

**Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada**



**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA  
ELECTRÓNICA DE NITRUROS DE BERILIO,  
ALUMINIO Y MAGNESIO: CALCULOS *AB INITIO***

**TESIS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS**

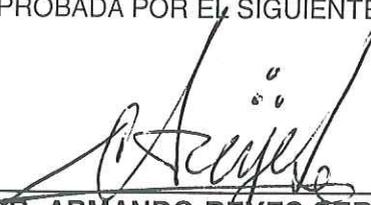
**MARIA GUADALUPE MORENO ARMENTA**

**ENSENADA, B. C., NOVIEMBRE DEL 2000.**





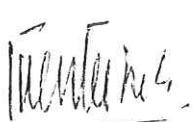
TESIS DEFENDIDA POR  
**MARIA GUADALUPE MORENO ARMENTA**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



---

**DR. ARMANDO REYES SERRATO**

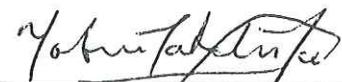
*Director del Comité*



---

**DR. SERGIO FUENTES MOYADO**

*Miembro del Comité*



---

**DR. NOBORU TAKEUCHI TAN**

*Miembro del Comité*



---

**DR. MIGUEL PARRA HAKE**

*Miembro del Comité*



---

**DR. LEONEL SUSANO COTA ARAIZA**

*Jefe del Departamento de  
Física de Materiales*



---

**DR. FEDERICO GRAEF ZIEHL**

*Director de Estudios de Posgrado*

22 de noviembre del 2000

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE  
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA



DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA  
FÍSICA DE MATERIALES

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA  
ELECTRÓNICA DE NITRUROS DE BERILIO, ALUMINIO Y  
MAGNESIO: CÁLCULOS *AB INITIO***

TESIS

Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para  
Obtener el grado de **Doctor en Ciencias** presenta:

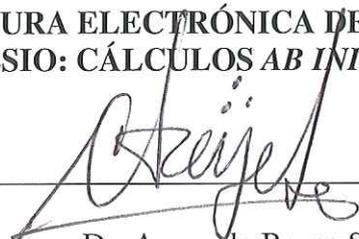
MARÍA GUADALUPE MORENO ARMENTA

Ensenada, B.C. México

**RESUMEN** de la Tesis de **MARÍA GUADALUPE MORENO ARMENTA**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada Baja California, México. Noviembre de 2000.

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE NITRUROS DE BERILIO, ALUMINIO Y MAGNESIO: CÁLCULOS AB INITIO**

Resumen aprobado por:



---

Dr. Armando Reyes Serrato  
Director de Tesis

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades electrónicas del estado base, en diferentes fases cristalinas de los compuestos: nitruro de berilio (fase alfa y beta), nitruro de aluminio (fase wurtzita y blenda) y nitruro de magnesio. Los cálculos son realizados usando el método autoconsistente (SCF) de primeros principios de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO) para sistemas periódicos y *a posteriori* una corrección con funcionales de la densidad (DFT). Los resultados incluyen estructura de bandas, densidad de estados total y proyectada, densidad de carga, análisis poblacional de Mulliken, parámetros de red y módulo de volumen.

Debido a sus propiedades electrónicas, los nitruros del grupo III (AlN, InN y GaN) se encuentran ubicados dentro de los materiales de gran interés tecnológico, principalmente en el campo de la optoelectrónica, donde no sólo es muy importante la magnitud de la banda prohibida (valores de la energía en una región o zona donde no existen orbitales), sino también, si ésta es directa o indirecta. Estos compuestos poseen estructura tipo wurtzita o blenda y los valores de la banda prohibida van de 1.95 a 6.2 eV. Además, en los compuestos con estructura tipo wurtzita la brecha es directa, lo que representa una importante ventaja para mecanismos optoelectrónicos de emisión de luz.

Las propiedades electrónicas de los nitruros del grupo II ( $\text{Be}_3\text{N}_2$  y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) no se encuentran reportadas en la literatura. Estos materiales, nitruros del grupo II-V, tienen estructura cristalina tipo bixbita. El berilio se ha considerado como la excepción de la familia II en muchos aspectos, en consecuencia tiene cierta validez la afirmación que se asemeja más al aluminio que a los demás elementos de su familia.

Estudiar la estructura electrónica de los nitruros de berilio, aluminio y magnesio permite comparar las características electrónicas de estos materiales, y así analizar la posibilidad que el nitruro de berilio sea más semejante con el de aluminio que con el de magnesio, dando como resultado un material que no se ha estudiado previamente y que pueda poseer características tecnológicas importantes.

Se presentan resultados experimentales y de cálculos con diferentes aproximaciones del AlN (wurtzita), mostrando que los cálculos de este trabajo se encuentran dentro de valores reportados.

Los resultados obtenidos en este trabajo, permiten ubicar a los nitruros de berilio (fase alfa y beta) como materiales de interés tecnológico debido a su dureza, además la fase alfa presenta una brecha directa amplia de 4.47 eV, lo cual es importante para dispositivos ópticos en la región del ultravioleta.

Palabras clave: *Ab initio*, Hartree-Fock, nitruros, materiales de banda prohibida ancha.

ABSTRACT of the Thesis of María Guadalupe Moreno Armenta, presented as partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIECE grade in PHYSICS OF MATERIALS Ensenada Baja California, México. November 2000.

## COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF BERYLLIUM, ALUMINIUM AND MAGNESIUM: *AB INITIO* CALCULATION

### ABSTRACT

The interest in compounds that possess a wide band gap, has been increasing during the last years since these materials have possibilities as electro-optical, where not only is very important the magnitude of the gap, but whether or not it is direct or indirect.

Considerable interest has arisen in the wide band gap III-V nitrides (AlN, InN and GaN) as possible candidates for applications in the area of optoelectronics. Group III-V compounds, have been extensively studied because in addition to wide band gap, they show high thermal conductivity and large bulk moduli making them promising materials. These compounds possess structures of the wurtzite or zinc blende type. As far as the gaps themselves are concerned, nitrides seem to be leading with gaps of 6.28 to 1.95 eV. Furthermore, the wurtzite compounds AlN, GaN and InN all have direct gaps. This is an important advantage for optoelectronic light emitting devices.

In our search, we did not find any reports on electronic properties of the  $\alpha$ -beryllium and magnesium nitride; thus, to our knowledge this is the *ab initio* determination of the electronic structure on these compounds.

Considerations about hardness, melting point, and ionic potential (charge to radius rate), suggest that beryllium is an exception of the IIA family, and it is more like the aluminum family. We can compare the aluminum and beryllium nitride properties, by studying their electronic structure.

In this work we studied the electronic properties of  $\text{Be}_3\text{N}_2$  (alpha and beta), AlN (wurtzite and zinc blende) and  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . We performed all-electron *ab initio* calculations using Hartree-Fock with linear combination of atomic orbitals method (LCAO), and *a posteriori* density-functional (DFT) corrections. The results include band structure, density of states, electron density, Mulliken population analysis, lattice parameters and bulk modulus.

Results for AlN (wurtzite), AlN (zinc blende);  $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ ,  $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$  and  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , accomplished with different methods and experimental values are included for comparison.

We focus our attention on differences in the band gap between these compounds as well as on the bonding properties of the beryllium, aluminum and magnesium cations, related to the ionic/covalent character of the bonds in the compounds under study..

Keywords: *Ab initio*, Hartree-Fock, nitrides, wide band gap materials.

## DEDICATORIA

*A mi esposo, compañero y amigo Roberto, por su  
apoyo incondicional  
y a mis hijos Roberto, Lorena y Ricardo  
por su comprensión*

*Con mucho cariño...*

## AGRADECIMIENTOS

Al director de esta tesis Dr. Armando Reyes, por el apoyo proporcionado para que este trabajo pudiera concluirse.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Sergio Fuentes, Dr. Noboru Takeuchi y Dr. Miguel Parra, por sus discusiones y correcciones necesarias.

En forma muy especial al Dr. Miguel Avalos por sus valiosos comentarios.

A todos los profesores, compañeros y amigos.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Al Centro de Supercomputo DGSCA-UNAM.

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	1
I.1 Antecedentes	1
I.2 Objetivos	8
<b>II MATERIALES Y MÉTODOS</b>	9
II.1 Método de Hartree-Fock	9
II.1.1 El problema electrónico	9
II.1.2 Producto Hartree	12
II.1.3 Determinante de Slater	13
II.1.4 Aproximación de Hartree-Fock	15
II.1.5 Método de Hartree-Fock para moléculas	16
II.1.6 Cálculos Hartree-Fock para sistemas cristalinos	19
II.2 Programa Crystal	20
II.2.1 Cálculo de observables	23
II.2.2 Costo del cálculo de la función de onda	24
II.3 Condiciones de cálculo	25
II.4 Descripción de los compuestos	28
II.4.1 Estructura cristalina	28
<b>III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	30
III.1 Propiedades estructurales	30
III.2 Estructura de bandas	34
III.3 Densidad de estados	45
III.4 Análisis Poblacional de Mulliken	46
III.5 Densidad electrónica	53
<b>IV CONCLUSIONES</b>	62
<b>LITERATURA CITADA</b>	64
<b>APÉNDICES</b>	71

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama del programa Crystal	22
2	Celdas unitarias de las estructuras de este estudio: (a) $\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> y Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (b) $\beta$ - Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (c) AlN (wurtzita) (d) AlN (blenda). Las bolas negras representan los átomos de nitrógeno y las grises los cationes (Be, Al, Mg).	29
3	Energía total vs volumen por fórmula de (a) nitruros de berilios fase alfa (cúbica) y beta (hexagonal). (b) nitruro de magnesio en la fase cúbica. La línea continua es ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan.	33
4	Energía total vs volumen por fórmula de los nitruros de aluminio fase blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal). La línea continua es ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan.	34
5	Primera zona de Brillouin para las celdas (a) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y (b) cúbica centrada en las caras (fcc). La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.	35
6	Primera zona de Brillouin para una celda hexagonal. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.	36
7	Estructura de bandas de los nitruros de berilio (a) fase cúbica (alfa) y (b) fase hexagonal (beta). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.	40
8	Estructura de bandas de los nitruros de aluminio: (a) fase wurtzita (hexagonal) y (b) fase blenda (cúbica). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.	41
9	Estructura de bandas del nitruro de magnesio fase cúbica. Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.	42

Figura	LISTA DE FIGURAS (continuación)	Página
10	Densidad de estados total y proyectados del $\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> . Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G* (a) y 6-21G (b)	47
11	Densidad de estados total y proyectados del $\beta$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> . Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G* (a) y 6-21G (b).	48
12	Densidad de estados total y proyectados del AlN fase wurtzita. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G* (a) y 6-21G (b)	49
13	Densidad de estados total y proyectados del AlN fase blenda. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G* (a) y 6-21G (b)	50
14	Densidad de estados total y proyectados del Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> fase cúbica. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G* (a) y 6-21G (b)	51
15	Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculo realizado con el conjunto base 6-21G*. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI. En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.	56
16	Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21G. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI. En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.	57
17	Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21G. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI, con la excepción del $\beta$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> donde la distancia a considerar es de 1.794 (Å). En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.	58
18	Mapa de densidad electrónica del $\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , en la dirección [0 $\bar{1}$ 1]. (a) densidad electrónica total. (b) Diferencia de densidad electrónica (cristalina menos la superposición atómica). Línea continua, segmentada y punteada indican valores positivos, cero y negativos respectivamente. La separación entre las curvas de isodensidad es de 0.01 e/Bohr <sup>3</sup> .	59

<b>Figura</b>	<b>LISTA DE FIGURAS (continuación)</b>	<b>Página</b>
19	Mapa de densidad electrónica del $\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , mostrando el entorno de la coordinación del átomo de nitrógeno. (a) Densidad electrónica total. (b) Diferencia de densidad electrónica (cristalina menos la superposición atómica). Líneas continua, segmentada y punteada indican valores positivos, cero y negativos respectivamente. La separación entre las curvas de isodensidad es de 0.01 e/Bohr <sup>3</sup> .	60
A1	Estructura de bandas del nitruro de magnesio fase cúbica. Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia	71
A2	Estructura de bandas de los nitruros de berilio fase cúbica (alfa) y hexagonal (beta). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia	72
A3	Estructura de bandas de los nitruros de aluminio fase wurtzita (hexagonal) y blenda(cúbica). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia	73

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Exponentes utilizados en este trabajo para la función gaussiana más difusa.	27
II	Parámetros de red, módulo de volumen (B) su derivada (B'), obtenida por medio de cálculos Hartree Fock considerando todos los electrones con conjunto base 6-21G para: AlN, Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> y Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	32
III	Resultado de cálculos de bandas para $\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , $\beta$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , AlN (wurtzita), AlN (blenda) y Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> , acompañados con diferentes métodos, se muestra el valor mínimo de la banda prohibida ( $E_g$ ), el ancho de la banda de valencia, reportado como superior, inferior, total y la banda prohibida ( $E_A$ ) que se encuentra en la banda de valencia. Los valores presentes fueron obtenidos utilizando conjunto base 6-21G y 6-21G*, con la aproximación de Hartree-Fock y <i>a posteriori</i> correlación de funcional de la densidad propuesta por Perdew-Zunger y Becke (HF+PZB). Los resultados experimentales disponibles se incluyen para comparación.	44
IV	Análisis poblacional de Mulliken en las celdas cristalinas en estudio. Los cálculos se efectuaron con dos conjunto base 6-21G* y 6-21G. Se presenta la población por capa.	52
V	Análisis poblacional de Mulliken de cálculos llevados a cabo con y sin orbitales <i>d</i> . Las distancias y el traslape se indican para diferentes enlaces.	53
VI	Distancias consideradas en el cálculo de la densidad de carga electrónica.	55

# I. INTRODUCCIÓN

## I.1 ANTECEDENTES

El diseño y la síntesis de nuevos materiales que posean propiedades específicas, es uno de los desafíos más importantes en la actualidad (Riedel, 1994). Con la disponibilidad de computadoras cada vez más potentes y una gran variedad de programas con diferentes métodos teóricos para cálculos de primeros principios, es más factible lograr la meta. La importancia de estos métodos estriba en su habilidad predictiva, deben de ser capaces de reproducir la estructura cristalina y las propiedades elásticas de una gran variedad de materiales dentro de 2-3% del valor experimental (Teter, 1998).

Para poder hacer predicciones confiables con respecto a las propiedades de los materiales, es necesario que los cálculos sean de primeros principios, con el menor número de aproximaciones posibles, esto es, teorías que no contengan nada que deba de ser ajustado por el experimento (Sutton, 1993).

La teoría de enlace y de estructura de sólidos se ha desarrollado considerablemente en los últimos 30 años. La teoría cuántica iniciada en la década de los veinte provee la herramienta fundamental para explorar a los sistemas sólidos. Se requiere tener la mecánica para la solución de las ecuaciones diferenciales resultantes de los modelos apropiados antes de la aplicación a sistemas reales (Cohen, 1991).

Desde 1980 es posible hacer predicciones cuantitativas de un gran número de propiedades de los materiales, fundamentalmente de primeros principios. Estos cálculos son

soluciones casi exactas de la ecuación de Schrödinger para el material y casi siempre su aproximación va a depender de la capacidad de la supercomputadora disponible.

Los métodos de cálculo pueden ser capaces de predecir en una gran variedad de materiales, características de tipo estructural, energéticas, electrónicas, ópticas y magnéticas.

Así, el Hamiltoniano que describe el sistema, el conjunto base, y las técnicas de solución se pueden elegir entre un gran número de posibilidades.

El conocer la estructura electrónica de los materiales, permite predecir las propiedades físicas y químicas del sistema. Cálculos de estructura de bandas, densidad de carga, densidad de estados total y proyectados, energía total y de cohesión, análisis poblacional de Mulliken, conducen a obtener una explicación del comportamiento fisicoquímico de los materiales.

En la actualidad existen compuestos para los cuales se han obtenido algunos datos experimentales pero no se han realizado estudios de su estructura electrónica, razón por la cual a este tipo de materiales no se les asocia con alguna propiedad específica. Esto no quiere decir que sean sustancias que no posean características especiales para que sean utilizados en forma directa en alguna aplicación práctica o bien como parte básica de síntesis de materiales nuevos o de los ya conocidos.

El desarrollo de materiales con banda prohibida amplia, ha sido estimulado por la demanda de mecanismos ópticos. La actividad principal ha estado durante mucho tiempo en los compuestos II-VI (Holloway y McGuire, 1995). El primer diodo láser (LD) fabricado usando materiales II-VI (ZnSe) reportado, con una longitud de onda de emisión de 490 nm

bajo la inyección de corriente pulsada a 77 K, (Haase *et al.*, 1991). Sin embargo la vida media de este LD es corta, por lo cual evita su comercialización. La vida media de operación de LDs basados en compuestos II-VI es de pocas horas a temperatura ambiente (Itoh *et al.*, 1994).

Los nitruros del grupo III han generado gran interés como posibles candidatos para aplicaciones de diodos lasers (LDs), diodos que emitan en la región azul o en la región del ultravioleta (LEDs) (Morkoç *et al.*, 1994; Fiorentini *et al.*, 1993). La demostración de la emisión estimulada en la región del azul ha servido para incrementar el potencial de los mecanismos basados en nitruros (Nakamura S. 1997; Nakamura *et al.*, 1996). La emisión de luz azul es necesaria para generar todo el espectro de colores. La emisión de UV es óptima para comunicaciones ópticas porque es alta la densidad de información (Lambrecht W.R.L. 1994; Strite y Morkoç 1992). Estos compuestos del grupo III-V han sido estudiados ampliamente (Miwa y Fukumoto, 1993; Christensen y Gorczyca, 1993; Van Camp *et al.*, 1991); debido al ancho de la banda prohibida, a su alta conductividad térmica y a un módulo de volumen grande, son materiales industrialmente prometedores.

Los semiconductores GaN y materiales relacionados como AlGaInN son nitruros del grupo III con la estructura cristalina de la wurtzita y con banda prohibida directa lo cual es una ventaja para dispositivos emisores de luz. La energía de la banda prohibida, dependiendo de su composición varía entre 6.2 y 1.95 eV a temperatura ambiente. Por lo cual estos nitruros III-V son útiles para dispositivos emisores de luz en regiones desde el visible hasta el ultravioleta.

Una de las mayores dificultades experimentales en la investigación de GaN es la ausencia de un sustrato que sea térmicamente compatible y que su red se acople con el GaN. El crecimiento de GaN, AlN y InN se ha realizado sobre zafiro, principalmente en la dirección (0001). También, los nitruros del grupo III se han hecho crecer sobre Si, GaAs, NaCl, GaP, InP, SiC, W, ZnO,  $MgAl_2O_4$ ,  $TiO_2$  y MgO (Strite S. y Morkoç H. 1992).

Cuando el GaN crece directamente sobre zafiro, se presenta una cristalinidad pobre, debido al mal acoplamiento térmico y de redes en ambos materiales. La calidad del cristal se mejora considerablemente al introducir capas amortiguadoras de diversos espesores de AlN (Eberhard Veuhoff. 1995).

Por medio de investigaciones experimentales en los nitruros III-V, se han obtenido cristales de alta calidad de GaN, AlGaIn y InGaIn y tipo *p* en GaN y AlGaIn (Amano *et al.*, 1989; Nakamura *et al.*, 1993; Morkoç *et al.*, 1994). Se han fabricado LEDs de alta intensidad, azul (5mW) y verde (3 mW) utilizando estructuras de multi pozos cuánticos (MQW) los que se encuentran comercialmente disponibles (Nakamura *et al.*, 1996).

En 1989 se obtuvieron por primera vez, películas tipo *p* de GaN utilizando Mg como impureza en el GaN y un tratamiento subsecuente, con irradiación de haz de electrones de baja energía (LEEBI), por depósito metalorgánico de vapores químicos (MOCVD), para obtener películas tipo *p* de baja resistividad (Amano *et al.*, 1989).

Se han publicado gran número de trabajos teóricos sobre cálculo de estructura electrónica, en las fases de blenda y wurtzita de los compuestos AlN, GaN, InN y de las aleaciones AlGaInN.

### Nitruro de Galio (GaN)

La primera estructura de bandas de GaN fue calculada por Bloom (Strite y Morkoç 1992) quien utilizó un método de pseudopotenciales, para obtener una banda prohibida directa de 3.5 eV. Stampft C. y Van de Walle en 1999, también calcularon estructura de bandas en ambas fases del GaN con el método de funcional de la densidad, usando las aproximaciones LDA y gradiente generalizado (GGA); los resultados obtenidos fueron en el punto  $\Gamma$ , para la fase blenda 1.60 eV (LDA) y 1.28 eV (GGA) y en la fase wurtzita 1.76 eV (LDA) y 1.45 eV (GGA).

