

# CICESE

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

FÍSICA DE MATERIALES

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE  
LOS NITRUROS DE ALUMINIO, GALIO E INDIO,  
Y DE LA VARIACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA  
DE  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  E  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

**TESIS**

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el  
grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** presenta:

**ROBERTO NÚÑEZ GONZÁLEZ**

Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2003

**RESUMEN** de la tesis de **ROBERTO NÚÑEZ GONZÁLEZ**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Octubre de 2003.

**Estudio de la estructura electrónica de los nitruros de aluminio,  
galio e indio, y de la variación de la banda prohibida de  
 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

Resumen aprobado por:

---

**Dr. Armando Reyes Serrato.**

**Director de Tesis.**

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades electrónicas de los nitruros de aluminio, galio e indio, y un estudio de la variación de la banda prohibida, con la concentración  $x$ , de los nitruros ternarios  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Estos nitruros son estudiados en su fase wurtzita. Para el estudio de los nitruros ternarios se hace uso del modelo de supercelda con una estructura ordenada, donde los parámetros de red se determinan a partir de los parámetros de red experimentales y optimizados de los nitruros binarios. Los resultados incluyen la optimización estructural, la estructura de bandas de energía, densidad de estados y densidad de carga de los nitruros binarios, y la estructura de bandas de los nitruros ternarios.

Estos materiales son de gran importancia tecnológica, gracias a que tienen aplicación en diversas áreas tecnológicas, como son optoelectrónica, iluminación, almacenamiento de información, etc. Actualmente están siendo utilizados en la elaboración de diodos láser (LD) y diodos emisores de luz (LED) cuya longitud de emisión está en las longitudes de onda del color azul.

Los cálculos se llevan a cabo con el método FLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Waves) dentro de la teoría DFT (Density Functional Theory). Dentro de la teoría DFT un punto de suma importancia es como se va a calcular el potencial de correlación-intercambio. La aproximación que es más utilizada es la aproximación LDA (Local Density Approximation); sin embargo, en los últimos años se ha generalizado el uso aproximaciones de tipo GGA (Generalized Gradient Approximation). En este trabajo se utilizan dos aproximaciones de este tipo, la aproximación PBE96 y la aproximación EV93. Los resultados obtenidos con las dos aproximaciones se comparan entre sí y con los reportados en la literatura.

De los resultados obtenidos para los nitruros binarios, se observa que los cálculos con la aproximación EV93 dan como resultados una mejor estimación de las estructuras de bandas, con valores de la banda prohibida aún por debajo de los valores experimen-

tales pero más cercanos que los obtenidos con PBE96. Del análisis de los resultados calculados para los nitruros ternarios se concluye que el modelo de superceldas con una estructura ordenada, utilizadas en este trabajo, da buenos resultados para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mientras que los resultados de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  no son tan precisos.

Palabras Claves: Estructura electrónica, FLAPW, Nitruros.

**ABSTRACT** of the thesis of **ROBERTO NÚÑEZ GONZÁLEZ**, presented as partial requirement to obtain the **DOCTOR IN SCIENCE** grade in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. October 2003.

**Study of the electronic structure of aluminum, gallium  
and indium nitrides, and the band-gap variation of  
 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

ABSTRACT

In this work we study the electronic properties of aluminum, gallium and indium nitrides, and the band-gap variation, with concentration  $x$ , of ternary nitrides  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . These nitrides are studied in the wurtzite structure. To study the ternary nitrides the supercell model with ordered structure is used, where the cell parameters are calculated from experimental and optimized obtained from binary nitrides. The results include the structural optimization, energy band structure, density of states and charge density of binary nitrides, also the energy band structure of ternary nitrides.

These materials are of great technological importance, because they have application in optoelectronic, lighting, information storage, etc. At present they are used in blue laser diodes (LD) and light emission diodes.

The calculations are made with FLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Waves) method within the DFT (Density Functional Theory) theory. In the DFT theory is of great importance the way to calculate the correlation-exchange potential. The most used approximation is LDA (Local Density Approximation) approximation; however, in the last years approximations of type GGA (Generalized Gradient Approximation) are used. In this work are used two approximations of this kind, the PBE96 and the EV93 approximations. The results obtained with these approximations are compared between each other and with the presented in the literature.

From the results obtained for binary nitrides, we observe that the EV93 approximation gives a better estimation of band structure, with band-gap values below of experimental values but more close than those obtained with PBE96. From the analysis of results of ternary nitrides we observe that the supercell model used in this work yields good results for  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , while those for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  were not accurate.

Keywords: Electronic Structure, FLAPW, Nitrides.

# DEDICATORIA

A mis angeles:

A mi esposa, compañera y amiga **Gabriela**, por su gran amor, apoyo y cariño

A mi hija **Athena Vianney**, por su gran amor y alegría

## AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Dr. Armando Reyes Serrato, por el apoyo que me brindo para llevar a buen fin este trabajo.

Al comité de tesis, por sus valiosas sugerencias y enseñanzas.

A mis padres Manuela y Roberto, y mis hermanos Czarina y Miguel Angel, por su amor y cariño.

A mis suegros Concepción y Miguel Angel, y mis cuñados Diana, Nadia, Adrián y Miguel Angel, por su amor, cariño y gran apoyo.

A todos mis compañeros de estudio y amigos, que gracias a Dios son muchos.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada.

Al personal Académico, Administrativo y de Servicios del CCMC.

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

Al personal Administrativo del CICESE.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico.

