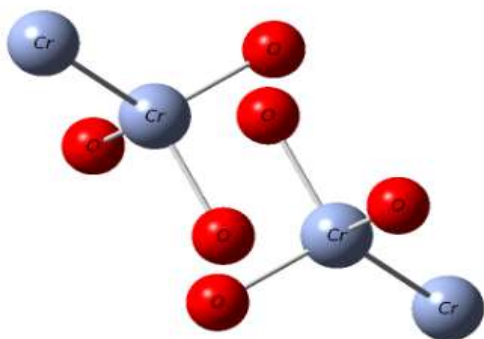


Figura 2.1: Celda primitiva de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fuente: El Autor.

Los parámetros utilizados para esta celda fueron optimizados con la ayuda de VASP, la aproximación de gradiente generalizado, y el proyector de ondas aumentadas [34].

Para la representación del modelo es necesario establecer ciertos parámetros como la **energía de corte**, que es la energía límite que se puede utilizar para calcular un sistema y además limita la energía que pueden tener las ondas planas. Para este sistema la energía de corte es de 500 eV, encontrada por la convergencia de la energía total del sistema hasta obtener un valor menor a 1 meV/átomo. La malla de puntos k en el espacio recíproco es de 6 x 6 x 6, que corresponde a un espaciamiento de 0,045 Å<sup>-1</sup>. El volumen optimizado para la estructura es de 97.5 Å<sup>3</sup> [35], que corresponde a los parámetros de la red a=b=c= 5,40 Å y con un ángulo de 55,25°, en concordancia con datos experimentales.

El óxido crómico es anti-ferromagnético (AFM), y su estado fundamental presenta la configuración:  $- + - +$ , donde “+” denota al espín  $\alpha$  y “-” denota al espín  $\beta$ , lo que produce el estado de equilibrio magnético para este material. La magnitud del momento magnético es  $2,92\mu_B/\text{Cr}$ . Estos datos han sido tomados de un estudio anterior en el mismo sistema, y pueden ser revisados en su totalidad en la referencia [12].

Las aproximaciones de DFT tienen algunas deficiencias, entre las que es importante recalcar que el método DFT-GGA describe inapropiadamente las interacciones Coulómbicas, debidas a los electrones ubicados en los orbitales  $d$  de los iones metálicos. Para tratar de corregir esta deficiencia se introduce un término correctivo, lo que produce el llamado método DFT+U [36-37]. Las ecuaciones que describen el método se encuentran en la referencia [38]. La mejora mas significativa al introducir este término correctivo se observa en el ancho de la banda de energías prohibidas (*band-gap*). El valor utilizado para U es igual a 4 eV obtenido en una investigación anterior [12]. Cabe recalcar que este parámetro se utiliza solo cuando se tiene elementos con electrones tipo d.

A continuación (tabla 2.1) se puede apreciar un resumen de los datos más relevantes de la estructura estudiada.

Tabla 2.1: Resumen de los parámetros optimizados de la celda  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>PARÁMETROS OPTIMIZADOS</b>	
<b>Pseudopotencial</b>	PAW
<b>U</b>	4 eV
<b>Funcional de Correlación-Intercambio</b>	PW91
<b>Energía de Corte</b>	500 eV
<b>PARÁMETROS DE LA CELDA PRIMITIVA</b>	
<b>Malla de puntos k</b>	6x6x6
<b>Configuración Magnética</b>	AFM: - + - +
<b>Volumen Optimizado</b>	97.5 Å <sup>3</sup>
<b>Parámetros de la Red</b>	a=b=c=5,40 Å
<b><math>\alpha</math></b>	55.25°

Fuente: El Autor.

## 2.2 Supercelda

Una supercelda es la repetición finita y periódica de la celda primitiva en el espacio. En el presente proyecto de investigación se efectúa dos expansiones de la celda primitiva de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La primera en 2 x 2 x 2 (2 veces en la dirección de x, 2 veces en la dirección de y, y 2 veces en la dirección de z), obteniendo una supercelda de 80 átomos (figura 2.2) y la segunda expansión consistió en la duplicación de la celda de 80 átomos en el eje x, obteniendo 160 átomos (figura 2.3) y dando como resultado una expansión 4 x 2 x 2 con respecto a la celda primitiva. La supercelda de 80 átomos fue utilizada para calcular el dopaje de un átomo de nitrógeno mientras que la de 160 átomos fue usada para calcular codopaje de nitrógeno y magnesio.



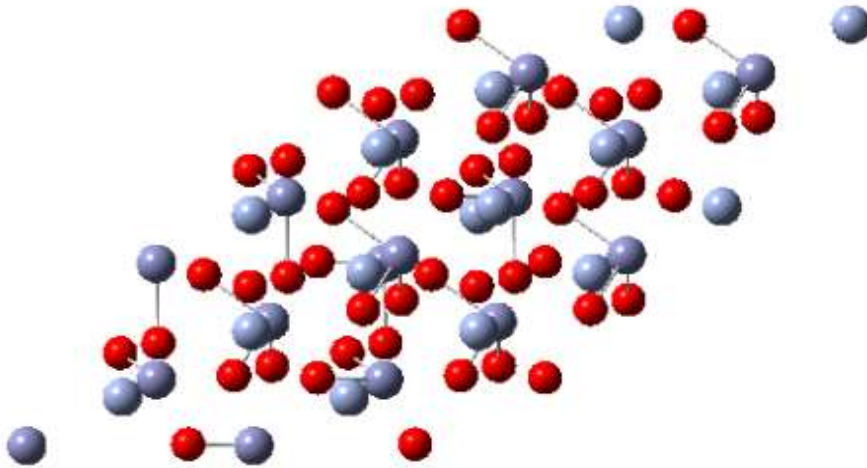


Figura 2.2: Supercelda de 80 átomos (los átomos de color rojo pertenecen al oxígeno, mientras que los átomos de color celeste son de cromo).  
Fuente: El Autor.

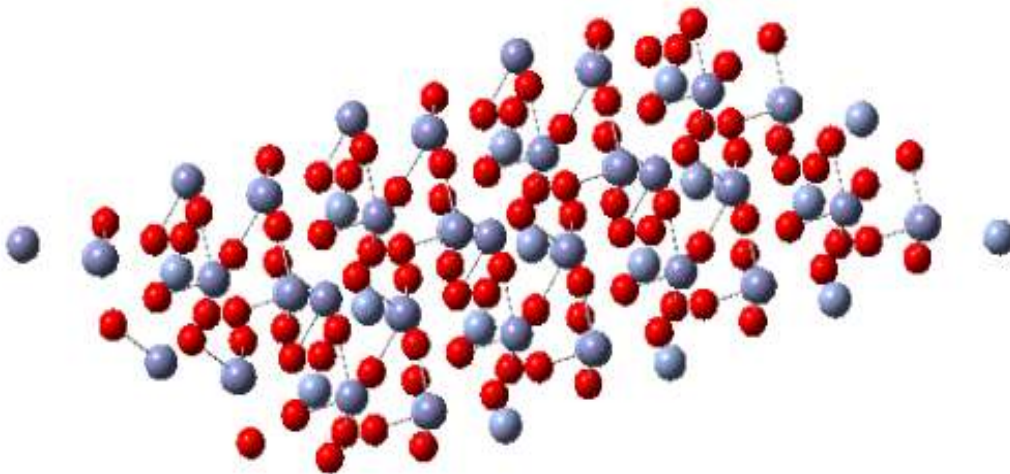


Figura 2.3: Supercelda de 160 átomos (los átomos de color rojo pertenecen al oxígeno, mientras que los átomos de color celeste son de cromo).  
Fuente: El Autor.

Cabe recalcar que al expandir la celda primitiva el número de puntos  $k$  disminuyen. La disminución se debe a que se mantiene constante el espaciado en el espacio recíproco, por lo que al aumentar el tamaño de la celda, el tamaño de la celda recíproca se reduce y por lo

tanto el número de puntos k. Para la supercelda de 80 átomos se trabajó con una malla de puntos k de 4 x 4 x 4 y para la de 160 átomos con una de 2 x 4 x 4. El espaciamiento corresponde a un valor de 0,045 Å<sup>-1</sup>.

### 2.3 Dopaje

Anteriormente ya se explicó que el término dopaje que es la introducción de forma intencional de una impureza o un elemento químico diferente dentro del sistema. Para este caso en particular se analizarán los cambios producidos por la presencia de un átomo de nitrógeno que remplazará a un átomo de oxígeno, como se puede apreciar en la figura 2.4.

Como se conoce el oxígeno tiene 6 electrones de valencia en su última capa, y el nitrógeno tiene 5 electrones de valencia, quedando así un electrón menos en la supercelda. Lo que se desea analizar es cómo van a cambiar las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, debido a la falta de un electrón.

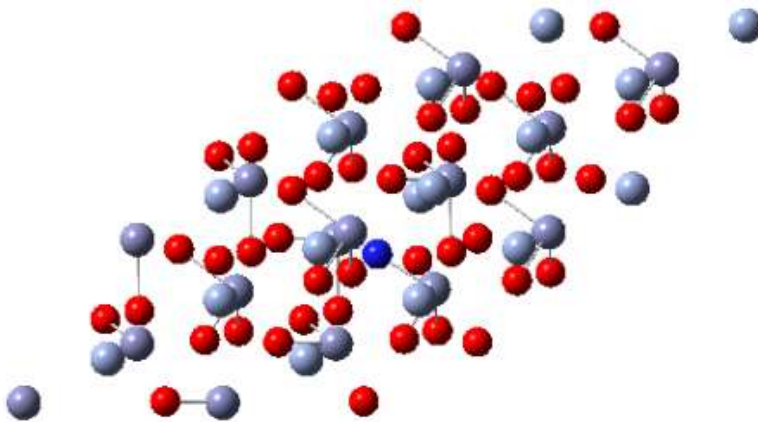


Figura 2.4: Supercelda de 80 átomos, con impureza de nitrógeno (átomo de color azul).  
Fuente: El Autor.

## 2.4 Codopaje

El caso del codopaje será estudiado en presencia de dos impurezas, cada una de una especie química diferente, y sustituyen a dos átomos dispuestos en posiciones estratégicas dentro de la supercelda de 160 átomos.

Nitrógeno y magnesio serán las impurezas presentes en la celda, sustituyendo a un átomo de oxígeno y un átomo de cromo, respectivamente. La distancia entre las dos impurezas es de 9,41Å, y esta se ha ido siendo modificada hasta que exista interacción entre ambos elementos (figura 2.5).