### Nitruro de Aluminio (AlN)

Ching y Harmon en 1986, reportaron para la fase wurtzita del AlN, una banda prohibida directa sin corregir de 4.4 eV calculada por método autoconsistente de primeros principios con combinación lineal de orbitales atómicos. Bajo el esquema de Hartree-Fock Ruiz *et al.* 1994 reportan un ancho de banda prohibida de 14.36 eV. Rubio *et al.* 1993 utilizando la teoría de funcional de la densidad con la aproximación local de funcional (LDA) obtuvieron valores de 3.9 eV en el ancho de la banda prohibida, para la fase wurtzita y 3.2 eV para la fase blenda. Estos mismos autores mejoraron considerablemente sus resultados al incluir efectos locales y correlación electrónica con la aproximación "GW" (en la cual G es la función de Green para un electrón y W la interacción de Coulomb). Los nuevos valores obtenidos son de 5.8 eV (wurtzita) y 4.9 eV (blenda); el valor experimental reportado de 6.2 eV corresponde a la fase wurtzita. Con la aproximación generalizada de funcional de la densidad (Remediakis y Kaxiras, 1999) se obtiene 6.01 eV de ancho de la banda prohibida, para la fase wurtzita.

### Nitruro de Indio (InN)

Este es el nitruro del grupo III-V menos estudiado. Foley y Tansley en 1986, calcularon con la aproximación de pseudopotenciales empíricos, una banda prohibida directa de 2 eV. Rubio *et al.* en 1993 utilizando la teoría de funcional de la densidad con la aproximación local de funcional (LDA), obtuvieron valores de 0.27 eV para la fase wurtzita y 0.40 eV para la fase blenda, resultado alejado del valor experimental de 1.9 eV (wurtzita). Estos mismos autores utilizaron la aproximación GW, los nuevos valores obtenidos son de 0.37 eV (wurtzita) y 0.55 eV (blenda)

Con métodos de primeros principios se han realizado cálculos teóricos de nitruros del grupo III. Se presentan resultados de constantes elásticas, módulo de volumen (Ruiz *et al.* 1994; Kim *et al.* 1996); estados electrónicos en bandas de valencia y de conducción (Lawniczak-Jablonska *et al.* 2000); presiones de transición (Christensen y Gorczyca, 1994; Van Camp *et al.* 1991); frecuencias ópticas de fonón  $\Gamma$  (Miwa y Fukumoto, 1993; Yong-Nian Xu y Ching, 1993); ionicidad en los enlaces (Christensen *et al.* 1987; Garcia y Cohen, 1993; Phillips, 1970; Karch y Bechstedt, 1997).

Los nitruros del grupo III abarcan una serie de materiales con anchos de banda que corresponden a longitudes de onda desde el rojo al UV. Cuando se usan juntos en combinaciones apropiadas, los compuestos GaN, InN y AlN sirven como fuentes de luz coherente en la parte visible y UV del espectro.

El desarrollo en la búsqueda de materiales ha estado enfocado principalmente en la investigación de las propiedades eléctricas de un gran número de compuestos binarios, con estructura similar al mineral cúbico esfalerita (blenda) o al hexagonal wurtzita. Estos

materiales se encuentran en alguno de los grupos, III-V, II-VI o I-VII. En estos compuestos el número promedio de electrones de valencia es igual a cuatro como en los elementos del grupo IV, cada átomo en la red cristalina está rodeado y enlazado por cuatro vecinos cercanos (coordinación de cuatro). Existen quince compuestos III-V, dieciocho II-VI y cuatro I-VII, con este tipo de estructura y todos son semiconductores (Berger, 1997).

Los nitruros del grupo II tienen estructura cristalina cúbica tipo bixbita (Stackelberg y Paulus, 1933; Eckerlin y Rabenau, 1960; Wyckoff, 1964), en la cual el ión del metal tiene cuatro vecinos y el nitrógeno tiene seis.

En este trabajo se presenta un estudio de la estructura electrónica de  $\text{Be}_3\text{N}_2$  (fase alfa y beta),  $\text{AlN}$  (fase wurtzita y blenda) y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . En la literatura, no se encontraron trabajos reportados de las propiedades electrónicas de los nitruros cúbicos de berilio y magnesio, por lo que hasta donde sabemos, este es el primer trabajo de la estructura electrónica de estos materiales.

Los cálculos son realizados con todos los electrones utilizando la aproximación de primeros principios de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) se incluye *a posteriori* correlación electrónica con funcional de la densidad (DFT).

El berilio difiere del resto de la familia II en muchos aspectos. La dureza del berilio (6-7 en la escala de mohs) es mucho mayor que la del magnesio (2.6) o el calcio (2.2-2.5). Los puntos de fusión de todos los metales alcalinotérreos, excepto el berilio, están dentro de un intervalo corto. El potencial iónico (relación carga a radio), de  $\text{Be}^{+2}$  (6.4) está más próximo al del  $\text{Al}^{+3}$  (6.0) que al del  $\text{Mg}^{+2}$  (3.1). El óxido de berilio es duro y refractario, como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En consecuencia tiene cierta validez la afirmación de que el berilio se

asemeja más al aluminio (relación en diagonal) que al magnesio, al menos en aquellas propiedades que dependan de los efectos tamaño-carga (Douglas *et al.*, 1994). Por lo anterior se busca comparar las características entre los nitruros de berilio, magnesio y aluminio, por medio del estudio de la estructura electrónica, de cada uno de ellos.

## I.2 OBJETIVOS

Utilizando el método *ab initio* de Hartree-Fock, con combinación lineal de orbitales atómicos, mas correlación electrónica *a posteriori*, los objetivos propuestos son:

- ◆ Estudiar las propiedades electrónicas en los nitruros de berilio (fase alfa y beta), nitruro de aluminio (fase wurtzita y blenda) y nitruro de magnesio (fase cúbica)
  - Estructura de bandas,
  - Densidad de estados total y proyectados,
  - Análisis poblacional de Mulliken,
  - Mapas de diferencia de densidad electrónica.
- ◆ Hacer una análisis comparativo de los resultados entre los cristales en estudio y de cálculos anteriores y experimentales, enfocado principalmente a la estructura de bandas y a propiedades en los enlaces.
- ◆ El propósito al realizar este tipo de trabajo, es el de buscar materiales que posean características tecnológicas importantes, principalmente en el campo de la optoelectrónica.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### II.1 MÉTODO DE HARTREE-FOCK

#### II.1.1 El problema electrónico

El interés principal es encontrar una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (1)$$

Donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano para un sistema de núcleos y electrones descritos por vectores de posición  $R_A$  y  $r_i$ . Está dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2)$$

Si se introduce un conjunto de unidades tales que  $\hbar = 1, m = 1, e = 1$  y  $\kappa_0 = 4\pi\epsilon_0 = 1$

Entonces el Hamiltoniano para N electrones y M núcleos en unidades atómicas se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

En la aproximación de Born-Oppenheimer se considera a los electrones moviéndose en el campo de los núcleos fijos, dentro de esta aproximación el segundo término de (3) se puede despreciar y el último considerarse constante. Los términos remanentes en (3) se les conoce como el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (5)$$

es la función de onda electrónica

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (6)$$

la cual describe el movimiento de los electrones y explícitamente depende de las coordenadas electrónicas pero paramétricamente depende de las coordenadas nucleares, esto quiere decir que para diferentes arreglos de los núcleos  $\Phi_{elec}$  es una función diferente de las coordenadas electrónicas. Tal como la energía electrónica

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (7)$$

La energía total para núcleos fijos debe incluir la constante de repulsión nuclear

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

Las ecuaciones de la (4) a la (8) constituyen el problema electrónico que nos interesa.

El Hamiltoniano electrónico en la Ec. (4) depende sólo de las coordenadas espaciales de los electrones y es necesario especificar su espín, por lo tanto introducimos dos funciones de espín  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$  correspondiendo a espín arriba y espín abajo respectivamente. Las funciones son ortonormales y forman un conjunto completo

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$
(9)

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$
(10)

En este formalismo un electrón está descrito por sus tres coordenadas espaciales  $r$  y por una coordenada de espín  $\omega$ . Denotamos las cuatro coordenadas por  $x$ ,

$$x = \{r, \omega\}$$
(11)

La función de onda para un sistema de  $N$  electrones es función de  $x_1, x_2, \dots, x_N$ ; esto es

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Porque la función de onda depende del espín es necesario pedirle una condición: “La función de onda de muchos electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas  $x$  de dos electrones cualquiera”

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$
(12)

## II.1.2 Producto Hartree

Consideremos un sistema simple con electrones que no interactúan, el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (13)$$

donde  $h(i)$  es el operador que describe la energía cinética y la energía potencial del electrón  $i$ . Si despreciamos la repulsión electrón-electrón, el Hamiltoniano electrónico completo sería de esa forma. Alternativamente,  $h(i)$  puede ser el Hamiltoniano efectivo de un electrón que incluye los efectos de repulsión electrón-electrón en forma promedio.

Ahora, el operador  $h(i)$  tendrá un conjunto de eigenfunciones, las cuales pueden ser un conjunto de orbitales de espín  $\{\chi_j\}$

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i) \quad (14)$$

Nos preguntamos, cuáles son las eigenfunciones de  $\hat{H}$ . Como  $\hat{H}$  es una suma de Hamiltonianos de un electrón, la función de onda será un producto simple de funciones de onda de orbitales de espín para cada electrón

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N) \quad (15)$$

Con eigenvalor  $E$ , el cual es justamente la suma de las energías de orbitales de espín de cada uno de los orbitales de espín que aparecen en  $\Psi^{HP}$

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (16)$$

El producto Hartree es una función de onda de electrón independiente porque

$$|\Psi^{HP}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N$$

es la probabilidad simultánea de encontrar al electrón uno en el elemento de volumen  $dx_1$ , centrado en  $x_1$ , al electrón dos en  $dx_2$ , etc., lo que es igual al producto de probabilidades

$$|\chi_i(x_1)|^2 dx_1 |\chi_j(x_2)|^2 dx_2 \dots |\chi_k(x_N)|^2 dx_N$$

La probabilidad de encontrar al electrón uno en un punto del espacio es independiente de la posición del electrón dos, cuando se utiliza el producto de función de onda de Hartree. En realidad, el electrón uno y el dos serán repelidos por la interacción de Coulomb, el electrón uno “evitará” regiones del espacio ocupadas por el electrón dos, tal que el movimiento de los dos electrones estará explícitamente correlacionado.

Suponiendo electrones independientes y un Hamiltoniano de la forma (13), el producto de Hartree no cumple con el principio de antisimetría.

### II.1.3 Determinante de Slater

Sin embargo, se puede obtener una función de onda tomando una combinación lineal apropiada de dos productos Hartree

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} (\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (17)$$

El signo menos asegura que  $\Psi(x_1, x_2)$  es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de los electrones uno y dos

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (18)$$

La función de onda antisimétrica (17) se puede escribir como un determinante

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (19)$$

conocido como determinante de Slater. Para un sistema de  $N$  electrones se puede generalizar:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Intercambiar las coordenadas de dos electrones corresponde a intercambiar dos renglones del determinante, lo cual cambia el signo del mismo. Tener dos electrones ocupando el mismo orbital de espín corresponde a tener dos columnas iguales del determinante, lo cual hace el determinante cero: no más de un electrón puede ocupar un orbital de espín (principio de exclusión de Pauli).

En notación corta el determinante de Slater normalizado, sólo muestra los elementos diagonales

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \left| \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N) \right\rangle \quad (21)$$

El determinante de Slater incorpora correlación de intercambio lo cual significa que el movimiento de 2 electrones con espín paralelo está correlacionado, pero no el movimiento de electrones con espín opuesto.

#### II.1.4 Aproximación de Hartree-Fock

La función de onda antisimétrica, que se puede utilizar para describir el estado base de un sistema de N-electrones es un determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (22)$$

El principio variacional afirma que la mejor función de onda de esta funcional es la que da la energía más baja posible

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (23)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano electrónico completo. La flexibilidad variacional en la función de onda (22) está en la elección de los orbitales de espín. Para minimizar  $E_0$  con respecto a la elección de los orbitales de espín se puede obtener la ecuación de Hartree-Fock, la cual determina los orbitales de espín óptimos. La ecuación de Hartree-Fock es una ecuación de eigenvalores de la forma

$$f(i)\chi(x_i) = \epsilon\chi(x_i) \quad (24)$$

donde  $f(i)$  es el operador de Fock de la forma:

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (25)$$

$v^{HF}(i)$ , es el potencial promedio experimentado por el electrón  $i$ -ésimo debido a la presencia de los otros electrones; depende de los orbitales de espín de los otros electrones, es decir el operador de Fock depende de sus eigenfunciones. Así la ecuación de Hartree-Fock (24) es no lineal y debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento para resolverla se llama método de campo autoconsistente (SCF).

### II.1.5 Método de Hartree-Fock para moléculas

Los principios para cálculos SCF de moléculas son los mismos que para átomos. Aquí restringimos el cálculo para sistemas de capa cerrada.

La función de onda molecular de Hartree-Fock está escrita como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de orbitales de espín, cada orbital de espín es un producto de orbitales espaciales  $\Phi_i$  y una función de espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ).

La energía Hartree-Fock de moléculas diatómicas o poliatómicas con capa cerrada es

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (26)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \Phi_i(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \Phi_i(1) \rangle \equiv \langle \Phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{1\alpha} | \Phi_i(1) \rangle \quad (27)$$

$$J_{ij} \equiv \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1)\Phi_j(2) \right\rangle \quad (28)$$

$$K_{ij} \equiv \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_j(1)\Phi_i(2) \right\rangle$$

donde  $\hat{H}_i^{core}$  es el Hamiltoniano de un electrón, omite la interacción del electrón  $i$  con los otros electrones. La suma sobre  $i$  y  $j$  está sobre los  $n/2$  orbitales espaciales ocupados  $\Phi_i$  de los  $n$ -electrones de la molécula. En las integrales de Coulomb ( $J_{ij}$ ) y de intercambio ( $K_{ij}$ ), la integración va sobre las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2.

Por conveniencia computacional se toman los orbitales moleculares (MO's) que sean ortogonales, satisfaciendo

$$\hat{F}(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (29)$$

$\varepsilon_i$ , es la energía del orbital y el operador de Fock es:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (30)$$

$$\hat{H}_{(1)}^{core} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (31)$$

donde el operador de Coulomb y el de intercambio están definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\Phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (32)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \Phi_j(1) \int \frac{\Phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (33)$$

El operador de Fock depende de sus propias eigenfunciones, las cuales no son conocidas inicialmente. Las ecuaciones de Hartree-Fock deben de ser resueltas por un proceso iterativo.

Para obtener las expresiones para la energía del orbital  $\varepsilon_i$ , multiplicamos (29) por  $\Phi_i^*(1)$  para obtener  $\varepsilon_i = \int \Phi_i^*(1) \hat{F}(1) \Phi_i(1) dv_1$  y

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \langle \Phi_i(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \Phi_i(1) \rangle + \sum_j [2 \langle \Phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \Phi_i(1) \rangle - \langle \Phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \Phi_i(1) \rangle] \\ \varepsilon_i &= \hat{H}_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (34)$$

La suma sobre los  $n/2$  orbitales ocupados da:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (35)$$

Resolviendo para  $\sum_i H_{ii}^{core}$  y sustituyendo en (25), se obtiene la energía de HF como

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (36)$$

Roothaan propuso desarrollar los orbitales espaciales  $\Phi_i$  como una combinación lineal de un conjunto de funciones base de un electrón  $\chi_s$

$$\Phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (37)$$

La sustitución de este desarrollo (37) en la ecuación HF (26) da

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s \quad (38)$$

Multiplicando por  $\chi_r^*$  e integrando resulta:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (39)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

La ecuación (39) forma un conjunto de b ecuaciones simultáneas lineales homogéneas que debe ser resuelto por método iterativo. Para una solución no trivial, debemos tener:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (40)$$

Las raíces de esta ecuación secular dan la energía  $\varepsilon_i$ .

## II.1.6 Cálculos Hartree-Fock para sistemas cristalinos

Para el estudio de cristales, se construyen orbitales cristalinos (CO) en lugar de orbitales moleculares, donde cada CO es una combinación lineal de funciones de Bloch definidas en términos de funciones locales, referidas aquí como orbitales atómicos.

CO-LCAO quiere decir que cada orbital cristalino (CO),  $\psi_i(r; k)$ , es una combinación lineal de funciones de Bloch (BF),  $\phi_\mu(r; k)$ , que a su vez, están definidas en términos de funciones locales,  $\varphi_\mu(r)$ , que denominamos orbitales atómicos.

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \phi_{\mu}(r; k) \quad (41)$$

$$\phi_{\mu}(r; k) = \sum_{\mathbf{T}} \varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - \mathbf{T}) e^{ik \cdot \mathbf{T}} \quad (42)$$

Donde,  $A_\mu$  denota las coordenadas de los núcleos en la celda de referencia en la cual  $\varphi_\mu$  es centrada y la  $\sum_T$  es extendida a todos los vectores de la red, T.

Las funciones locales se expresan como una combinación lineal de un cierto número  $n_G$ , de funciones tipo Gaussianas (GTO), denominado conjunto base, con coeficientes fijos  $d_j$  y exponentes  $\alpha_j$  definidos en la entrada. El conjunto base se toma de un compendio de conjuntos base (Poirier *et al.*, 1985), definidos para el estudio de moléculas, por lo que se debe adecuar para el estudio de cristales. El proceso de adecuación consiste en optimizar el último exponente de la Gaussiana que representa al estado más externo.

## II.2 PROGRAMA CRYSTAL

En este trabajo se utilizará el programa CRYSTAL95 (Dovesi, *et al.*, 1996), el cual permite el cálculo de la función de onda y las propiedades de sistemas cristalinos dentro de la aproximación de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO). La estructura general de CRYSTAL es similar a programas moleculares (Pisani *et al.*, 1988), consiste fundamentalmente de tres programas: **integrals**, **SCF** (campo autoconsistente) y **properties**.

PARTE I: (integrals) Contiene la rutina de entrada (geometría, conjunto base, parámetros computacionales); generando la red infinita, ejecuta análisis de simetría y la selección de interacciones no despreciables; evalúa las integrales bielectrónicas y monoelectrónicas.