Al igual que en el dopaje, también en el codopaje se ha realizado el análisis de cómo se han ido alterando las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, por la presencia de los dos defectos puntuales.

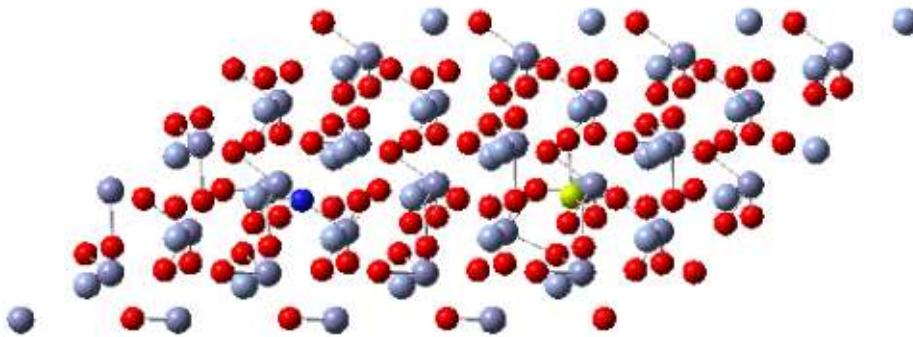


Figura 2.5: Supercelda de 160 átomos, con impureza de nitrógeno (átomo de color azul) y magnesio (átomo de color amarillo).

Fuente: El Autor.

### **CAPÍTULO III**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En el presente capítulo se indicará los resultados que se obtuvieron en el dopaje de la supercelda de 80 átomos con impureza de nitrógeno, así como también los que se obtuvieron para el codopaje de la supercelda de 160 átomos con impurezas de nitrógeno y magnesio.

### **3.1 Dopaje**

El defecto puntual de nitrógeno fue colocado en la parte central de la celda, de manera que se pueda analizar las perturbaciones en la vecindad de la impureza. A continuación se explicará los efectos locales que causó en la microestructura del cristal, sus propiedades electrónicas y magnéticas.

#### **3.1.1 Análisis de la microestructura.**

Al momento de introducir la impureza en el sistema bajo estudio, ésta produjo una alteración en la estructura, lo que forzó a los átomos situados cerca de la impureza a cambiar sus posiciones y buscar una nueva posición de equilibrio, como se muestra en la figura 3.1, y la tabla 3.1.

Se puede observar además que se originó una polarización eléctrica local alrededor de la impureza de nitrógeno, esto debido a que los átomos como lo indica la figura se acercan con respecto a la impureza, mientras que los átomos al lado opuesto de la impureza se alejan de la misma. Este tipo de movimiento atómico produce la mencionada polarización local.

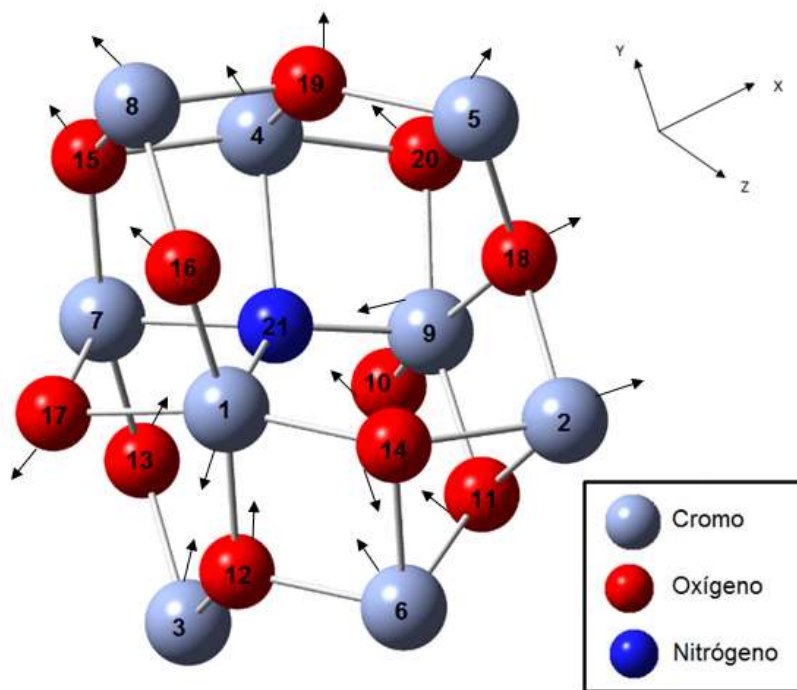


Figura 3.1: Microestructura local de la impureza de nitrógeno. La impureza se muestra en el centro denotada con el número 21.

Fuente: El Autor.

Tabla 3.1: Desplazamientos atómicos ( $\Delta R$ ), y cargas de los átomos ( $Q_1$ , inicial y  $Q_2$ , final) calculadas por el método de Bader [40]. La numeración atómica corresponde a la que se muestra en la figura 3.1.

Átomo	$\Delta R$ (Å)	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Cr (1)	0,06	1,69	1,27
Cr (2)	0,02	1,69	1,71
Cr (3)	-0,06	1,69	1,74
Cr (4)	0,15	1,69	1,57
Cr (5)	0,13	1,69	1,73
Cr (6)	-0,03	1,69	1,71
Cr (7)	–	1,69	1,65
Cr (8)	0,17	1,69	1,74
Cr (9)	-0,11	1,69	1,69
O (10)	-0,05	-1,13	-1,14
O (11)	-0,07	-1,13	-1,10
O (12)	-0,03	-1,13	-1,14
O (13)	-0,03	-1,13	-1,16
O (14)	0,05	-1,13	-1,10
O (15)	0,14	-1,13	-1,12
O (16)	0,14	-1,13	-1,09
O (17)	0,04	-1,13	-1,13
O (18)	0,05	-1,13	-1,13
O (19)	0,14	-1,13	-1,14
O (20)	0,08	-1,13	-1,12
N (21)	–	–	-1,06

Fuente: El Autor.

### 3.1.1 Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.

Para analizar las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema se consideró comparar los resultados obtenidos por medio de los patrones de densidades de estados (DOS, *density of states*) totales en estado puro (figura 3.2) y dopado (figura 3.3).

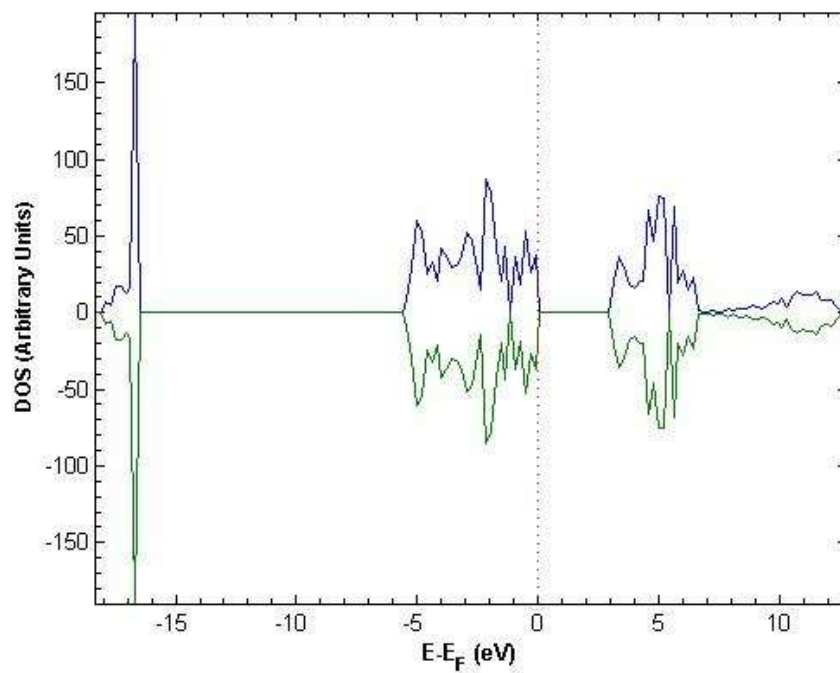


Figura 3.2: DOS total del oxido de Cromo en estado puro. La línea punteada marca el nivel de Fermi ( $E_F$ ).  
Fuente: El Autor



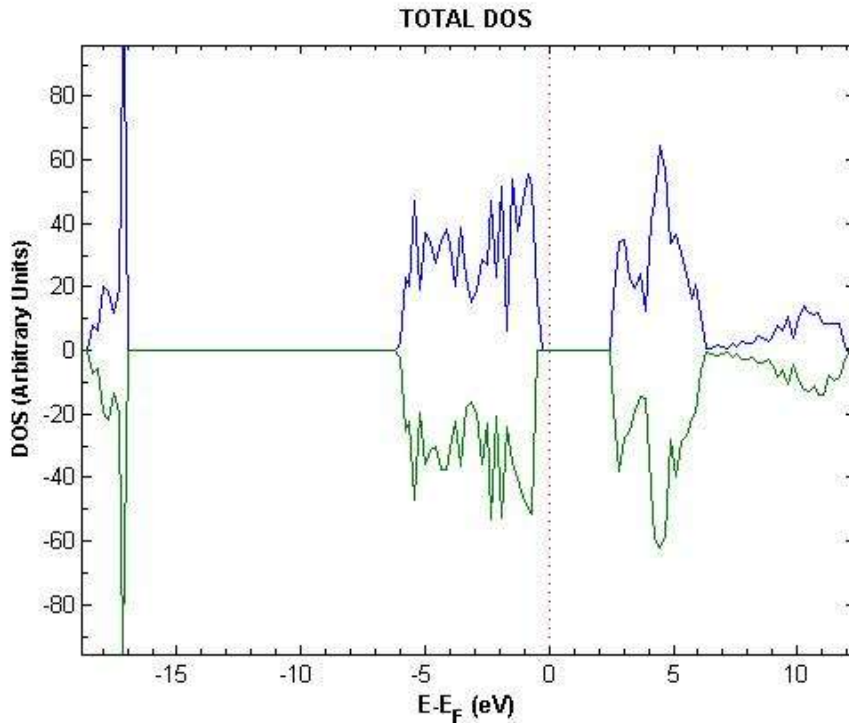


Figura 3.3: DOS total del óxido de Cromo dopado con nitrógeno. La línea punteada marca el nivel de Fermi ( $E_F$ ).

Fuente: El Autor.