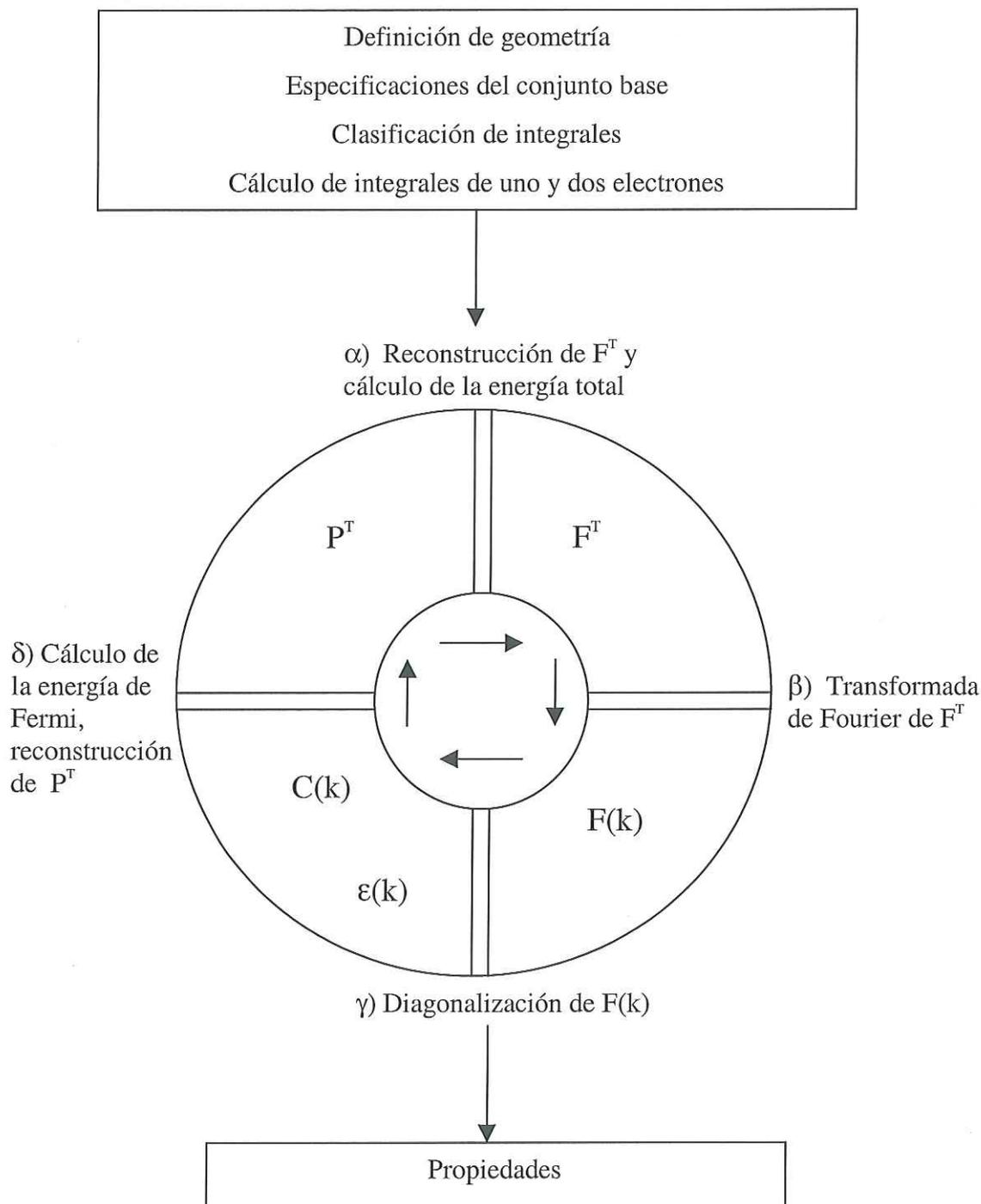
La salida de la parte I consiste de información general del sistema, índices de simetría, integrales monoelectrónicas y bielectrónicas.

PARTE II (SCF) Está dedicada a cálculos de autoconsistencia (Figura 1); los cuatro pasos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  son ejecutados en cada ciclo: en  $\alpha$ , la matriz de densidad del espacio directo se combina con las integrales (guardadas en el disco) para generar la matriz de Fock; en  $\beta$  se obtiene la transformada de Fourier de la matriz de Fock, para obtener la estructura diagonal de bloques; en  $\gamma$  la matriz  $F(k)$  se diagonaliza; finalmente en  $\delta$  los eigenvalores se usan para determinar la superficie de Fermi y los eigenvectores para calcular la matriz de densidad de la red directa.

PARTE III (properties) Se calculan las propiedades del estado base, partiendo de la convergencia obtenida anteriormente.

El programa puede tomar automáticamente la simetría espacial (230 grupos espaciales, 80 grupos planos de doble lado, 99 grupos lineales, 45 grupos puntuales). En el caso de los polímeros no puede trabajar con estructuras helicoidales (translación seguida de rotación alrededor del eje periódico).

Se puede utilizar un conjunto base para describir todos los electrones del sistema y también es posible sólo para los electrones de valencia, con seudopotenciales para describir los electrones internos.



**Figura 1** Diagrama del programa Crystal.

## II.2.1 Cálculo de observables

La energía total electrónica es la cantidad observable fundamental. Sin embargo, el comparar datos de energía requiere de algunas precauciones. Es habitual extrapolar la energía de formación a temperatura cero; sustraer efectos de movimiento nuclear en el punto cero y agregar energías de átomos aislados para obtener valores, los cuales puedan ser comparados con la energía electrónica total experimental de los cristales. La energía de Hartree-Fock se ve afectada al no considerar los términos de correlación, la cual se puede corregir *a posteriori* por medio de cálculos de funcionales de densidad de carga.

El programa CRYSTAL puede calcular las siguientes cantidades, de la función de onda de Hartree-Fock CO-LCAO (cada orbital cristalino, es una combinación lineal de funciones de Bloch, definidas en términos de orbitales atómicos).

- Estructura de bandas; densidad de estados
- Densidad de carga electrónica; gradiente de densidad de carga; factores de estructura de rayos x.
- Análisis poblacional de Mulliken; análisis topológico de densidad de carga.
- Distribución de momento del electrón; perfiles Compton y cantidades relacionadas
- Potenciales electrostáticos; campo eléctrico y gradiente de campo eléctrico

## II.2.2 Costo del cálculo de la función de onda

El costo de los cálculos depende de muchos factores, algunos de ellos pueden ser controlados ajustando los parámetros computacionales de acuerdo a la precisión requerida en los resultados.

En la parte de **integrals** el costo está relacionado al número de integrales que serán exactamente evaluadas y va a depender de los siguientes parámetros:

- **Número de funciones base en la celda unitaria.**

En un conjunto base dado, el número de integrales de 2 electrones a ser evaluadas, depende casi linealmente del tamaño de la celda, mientras que el número de integrales monoeléctricas tiene una dependencia cuadrática.

- **Simetría del sistema**

En sistemas de alta simetría sólo una fracción pequeña de integrales se evalúan, las demás son generadas por transformaciones de simetría.

- **Exponentes de las Gaussianas de valencia**

Los criterios de selección de las integrales a ser calculadas está basado en el traslape de los exponentes de las gaussianas. Se recomienda evitar funciones muy difusas (exponentes de  $0.1 \text{ Bohr}^{-2}$  o menos), el número de integrales explícitamente calculadas incrementa dramáticamente al decrecer el exponente.

- **Tipos de funciones base**

Se recomienda utilizar capas *sp* (en lugar de *s* y *p* individuales) porque, las funciones *s* y *p* comparten el mismo conjunto de exponentes, y esto hace que ocupen menos tiempo de computadora.

## II.3 CONDICIONES DE CALCULO

Los resultados de este trabajo se obtuvieron, utilizando el programa de cálculo de primeros principios denominado CRYSTAL95 (Dovesi *et al.*, 1996), el cual provee la solución autoconsistente de la ecuación de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO) para sistemas periódicos. Posteriormente se realizó una corrección a los resultados de la energía del estado base de Hartree-Fock con funcional de la densidad (DFT), utilizando las propuestas por Perdew-Zunger y Becke, (PZB) (Perdew y Zunger, 1981; Becke, 1988).

Con respecto al conjunto base, en el programa CRYSTAL, las funciones de Bloch son construidas de orbitales-atómicos localizados (AO's), las cuales a su vez son combinaciones lineales de funciones tipo Gaussianas (GTF's), que son el producto de una Gaussianiana y un armónico esférico.

En estos cálculos se utiliza el mismo conjunto base (6-21G) para Be, N, Al y Mg. El cual está formado por 9 funciones para los átomos de Be y N (6, 2 y 1 funciones tipo Gaussianas para las capas: 1s, 2sp y 3sp) tomadas de las tablas 4.39.1 y 7.77.1,

respectivamente de la Ref. de Poirier *et al.*, 1985. Para los átomos de Al y Mg el conjunto base está formado por 15 funciones: 6-6-2-1 para 1s, 2sp, 3sp y 4sp respectivamente, tomadas de las tablas: 13.19.1 y 12.16.1 (Poirier *et al.*, 1985).

Al incluir una función de polarización tipo *d* en todos los átomos, se obtiene el conjunto base denominado 6-21G\*, el cual también se utilizó para estos cálculos.

Con la finalidad de hacer el conjunto base adecuado para cálculos cristalinos, es necesario modificar el último exponente de cada base, para lo cual se utilizaron los propuestos en las referencias (Dovesi *et al.*, 1996; Ruiz *et al.*, 1994; Reyes-Serrato *et al.*, 1998), ver Tabla I.

Para este trabajo se seleccionó el conjunto base (6-21G) por varios aspectos como los siguientes:

- 1) Debido a la configuración electrónica de los átomos involucrados en estos compuestos, la descripción de las capas por medio de ese número de funciones gaussianas permite “libertad” a los electrones, de tal forma que no queden restringidos a una base mínima determinada por las capas electrónicas ocupadas en el estado base. Este conjunto 6-21 G tiene como ventaja adicional, que no ocupa demasiado tiempo de cómputo.
- 2) Debido a que se está presentando un estudio comparativo, se consideró como mejor opción tomar el mismo conjunto 6-21 G para todos los compuestos, con la aclaración que esto significa el número de funciones gaussianas es el mismo, pero con diferentes coeficientes en cada caso, en el apéndice se presentan en detalle los conjuntos base para cada átomo.

- 3) Se ha utilizado en otros trabajos para el AlN, y el  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, de esta manera es posible comparar nuestros resultados.
- 4) La variedad de conjuntos base que existen en la literatura no es muy extensa.

Las condiciones computacionales para considerar la aproximación numérica al evaluar las series de Coulomb y de intercambio, que aparecen en las ecuaciones de campo autoconsistente (SCF), son controladas por 5 tolerancias (Pisani, *et al.*, 1996). Éstas están relacionadas para estimar el traslape o la penetración de las integrales de las funciones gaussianas en diferentes centros, lo cual define los límites de las series. Los valores usados en este trabajo fueron:  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ .

**Tabla I.** Exponentes utilizados en este trabajo para la función gaussiana más difusa.

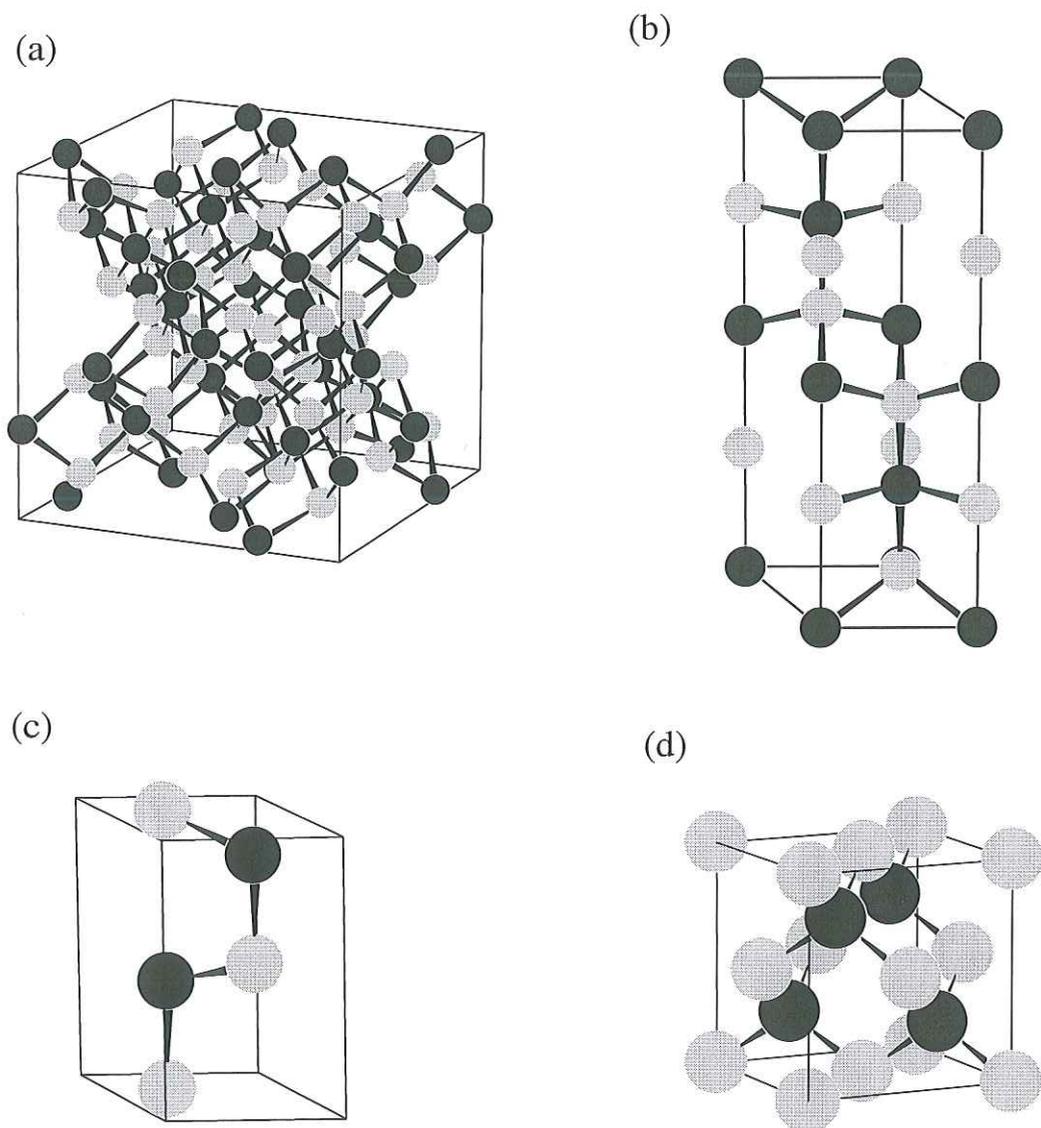
Atoms	$\alpha_{sp}$ 6-21G	$\alpha_{sp}$ 6-21G*	$\alpha_d$ 6-21G*
Be	0.2	0.2	0.8
Al	0.3	0.15	0.51
Mg	0.3	0.2	0.178
N	0.3	0.28	0.8

## II.4 DESCRIPCION DE LOS COMPUESTOS

### II.4.1 Estructura cristalina

El nitruro de berilio es un compuesto con dos fases conocidas, una de ellas la fase alfa, es una estructura cristalina bcc, tipo anti  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbita) (Stackelberg y Paulus, 1933; Eckerlin y Rabenau, 1960), la cual es estable a temperaturas entre 20-1200 °C (Furukawa y Reilly 1970; Douglas y Payne, 1969), a temperaturas mayores de 1400 °C pasa a la fase beta (Hall *et al.*, 1969). Los nitruros de berilio y magnesio fase alfa, cristalizan en la estructura de bixbita, celda unitaria formada por 80 átomos (Figura 2(a)), con parámetro de red de  $a = 8.145 \text{ \AA}$  y  $a = 9.96 \text{ \AA}$  respectivamente (Crystal Data, 1978), grupo espacial  $Ia3$  (206) (Daams *et al.*, 1991). La celda primitiva tiene 40 átomos, 24Be (Mg) y 16N (80 átomos por celda unitaria), con un total de 208 (400) electrones. La fase  $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$  es hexagonal con parámetros  $a = 2.8413 \text{ \AA}$  y  $c = 9.693 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $P6_3/mmc$  (194) (Wyckoff, 1964). La celda primitiva tiene 10 átomos, 4N y 6Be, con un total de 52 electrones por celda (Figura 2(b)).

La estructura tipo wurtzita del AlN es hexagonal  $P6_3mc$  (186),  $a = 3.111 \text{ \AA}$  y  $c = 4.978 \text{ \AA}$  (Wyckoff, 1964). La celda primitiva tiene 4 átomos, 2N y 2Al, con un total de 40 electrones por celda (Figura 2(c)). La fase blenda del AlN, es cúbica, grupo espacial  $F43m$  (216),  $a = 4.365 \text{ \AA}$ , la celda primitiva tiene 2 átomos, 1N y 1Al, con un total de 20 electrones por celda (Figura 2(d)).



**Figura 2** Celdas unitarias de las estructuras de los compuestos de este estudio:  
 (a)  $\alpha$ - $\text{Be}_3\text{N}_2$  y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (b)  $\beta$ - $\text{Be}_3\text{N}_2$  (c)  $\text{AlN}$  (wurtzita) (d)  $\text{AlN}$  (blenda).  
 Las bolas negras representan los átomos de nitrógeno y las grises los cationes (Be, Al, Mg).

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Las propiedades estructurales del estado base de los nitruros en estudio, se obtienen al minimizar la energía total con respecto al volumen de la celda unitaria. Con la finalidad de obtener los parámetros de red, la energía total es evaluada a diferentes volúmenes. Por medio de compresión y expansión uniforme de la red, manteniendo las posiciones atómicas relativas, se realizó una variación isotrópica del volumen de la celda. Los valores iniciales de los parámetros de red utilizados para los cálculos, son tomados de resultados experimentales.

En las Figuras 3 y 4, se muestra la energía total calculada como función del volumen para las celdas de los nitruros de este estudio, donde la variación en la estabilidad de las estructuras es evidente, en el caso del AlN se observa que la fase wurtzita es más estable que la fase blenda (Figura 4), en los nitruros de berilio la fase alfa es más estable que la beta (Figura 3). La curva  $E(V)$  fue ajustada por la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944), para obtener el mínimo de energía, el volumen de las estructuras en el estado base, los parámetros de red, el módulo de volumen y su derivada. Los resultados se presentan en la Tabla II.

En todos los nitruros estudiados, los parámetros de red calculados son muy semejantes a los valores experimentales y a los de otros cálculos reportados con diferentes aproximaciones.

El módulo de volumen para la fase wurtzita del AlN difiere por 11 % del valor experimental más cercano. Esta discrepancia podría ser debida al hecho que en el proceso de transformación se supone una estructura ideal, considerando constante el cociente  $c/c$  y el parámetro interno  $u$ . Para los compuestos nitruro de berilio y nitruro de magnesio, no es posible realizar una comparación del módulo de volumen, ya que no se encontraron reportes de valores experimentales o calculados teóricamente. Sin embargo, de acuerdo al valor reportado de otros materiales considerados duros, como por ejemplo  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiC con  $2.49 \pm 3$  y  $2.41 \pm 1$ , respectivamente, se puede ubicar a los nitruros de berilio dentro de la clasificación de materiales duros.

**Tabla II.** Parámetros de red, módulo de volumen (B) su derivada (B'), obtenida por medio de cálculos Hartree Fock considerando todos los electrones con conjunto base 6-21G para: AlN, Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	B Mbar	B'	E <sub>0</sub> a.u./cel	E <sub>0</sub> a.u./fórmula
α-Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	este trabajo	8.155		2.57	2.93	-1224.411	-153.051
	exp. <sup>a</sup>	8.145					
β-Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	este trabajo	2.847	9.720	2.36	3.60	-306.099	-153.049
	calc <sup>b</sup>	2.842	9.695	2.39	3.29	-306.139	
	exp. <sup>c</sup>	2.841	9.693				
AlN (hex)	este trabajo	3.082	4.935	2.69	3.49	-578.257	-289.128
	calc <sup>d</sup> (LDA)	3.082	4.946	2.15	3.6		
	calc <sup>e</sup> (LDA)	3.129	4.988	1.95	3.74		
	exp. <sup>f</sup>	3.111	4.978	2.08 <sup>g</sup>			
	exp. <sup>h</sup>			2.37			
AlN (cub)	este trabajo	4.336		2.68	3.30	-289.125	-289.125
	calc <sup>d</sup>	4.337		2.14	3.3		
	exp. <sup>g</sup>	4.365					
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	este trabajo	9.858		1.65	3.66	-5662.67	-707.833
	exp. <sup>a</sup>	9.96					

<sup>a</sup> (Crystal Data, Determinative Tables, 1960). Difracción de Rayos x, en polvos.

<sup>b</sup> (Reyes-Serrato *et al.*, 1998). Cálculos HF

<sup>c</sup> (JCPDS-ICDD, 1993). Difracción de Rayos x, en polvos.