Analizando la gráfica se puede apreciar, que los efectos producidos por la presencia de la impureza en la estructura son de carácter local. La principal contribución del átomo de nitrógeno se encuentra en la parte superior de la banda de valencia (VB), en la región ubicada entre -3,0 eV y -0,5 eV, donde hay contribuciones de los estados 2p del defecto. Además se observa una ligera reducción del ancho de la banda de energías prohibidas (*band-gap*), de 3,21 eV en el estado puro, a 2,89 eV en el material dopado. Además es necesario mencionar que alrededor de 0,3 eV sobre el borde de la VB existe un nivel local conformado por un electrón, lo que implica que se puede esperar la presencia de un hueco en la parte superior de la VB y la probable formación de un par electrón-hueco.

El hecho de que esté presente este par, puede prevenir que ocurra la conductividad eléctrica tipo  $p$  que podría esperarse del dopaje. Esto explica muy bien los datos experimentales sobre una mala conductividad tipo  $p$  en este material [39].

De igual manera se puede observar efectos en las propiedades magnéticas en el sistema luego de introducir la impureza. El estado original del cristal, antiferromagnético, se ha visto alterado por la presencia de un momento magnético local dentro de la región defectuosa. La magnitud del momento descrito es de  $0,84 \mu_B$ , al que la impureza contribuye con alrededor de  $0,29 \mu_B$ . El resto de contribuciones se debe principalmente a los cromos que se encuentran alrededor de la impureza, fundamentalmente aquellos que poseían un momento magnético negativo, y que tras el dopaje han visto reducido dicho momento. El cristal dopado ya no es antiferromagnético.

### **3.2 Codopaje**

Anteriormente se mencionó que la celda expandida de 160 átomos se utilizó para colocar dos impurezas en el sistema. Además se destacó la distancia que debe existir entre las impurezas, por lo que se desarrolló tres casos en función de las distancias interatómicas hasta obtener una interacción entre ambas y de esta manera comparar los resultados alcanzados.

A continuación se detallarán cada uno de los casos, así como los efectos producidos en la microestructura, sus propiedades electrónicas y magnéticas.

#### **3.2.1 Caso I.**

Para el primer caso los defectos puntuales de magnesio y nitrógeno fueron colocados a una distancia inicial de  $9,42 \text{ \AA}$ . Debido a su distancia no existe ninguna interacción entre ambas impurezas, por lo que el análisis de su microestructura se realizó como si se tratara de dos sistemas diferentes, esto es por su comportamiento de impurezas singulares. En la figura 3.4 se puede observar los átomos más cercanos a ambas impurezas, así como en la tabla 3.2 los desplazamientos atómicos con respecto a cada impureza.

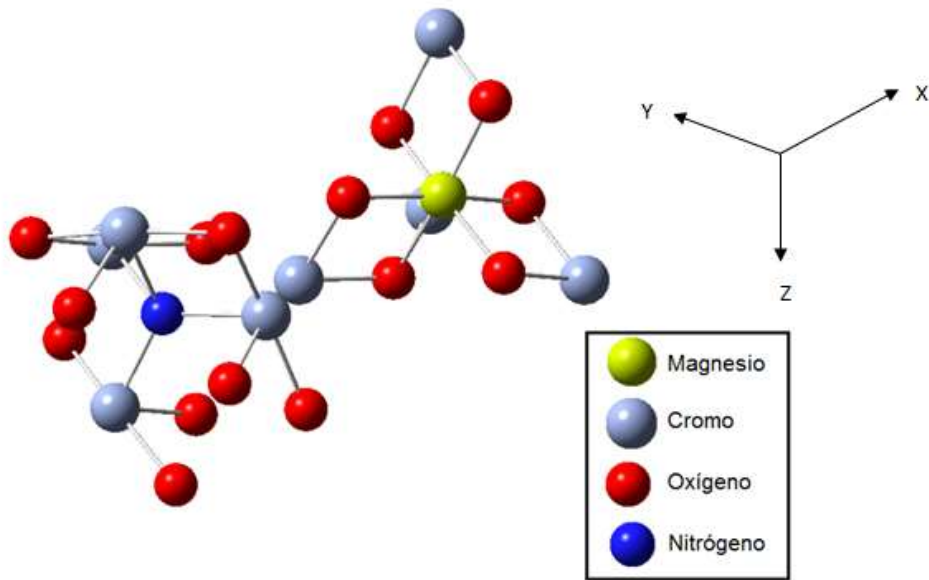


Figura 3.4: Microestructura local de las impurezas de nitrógeno y magnesio.  
Fuente: El Autor.

### **3.2.1.1 Análisis de la microestructura.**

Como se observa en la figura 3.5 el efecto que produce el magnesio sobre los átomos cercanos es de tipo local y en la imagen se puede ver claramente el acercamiento de los cromos hacia el magnesio, exceptuando el cromo (2) que se aleja de la impureza, esto se debe a la cercanía inicial entre ambos átomos; mientras que todos los átomos de oxígeno se alejan.

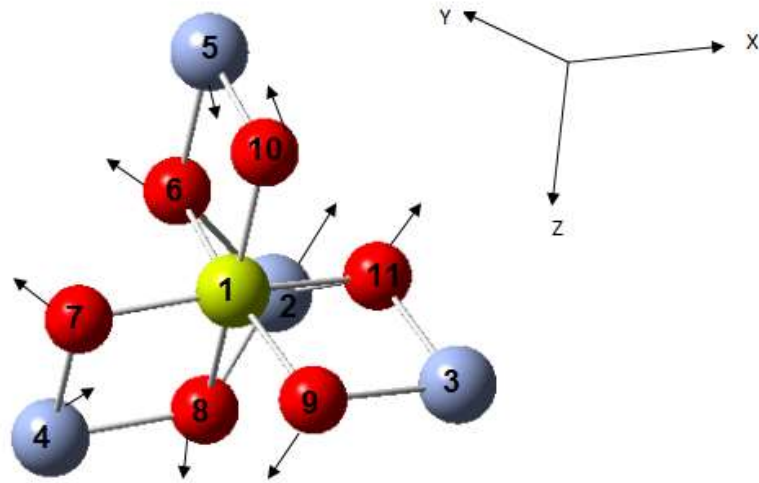


Figura 3.5: Microestructura local de la impurezas de magnesio. La impureza se muestra en el centro y está denotada por el número 1.

Fuente: El Autor.

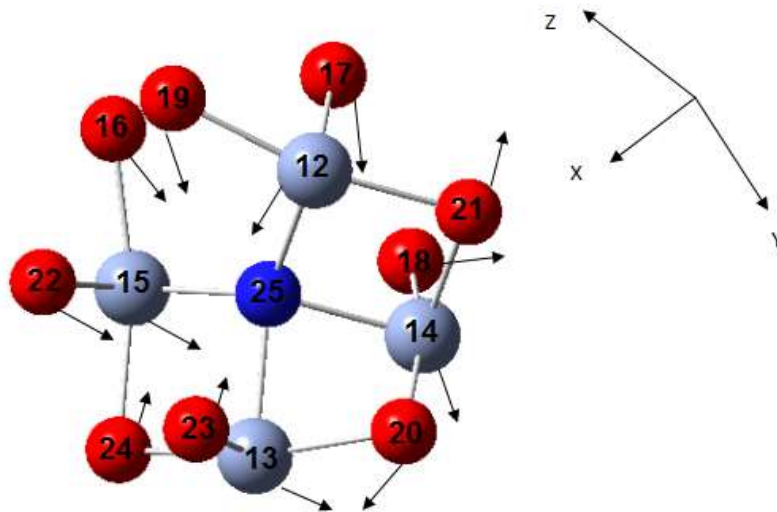


Figura 3.6: Microestructura local de la impurezas de nitrógeno. La impureza se muestra en el centro y está denotada por el número 25.

Fuente: El Autor.

Como ya se mencionó anteriormente, que las dos impurezas son tratadas como singulares, para este sistema (figura 3.6), es decir, la cercanía de la impureza de nitrógeno ocurre el mismo fenómeno que se presentó en el dopaje. Se originó la misma polarización local alrededor de la impureza de nitrógeno, y los desplazamientos atómicos son los mismos descritos en el caso anterior.

Tabla 3.2: Desplazamientos atómicos ( $\Delta R$ ), con respecto al magnesio y al nitrógeno respectivamente y cargas de los átomos ( $Q_1$ , inicial y  $Q_2$ , final). La numeración atómica corresponde a la que se muestra en las figuras 3.5 y 3.6.

Símbolo	Dist. (puro)	Dist. con respecto al Mg	$\Delta R$ (Å)	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Mg(1)	0,00	0,00	0,00	1,69	1,47
Cr(2)	2,71	2,77	0,06	1,69	1,56
Cr(3)	2,95	2,95	0,00	1,69	1,70
Cr(4)	2,95	2,94	-0,01	1,69	1,70
Cr(5)	2,95	2,95	-0,01	1,69	1,70
O(6)	2,06	2,15	0,10	-1,13	-1,12
O(7)	2,00	2,01	0,01	-1,13	-1,16
O(8)	2,06	2,16	0,10	-1,13	-1,13
O(9)	2,00	2,01	0,01	-1,13	-1,15
O(10)	2,01	2,01	0,01	-1,13	-1,15
O(11)	2,06	2,16	0,10	-1,13	-1,14
Símbolo	Dist. (puro)	Dist. con respecto al N	$\Delta R$ (Å)	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Cr(12)	2,00	1,89	-0,11	1,70	1,75
Cr(13)	2,06	2,12	0,07	1,70	1,69
Cr(14)	2,06	2,19	0,13	1,69	1,66
Cr(15)	2,00	1,91	-0,09	1,69	1,62
O(16)	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,08
O(17)	2,90	2,85	-0,06	-1,13	-1,12
O(18)	2,90	2,95	0,05	-1,13	-1,12
O(19)	3,06	2,92	-0,14	-1,13	-1,08
O(20)	2,68	2,79	0,11	-1,13	-1,13
O(21)	2,79	2,82	0,03	-1,13	-1,10
O(22)	2,90	2,78	-0,12	-1,13	-1,14
O(23)	2,90	2,89	-0,01	-1,13	-1,14
O(24)	2,79	2,77	-0,01	-1,13	-1,12
N(25)	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,05

Fuente: El Autor.