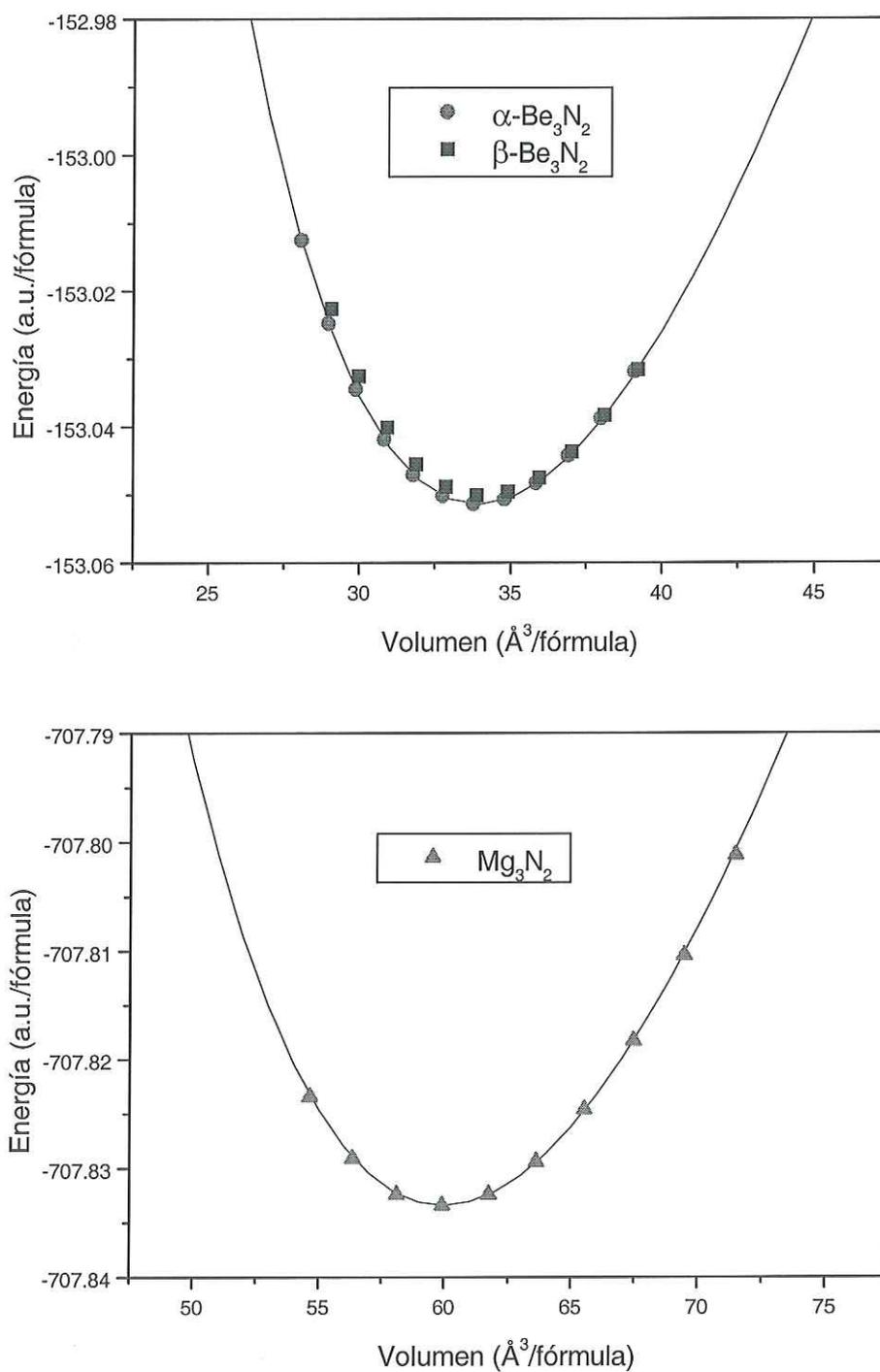
<sup>d</sup> (Karch K. y Bechstedt F., 1997). Cálculos LDA.

<sup>e</sup> (Van Camp *et al.*, 1991). Cálculos LDA.

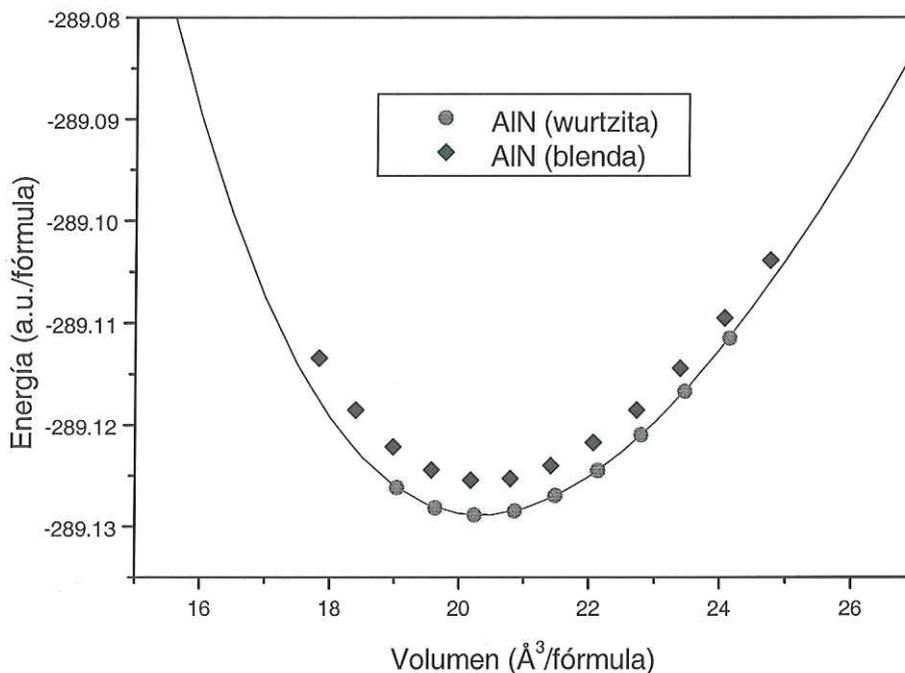
<sup>f</sup> (Wyckoff, 1964)

<sup>g</sup> (Ueno, *et al.*, 1992). Difracción de Rayos x.

<sup>h</sup> (McNeil, *et al.*, 1993). Espectroscopías Raman y Brillouin.



**Figura 3.** Energía total vs volumen por fórmula de (a) nitruros de berilio fase alfa (cúbica) y beta (hexagonal). (b) nitruro de magnesio en la fase cúbica. La línea continua es ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan.



**Figura 4.** Energía total vs volumen por fórmula de los nitruros de aluminio fase blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal). La línea continua es ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan.

## III.2. ESTRUCTURA DE BANDAS

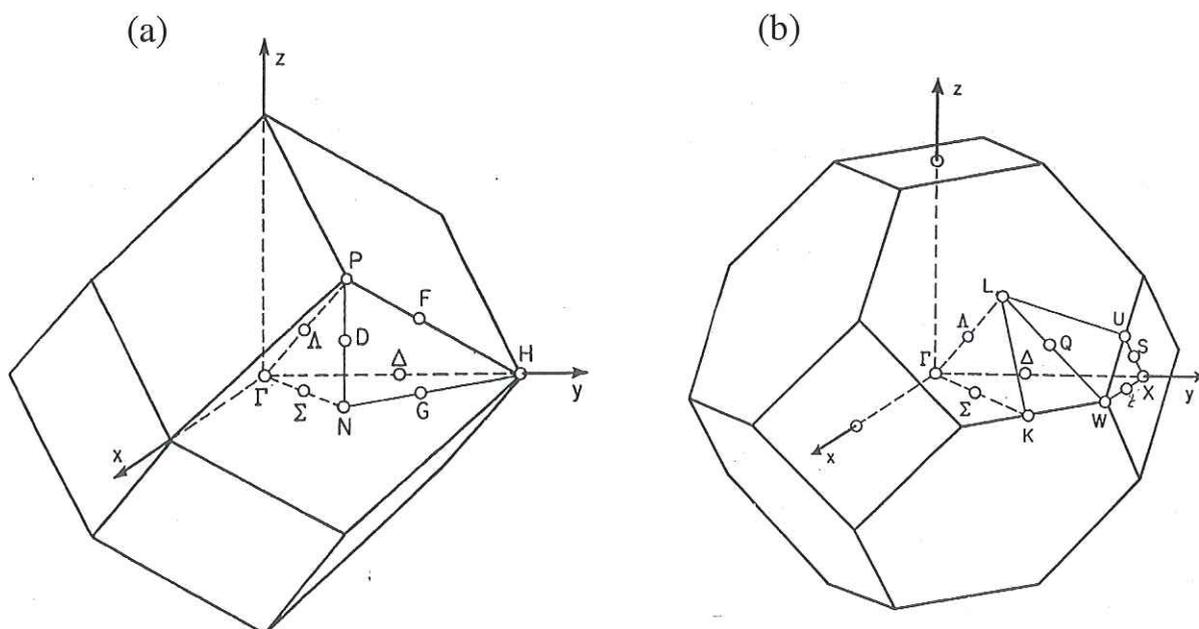
Una banda que consiste de un número finito pero casi continuo de niveles de energía es representada gráficamente por la variación de la energía en función del vector  $\mathbf{k}$ , a lo largo de las direcciones definidas por los puntos especiales en la primera zona de Brillouin.

El traslape de un gran número de orbitales atómicos conduce a orbitales moleculares (cristalinos) que están cercanos en energía, formando una banda virtualmente continua que cubre un intervalo de energía. Existen tantas bandas como orbitales atómicos se encuentren

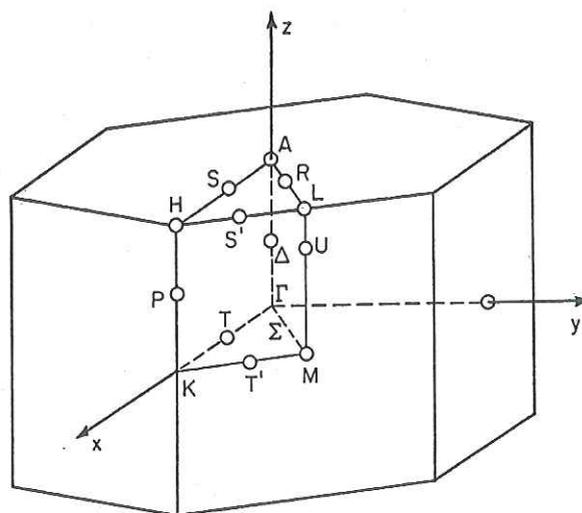
presentes en una celda unitaria; la amplitud o ancho de la banda está definido por el mayor o menor traslape entre los orbitales atómicos correspondientes.

Las bandas están a veces separadas por brechas o zonas prohibidas, las cuales son valores de energía en los que no existen orbitales, su análisis permite decir si el material en estudio es metálico, semiconductor o aislante; esto indica que el cálculo de bandas es un parámetro importante en el estudio de la estructura electrónica de materiales.

La primera zona de Brillouin [Callaway, 1991], en las diferentes estructuras involucradas en este trabajo, está representada en las Figuras 5 y 6. Los puntos principales de simetría que se encuentran indicados en las figuras son los que se van a utilizar para realizar los cálculos.



**Figura 5.** Primera zona de Brillouin para las celdas (a) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y (b) cúbica centrada en las caras (fcc). La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.



**Figura 6.** Primera zona de Brillouin para una celda hexagonal. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.

Considerando el hecho de que el método de Hartree Fock para sistemas periódicos sobrestima los valores de la banda prohibida y el ancho de las bandas, debido a que no se considera correlación electrónica, se realizaron *a posteriori* cálculos de corrección con funcional de la densidad (DFT). En las Figuras 7, 8 y 9 se muestran las estructuras de bandas calculadas, utilizando el conjunto base con todos los electrones 6-21G\* para todos los nitruros de este estudio.

La estructura de bandas del  $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ , se presenta en la Figura 7 (a), los cálculos se realizaron a lo largo de las líneas de alta simetría en la primera zona de Brillouin para una celda bcc. Se observa, una banda prohibida directa en el punto  $\Gamma$ , de 4.28 eV. La banda de valencia se encuentra dividida en dos partes por una región prohibida de 6.057 eV, la parte superior y la parte inferior tienen un ancho de 7.49 y 3.11 eV, respectivamente. Al realizar

los cálculos, con el conjunto base, que no incluye función de polarización, la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es de 4.47 eV en la zona central de Brillouin (punto  $\Gamma$ ), lo cual se muestra en la Figura A2 (a) del Apéndice.

En la estructura de bandas del  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Figura 7 b), lo primero que podemos observar es que presenta una brecha indirecta de 4.05 eV. La banda de valencia también está separada en dos regiones por una brecha de 5.85 eV, la amplitud de la banda superior es de 7.66 eV y la inferior de 3.26 eV. La amplitud de la banda  $p$  del nitrógeno ( $p_N$ ) está fuertemente correlacionada a la distancia entre los átomos de nitrógeno más cercanos ( $D_{N-N}$ ). La diferencia entre las dos amplitudes de banda (7.66 eV para  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> y 7.44 eV para  $\alpha$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), se puede atribuir a los valores de  $D_{N-N}$  en las dos estructuras (2.84 Å y 2.71 Å, respectivamente), esta diferencia de 0.22 eV es pequeña, en comparación a compuestos que poseen un marcado carácter iónico, para los cuales esta diferencia está entre 1-2 eV, (Orlando, *et al.*,1992). Por otro parte, la amplitud de 7.66 eV y 7.44 eV en la banda de valencia, derivada de los estados  $p$  indica que la función de onda está menos localizada comparada con otros compuestos más iónicos como el NaCl y el KCl (Chang y Cohen, 1984).

La principal diferencia entre las dos fases de nitruro de berilio es, que la fase beta presenta una brecha indirecta en los puntos  $\Gamma$ -M de 4.05 eV, mientras que en la fase alfa, la brecha es directa en el punto  $\Gamma$  de 4.28 eV. Este efecto es también observado en semiconductores III-V.

En la Figura A2 (b) del Apéndice se muestra la estructura de bandas del  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, calculada con el conjunto base 6-21G sin polarización.

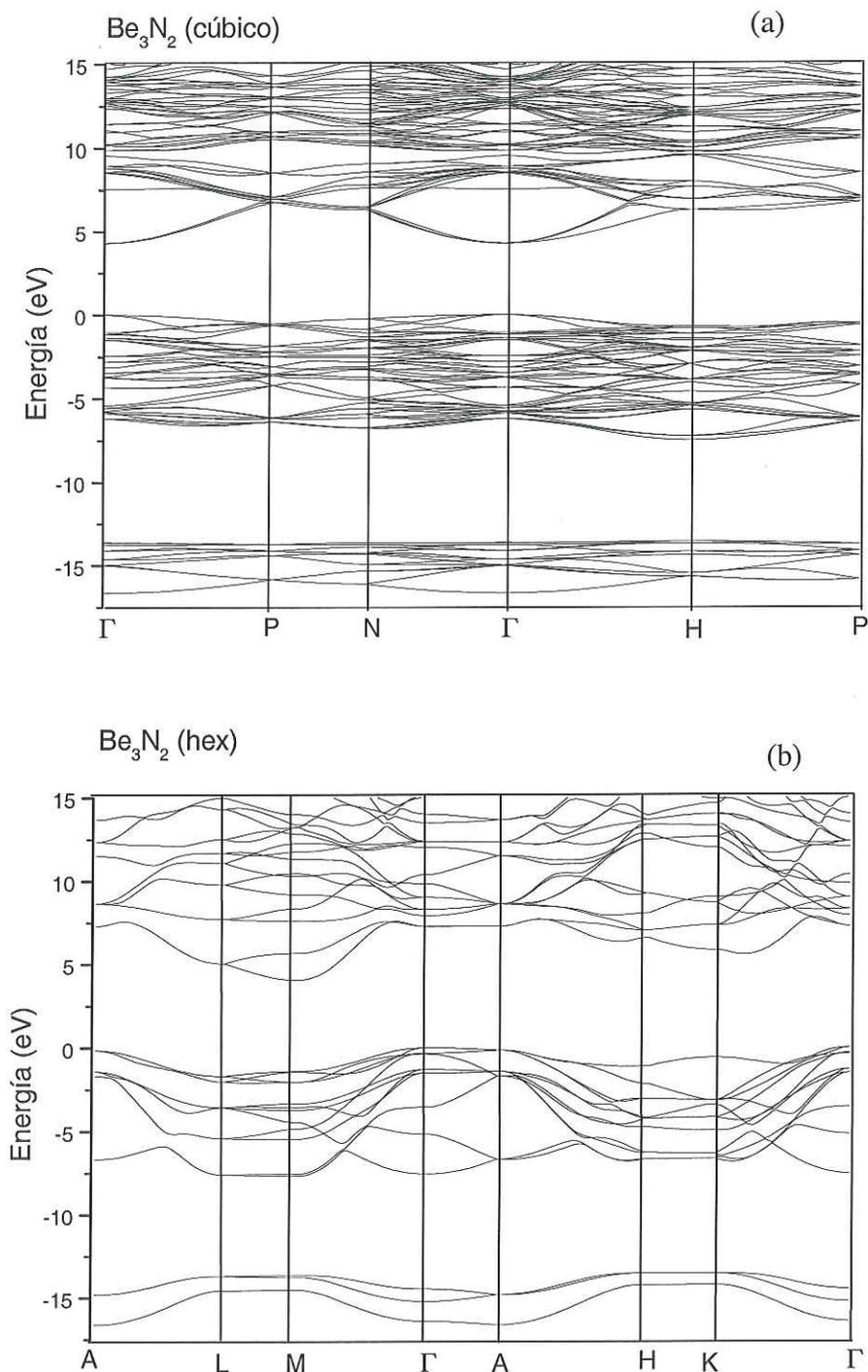
En el diagrama de bandas de AlN en la fase wurtzita (Figura 8 (a)), se puede observar que existe una región prohibida directa en el punto gamma ( $\Gamma$ ) con un valor de 5.25 eV (5.47 eV sin función de polarización), como se muestra en la Figura 3A(a) del Apéndice. Este valor es cercano al experimental de 6.28 eV (Berger, 1997). La banda de valencia total calculada (15.32 eV) está de acuerdo con el valor de 16 eV estimado a partir de datos espectroscópicos de fotoemisión de rayos X (Gautier *et al.*). La banda de valencia, tiene una región prohibida de 6.86 eV que separa una región superior de 5.93 eV de una inferior de 2.53 eV.

El compuesto AlN fase blenda tiene una brecha indirecta entre los puntos  $\Gamma$ -X de 4.26 eV. De la Figura 8(b) además, se puede observar que la banda de valencia está separada en dos secciones por una brecha de 6.89 eV, la sección superior tiene un ancho de 5.63 eV y la inferior de 2.49 eV. Comparando ambas fases (wurtzita y blenda), se observa que, la distancia  $D_{N-N}$  presenta valores cercanos, 3.07 Å y 3.09 Å respectivamente, y en consecuencia la amplitud de banda superior de valencia tiene valores muy similares. Con respecto a la zona prohibida, la fase wurtzita es directa, mientras que la fase blenda es indirecta. La Figura 3A(b) del Apéndice se muestra la estructura de bandas del AlN, calculada con el conjunto base 6-21G sin polarización.

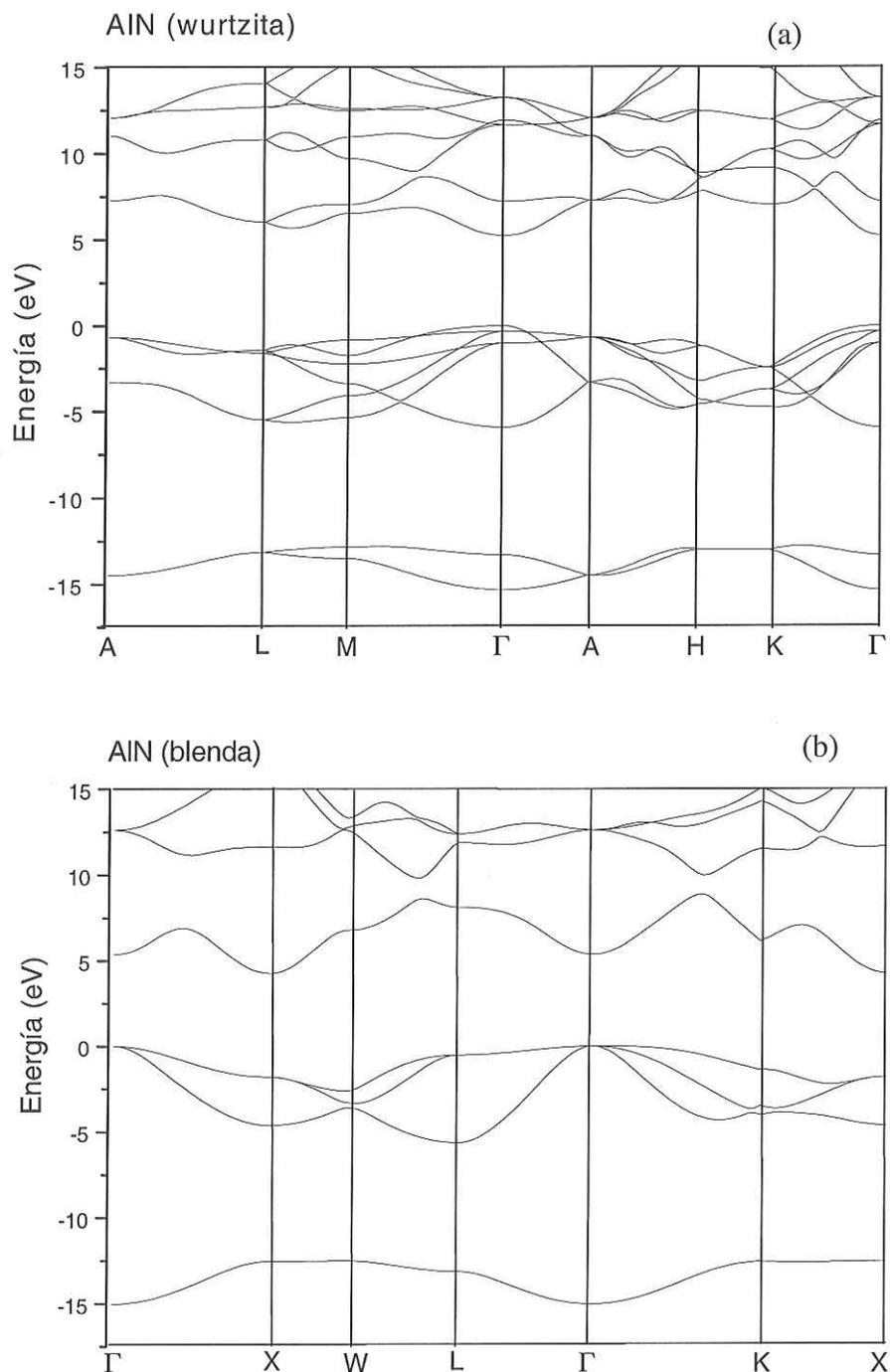
En la Figura 9, se muestra la estructura de bandas de Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, el valor mínimo en la banda de conducción ocurre en el punto  $\Gamma$  y el máximo en la banda de valencia, se

encuentra a lo largo de la dirección  $\Sigma$  (entre los puntos  $\Gamma$ -N), en la primera zona de Brillouin, presentando un valor indirecto de 2.25 eV mientras que el directo es de 2.26 eV en el punto  $\Gamma$ . Las bandas ocupadas se encuentran en dos grupos separadas por una brecha prohibida de 7.94 eV, la banda de valencia superior tiene una amplitud de 3.89 eV y la inferior de 1.20 eV. La Figura A1 del Apéndice muestra el diagrama de bandas del  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , calculadas con el conjunto base 6-21G sin función de polarización.

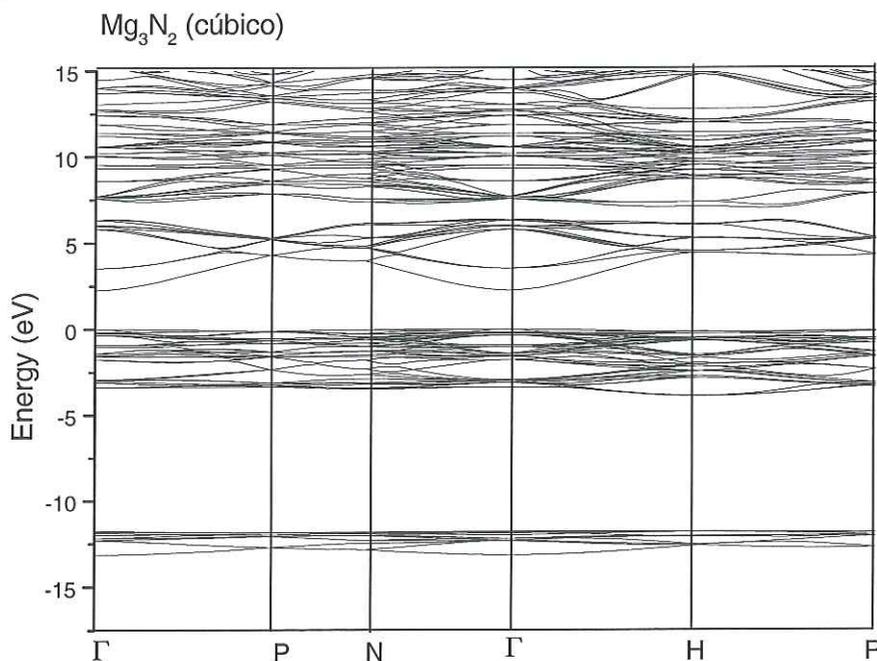
En la Tabla III se presentan resumidos estos resultados, así como los valores obtenidos con el conjunto base 6-21G y para comparación, resultados de otros trabajos realizados con diferentes métodos de cálculo, así como algunos resultados experimentales. Con respecto al ancho de la banda prohibida, que más se acerca al valor experimental está basado en cálculos dentro del esquema de teoría de funcional de la densidad en la aproximación de funcional local, empleando corrección para estados excitados (Remediakis y Kaxiras, 1999). Rubio y colaboradores, mejoran sus resultados al incluir efectos locales de campo de la matriz dieléctrica y dependencia de la energía del operador que contiene efectos de muchos cuerpos y correlación electrónica (GW), en la aproximación de la densidad local a la teoría de funcional de la densidad (LDA). Con el método de Hartree-Fock el ancho de la banda prohibida es sobreestimado, al incluir correlación electrónica, el resultado que se obtiene está muy de acuerdo al valor experimental (presente trabajo).



**Figura 7.** Estructura de bandas de los nitruros de berilio (a) fase cúbica (alfa) y (b) fase hexagonal (beta). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G\*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.



**Figura 8.** Estructura de bandas de los nitruros de aluminio: (a) fase wurtzita (hexagonal) y (b) fase blenda (cúbica). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G\*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.



**Figura 9.** Estructura de bandas del nitruro de magnesio fase cúbica. Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G\*. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.

Comparando las estructuras en estudio, en los compuestos con simetría hexagonal, el tope de la banda de valencia (punto  $\Gamma$ ) esta dividida en dos niveles. En cambio, las estructuras cúbicas en el mismo punto son triple degeneradas.

Los compuestos AlN (wurtzita y blenda), tienen un número de coordinación de cuatro ( $N_C = 4$ ) y los nitruros del grupo II como  $\text{Be}_3\text{N}_2$  y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (bixbita), tienen  $N_C = 4$  y  $N_C = 6$ , en el catión y anión respectivamente. En los sitios de coordinación cuatro los electrones de valencia  $s$ - $p$  están totalmente hibridizados, formando orbitales de valencia  $sp^3$ . En los sitios de coordinación seis, los enlaces  $s$  y  $p$  no presentan hibridación y los orbitales

de valencia dominantes son los  $p_x, p_y, p_z$ . El ancho de las bandas  $s$  y  $p$  en el límite iónico, es pequeña comparada con la diferencia de energía de los estados  $s$ - $p$  del anión.

El ancho de la zona prohibida en la región de estados ocupados ( $E_A$ , Tabla III), presenta variación en los diferentes compuestos siendo más grande en el  $Mg_3N_2$  y menor en ambas fases del  $Be_3N_2$ . Esta banda prohibida está relacionada con la ionicidad de los semiconductores (Phillips, 1970).

Cuando se utiliza en los cálculos, el conjunto base 6-21G\*, se presenta una reducción en el ancho de banda y de la banda prohibida, como es evidente en los valores reportados en la Tabla III.

**Tabla III.** Resultado de cálculos de bandas para  $\alpha$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, AlN (wurtzita), AlN (blenda) y Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, acompañados con diferentes métodos, se muestra el valor mínimo de la banda prohibida ( $E_g$ ), el ancho de la banda de valencia, reportado como superior, inferior, total y la banda prohibida ( $E_A$ ) que se encuentra en la banda de valencia. Los valores presentes fueron obtenidos utilizando conjunto base 6-21G y 6-21G\*, con la aproximación de Hartree-Fock y *a posteriori* correlación de funcional de la densidad propuesta por Perdew-Zunger y Becke (HF+PZB). Los resultados experimentales disponibles se incluyen para comparación.

COMPUESTO	CALCULO	$E_g$ (eV)	BANDA DE VALENCIA (eV)			
$\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	presente trabajo	directo ( $\Gamma$ )	superior	inferior	total	$E_A$
	HF (6-21G)	12.69				
	HF+PZB(6-21G)	4.47	7.58	3.15	16.75	6.02
	HF+PZB(6-21G*)	4.28	7.49	3.11	16.65	6.06
$\beta$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	presente trabajo	indirecto( $\Gamma$ -M)				
	HF (6-21G)	12.36				
	HF+PZB(6-21G)	4.46	7.79	3.28	16.87	5.80
	HF+PZB(6-21G*)	4.05	7.66	3.26	16.77	5.85
AlN (wurtzita)	presente trabajo	directo ( $\Gamma$ )				
	HF (6-21G)	14.40				
	HF+PZB(6-21G)	5.47	6.28	2.62	15.64	6.74
	HF+PZB(6-21G*)	5.25	5.93	2.53	15.32	6.86
	HF <sup>a</sup>	14.36	8.27			
	PPPW <sup>b</sup>	4.74				
	LCAO <sup>c</sup>	4.44				
	GDFT/LDA <sup>d</sup>	6.01				
	LDA <sup>e</sup>	3.9	6.1		15.20	6.30
	GW <sup>e</sup>	5.8	6.9		17.40	7.70
Experimental <sup>f</sup>	6.28	6		16.00		
AlN (blenda)	presente trabajo	indirecto( $\Gamma$ -X)				
	HF (6-21G)	13.19				
	HF+PZB(6-21G)	4.45	6.08	2.53	15.41	6.80
	HF+PZB(6-21G*)	4.26	5.63	2.49	15.01	6.89
	LDA <sup>e</sup>	3.2	6.00	2.8	15.1	6.30
	GW <sup>e</sup>	4.9	6.70	2.70	17.0	7.60
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	presente trabajo	indirecto( $\Gamma$ -N)				
	HF+PZB(6-21G)	2.06	4.21	1.42	13.37	7.74
	HF+PZB(6-21G*)	2.25	3.89	1.29	13.12	7.94

<sup>a</sup>(Ruiz, *et al.* 1994). Cálculos de Hartree-Fock (HF).

<sup>b</sup>(Stampft y Van de walle, 1999). Cálculos de pseudopotencial con ondas planas (PPPW).

<sup>c</sup>(Ching y Harmon, 1986). Cálculos de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).

<sup>d</sup>(Remediakis y Efthimios, 1999). Cálculos con teoría generalizada de funcional de la densidad en la aproximación de densidad-local (GDFT/LDA).

<sup>e</sup>(Rubio, *et al.* 1993). Cálculos de aproximación de la densidad local (LDA).

<sup>f</sup>(Berger, 1997). Experimento por reflectancia difusa.

### III.3. DENSIDAD DE ESTADOS

La densidad de estados es el número de niveles de energía por incremento de energía.

Se pueden resumir los aspectos más importantes de la densidad de estados (DOS) en:

- 1) La forma de la curva de DOS es proporcional a la inversa de la pendiente de  $E(\mathbf{k})$  vs  $\mathbf{k}$  por lo cual, es posible predecir esta curva de la estructura de bandas. Existe una proporción directa entre lo plano de una banda y el aumento de DOS.
- 2) La integral de DOS hasta el nivel de Fermi es el total de estados ocupados, que multiplicado por dos es el número total de electrones.
- 3) La densidad de estados no es uniforme a través de una banda, ya que los niveles de energía se encuentran “empaquetados” casi con la misma energía que otros; la razón posible es LCAO, donde sólo existe un orbital con 100% de enlace y otro con 100% antienlace, en cambio existen muchos que se encuentran intermedios. Por lo que DOS, presenta la mayor densidad de estados cerca del centro de la banda y menor en las orillas.
- 4) Un aspecto importante de la curva de DOS es que representa regresar del espacio recíproco al espacio real.
- 5) En la brecha de la banda, DOS tiene el valor de cero.

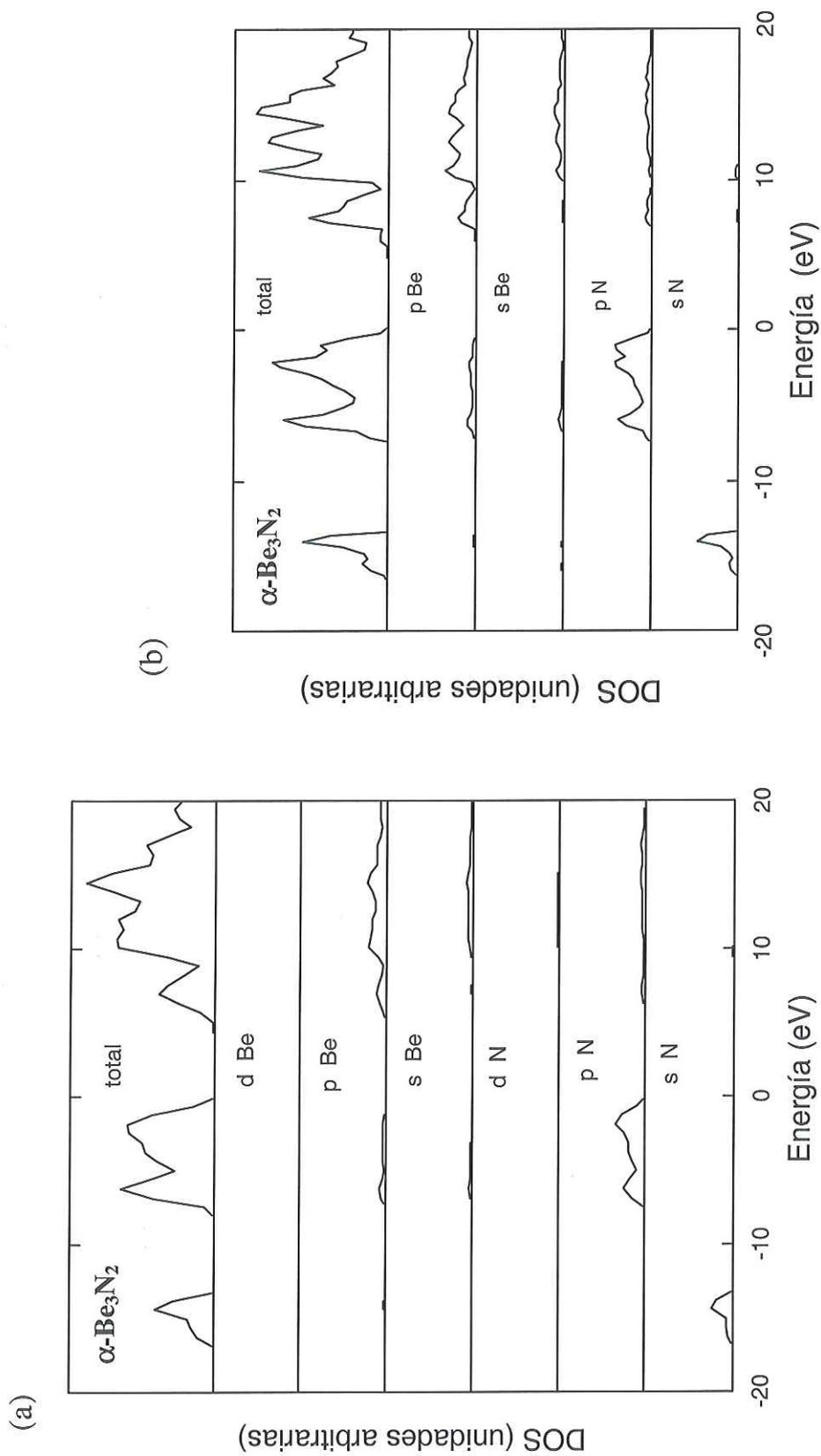
Se puede efectuar el cálculo de densidad de estados total y por orbital, de la celda unitaria.

Las Figuras 10 a 14, muestran la densidad de estados total y la contribución proyectada de los orbitales involucrados, en los nitruros estudiados. El esquema general de estos diagramas muestra que son muy similares entre ellos. La banda de valencia está dividida en dos sub-bandas por una brecha prohibida: la superior que se encuentra justo por debajo del tope de la banda de valencia es prácticamente dominada por los orbitales *p* del nitrógeno, con una menor presencia de los estados *p* y *s* de [Be, Al] o *s*, *p* y *d* [Mg] y la inferior está formada por los orbitales *s* del nitrógeno con una mínima contribución de los orbitales *s* de [Be, Al, Mg]. La parte inferior de la banda de conducción es debido a los estados *s* y *p* de [Be, Al, Mg]. La contribución de la función de polarización tipo *d* a la banda de valencia es insignificante, en la banda de conducción es más importante especialmente para los átomos de Al y Mg.

### III.4 ANÁLISIS POBLACIONAL DE MULLIKEN

Es posible asignar electrones en forma fraccionaria entre las diferentes partes involucradas (átomos, enlaces) de un compuesto; esto permite cuantificar la habilidad de un átomo para ceder o ganar carga, fortaleciendo así el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del material en estudio. El mecanismo fue propuesto por Mulliken (Mulliken, 1955).

De este estudio se obtiene la cuantificación de población electrónica de los átomos, por orbital y por capa, además la población en el traslape entre átomos vecinos; estos resultados se encuentran resumidos en las Tablas IV y V.



**Figura 10** Densidad de estados total y proyectados del  $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ . Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G\* (a) y 6-21G (b)