### 3.2.1.2 Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.

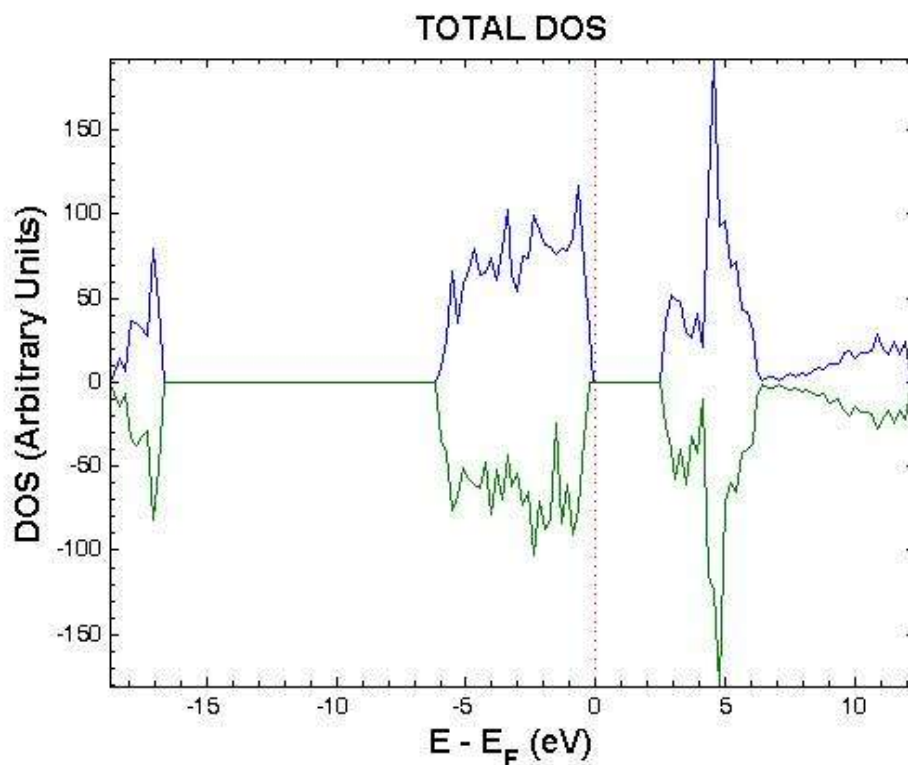


Figura 3.7: DOS total del óxido de cromo codopado con nitrógeno y magnesio. La línea punteada marca el nivel de Fermi ( $E_F$ ).

Fuente: El Autor.

Como se puede apreciar en la figura 3.7, la presencia de las impurezas no produce mayores cambios en la composición de las bandas energéticas del sistema. El átomo de magnesio presenta contribuciones en el espín alfa de la parte alta de la VB, estas son principalmente de los orbitales 2p. También presenta contribuciones en la banda de conducción, debidas a los estados 2s y 2p. Las principales contribuciones del nitrógeno se presentan en la parte alta de la VB, a través de los estados 2p. Como se puede concluir que en este caso no se han visto afectadas las propiedades eléctricas del sistema.

Luego de analizar las propiedades magnéticas se puede indicar que para este primer caso la magnitud total del momento magnético es de  $-2,88 \mu_B$ , en el cual la impureza de nitrógeno aporta con  $-0,089 \mu_B$ . Los átomos de cromo 12 y 15 (ver en la figura 3.6), cercanos a la impureza de nitrógeno también contribuyen con  $2,41 \mu_B$  y  $-2,43 \mu_B$  respectivamente. El

magnesio no tiene ninguna aportación y el resto de contribuciones se debe principalmente a los cromos más cercanos que se encuentran alrededor de la impureza de nitrógeno.

### 3.2.2 Caso II.

#### 3.2.2.1 *Análisis de la microestructura.*

Como se puede apreciar en la siguiente figura 3.8, la distancia entre las impurezas ha disminuido a 6,14 Å, por lo que se lo considera como un único sistema ya que ambos defectos comparten átomos.

Además se puede observar que los átomos cercanos al magnesio se acercan como es el caso de los átomos 4, 5 y 7; mientras que los átomos que se encuentran en dirección al eje z se alejan y a su vez se acercan más al nitrógeno, esto se debe a la mayor electronegatividad que el nitrógeno presenta (3,04 Pauling), sobre el magnesio que es menor (1,31 Pauling). La información completa sobre los desplazamientos atómicos se indica en la tabla 3.3.

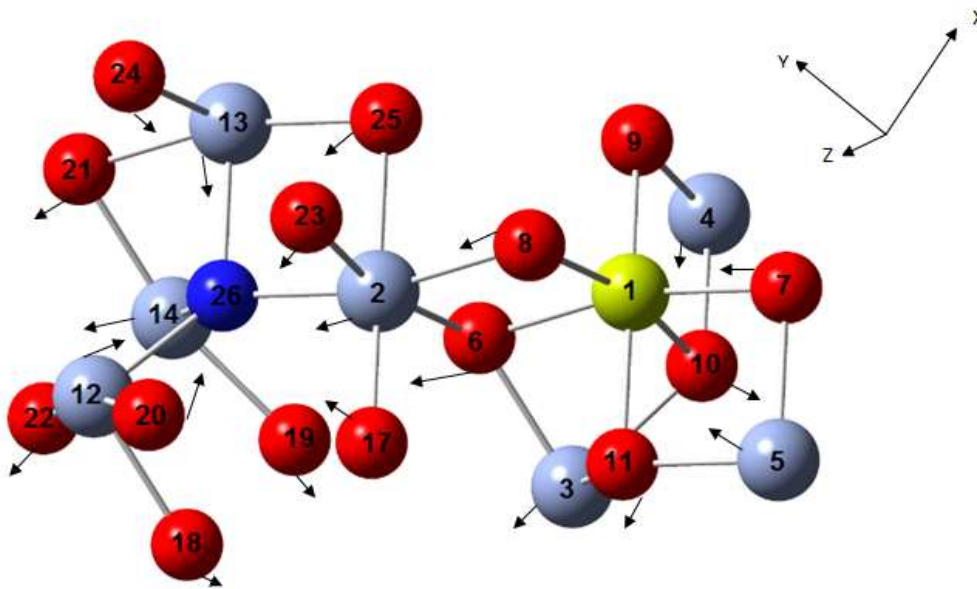


Figura 3.8: Microestructura local de las impurezas de magnesio y nitrógeno, colocadas a una distancia de 6,14 Å.

Fuente: El Autor.

Tabla 3.3: Desplazamientos atómicos ( $\Delta R$ ), con respecto al magnesio y al nitrógeno respectivamente y cargas de los átomos ( $Q_1$ , inicial y  $Q_2$ , final). La numeración atómica corresponde a la que se muestra en la figura 3.8.

Símbolo	Dist. (puro)	Dist. con respecto al Mg	$\Delta R$	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Mg(1)	0,00	0,00	0,00	1,69	1,44
Cr(2)	2,95	2,95	0,00	1,69	1,69
Cr(3)	2,71	2,80	0,09	1,69	1,68
Cr(4)	2,95	2,94	-0,01	1,69	1,68
Cr(5)	2,95	2,93	-0,03	1,69	1,73
O(6)	2,06	2,28	0,23	-1,13	-1,06
O(7)	2,00	1,97	-0,03	-1,13	-1,15
O(8)	2,00	2,04	0,03	-1,13	-1,18
O(9)	2,00	2,00	0,00	-1,13	-1,16
O(10)	2,050	2,13	0,08	-1,13	-1,11
O(11)	2,055	2,15	0,10	-1,13	-1,12
Símbolo	Dist. (puro)	Dist. con respecto al N	$\Delta R$	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Cr(12)	2,00	1,90	-0,10	1,70	1,74
Cr(13)	2,06	2,03	-0,02	1,70	1,70
Cr(14)	2,06	2,26	0,20	1,69	1,71
Cr(2)	2,00	1,97	-0,03	1,69	1,69
O(6)	3,06	2,97	-0,09	-1,13	-1,06
O(17)	3,06	2,96	-0,10	-1,13	-1,02
O(18)	2,90	2,92	0,02	-1,13	-1,17
O(19)	2,90	2,91	0,01	-1,13	-1,08
O(20)	3,06	2,77	-0,29	-1,13	-1,14
O(21)	2,68	2,99	0,32	-1,13	-1,12
O(22)	2,79	2,88	0,09	-1,13	-1,15
O(23)	2,90	2,70	-0,20	-1,13	-1,11
O(24)	2,90	2,82	-0,08	-1,13	-1,18
O(25)	2,79	2,72	-0,06	-1,13	-1,13
N(26)	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,06

Fuente: El Autor.



### 3.2.2.2 Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.

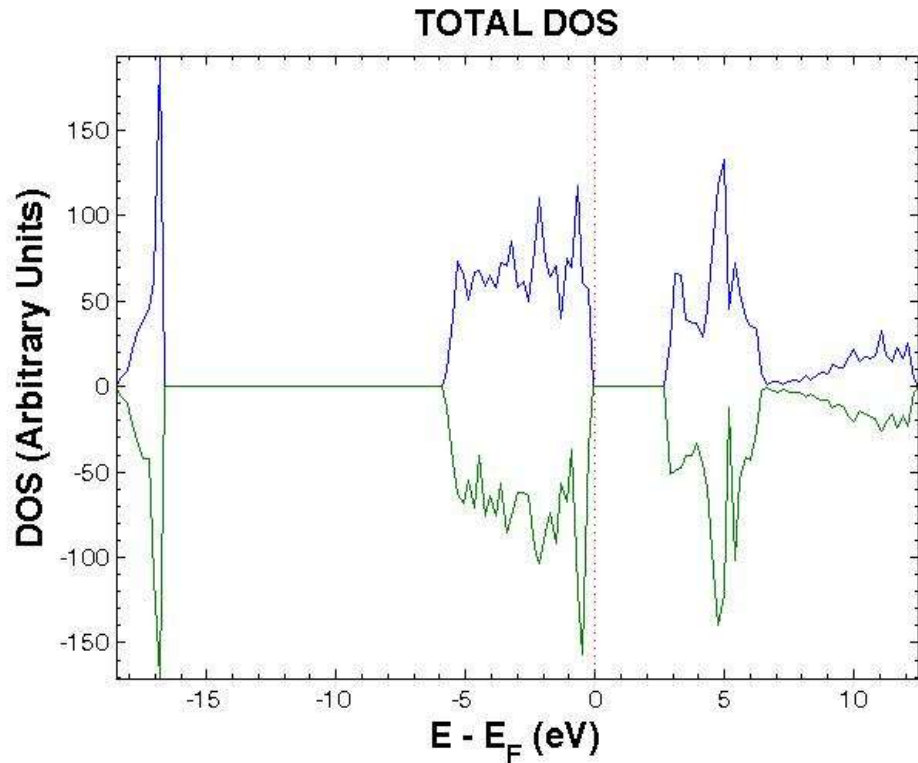


Figura 3.9 (a): DOS total del óxido de cromo codopado con nitrógeno y magnesio. La línea punteada marca el nivel de Fermi ( $E_F$ ).