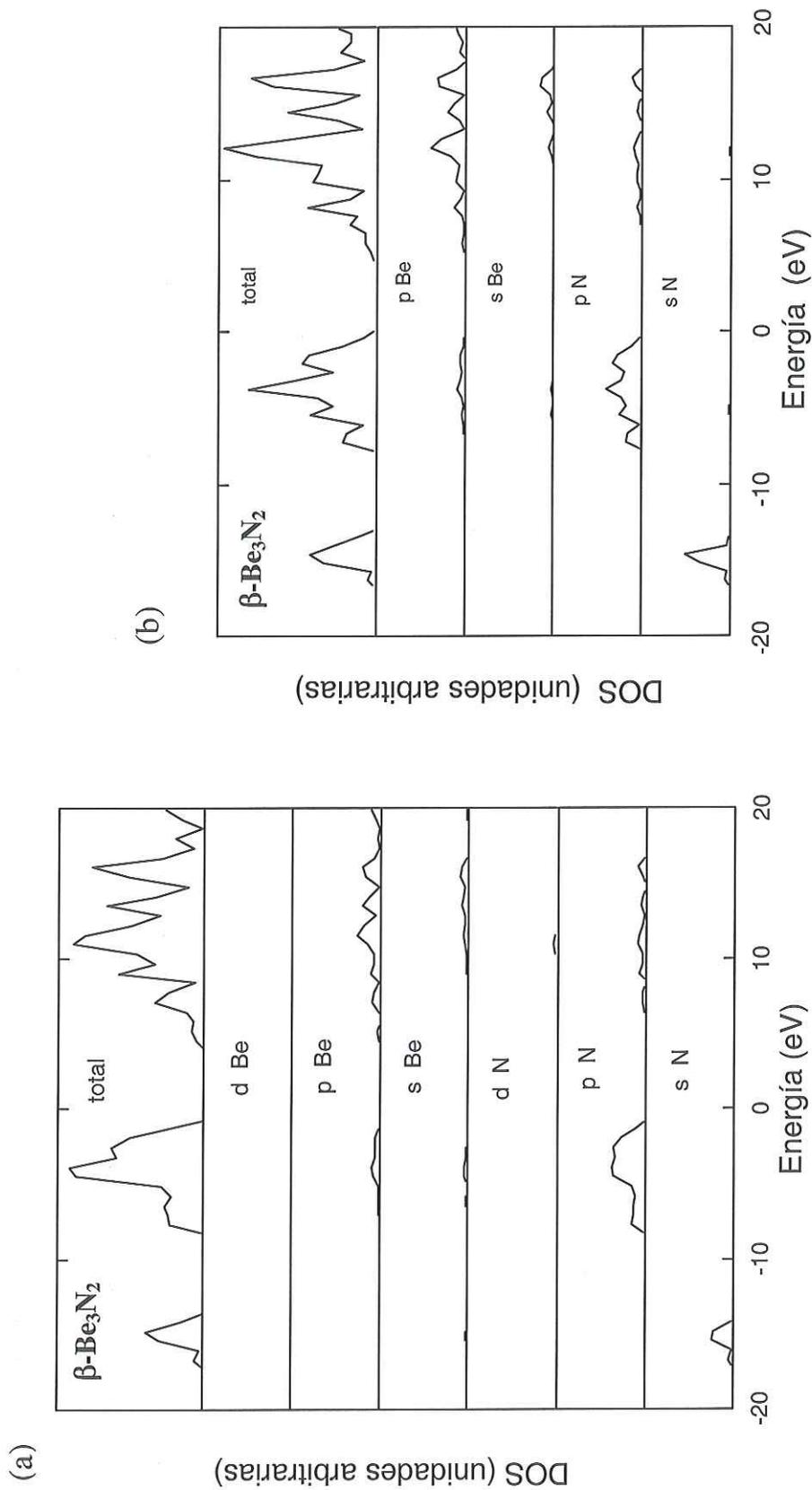
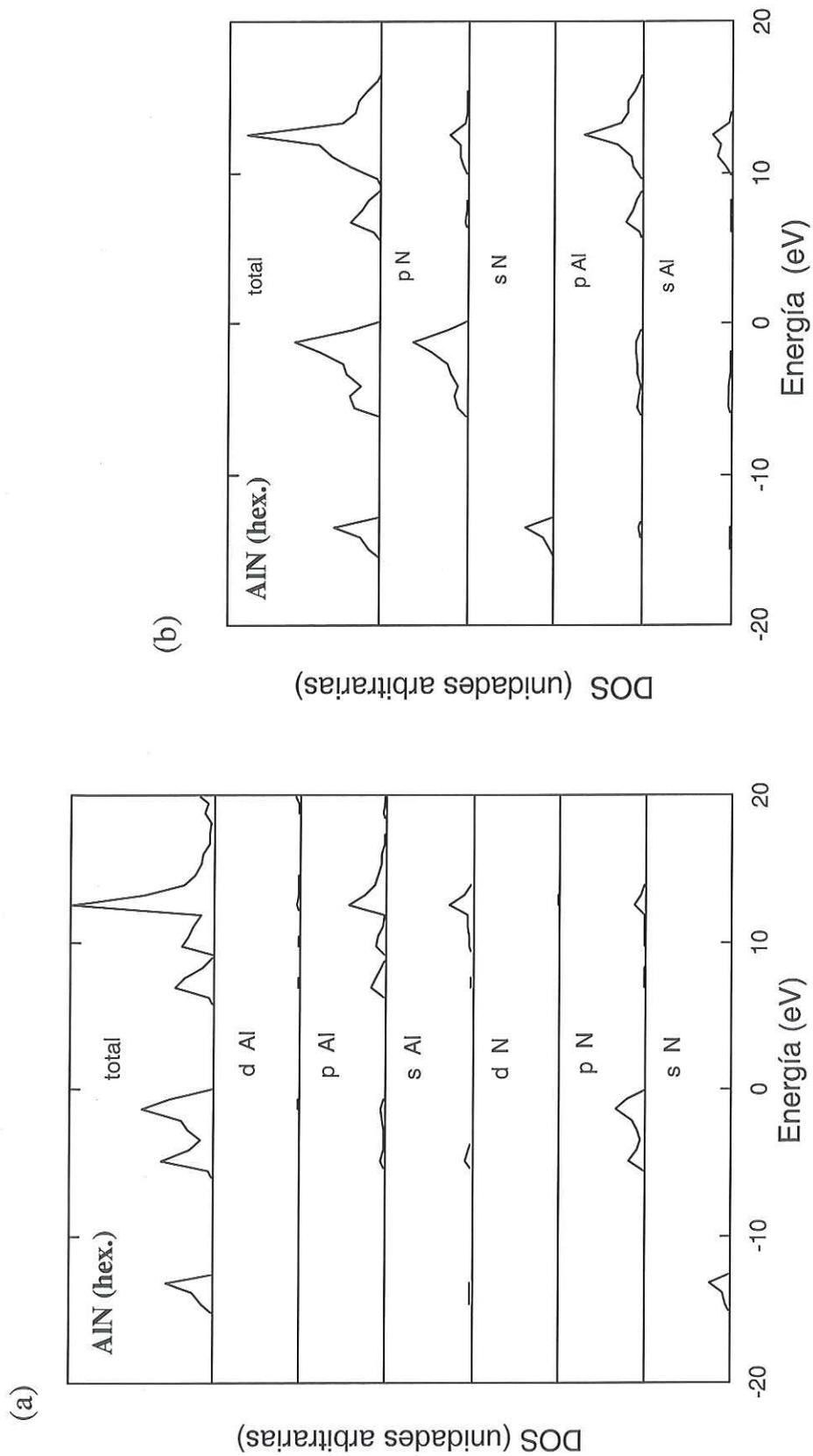
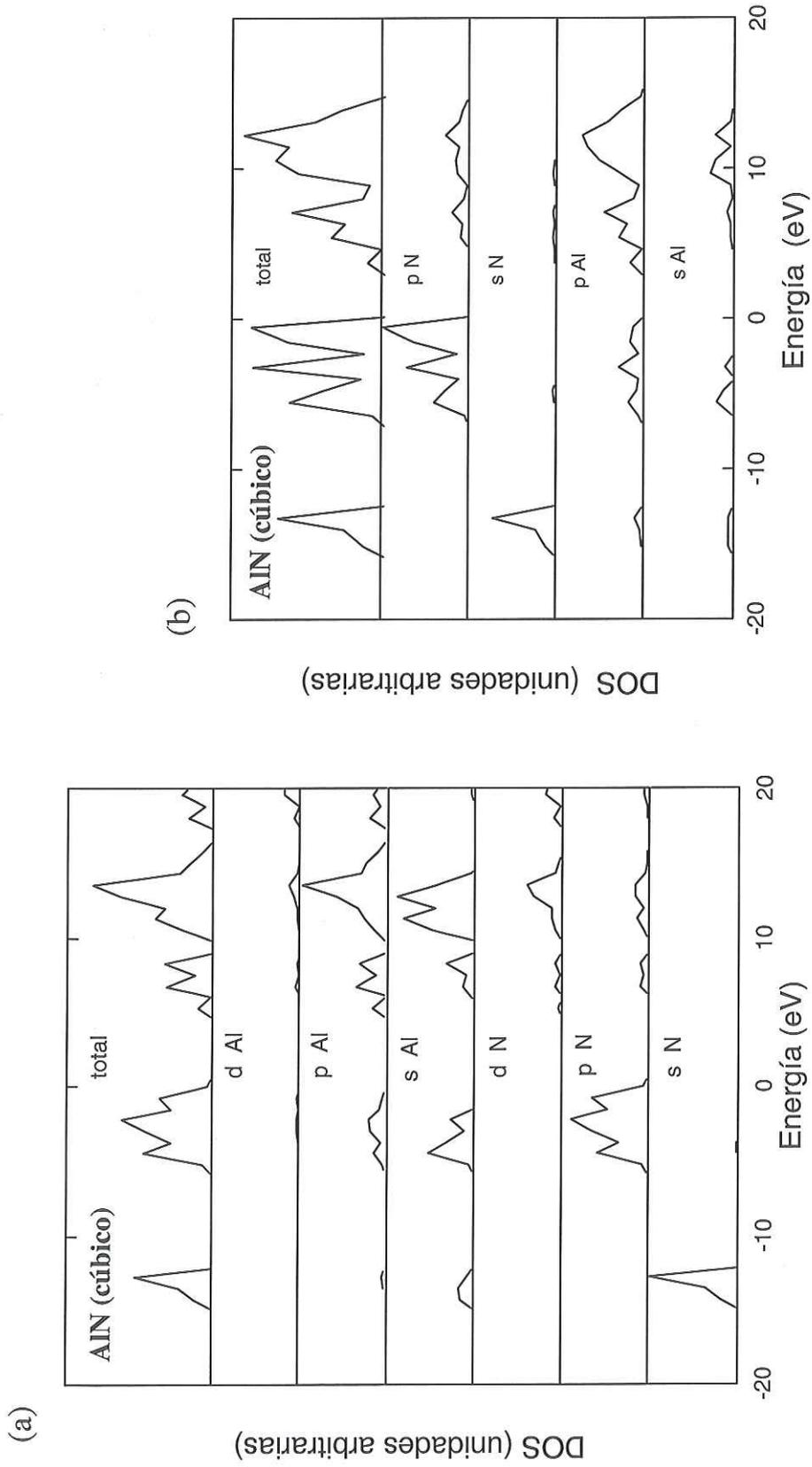


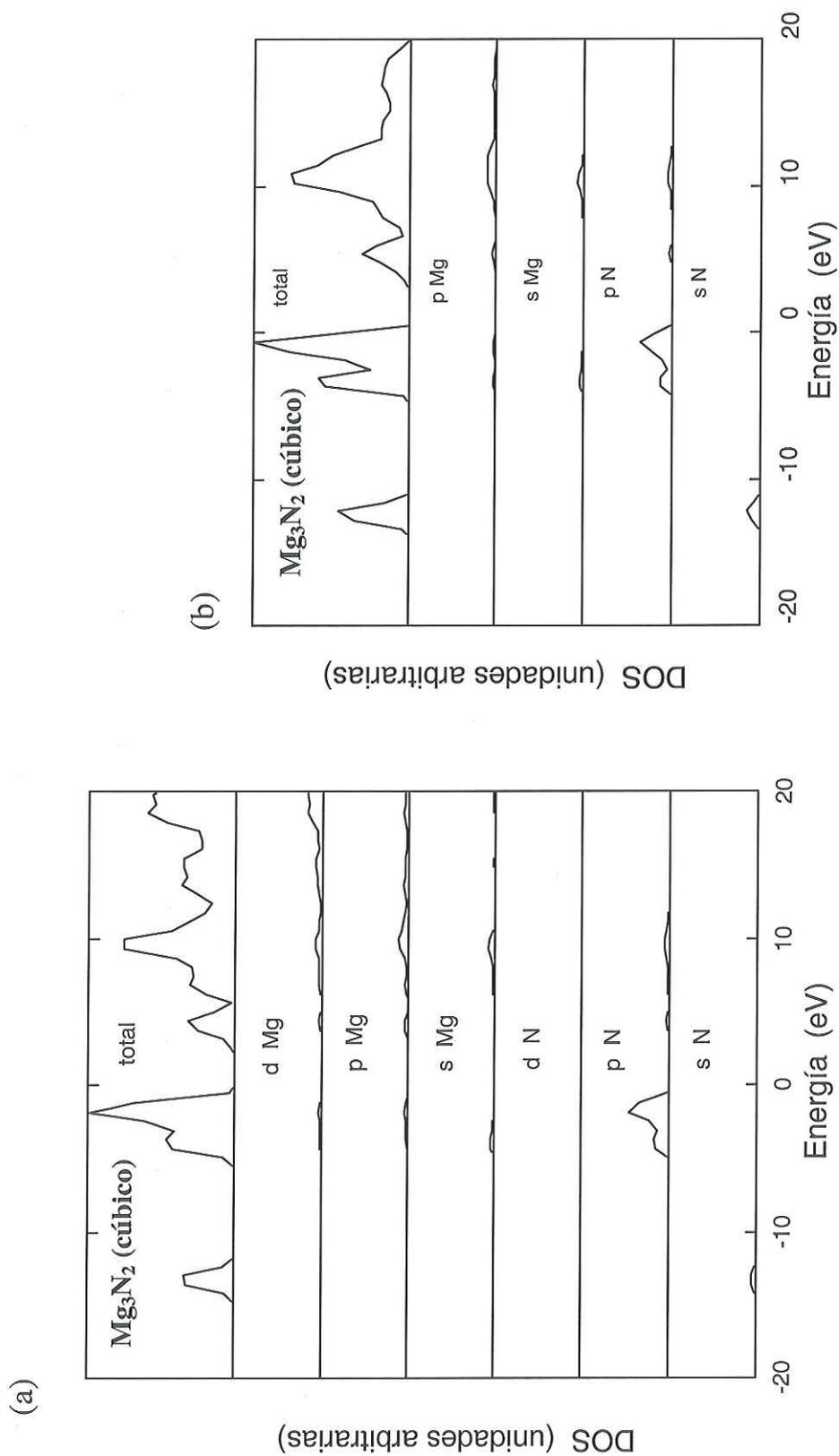
Figura 11 Densidad de estados total y proyectados del  $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$ . Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G\* (a) y 6-21G (b).



**Figura 12** Densidad de estados total y proyectados del AIN fase wurtzita. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G\* (a) y 6-21G (b)



**Figura 13** Densidad de estados total y proyectados del AIN fase blenda. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G\* (a) y 6-21G (b)



**Figura 14** Densidad de estados total y proyectados del  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  fase cúbica. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21 G\* (a) y 6-21G (b)

Los datos de la población de Mulliken por orbital en los átomos de N, Al, Be y Mg, se encuentran reportados en la Tabla IV. Se observan contribuciones importantes en el orbital  $d$  de los átomos de Mg y Al. Esto no sucede para los átomos de Be y N donde el efecto del orbital  $d$  es de escasa consideración. Se ha visto que el orbital  $d$  tiene casi nula participación en los elementos de los periodos I y II de la tabla periódica.

En la Tabla V, se puede observar que el resultado, al modificar el conjunto base con orbitales  $d$ , es una pequeña reducción de la ionicidad en las estructuras, información que se deduce por el mínimo incremento de la población en el traslape, para los diferentes enlaces y por que la carga atómica se reduce en los átomos de nitrógeno y aumenta en los de aluminio, magnesio y berilio.

**Tabla IV.** Análisis poblacional de Mulliken en las celdas cristalinas en estudio. Los cálculos se efectuaron con dos conjunto base 6-21G\* y 6-21G. Se presenta la población por capa.

Conjunto base 6-21G*										
	$\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$		$\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$		AlN (wurtzita)		AlN (blenda)		$\text{Mg}_3\text{N}_2$	
	Be	N	Be	N	Al	N	Al	N	Mg	N
1s	1.998	1.996	1.998	1.996	2.001	1.996	2.001	1.996	1.999	1.996
2sp	1.266	2.165	1.251	2.134	7.896	2.190	7.899	2.194	7.922	2.114
3sp	0.052	3.825	0.175	3.886	1.479	4.058	1.518	4.030	0.628	3.766
4sp					0.223		0.202		0.510	
3d	0.030	0.007	0.029	0.007	0.152	0.004	0.155	0.004	0.361	0.002

Conjunto base 6-21G										
	$\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$		$\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$		AlN (wurtzita)		AlN (blenda)		$\text{Mg}_3\text{N}_2$	
	Be	N	Be	N	Al	N	Al	N	Mg	N
1s	1.996	1.996	1.998	1.996	2.004	1.996	2.004	1.996	1.999	1.996
2sp	1.265	2.150	1.248	2.177	7.886	2.112	7.885	2.113	7.925	2.042
3sp	0.043	3.904	0.068	3.884	1.461	4.148	1.470	4.131	1.341	3.886
4sp					0.393		0.400		0.118	

**Tabla V.** Análisis poblacional de Mulliken de cálculos llevados a cabo con y sin orbitales *d*. Las distancias y el traslape se indican para diferentes enlaces

Compuesto	Carga atómica		Distancia entre átomos vecinos (Å)		Traslape entre átomos	
	6.21G	6.21G*			6-21G	6.21G*
$\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	8.051	7.993	1.731	Be-N	0.165	0.172
	8.038	7.978	1.744	Be-N	0.146	0.151
	3.306	3.346	1.750	Be-N	0.160	0.166
			1.761	Be-N	0.170	0.178
$\beta$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	8.061	7.946	1.640	Be-N	0.185	0.202
	8.057	8.023	1.696	Be-N	0.204	0.211
	3.253	3.324	1.794	Be-N	0.148	0.153
	3.314	3.354				
AlN (wurtzita)	8.256	8.249	1.881	Al-N	0.197	0.210
	11.744	11.751	1.931	Al-N	0.187	0.206
AlN (blenda)	8.241	8.224	1.890	Al-N	0.204	0.221
	11.759	11.778				
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	7.934	7.874	2.116	Mg-N	0.149	0.165
	7.925	7.880	2.133	Mg-N	0.119	0.168
	11.382	11.414	2.140	Mg-N	0.143	0.162
			2.154	Mg-N	0.164	0.153

De los resultados de las tablas anteriores, se aprecia la coordinación de cada uno de los átomos no equivalentes, donde: el traslape, la longitud y la fuerza del enlace son muy similares en cada uno de ellos.

### III.5 DENSIDAD ELECTRÓNICA

La densidad de carga electrónica del estado base, es la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen de un átomo (enlace, molécula, etc.).

La densidad de carga electrónica se calcula en los nodos de un arreglo de 1 ó 2 dimensiones, en un dominio definido por los lados AB y BC de cualquier ángulo ABC. Si  $C=B$ , el cálculo se realiza a lo largo de la línea AB, donde A, B y C representan los átomos (Pisani, 1988).

Comúnmente la densidad de carga se grafica como un mapa de contorno de densidad, el cual provee una representación pictórica de la distribución de los electrones. Sin embargo, se obtiene información más útil al considerar mapas de diferencia entre la densidad de carga cristalina y la superposición de distribuciones atómicas o iónicas (arreglo periódico de átomos que no interactúan entre sí).

Para explorar el grado de transferencia electrónica de estos materiales en estudio, se calcula la diferencia de densidad de carga a lo largo de los enlaces de Be-N, Al-N y Mg-N. No es posible obtener un resultado cuantitativo de la ionicidad directamente de la densidad electrónica (Chistensen, *et al.*, 1987). La componente iónica del enlace puede identificarse con la transferencia de carga del catión al anión. Por otra parte, el incremento de densidad de carga a lo largo de la dirección del enlace indica un fuerte enlace covalente.

Con la finalidad de observar el comportamiento iónico de los compuestos calculados, se grafica la diferencia de densidad de carga a lo largo de enlaces representativos de las celdas unitarias (Figuras 15 y 16). La longitud de los diferentes enlaces ha sido normalizada. Las diferentes ionicidades de los enlaces químicos en AlN,  $\text{Be}_3\text{N}_2$  y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  se pueden observar, de la representación de la densidad de carga de valencia a lo largo de la dirección del enlace, como se muestra en las Figuras 15 y 16. La probabilidad de encontrar electrones de valencia alrededor de los átomos de Al y Mg en el AlN y  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , es menor, en comparación con el átomo de Berilio en  $\text{Be}_3\text{N}_2$ . Por otra parte

los átomos de Al y Mg tienen más electrones internos, mientras que el Be tiene menos y una mayor densidad cerca de la posición nuclear para Al y Mg y menor para el Be.

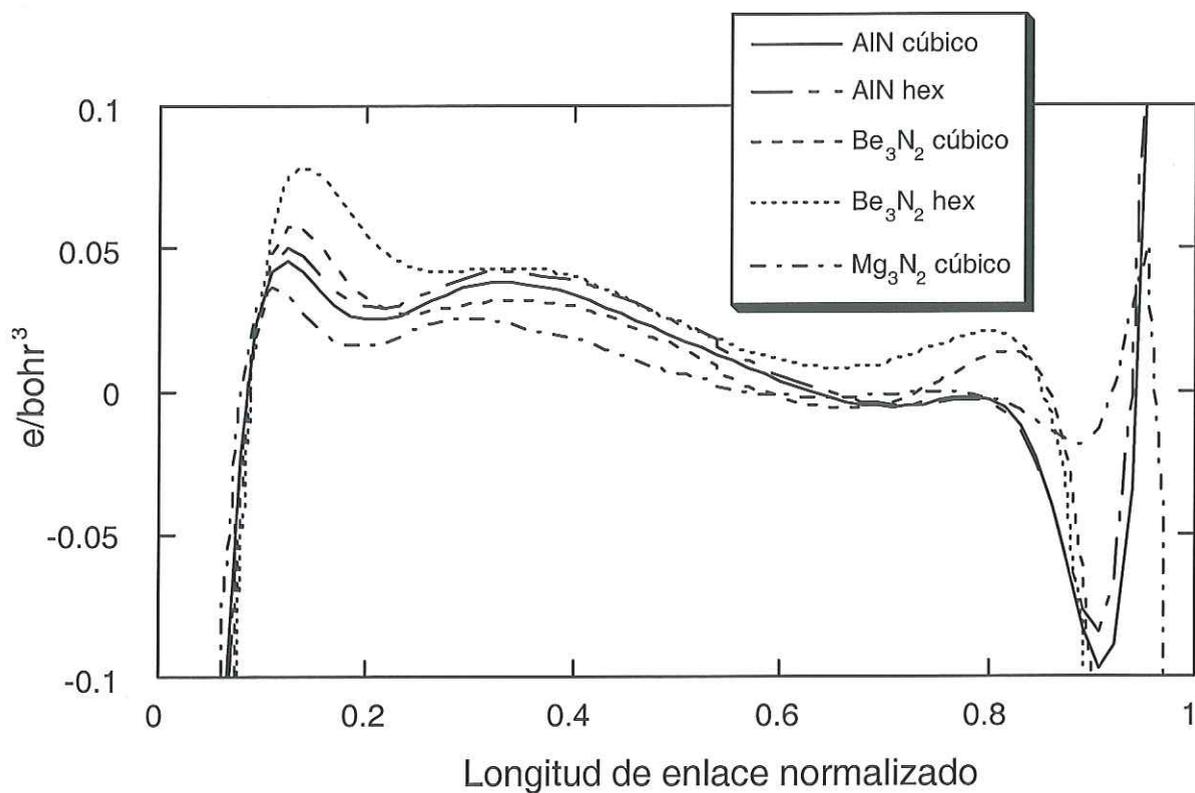
Un análisis de las gráficas de densidad de carga en la región del átomo de nitrógeno, nos permite observar una mayor acumulación de carga del compuesto  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, lo cual se debe al número de coordinación del Be ( $N_C = 3$ ), ya que si se realiza el cálculo considerando al Be con coordinación de cuatro en este mismo compuesto, no se presenta una diferencia tan marcada de acumulación de carga entre los diferentes nitruros en la región del átomo de nitrógeno. Para comparación se puede ver la gráfica de densidad de carga considerando  $N_C = 4$  para Be (Figura 17).