Fuente: El Autor.

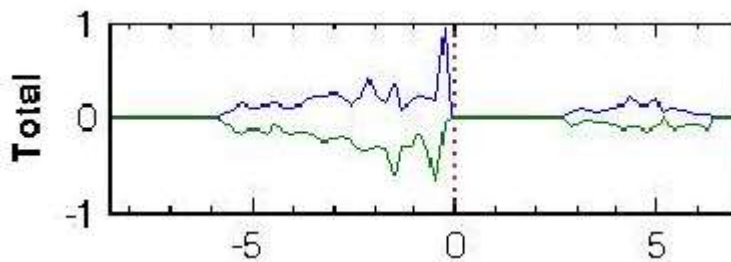


Figura 3.9 (b): PDOS del átomo de nitrógeno (densidad de estado parcial).

Fuente: El Autor.

Para este segundo caso, se puede observar en la figura 3.9 donde está contribuyendo el átomo de nitrógeno a la composición de bandas del sistema; éste contribuye en los espines alfa y beta de la parte alta de la VB, principalmente de los orbitales 2p. La otra impureza de

magnesio presenta aportaciones mínimas cerca del nivel de Fermi. En general, no existen mayores cambios en la banda de energías prohibidas, por lo que las propiedades eléctricas no han sufrido mayores perturbaciones.

Las propiedades magnéticas han cambiado con respecto al cristal puro y se puede indicar que, el momento magnético total es de  $-2,82 \mu_B$ , resultante de las aportaciones de  $-0,29 \mu_B$ , de la impureza del nitrógeno y además las contribuciones de  $2,64 \mu_B$  y  $-2,16 \mu_B$  de los cromos 2 y 12 de la figura 3.8. El magnesio no tiene ninguna aportación y el resto de contribuciones se debe principalmente a los cromos que se encuentran alrededor de la impureza de nitrógeno.

### 3.2.3 Caso III.

#### 3.2.3.1 Análisis de la microestructura.

En este último caso la distancia entre los defectos como se observa en la figura 3.10 es de  $4,10 \text{ \AA}$ . De igual manera como se mencionó en el caso II los átomos tienden a acercarse al nitrógeno por su mayor electronegatividad. La magnitud de los desplazamientos particulares están indicados en la tabla 3.4.

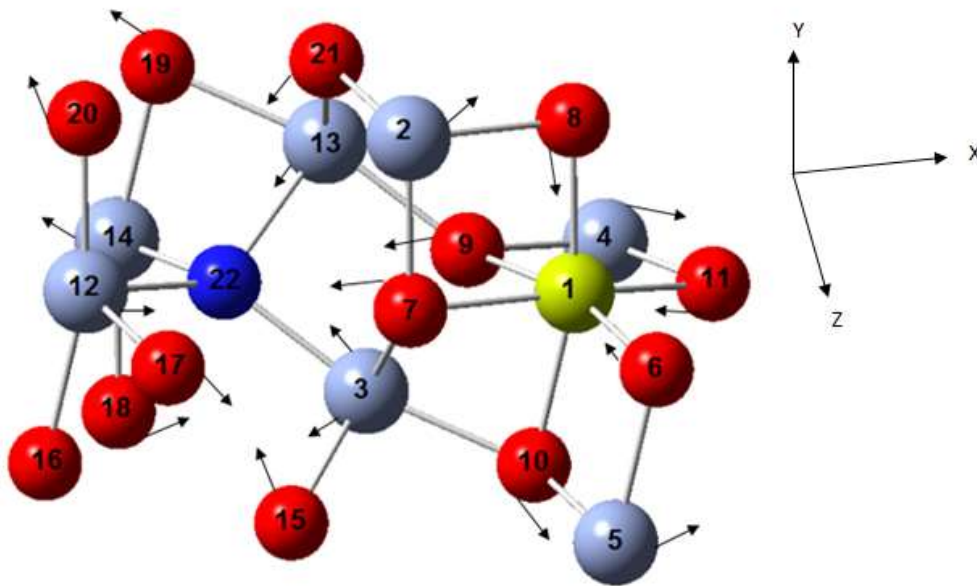


Figura 3.10: Microestructura local de las impurezas de magnesio y nitrógeno, colocadas a una distancia de  $4,10 \text{ \AA}$ .

Fuente: El Autor.

Tabla 3.4: Desplazamientos atómicos ( $\Delta R$ ), con respecto al magnesio y al nitrógeno respectivamente y cargas de los átomos ( $Q_1$ , inicial y  $Q_2$ , final). La numeración atómica corresponde a la que se muestra en la figura 3.10.

<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (puro)</b>	<b>Dist. con respecto al Mg</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Mg(1)</b>	0,00	0,00	0,00	1,69	1,50
<b>Cr(2)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,66
<b>Cr(3)</b>	2,71	2,79	0,08	1,69	1,87
<b>Cr(4)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,68
<b>Cr(5)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,65
<b>O(6)</b>	2,00	1,99	-0,01	-1,13	-1,17
<b>O(7)</b>	2,06	2,20	0,14	-1,13	-1,10
<b>O(8)</b>	2,01	1,99	-0,02	-1,13	-1,19
<b>O(9)</b>	2,06	2,18	0,13	-1,13	-1,12
<b>O(10)</b>	2,06	2,22	0,16	-1,13	-1,12
<b>O(11)</b>	2,00	1,99	-0,02	-1,13	-1,17
<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (puro)</b>	<b>Dist. con respecto al N</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Cr(12)</b>	2,00	1,91	-0,09	1,70	1,74
<b>Cr(13)</b>	2,06	2,04	-0,01	1,70	1,66
<b>Cr(14)</b>	2,06	2,23	0,17	1,69	1,68
<b>Cr(3)</b>	2,00	1,97	-0,03	1,69	1,87
<b>O(15)</b>	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,14
<b>O(16)</b>	2,90	2,90	0,00	-1,13	-1,16
<b>O(17)</b>	2,90	3,00	0,10	-1,13	-1,18
<b>O(18)</b>	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,12
<b>O(19)</b>	2,68	2,78	0,10	-1,13	-1,14
<b>O(20)</b>	2,79	2,88	0,09	-1,13	-1,14
<b>O(7)</b>	2,90	2,72	-0,18	-1,13	-1,10
<b>O(21)</b>	2,90	2,85	-0,05	-1,13	-1,11
<b>O(9)</b>	2,79	2,71	-0,08	-1,13	-1,12
<b>N(22)</b>	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,03

Fuente: El Autor.

### 3.2.3.2 Análisis de las propiedades electrónicas y magnéticas.

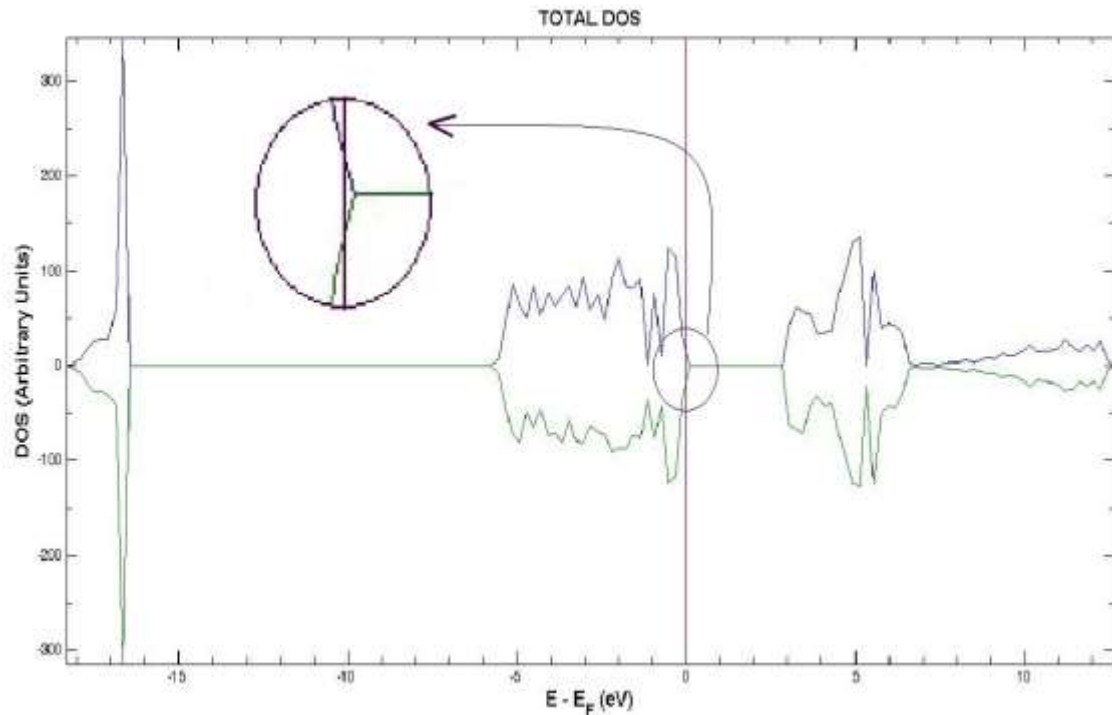


Figura 3.11: DOS total del óxido de Cromo codopado con nitrógeno y magnesio. Y en la parte derecha se encuentra el acercamiento del nivel de Fermi ( $E_F$ ).

Fuente: El Autor.

En este último caso, se presenta una banda de estados desocupados justo después del nivel de Fermi (figura 3.11). Estos estados se forman por la hibridación de orbitales atómicos de todos los elementos involucrados. La contribución del magnesio se da en la parte alta de la VB, en los espines alfa y beta, principalmente aportan los orbitales 2p. El nitrógeno de igual manera aportan los orbitales 2p a la VB, en ambos espines. La presencia de los estados mencionados favorece la presencia de conductividad eléctrica tipo p en el sistema. La banda desocupada en la parte superior de la VB implica la presencia de polarones de tipo Fröhlich, (se puede revisar su definición en la referencia [41]) y explica los resultados experimentales consultados [15].

Como se pudo observar en los casos anteriores las impurezas nuevamente afectan a las propiedades magnéticas de este último. Se obtuvo un momento magnético total de  $-2,81 \mu_B$ . Los elementos que aportan principalmente son el nitrógeno con momento magnético de  $-0,28 \mu_B$ , y los cromos 3 y 12 con aportaciones de  $-2,14 \mu_B$  y  $2,68 \mu_B$  respectivamente. El magnesio no tiene

ninguna aportación y el resto de contribuciones se debe principalmente a los cromos que se encuentran alrededor de la impureza de nitrógeno.

Finalmente es necesario mencionar que, de los tres casos de codopaje analizados, el último es el más favorable en el sentido energético, es decir, la energía total de la supercelda es más baja en el caso III. Por lo tanto, se espera que en la naturaleza se realice con mayor probabilidad lo estudiado en el presente caso y se produzca conductividad tipo p.

## **CAPÍTULO IV**

## 4.1 Conclusiones

En la presente investigación se estudió la introducción de impurezas en un sistema cristalino de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , con la ayuda de modelos mecano-cuánticos. Se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

1. El estudio del cristal de óxido de cromo codopado con impurezas de magnesio y nitrógeno, se ha realizado con la ayuda de la metodología DFT+U, dentro de la aproximación GGA. Los resultados que se muestran permiten obtener una mejor idea de las características estructurales, electrónicas y magnéticas de las propiedades que pueden producir las impurezas en el sistema cristalino.
2. El óxido de cromo en estado puro presenta un ancho de la banda de energías prohibidas, de 3,21 eV, lo que señala que es un cristal aislante tipo Mott-Mubbard. Estas características son obtenidas en estrecha concordancia con los datos experimentales disponibles.
3. Al analizar el sistema  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  dopado con nitrógeno produce algunas pequeñas contribuciones hacia la parte superior de la VB y el ancho de banda de energías prohibidas se reduce a 2,89 eV. La magnetización total del cristal se ha visto afectada por el N. El momento magnético local es de 0,84  $\mu_B$ , al que la impureza contribuye con alrededor de 0,29  $\mu_B$ . El resto de contribuciones se debe principalmente a los cromos que se encuentran alrededor de la impureza, fundamentalmente aquellos que poseían un momento magnético negativo, y que tras el dopaje han visto reducido dicho momento. Este cristal dopado no es antiferromagnético.
4. Las impurezas de codopaje en el primer caso se comportan como singulares, mientras que en los casos II y III estudiados las impurezas interactúan entre sí. Además, se observó que los movimientos de los átomos cercanos a las impurezas se acercan al nitrógeno, esto se debe a la mayor electronegatividad que el nitrógeno presenta (3,04 Pauling), sobre el magnesio que es menor (1,31 Pauling).
5. Luego de analizar cada uno de los casos de codopaje, se determinó que solamente en el tercer caso se ha podido obtener conductividad tipo p. Este resultado concuerda con

datos experimentales consultados. Este caso también es el más favorable de los tres en el sentido energético.

6. El nitrógeno y dos átomos de cromo cercanos a esta impureza son los que principalmente aportan a las propiedades magnéticas en los tres casos de codopaje estudiados, esto se debe a que los electrones tipo 2p del nitrógeno contribuyen al momento magnético e interactúan con los electrones tipo 3d del cromo. El magnesio no tiene ninguna contribución debido a que no tiene electrones tipo p y los electrones de magnesio tipo s están muy cerca a los núcleos respectivos y no interactúan con electrones de otros elementos y además el átomo de nitrógeno se encuentra muy alejado de los átomos de cromo.



## 4.2 Recomendaciones

Una vez finalizada la presente investigación, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede sugerir:

1. Al iniciar una modelación con VASP, es indispensable obtener parámetros computacionales adecuados para el sistema bajo estudio.
2. En caso de elementos con electrones tipo d, es necesario utilizar el término U (aproximación DFT+U) para describir correctamente los electrones tipo d, como es el caso del cromo.
3. Los átomos de cromo con momento magnético positivo fueron sustituidos por impurezas, por lo que es necesario realizar un estudio de codopaje en el cual se sustituyan las impurezas en los átomos de cromo con momento magnético negativo, y así obtener una investigación más amplia sobre este importante tema.
4. Desarrollar investigaciones utilizando otro tipo de software, como CRYSTAL, que permite observar detalladamente las contribuciones de átomos específicos; esto con la finalidad de confirmar y comparar los resultados obtenidos en esta investigación.
5. Promover a la investigación experimental de codopaje, y que el presente estudio pueda ser utilizado para la corroboración de resultados.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Acevedo, J.A; Servicio de Inspección. Delegación Provincial de Educación y Ciencia. *Almeda Sundhein*. **2004**.
- [2] Jiménez, D. *Diseño de dispositivos optoelectrónicos integrados: métodos numéricos de simulación de propagación de ondas electromagnéticas*, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, **2000**.
- [3] Giordano, J. L. *Como funciona el conductor: (Tipo-n y Tipo-p)*. (02-12-2012).
- [4] Blacklocks, N.; Atkinson, A.; Packer, R. J.; Savin, S.; Chadwick, A. *Solid State Ion*. **2006**, 177, 2939-2944.
- [5] Jizhong, S.; Stirner, S.; Matthews, A. *Surf. & Coatings Techn.* **2006**, 201, 4201-4204.
- [6] Uozumi, T.; Okada, K.; Kotani, A. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1996**, 78, 103.
- [7] K. Honda; T. Sane, *Sci. Rep. Tohoku Univ*, **1994**, 3, 5.
- [8] P. Theodorides, Thesis, No. 262, University of Geneva, **1921**.
- [9] Pop, I.; Andreut M.; Burda I.; Andreut C.; Pop O.; Ivan, I.; Nazarenco I.; Oprea C. *Mat. Chem. Phys.* **1997**, 47, 85-89.
- [10] Rohrbach A.; Hafner, J.; Kresse, G. *Phys. Rev B*. **2004**, 70, 125426.
- [11] Ranea, V.A.; Hernandez, S.N.; Medina, I.M.; Irurzun, I.M.; Coria, I.D.; Mola, E.E. *Surf. Sci.* **2011**, 605, 489–493.
- [12] Maldonado, F.; Novillo, C.; Stashans, A. *Chem. Phys.* **2012**, 393, 148–152.
- [13] Maldonado, F.; Rivera, R.; Stashans, A. *Physica B*, **2012**, 407, 1262–1267.
- [14] Chen, L.; Xiong, Z.; Wan, Q.; Li, D. *Opt. Mat*, **2010**, 32, 1216–1222.
- [15] Arca, E.; Fleischer, K.; Shvets, I.V. *Appl. Phys. Lett*, **2011**, 99, 111910.
- [16] Jammer, M. *The conceptual development of Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, **1966**.
- [17] Díaz Peña, M. *Termodinámica Estadística*. Alambra, Barcelona, **1979**.
- [18] Peña, L. *Introducción a la Mecánica Cuántica*. Universidad Autónoma de México, México, **2006**.
- [19] Ball, D. *Fisicoquímica*. Thomson, México, **2004**.
- [20] Requena, A.; Romero F. *La aproximación de Born-Oppenheimer*. **1985**, 48-74.
- [21] Laird, B. B.; Ross, R. B.; Ziegler, T.; *Chemical Applications of Density Functional Theory* (ACS Symposium Series 629, Am. Chem. Soc., Washington D. C., **1996**).

- [22] Garza, J. *Estudio del Funcional de Hohenberg y Kohn Aplicados a Sistemas Atómicos*. **1992**.
- [23] Levine, I. *Química Cuántica 5ta Edición*. Pearson Educación, S. A., Madrid, **2001**.
- [24] Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048.
- [25] Andrés, J.; Beltrán, J. *Química Teórica y Computacional*. Catelló de la Plana: Publicaciones de la Universidad de Jaume, **2000**.
- [26] Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 3098.
- [27] Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 17953.
- [28] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 1758.
- [29] Kittel, C. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Reverté. S.A, España, **2003**.
- [30] Poole, C.; Owens F. *Introducción a la Nanotecnología*. Reverté. S.A, España, **2007**.
- [31] Rodríguez, P. *Semiconductores: teoría constructiva, montajes y circuitos típicos*. Edit. Alsma, Argentina, **1997**, 9-10.
- [32] Becerra, H. *Energía Solar Fotovoltaica*. Instituto de Investigaciones Eléctricas, México, **2011**.
- [33] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/node110.html>. (25-11-2012).
- [34] Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671.
- [35] Saalfeld, V.H. *Kristallogr. Z.*, **1964**, 120, 342.
- [36] Anisimov, V.I.; Zaanen, J.; Andersen, O.K. *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, 943.
- [37] Liechtenstein, A.I.; Anisimov, V.I.; Zaanen, J. *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 5467.
- [38] Rollman, G.; Rohrbach, A.; Entel, P.; Hafner, J. *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 165107.
- [39] Julkarnain, M.; Hossain, J.; Sharif, K.S.; Khan, K.A.; *J. Optoelectr. Adv. Mat*, **2011**, 13, 485.
- [40] Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory, The International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press. **1990**, 22.
- [41] Devreese, J.T. *Appl. Phys*, **1996**, 14, 383-409.

## ANEXO

En el presente apartado se incluye el artículo realizado con los resultados obtenidos del proyecto de fin de titulación, para su posterior publicación.

**Jácome Soraya, Stashans Arvids.** “Quantum-chemical study of nitrogen and magnesium codoping in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.

## Quantum-chemical study of nitrogen and magnesium codoping in $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Soraya Jácome<sup>1, 2</sup>, Arvids Stashans<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Grupo de Fisicoquímica de Materiales, Universidad Técnica*

*Particular de Loja, Apartado 11-01-608, Loja, Ecuador*

<sup>2</sup> *Escuela de Ingeniería Química, Universidad Técnica*

*Particular de Loja, Apartado 11-01-608, Loja, Ecuador*

\* Corresponding autor: e-mail address: arvids@utpl.edu.ec (A. Stashans).

### **Abstract.-**

Through the use of first-principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT) within the Generalized Gradient Approximation (GGA), a study of the defective  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal has been performed with nitrogen and magnesium impurities. Three cases have been considered, each with different distance between. For the first case we considered 9 Å as an initial distance between them, then approached like 6 Å (second case) and the last one was distance of 4 Å. Structural, electronic and magnetic properties have been studied in the different cases. In the last one, due to the proximity of the point defects, we found p-type conductivity. The results obtained are consistent with available experimental data.