La diferencia entre la densidad electrónica calculada con los conjuntos base 6-21G\* (Figura 15) y el 6-21G (Figura 16), indica que el efecto de la función de polarización tipo  $d$  es una ligera acumulación de densidad de carga en la región de enlace.

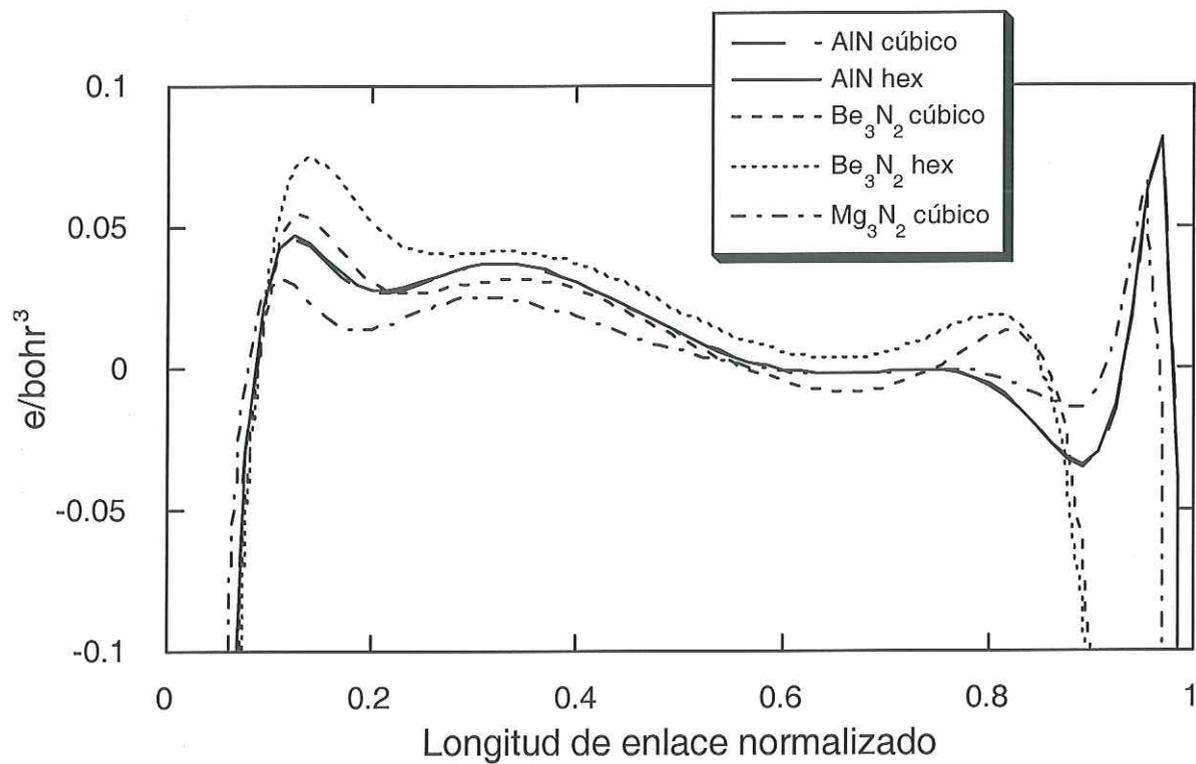
**Tabla VI.** Distancias consideradas en el cálculo de la densidad de carga electrónica

Compuesto	Distancia entre catión y anión (Å)	Número de coordinación ( $N_C$ ) del catión (Be, Al, Mg)	Número de coordinación del anión (N)
$\alpha$ -Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	1.731	4	6
$\beta$ - Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	1.640	3	5
$\beta$ - Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> *	1.794	4	6
AlN (wurtzita)	1.881	4	4
AlN (blenda)	1.890	4	4
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2.116	4	6

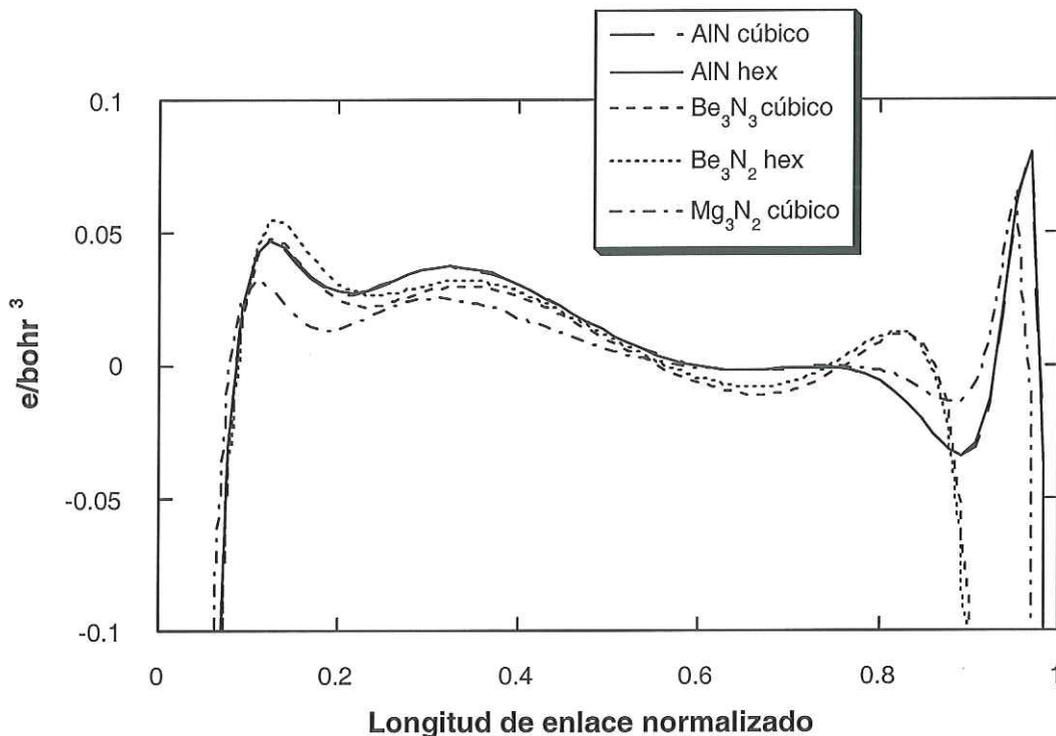
\* Esta distancia sólo se utilizó en la gráfica 17



**Figura 15.** Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculo realizado con el conjunto base 6-21G\*. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI. En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.

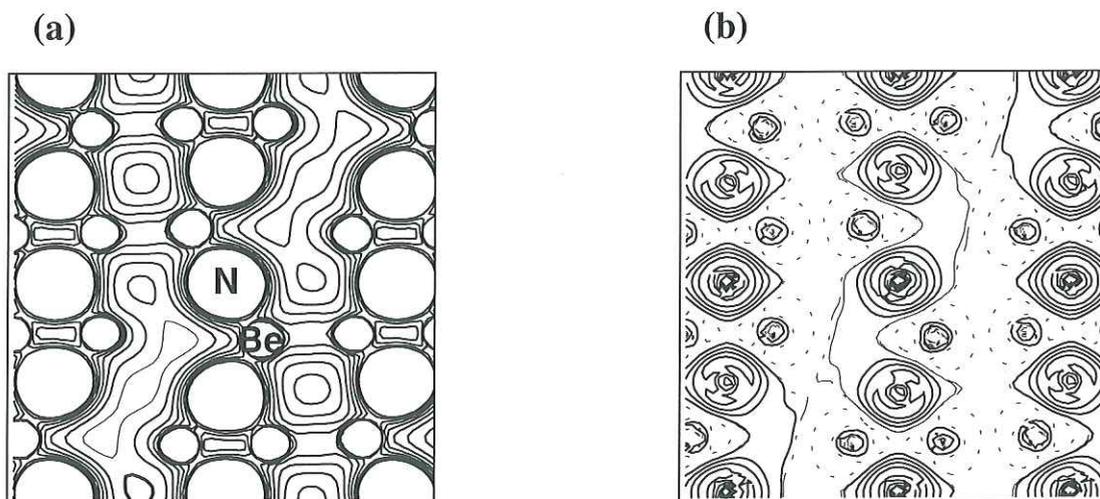


**Figura 16.** Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21G. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI. En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.

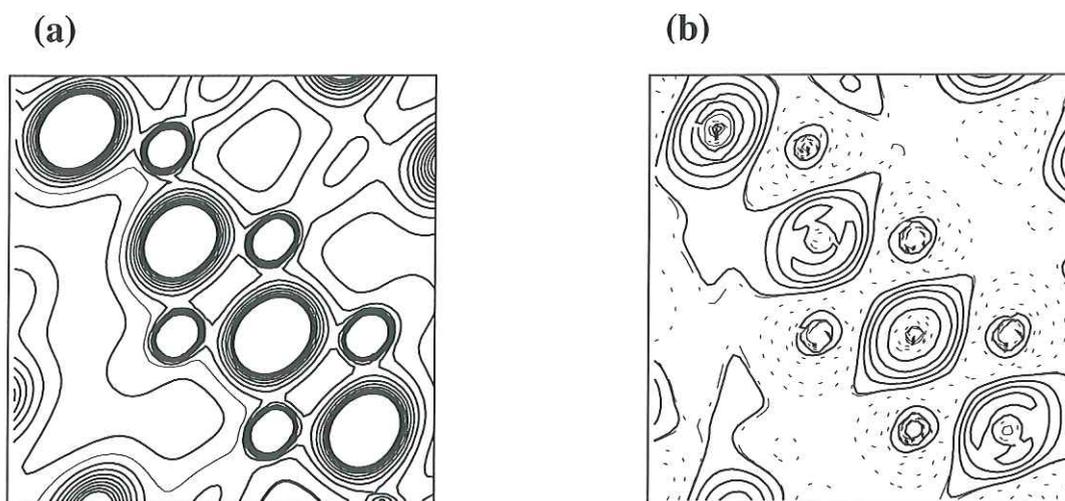


**Figura 17.** Diferencia de densidad de carga vs longitud de enlace normalizado. Cálculos realizados con el conjunto base 6-21G. Las distancias consideradas entre catión y anión de los diferentes nitruros se encuentran en la Tabla VI, con la excepción del  $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$  donde la distancia a considerar es de 1.794 (Å). En todos los casos el nitrógeno se encuentra localizado en el 0 y los cationes (Be, Al y Mg) en el 1.

Los mapas de densidad de carga se calcularon para la fase alfa del nitruro de berilio en la dirección  $[0\bar{1}1]$  (Figura 18) y en un plano formado por 4 Be y 1 N, mostrando el ambiente de la coordinación octaédrica del átomo de nitrógeno (Figura 19). Las Figuras 18(a) y 19(a) presentan la densidad electrónica total, mientras que las Figuras 18(b) y 19(b) muestran la diferencia entre la densidad de carga cristalina y la superposición de la densidad atómica esférica. Se observa una ligera deformación de la forma esférica, en los átomos de nitrógeno aún en el mapa total, pero esta es más evidente en la diferencia de densidad. Esta deformación se puede explicar debido a la contribución covalente al enlace de este compuesto.



**Figura 18.** Mapa de densidad electrónica del  $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ , en la dirección  $[0\bar{1}1]$ . (a) densidad electrónica total. (b) Diferencia de densidad electrónica (cristalina menos la superposición atómica). Línea continua, segmentada y punteada indican valores positivos, cero y negativos respectivamente. La separación entre las curvas de isodensidad es de  $0.01 e/\text{Bohr}^3$ .



**Figura 19.** Mapa de densidad electrónica del  $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ , mostrando el entorno de la coordinación del átomo de nitrógeno. (a) Densidad electrónica total. (b) Diferencia de densidad electrónica (cristalina menos la superposición atómica). Líneas continua, segmentada y punteada indican valores positivos, cero y negativos respectivamente. La separación entre las curvas de isodensidad es de  $0.01 e/\text{Bohr}^3$ .

Es posible considerar modelos empíricos del carácter iónico-covalente de los compuestos. Un ejemplo de esto es el modelo presentado en 1923 por Kasimir Fajans en 1923, cuyo método cualitativo consiste en considerar al enlace iónico y después permitir que se presente un cierto grado de covalencia.

Fajans consideró el efecto que un catión pequeño y muy cargado (“duro”) puede tener sobre un anión. Si el anión fuera lo suficientemente grande y “blando”, el catión estaría en condiciones de polarizarlo. En una situación extrema, el catión penetraría la nube electrónica del anión dando lugar a un enlace covalente.

La polarizabilidad de un anión está relacionada con la facilidad con la cual se puede deformar su nube electrónica. Mayor carga y tamaño harán que esta nube se encuentre

menos bajo la influencia de la carga nuclear del anión y que sea más fácilmente influida por la carga del catión.

Considerando el método empírico de Fajans, el análisis de los radios iónicos y las cargas de los cationes en los nitruros de este estudio, se observa que de los nitruros estudiados, el nitruro de magnesio presenta el mayor carácter iónico ya que el catión  $\text{Mg}^{2+}$  tiene radio iónico de 0.71 Å, más cercano al del anión  $\text{N}^{3-}$  (1.32 Å), que el  $\text{Al}^{3+}$  con radio iónico de 0.53 Å y el  $\text{Be}^{2+}$  de 0.31 Å (Douglas, 1994).

## IV. CONCLUSIONES

Se realizaron cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas de nitruros de las familias II y III. Los nitruros de aluminio (familia III) están ampliamente estudiados por diferentes métodos experimentales y teóricos, no así los nitruros de berilio y magnesio fase cúbica (familia II), de los que no se encontraron reportes, por lo que éste es el primer estudio de su estructura electrónica.

El método de Hartree-Fock reproduce muy bien los valores experimentales de los parámetros de red, ya que los calculados son muy similares a los reportados en todos los compuestos estudiados.

De acuerdo a la clasificación de materiales por su dureza en una escala de 1-10 en Mohs (el diamante tiene valor de 10), a los nitruros de berilio les corresponde un valor entre 8 y 7 debido a los resultados obtenidos para el módulo de volumen para el  $\alpha$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> de 2.57 Mbar y para el  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> de 2.36 Mbar., perteneciendo al grupo denominado de materiales duros.

De los resultados que se obtienen en los cálculos de propiedades electrónicas, principalmente en densidad de estados y bandas de energía, se observa la importancia de incluir *a posteriori* al método de Hartree-Fock, cálculos de correlación electrónica. Ya que con Hartree-Fock se presenta una sobreestimación en la banda prohibida de más del 100 % con respecto al valor experimental del AlN (wurtzita) por incluir correlación electrónica con funcional de la densidad, el resultado es subestimado aproximadamente en 20 %.

Los resultados de estructura de bandas, indican que el  $\alpha$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> presenta una brecha directa en el punto  $\Gamma$  de 4.47 eV, lo cual permite ubicar a este material dentro de los potencialmente interesantes en el campo de la optoelectrónica.

La banda prohibida calculada para Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> es indirecta ( $\Gamma$ -X) de 2.25 eV; sin embargo, el valor de la misma directa ( $\Gamma$ ) es de 2.26 eV. Este material puede ser directo ya que la diferencia (0.01eV) es muy pequeña.

La selección del conjunto base es muy importante en los cálculos de Hartree-Fock, como se puede ver en los resultados presentados al utilizar dos conjuntos diferentes, donde en uno de ellos se incluye función de polarización, la banda prohibida y el ancho de la banda de valencia disminuyen en todos los compuestos. Además, la densidad de carga se ve favorecida a lo largo del enlace al incluir el orbital tipo *d* en el conjunto base.

El análisis de la distribución electrónica en los átomos y en las regiones de enlace entre ellos, revela un carácter iónico parcial en todos los nitruros de este estudio. Los resultados presentados en este trabajo muestran un incremento en la ionicidad de la siguiente manera:  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>  $\leq$   $\alpha$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>  $\leq$  AlN (wurtzita)  $\leq$  AlN (blenda)  $<$  Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Los resultados en el carácter iónico de los nitruros, al considerar el método empírico de K. Fajans resultan en el mismo orden que los obtenidos con este estudio *ab initio*, Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>  $<$  AlN  $<$  Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- Amano H., Kito M., Hiramatsu K. y Akasaki I. 1989. "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)". *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**. L2112-L2114 p.
- Becke A.D. 1988. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys Rev A* **38**. 3098-3100 p.
- Berger Lev I. 1997. *Semiconductor Materials* CRC press. New York. 142 pp
- Callaway J. 1964. *Energy Band Theory*. Academic Press, 2da. Ed.
- Chang K.J. y Cohen M.L. 1984. "High-pressure behavior of MgO. Structural and electronic properties". *Phys. Rev B* **30**. 4774-4781 p.
- Ching W.Y. y Harmon B.N. 1986. "Electronic structure of AlN". *Phys. Rev B* **34**. 5305-5308 p.
- Christensen N.E. y Gorezyca I. 1993. "Calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure". *Phys Rev B* **47**. 4307-4314 p.
- Christensen N.E., Satpathy S. y Pawlowska Z. 1987. "Bonding and ionicity in semiconductors". *Phys. Rev B* **36**. 1032-1050 p.
- Cohen M.L. 1991. "Predicting new solids and their properties". *Phil. Trans. Soc. Lond. A* **334**. 501-510 p.
- CrystalData, Determinative Tables, Department of Commerce, National Bureau of Standad. Donnay Ed. Vol. 4: Inorganic Compounds. 1978.

- Daams J.L.C. Villars P. y. J.H.N. van Vucht. 1991. Atlas of Crystal Structure, Types for Intermetallic Phases. ASM International Materials Park, OH, USA. Vol. 4
- Douglas B.E. McDaniel D.H. y Alexander J.J. 1994. "Concepts and Models of Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons Inc. New York. 928 p.
- Douglas T.B y Payne W.H. 1969. "Measured Enthalpy and Derived Thermodynamic Properties of Alpha Beryllium nitride,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , from 273 to 1200 K". J. Res. Nat. Bur. Stand. **73 A**. 471 p.
- Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Causà M., Harrison N. M., Orlando R. y Aprà, *CRYSTAL95 User's Manual*, (University of Torino, Torino, 1996. 171 p.
- Eberhard Veuhoff. 1995. "MOCVD of Compound Semiconductor Layers". En: Halloway Paul H. Y McGuire Gary E. "Handbook of Compound Semiconductors". Noyes Publications. New Jersey. 63-74 p.
- Eckerlin P y Rabenau A. 1960. "Die Struktur einer neuen Modifikation von  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ". Z. Anorg. Allgem. Chem. **304**. 208-229 p.
- Fajans K. 1923. Naturwissenschaften. 11, 165
- Fiorentini V., Methfessel M. Y Schefflet. 1993. "Electronic and structural properties of GaN by the full-potential linear muffin-tin orbitals method: the role of the  $d$  electrons". Phys. Rev B **47**. 13353-13362 p.
- Furukawa G. T. y Reilly M. L. 1970. "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of  $\alpha$ -Beryllium Nitride,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , from 20 to 315 K". J. Res. Nat. Bur. Stand. **74 A**. 617p.
- García A. y Cohen M.L. 1993. "First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state". Phys. Rev B **47**. 4215-4220 p.