*Keywords:  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; DFT+U; Microstructure; p-type conductivity; Magnetism.*

## Introduction

The corundum-type chromium,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , is of great interest nowadays, both from a technological and a fundamental scientific point of view. Chromium oxide is an important catalyst and a major constituent in many ceramics. The formation of a protective  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  overlayer is thought to be an important element in the corrosion resistance of Cr steels. It has a wide range of applications being used in solar thermal energy collectors, black matrix films, liquid crystal displays [1,2], as well as protective layers against corrosion and wear resistance of stainless steel and adhesion promoters [3].  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  has been also employed in spintronic devices such as non-volatile magnetoelectric memories [4,5]. Another attractive exploitation of the material is its consideration as an electrochromic material.

From a theoretical point of view, the main interest in this compound lies in the role of strong electronic correlations in determining its physical properties. It is an antiferromagnetic insulator forming borderline case between a charge transfer (CT) and Mott-Hubbard (MH) insulator [6]. It is well known that density functional theory (DFT) experiences considerable difficulties when trying to achieve a correct description of such strongly correlated materials. However, whereas transition-oxide monoxides have received a lot of attention as a paradigmatic case for studying strong electronic correlations [7], it is still current practice to treat the corundum-type transition-metal oxides using standard DFT [8-11]. In our mind, the introduction of an intra-atomic interaction for the strongly correlated electrons by an unrestricted Hartree–Fock (UHF) approximation, resulting in the so-called DFT+ $U$  method [12,13], is a way to correct major deficiencies in describing the strong repulsion between the  $d$  electrons localised on metal atoms. We achieved to acquire very good results previously [14,15] by applying DFT+ $U$  approximation for the chromium oxide.

On the other hand, properties of materials and compounds are often controlled by the presence of various types of defects and impurities. Alterations produced by the point defects in a given crystal could be of structural, electronic, optical or magnetic nature. Understanding the behaviour of point defects and impurities is essential for successful applications of any material. Nitrogen is of a special importance for a number of exploitations based on the chromium oxide compounds.  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  thin films containing low nitrogen content exhibit better corrosion behaviour in relation to their microstructure [16]. Moreover, the resistivities of the samples are found to increase with N dopant due to decrease in the number of metallic bonds in the coating. N impurity doping also produces

stability improvement for the hole-transporting layer of organic solar cells based on amorphous chromium oxide [17]. Poorly conducting  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  compound co-doped with magnesium and nitrogen produces transparent conductive oxide with a high performance [18].

## Computational details

Present study has been carried out using first-principles DFT approach as it is implemented in the Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) [19,20] computer code and the generalized gradient approximation (GGA) [21]. The projector augmented wave (PAW) pseudo-potentials as proposed by Blöchl [22] and adapted by Kresse and Joubert [23] are utilised in our investigation.

A cut-off kinetic energy of 500 eV is used by converging the total energy to less than 1 meV/atom.  $\Gamma$ -centred Monkhorst-Pack (MP) grid with a  $0.045 \text{ \AA}^{-1}$  separation is applied, which corresponds to a  $k$ -point mesh of  $6 \times 6 \times 6$  for the 10-atom primitive unit cell of the rhombohedral  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Previously mentioned parameters have been obtained through the atomic relaxation until all the forces are found to be smaller than value of  $0.008 \text{ eV/\AA}$ . For the impurity calculation, 80-atom supercell has been exploited and the corresponding MP  $k$ -point mesh is  $6 \times 6 \times 6$  for this case.

Chromium oxide crystal is an antiferromagnetic (AFM) substance, which in principle can be found in three different AFM configurations:  $--++$ ,  $-++-$  and  $-+-+$ , where “+” and “-” denotes spin  $\alpha$  and spin  $\beta$  atomic state, respectively. In one of our previous works [14] we encountered that the equilibrium magnetic configuration of this material in its pure state is the AFM  $-+-+$  configuration. The computed magnetic moment for this configuration was found to be equal to  $2.92 \mu_B/\text{Cr}$ , which is very close to the corresponding experimental value of  $2.76 \mu_B/\text{Cr}$  [24]. The optimum volume for the equilibrium state was found to be equal to  $97.5 \text{ \AA}^3$ , which is in close concordance to the experimental findings of  $96.5 \text{ \AA}^3$  [25].

Due to the fact that Cr atoms possess  $d$ -electrons, it is necessary to take into account that the DFT-GGA describes inappropriately the strong Coulomb repulsion between the  $d$  electrons localised on metal ions. One way to correct this deficiency is through the use of an intra-atomic interaction for the strongly correlated electrons by the UHF approximation resulting in the so-called DFT+ $U$  method [13]. The corresponding equations describing this approach can be found elsewhere [27]. A number of important



studies have been performed before to investigate  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal bulk and surfaces proving that DFT+ $U$  leads to a significantly improved description of the structural, magnetic and electronic properties of the material compared to the standard DFT approach. In our research we employed  $U = 4$  eV as a proper value for our system ( $J = 0$  has been utilised throughout the study), which was obtained in our previous computations [14,15]. The DFT +  $U$  modification provides a band-gap width value being equal to 3.21 eV, which is really very close to the experimental figure of 3.3 eV [24,27]. Density of states (DOS) for the AFM – + – + magnetic state is depicted in Fig. 1. The upper valence band (VB) is dominated by the Cr 3d states, with some admixture of the O 2p states, whereas the bottom of the conduction band (CB) is almost completely formed by the Cr 3d states. These results are in complete accordance to another available reports [28,29] on band structure properties. Please note that results in Ref. 29 were extracted by means of different theoretical approach.

## Results

As mentioned above, 160-atom supercell has been exploited to study N and Mg doping effects in the corundum-type chromium oxide. The cell was obtained as an eight times symmetric extension ( $4 \times 2 \times 2$ ) of the primitive  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cell. One of the O atoms located in the middle of the supercell was replaced by an N atom and chromium with magnesium in different distance. Three cases have been considered, each with different distance between. For the first case we considered 9 Å as an initial distance between them, then approached like 6 Å (second case) and the last one was distance of 4 Å. Structural, electronic and magnetic properties have been studied in the different cases.

### First Case:

For the first case magnesium and nitrogen defects were placed at an initial distance of 9.42 Å. Due to this distance there is not interaction between the two impurities, their microstructure analysis was carried out as if it were two different systems, this behavior is unique impurities. In figure 1.1 and 1.2 we can see the atoms closest to both impurities, as well as in table 1 atomic movements for each impurity.

We can see the Figure 1.3, the impurities did not change the composition of the energy bands of the system. The magnesium atom has been contributions in the alpha spin of the VB, these are 2p orbitals. It also presents contributions in the conduction band, due to 2s and 2p states. The main contributions of the nitrogen are present in the upper part of the VB through 2p states. The concluded that in this case were affected electrical properties of the system.

After analyzing the magnetic properties can be noted that for this first case the total magnitude of the magnetic moment is  $-2.88 \mu_B$ , in which the nitrogen impurity contributes to  $-0.089 \mu_B$ . Chromium atoms 2 and 15 (see Figure 3.6), close to the nitrogen impurity also contribute  $-2.43 \mu_B$  and  $2.41 \mu_B$  respectively.

### Second Case:

In the figure 2.1, the distance between impurities has been decreased to 6.14 Å, so we considered as a single system for both atoms. We can see the close to the magnesium atoms as approach the case of atoms 4, 5 and 7, while atoms that are in the z axis direction away and in turn closer to nitrogen, this is due to the higher electronegativity than nitrogen present (3.04 Pauling) on magnesium which is smaller (1.31 Pauling). Complete information on the atomic displacements are shown in table 2.

For this second case, in the Figure 2.2 we can see the impurities have small contribution to the composition of the system bands. Nitrogen contributes alpha and beta spins the top of the VB, from the 2p orbitals. The other impurity present minimum contributions near the Fermi level. In general, all atoms contribute to the VB. There are no major changes in the energy band, so that the electrical properties have not changes.

The magnetic properties have been changed from the pure crystal and may indicate that the total magnetic moment of  $-2.82 \mu_B$  resulting from the contributions of  $-0.29 \mu_B$  of nitrogen impurity and also the contributions of  $2.64 \mu_B$  and  $-2.16 \mu_B$  of the atoms 2 and 12 of figure 2.2.

#### Third Case:

In this last case the distance between the defects as seen in the figure 3.1 is 4.10 Å. Similarly as in the case II the nitrogen atom has been greater electronegativity nitrogen. The magnitude of the individual displacements is shown in table 3.

Also there is a vacant band states just after the Fermi level (fig. 3.2). These states are formed by the hybridization of atomic orbitals of all the elements involved. The contribution of magnesium occurs at the top of the VB in the alpha and beta spins mainly provide 2p orbitals. Similarly nitrogen contributed by the VB 2p orbitals in both spins. The presence of these states favors the presence of p-type conductivity in the system. Empty band at the top of BV involves the presence of polarons Fröhlich type and explains the experimental results viewed [15].

As observed in the previous cases again impurities affect the magnetic properties of the latter. We obtained a total magnetic moment of  $-2.81 \mu_B$ . The elements are provided mainly nitrogen with magnetic moment  $-0.28 \mu_B$ , and the atoms 3 and 12 with input  $-2.14 \mu_B$  and  $2.68 \mu_B$  respectively in Figure 3.2.

Finally we should be mentioned that in the three cases analyzed codoping, the latter is the more favorable energetic because the total energy of the supercell is lower in

the case III. Therefore, it is expected that the exact nature studied is performed in this case and p-type conductivity occurs.

### **Concluding remarks**

A quantum–mechanical study of impurity doped chromium oxide crystals has been carried out using the first principles DFT methodology within the GGA+ $U$  approximation. The results allow getting a better idea of effects produced by the N and Mg dopant upon the structural, electronic, electrical and magnetic features of the material.

Codoping impurities in the first case behave as singular, while in cases II and III the impurities interact. It was also observed that the movements of the atoms near to approach the nitrogen impurities, this is due to the higher electronegativity than nitrogen present (3.04 Pauling) on magnesium which is smaller (1.31 Pauling).

After analyzing all copoding cases, we have been determined that in the third case only been able to obtain p-type conductivity. This result agrees with experimental data consulted. This case is also the most favorable of the three in the energetic sense.

A N impurity and two atoms of chromium are the main contributors to the magnetic properties in all three cases, it is due to the 2p electrons of the nitrogen type contribute to the magnetic moment and interact with electrons 3d type of the chromium.

## **Acknowledgements**

We acknowledge help of Richard Rivera in analysing some of the VASP files.

## References

- [1] N. Popovici, M.L. Parampes, R.C. Da Silva, O. Monnereau, P.M. Sousa, A.J. Silvestre, O. Conde, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1409.
- [2] T. Maruyama, H. Akagi, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1955.
- [3] P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, second ed., Marcel Dekker, New York, 2002.
- [4] C. Binek, B. Doudin, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) L39.
- [5] M. Bibes, A. Barthelemy, *Nat. Mater.* 7 (2008) 425.
- [6] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 78 (1996) 103.
- [7] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 075413.
- [8] R. Rivera, H.P. Pinto, A. Stashans, *Phys. Scripta* 85 (2012) 015602.
- [9] D. Costa, P.-A. Garrain, B. Diawara, P. Marcus, *Langmuir* 27 (2011) 2747.
- [10] P. Liao, E.A. Carter, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6703.
- [11] Z. Hu, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5841.
- [12] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [13] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 5467.
- [14] F. Maldonado, C. Novillo, A. Stashans, *Chem. Phys.* 393 (2012) 148.
- [15] F. Maldonado, R. Rivera, A. Stashans, *Physica B* 407 (2012) 1262.
- [16] O. Lavigne, C. Alemany-Dumont, B. Normand, M.H. Berger, C. Duhamel, P. Delichère, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 2087.
- [17] P. Qin, G. Fang, Q. He, N. Sun, X. Fan, Q. Zheng, F. Chen, J. Wan, X. Zhao, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95 (2011) 1005.

- [18] E. Arca, K. Fleischer, I.V. Shvets, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 111910.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [22] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [23] G.Kresse, J.Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [24] L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, J. Appl. Phys. 36 (1965) 1099.
- [25] V.H. Saalfeld, Z. Kristallogr. 120 (1964) 342.
- [26] G. Rollman, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner, Phys. Rev. B 69 (2004) 165107.
- [27] P.J. Brown, J.B. Forsyth, E.Lelivre-Berna, F.Tasset, J.Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 1957.
- [28] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Phys. Rev. B 70 (2004) 125426.
- [29] E.A. Moore, Phys. Rev. B 76 (2007) 95107.

**Table 1**

Atomic displacements ( $\Delta R$ ) and charges on atoms ( $Q_1$ , initial and  $Q_2$ , final) computed by the Bader method for N- Mg doped chromium oxide. Positive atomic shifts stand for the defect-outward movements. The atomic numeration corresponds to the one shown in Fig. 1.1 and 1.2.

<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (pure)</b>	<b>Dist. Respect Mg</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Mg(1)</b>	0,00	0,00	0,00	1,69	1,47
<b>Cr(2)</b>	2,71	2,77	0,06	1,69	1,56
<b>Cr(3)</b>	2,95	2,95	0,00	1,69	1,70
<b>Cr(4)</b>	2,95	2,94	-0,01	1,69	1,70
<b>Cr(5)</b>	2,95	2,95	-0,01	1,69	1,70
<b>O(6)</b>	2,06	2,15	0,10	-1,13	-1,12
<b>O(7)</b>	2,00	2,01	0,01	-1,13	-1,16
<b>O(8)</b>	2,06	2,16	0,10	-1,13	-1,13
<b>O(9)</b>	2,00	2,01	0,01	-1,13	-1,15
<b>O(10)</b>	2,01	2,01	0,01	-1,13	-1,15
<b>O(11)</b>	2,06	2,16	0,10	-1,13	-1,14
<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (pure)</b>	<b>Dist. respect N</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Cr(12)</b>	2,00	1,89	-0,11	1,70	1,75
<b>Cr(13)</b>	2,06	2,12	0,07	1,70	1,69
<b>Cr(14)</b>	2,06	2,19	0,13	1,69	1,66
<b>Cr(15)</b>	2,00	1,91	-0,09	1,69	1,62
<b>O(16)</b>	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,08
<b>O(17)</b>	2,90	2,85	-0,06	-1,13	-1,12
<b>O(18)</b>	2,90	2,95	0,05	-1,13	-1,12
<b>O(19)</b>	3,06	2,92	-0,14	-1,13	-1,08



O(20)	2,68	2,79	0,11	-1,13	-1,13
O(21)	2,79	2,82	0,03	-1,13	-1,10
O(22)	2,90	2,78	-0,12	-1,13	-1,14
O(23)	2,90	2,89	-0,01	-1,13	-1,14
O(24)	2,79	2,77	-0,01	-1,13	-1,12
N(25)	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,05

**Table 2**

Atomic displacements ( $\Delta R$ ) and charges on atoms ( $Q_1$ , initial and  $Q_2$ , final) computed by the Bader method for N- Mg doped chromium oxide. Positive atomic shifts stand for the defect-outward movements. The atomic numeration corresponds to the one shown in Fig. 2.1.

Símbolo	Dist. (pure)	Dist. respect Mg	$\Delta R$	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Mg(1)	0,00	0,00	0,00	1,69	1,44
Cr(2)	2,95	2,95	0,00	1,69	1,69
Cr(3)	2,71	2,80	0,09	1,69	1,68
Cr(4)	2,95	2,94	-0,01	1,69	1,68
Cr(5)	2,95	2,93	-0,03	1,69	1,73
O(6)	2,06	2,28	0,23	-1,13	-1,06
O(7)	2,00	1,97	-0,03	-1,13	-1,15
O(8)	2,00	2,04	0,03	-1,13	-1,18
O(9)	2,00	2,00	0,00	-1,13	-1,16
O(10)	2,050	2,13	0,08	-1,13	-1,11
O(11)	2,055	2,15	0,10	-1,13	-1,12
Símbolo	Dist. (puro)	Dist. respect N	$\Delta R$	$Q_1$ (e)	$Q_2$ (e)
Cr(12)	2,00	1,90	-0,10	1,70	1,74
Cr(13)	2,06	2,03	-0,02	1,70	1,70
Cr(14)	2,06	2,26	0,20	1,69	1,71
Cr(2)	2,00	1,97	-0,03	1,69	1,69
O(6)	3,06	2,97	-0,09	-1,13	-1,06
O(17)	3,06	2,96	-0,10	-1,13	-1,02
O(18)	2,90	2,92	0,02	-1,13	-1,17
O(19)	2,90	2,91	0,01	-1,13	-1,08

<b>O(20)</b>	3,06	2,77	-0,29	-1,13	-1,14
<b>O(21)</b>	2,68	2,99	0,32	-1,13	-1,12
<b>O(22)</b>	2,79	2,88	0,09	-1,13	-1,15
<b>O(23)</b>	2,90	2,70	-0,20	-1,13	-1,11
<b>O(24)</b>	2,90	2,82	-0,08	-1,13	-1,18
<b>O(25)</b>	2,79	2,72	-0,06	-1,13	-1,13
<b>N(26)</b>	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,06

**Table 3**

Atomic displacements ( $\Delta R$ ) and charges on atoms ( $Q_1$ , initial and  $Q_2$ , final) computed by the Bader method for N- Mg doped chromium oxide. Positive atomic shifts stand for the defect-outward movements. The atomic numeration corresponds to the one shown in Fig. 3.1.

<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (pure)</b>	<b>Dist. respect Mg</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Mg(1)</b>	0,00	0,00	0,00	1,69	1,50
<b>Cr(2)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,66
<b>Cr(3)</b>	2,71	2,79	0,08	1,69	1,87
<b>Cr(4)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,68
<b>Cr(5)</b>	2,95	2,97	0,02	1,69	1,65
<b>O(6)</b>	2,00	1,99	-0,01	-1,13	-1,17
<b>O(7)</b>	2,06	2,20	0,14	-1,13	-1,10
<b>O(8)</b>	2,01	1,99	-0,02	-1,13	-1,19
<b>O(9)</b>	2,06	2,18	0,13	-1,13	-1,12
<b>O(10)</b>	2,06	2,22	0,16	-1,13	-1,12
<b>O(11)</b>	2,00	1,99	-0,02	-1,13	-1,17
<b>Símbolo</b>	<b>Dist. (pure)</b>	<b>Dist. Respect N</b>	<b><math>\Delta R</math> (Å)</b>	<b><math>Q_1</math> (e)</b>	<b><math>Q_2</math> (e)</b>
<b>Cr(12)</b>	2,00	1,91	-0,09	1,70	1,74
<b>Cr(13)</b>	2,06	2,04	-0,01	1,70	1,66
<b>Cr(14)</b>	2,06	2,23	0,17	1,69	1,68
<b>Cr(3)</b>	2,00	1,97	-0,03	1,69	1,87
<b>O(15)</b>	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,14
<b>O(16)</b>	2,90	2,90	0,00	-1,13	-1,16
<b>O(17)</b>	2,90	3,00	0,10	-1,13	-1,18

<b>O(18)</b>	3,06	2,93	-0,13	-1,13	-1,12
<b>O(19)</b>	2,68	2,78	0,10	-1,13	-1,14
<b>O(20)</b>	2,79	2,88	0,09	-1,13	-1,14
<b>O(7)</b>	2,90	2,72	-0,18	-1,13	-1,10
<b>O(21)</b>	2,90	2,85	-0,05	-1,13	-1,11
<b>O(9)</b>	2,79	2,71	-0,08	-1,13	-1,12
<b>N(22)</b>	0,00	0,00	0,00	-1,13	-1,03

## Figure captions

Fig. 1.1. Local microstructure in the vicinity of N-dopant. Smaller spheres stand for O atom and larger spheres denote Cr atoms, respectively.

Fig. 1.2. Local microstructure in the vicinity of Mg-dopant. Smaller spheres stand for O atom and larger spheres denote Cr atoms, respectively.

Fig. 1.3. DFT+ $U$  computed total DOS for N-Mg doped  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. The dotted line marks the Fermi level ( $E_F$ ).

Fig. 2.1. Local microstructure in the vicinity of N-Mg codopant.

Fig. 2.2. DFT+ $U$  computed total DOS for N-Mg codopant  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal when two impurity atoms are present in the 1600-atom supercell. The dotted line marks the Fermi level ( $E_F$ ).

Fig. 3.1. Local microstructure in the vicinity of N-Mg codopant. Smaller spheres stand for O atom and larger spheres denote Cr atoms, respectively.

Fig. 3.2. DFT+ $U$  computed total DOS for N-Mg codopant  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal when two impurity atoms are present in the 1600-atom supercell. The dotted line marks the Fermi level ( $E_F$ ).