- García A. y Cohen M.L. 1993. "First-principles ionicity scales. II. Charge asymmetry in the solid state". *Phys. Rev B* **47**. 4221-4225 p.
- Gautier M., Duraud J.P. y Le Gressus C. 1987. "Electronic structure of an AlN film produced by ion implantation, studied by electron spectroscopy". *Appl. Phys.* **61**. 574-580 p.
- Haase M.A., Qiu J., Depuydt J.M. y Cheng H. 1991. "Blue-green laser diodes". *Appl. Phys. Lett.* **59**. 1272 p.
- Hall D., Gurr G. E. y Jeffrey G. A. 1969. "A Refinement of the Crystal Structure of  $\beta$ -Beryllium Nitride". *Z. Anorg. Allgem Chem.* **369**. 108-112 p.
- Holloway P.H. y McGuire G.E., Ed. 1995. "Handbook of compound semiconductors". Noyes publications.
- Itoh S., Nakayama N., Matsumoto S., Nagai M., Nakano K., Ozawa M., Okuyama H., Tomiya S., Ohata T., Ikeda M., Ishibashi y Mori Y. 1994. "ZnCdSe/ZnSe/ZnMgSSe Separate-confinemnt heterostructure laser diode with various cd mole fractions". *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**. 938 p.
- JCPDS-ICDD. 1993. International Centre for Diffraction Data. PA, USA.
- Jenkins D. 1994. "Band Structure of Pure Group III Nitrides Alloys". En: James H. Edgar. "Properties of Group III Nitrides". Inspec, Institution of Electrical Engineers. London. 159-162 p.
- Karch K. y Bechstedt F. 1997. "*Ab initio* lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces". *Phys. Rev B* **56**. 7404-7415 p.

- Kim Kwiseon, Lambrecht W.R.L. y Segall B. 1996. "Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN y InN". *Phys. Rev B* **53**. 16 310-16326 p.
- Lambrecht W.R.L. 1994. " Electronic structure of diamond, silicon carbide, and the group III nitrides". *Mat, Res. Soc. Symp. Proc.* **339**. 565-582 p.
- Lambrecht W.R.L. y Segall B. 1994. "Band Structure of Pure Group III Nitrides". En: James H. Edgar. "Properties of Group III Nitrides". Inspec, Institution of Electrical Engineers. London. 125-151 p.
- Lawniczak-Jablonska, Suski, Gorczyca, Christensen, Attenkofer, Perera, Gullikson, Underwood, Ederer y Liliental Weber. 2000. "Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory". *Phys. Rev B* **61**. 16 623-16632 p.
- Levine Ira N. 1991. "Quantum Chemistry". Prentice Hall. Fourth edition. Englewood Cliffs. New Jersey. 629 p.
- McNeil, L.E. Grimsditch, M. y French R.H. 1993. "Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride". *J. Am.Ceram. Soc.* **76**. 1132-1136 p.
- Miwa K. y Fukumoto A. 1993. "First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride". *Phys Rev B* **48**. 7897-7902 p.
- Morkoç H., Strite S., Gao M.E., Sverdlov B. Y Burns M. 1994. "Large-band-gap SiC, III-V nitride II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies". *J. Appl. Phys.* **76** (3). 1363-1398 p.

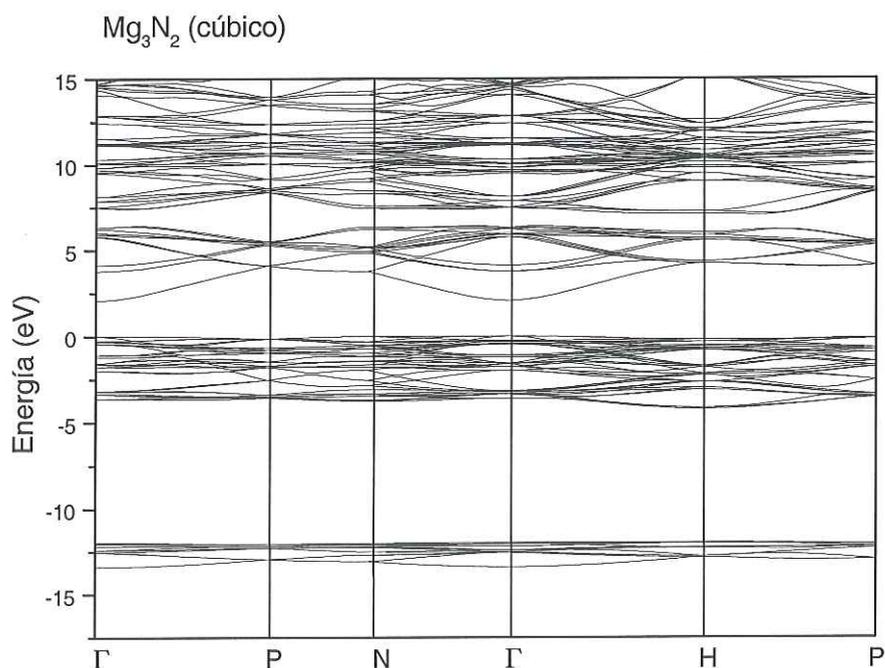
- Mulliken R.S. 1955. "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave Functions. I". J. Chem Phys. **23**. (10). 1833-2346 p.
- Murnaghan, F.D. 1944. "The compressibility of media under extreme pressures". Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **30**: 244-247 p.
- Nakamura S. 1997. "III-V nitride based light-emitting devices". Solid State Communications 102. 237-248 p.
- Nakamura S., Mukai T. Y Senoh M. 1993. "Si-doped InGaN films grown on GaN films". Jpn. J. Appl. Phys. **32**. L16 p.
- Nakamura S., Senoh M., Nagahama S., Iwasa N., Yamada T., Matsushita T., Kiyoku H y Sugimoto Y. 1996. "InGaN-based Multi-Quantum-well-Structure Laser Diodes". Jpn. J. Appl. Phys. **35**. (IB) L74-L76 p.
- Nakamura S., Senoh M., Nagahama S, Iwasa N., Yamada, T. Matsushita T., Kiyoku H., and Sugimoto Y. 1996. "InGaN multi-quantum-well structure laser diodes grown on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substrates". Appl. Phys.Lett. **68**. 2105 p.
- Orlando R., Pisani C. y Roetti C. 1992. "Ab initio Hartree-Fock study of tetragonal and cubic phases of zirconium dioxide". Phys. Rev B **45**. 592-601 p.
- Phillips R.S. 1970. "Ionicity of the Chemical Bond in Crystals" Rev. Mod. Phys. **42**. 317-356 p.
- Pisani C., Dovesi R. y Roetti C. 1996. "Quantum-Mechanical *Ab-initio* calculation of the properties of crystalline materials". Lecture Notes in Chemistry. Springer-Verlag. Berlín. Vol **67**. 210 p.
- Pisani C., Dovesi R. y Roetti C. 1988. "Hartree-Fock *Ab initio* treatment of crystalline systems". Lecture Notes in Chemistry. Springer-Verlag. Berlín. Vol. **48**. 193 p.

- Perdew J.P. y Zunger A. 1981. "Self-interaction to density-functional approximations for many-electron systems". Phys. Rev B **23**. 5048-5079 p.
- Poirier R., Kasi R. and Csizmadia I. G. 1985. "Handbook of Gaussian basic sets a compendium for *ab-initio* molecular orbital calculations". Ed. Elsevier. Amsterdam 674 p.
- Remediakis I.N. y Kaxiras E. 1999. "Band-structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory". Phys. Rev B **59**. 5536-5543 p.
- Reyes -Serrato A., Soto G., Gamietea A. y Farias M.H. 1998. "Electronic Structure of  $\beta$ - $\text{Be}_3\text{N}_2$ ". J. Phys. Chem. Solids **59**. (5). 743 p.
- Riedel R. 1994. "Novel ultrahard materials". Adv. Matter **6** (7/8). 549-559 p.
- Rubio E., Corkill J., Cohen M., Shirley E. y Louie S. 1993. "Quasiparticle band structure of AlN and GaN". Phys, Rev B **48**. 11 810-11816 p.
- Ruiz E., Alvarez S. y Alemany P. 1994. "Electronic structure and properties of AlN". Phys. Rev B **49**. 7115-7123 p.
- Stackelberg M. v. y Paulus R. 1933. "Untersuchungen über die Kristallstruktur der Nitride and Phosphide zweiwertiger Metalle". Z. Physik. Chem. **22 B**. 305-323 p.
- Stampft C. y Van de walle C.G. 1999. "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation". Phys. Rev B **59**. 5521-5535 p.
- Strite S. y Morkoç H. 1992. "GaN, AlN y InN: A review". J. Vac. Sci. Technol. B **10** (4). 1237-1266 p.
- Sutton A.P. 1993. "Electronic Structure of Materials". Oxford Science Publications. 260 p.

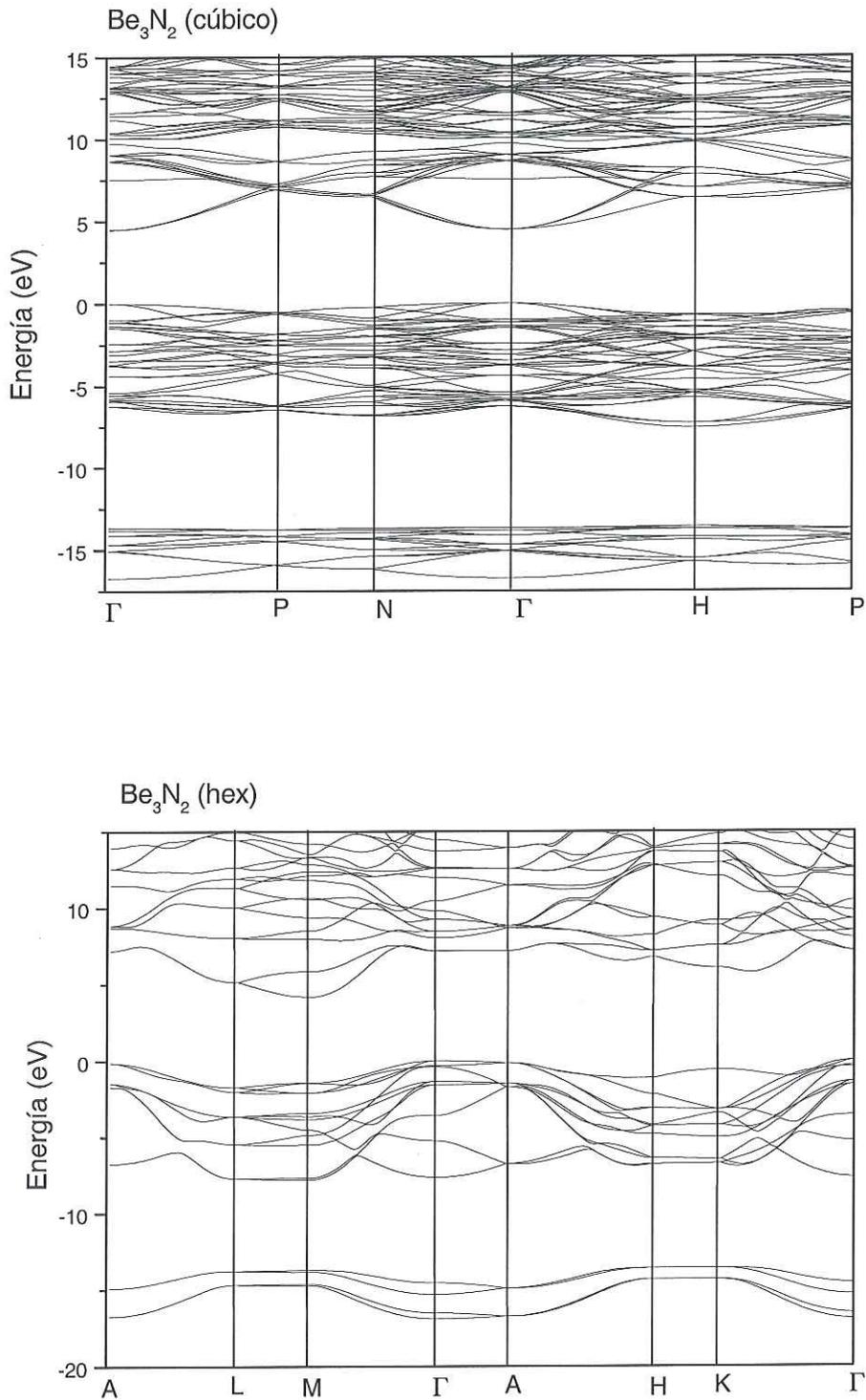
- Szabo A. Y Ostlund N. S. 1989. "Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". McGraw-Hill First edition, New York. 466 p.
- Ueno M., Onodera A., Shimomura O. y Takemura K. 1992. "X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure". Phys. Rev B **45**. 10123-10126 p.
- Van Camp P.E., Van Doren V.F. y Devreese J.T. 1991. "High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride". Phys. Rev B **44**. 9056-9059 p.
- Wyckoff R.W. G. 1964. The Structure of Crystals. Robert E. Krieger Publishing Co, USA, Vol 2.
- Yong-Nian Xu y Ching W.Y. 1993. "Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals". Phys. Rev B **48**. 4335-4351 p.

## APENDICE

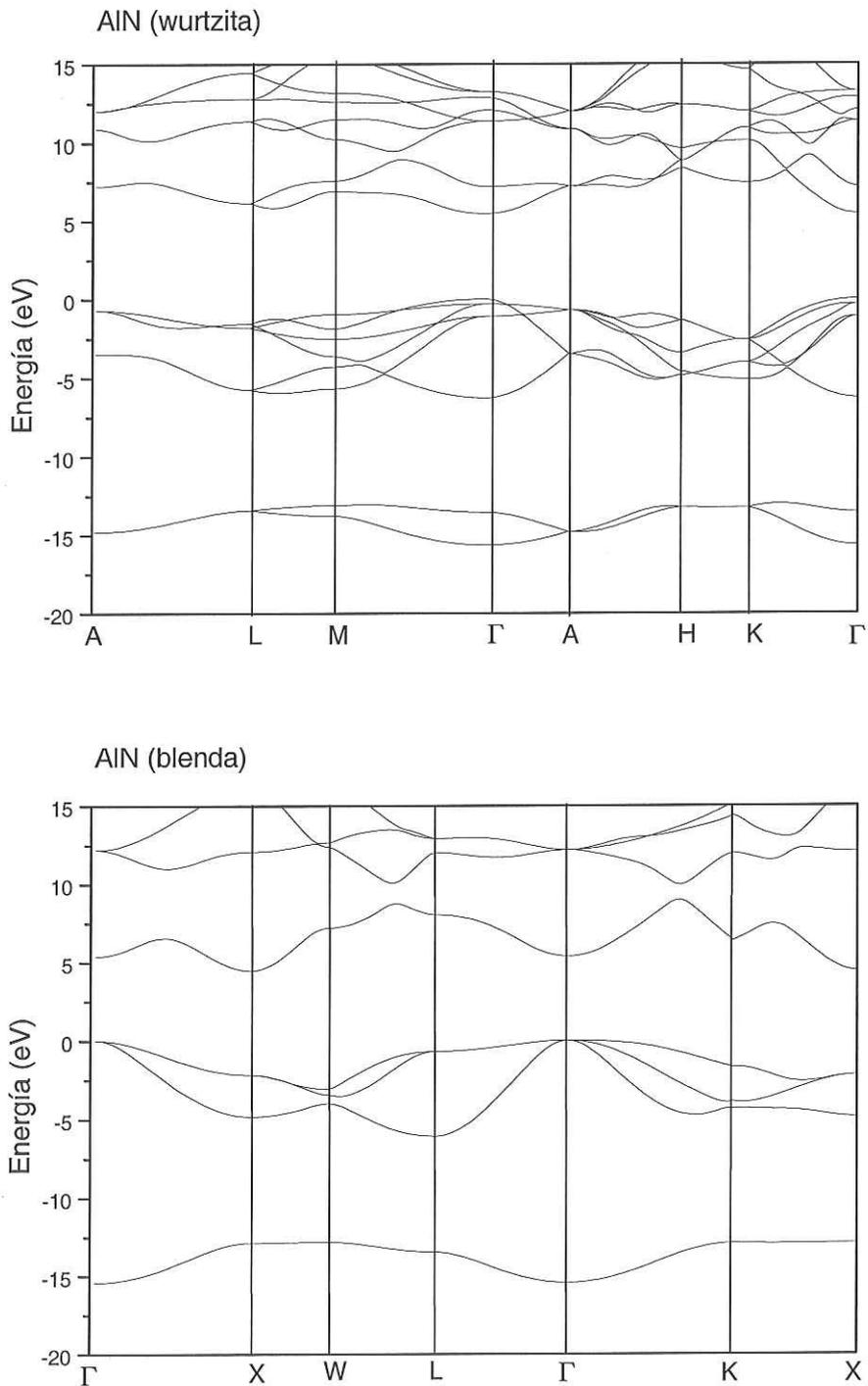
Se presentan para comparación los diagramas de estructura de bandas de todos los nitruros en estudio. Los cálculos son realizados utilizando el conjunto base 6-21 G, en el cual no se incluye función de polarización tipo *d*. El valor del ancho de la banda prohibida en estos cálculos se encuentra más cerca del valor experimental reportado.



**Figura A1.** Estructura de bandas del nitrato de magnesio fase cúbica. Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia.



**Figura A2.** Estructura de bandas de los nitruros de berilio fase cúbica (alfa) y hexagonal (beta). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia



**Figura A3.** Estructura de bandas de los nitruros de aluminio fase wurtzita (hexagonal) y blenda (cúbica). Los cálculos se realizaron utilizando el conjunto base 6-21G. El valor cero de energía, corresponde al tope de la banda de valencia

## Conjunto Base

Conjuntos base utilizados en los cálculos. Se presenta por separado el conjunto base utilizado para cada uno de los átomos involucrados en los compuestos de este estudio.

### Berilio

0 0 6 2. 1.  
 1264.500 .00194336  
 189.9300 .01482510  
 43.12750 .07206620  
 12.08890 .23702200  
 3.807900 .46878900  
 1.282660 .35638200  
 0 1 2 2. 1.  
 1.295480 -.4210640 .2041320  
 0.2688810 1.2240700 .8825280  
 0 1 1 0. 1.  
 0.2000000 1.0000000 1.000000  
 0 3 1 0. 1.  
 0.800000 1.000000 1.000000

### Nitrógeno

0 0 6 2. 1.  
 4150.110 .00184541  
 620.0840 .01416450  
 141.6880 .06863250  
 40.33670 .22857400  
 13.02670 .46616200  
 4.470030 .365667200  
 0 1 2 5. 1.  
 5.425220 -.4133010 .2379720  
 1.149150 1.2244200 .8589530  
 0 1 1 0. 1.  
 0.3000000 1.0000000 1.000000  
 0 3 1 0. 1.  
 0.800000 1.000000 1.000000

## Aluminio

0 0 6 2. 1.  
 13983.100 .00194267  
 2098.7500 .01485990  
 477.70500 .07284940  
 134.36000 .02468300  
 42.870900 .48725800  
 14.518900 .32349600  
 0 1 6 8. 1.  
 239.66800 -.00292619 .00460285  
 57.441900 -.03740830 .03319900  
 18.285900 -.11448700 .13628200  
 6.5991400 .11563500 .33047600  
 2.4904900 .61259500 .44914600  
 0.9445450 .39379900 .26570400  
 0 1 2 3. 1.  
 0.94616000 -.32032700 .05193830  
 0.20250600 1.1841200 .97266000  
 0 1 1 0. 1.  
 0.15000000 1.0000000 1.0000000  
 0 3 1 0. 1.  
 0.5100000 1.0000000 1.0000000

## Magnesio

0 0 6 2. 1.

11722.8000 .0019778300

1759.93000 .0151140000

400.846000 .0739108000

112.807000 .2491910000

35.9997000 .4879280000

12.1828000 .3196620000

0 1 6 8. 1.

189.180000 -.0032371700 .0049813000

45.2119000 -.0410079000 .0349888000

14.3563000 -.1126000000 .1407250000

5.13886000 .1486330000 .3336420000

1.90652000 .6164970000 .4449400000

0.705887000 .3648290000 .2692540000

0 1 2 2. 1.

0.611349000 -.3611010000 .0242633000

0.141841000 1.215050000 .9866730000

0 1 1 0. 1.

0.2000000 1.0000000 1.000000

0 3 1 0. 1.

0.1780000 1.000000 1.000000