# Contenido

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Introducción</b>                                 | <b>1</b>  |
| <b>II</b>  | <b>Metodología</b>                                  | <b>10</b> |
| II.1       | Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .          | 12        |
| II.2       | Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .       | 14        |
| II.2.1     | Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .                   | 18        |
| II.2.2     | El potencial de Correlación-Intercambio . . . . .   | 21        |
| II.2.3     | Como resolver las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . . | 23        |
| II.3       | Método APW . . . . .                                | 25        |
| II.4       | Método LAPW . . . . .                               | 29        |
| II.5       | Programa WIEN97 . . . . .                           | 33        |
| <b>III</b> | <b>Compuestos binarios AlN, GaN e InN</b>           | <b>38</b> |
| III.1      | Estructura cristalina . . . . .                     | 39        |
| III.2      | Detalles computacionales . . . . .                  | 44        |
| III.3      | Propiedades Estructurales . . . . .                 | 46        |
| III.4      | Resultados para el potencial PBE96 . . . . .        | 58        |
| III.4.1    | Estructura de bandas de energía . . . . .           | 58        |
| III.4.2    | Densidad de estados . . . . .                       | 65        |
| III.4.3    | Densidad de carga electrónica . . . . .             | 70        |
| III.5      | Resultados para el potencial EV93 . . . . .         | 81        |
| III.5.1    | Estructura de bandas de energía . . . . .           | 81        |
| III.5.2    | Densidad de estados . . . . .                       | 86        |

|  |            |
|--|------------|
| III.5.3 Densidad de carga electrónica . . . . .  | 91         |
| III.6 Conclusiones . . . . .   | 101        |
| III.6.1 Estructura de bandas de energía . . . . .  | 101        |
| III.6.2 Densidad de estados . . . . .  | 104        |
| III.6.3 Densidad de carga electrónica . . . . .  | 106        |
| <b>IV Variación de la energía de la banda prohibida de los compuestos</b>                                |            |
| <b><math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math> e <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math></b> | <b>110</b> |
| IV.1 Características Estructurales . . . . .   | 114        |
| IV.2 Parámetros Computacionales . . . . .  | 117        |
| IV.3 Estructuras de bandas . . . . .   | 119        |
| IV.3.1 Cálculos con la aproximación PBE96 . . . . .  | 119        |
| IV.3.2 Cálculos con la aproximación EV93 . . . . .   | 126        |
| IV.4 Variación de la banda prohibida . . . . .   | 132        |
| IV.5 Conclusiones . . . . .  | 140        |
| <b>V Conclusiones</b>  | <b>143</b> |
| <b>Literatura Citada</b>   | <b>148</b> |
| <b>Apéndice A</b>  | <b>156</b> |



# Lista de Figuras

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1  | Figura esquemática que muestra las combinaciones posibles de los nitruros de aluminio, galio e indio. . . . .   | 5  |
| 2  | División del espacio en regiones muffin-tin y regiones intersticiales <b>I</b> , para el caso de dos átomos no equivalentes. El centro de la esfera $S_\beta$ es el origen del sistema de coordenadas (el cual no necesariamente debe coincidir con el núcleo de un átomo). . . . . | 27 |
| 3  | diagrama de flujo para el programa WIEN97. . . . .  | 37 |
| 4  | Estructura hexagonal de la wurtzita. Las esferas claras representan los átomos del grupo III, las esferas oscuras los átomos de nitrógeno. . . .  | 41 |
| 5  | Celda primitiva de AlN con estructura wurtzita. . . . .   | 43 |
| 6  | Energía total $E$ vs $u$ para el nitruro de aluminio. Los cuadrados corresponden a los valores calculados y la línea continua es el ajuste. . . . .   | 53 |
| 7  | Energía total $E$ vs $c/a$ para el nitruro de aluminio. . . . .   | 54 |
| 8  | Energía total $E$ vs $V$ para el nitruro de aluminio. . . . .   | 54 |
| 9  | Energía total $E$ vs $u$ para el nitruro de galio. . . . .  | 55 |
| 10 | Energía total $E$ vs $c/a$ para el nitruro de galio. . . . .  | 55 |
| 11 | Energía total $E$ vs $V$ para el nitruro de galio. . . . .  | 56 |
| 12 | Energía total $E$ vs $u$ para el nitruro de indio. . . . .  | 56 |
| 13 | Energía total $E$ vs $c/a$ para el nitruro de indio. . . . .  | 57 |
| 14 | Energía total $E$ vs $V$ para el nitruro de indio. . . . .  | 57 |
| 15 | Diagrama de energías permitidas . . . . .   | 59 |
| 16 | Primera zona de Brillouin de la estructura wurtzita . . . . .   | 60 |
| 17 | Estructura de bandas de AlN. PBE96 . . . . .  | 62 |
| 18 | Estructura de bandas de GaN. PBE96 . . . . .  | 63 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 19 | Estructura de bandas de InN. PBE96 . . . . .                              | 64 |
| 20 | Densidad de estados de AlN. PBE96 . . . . .                               | 67 |
| 21 | Densidad de estados de GaN. PBE96 . . . . .                               | 68 |
| 22 | Densidad de estados de InN. PBE96 . . . . .                               | 69 |
| 23 | Densidad de carga en el plano (110) de AlN. PBE96 . . . . .               | 73 |
| 24 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de AlN. PBE96 . .    | 73 |
| 25 | Densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al. PBE96 . . . . .         | 74 |
| 26 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al . . . . | 74 |
| 27 | Densidad de carga en el plano (110) de GaN. PBE96 . . . . .               | 76 |
| 28 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de GaN. PBE96 . .    | 76 |
| 29 | Densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga. PBE96 . . . . .         | 77 |
| 30 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga. PBE96  | 77 |
| 31 | Densidad de carga en el plano (110) de InN. PBE96 . . . . .               | 79 |
| 32 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de InN. PBE96 . .    | 79 |
| 33 | Densidad de carga a los largo del enlace In-N-In. PBE96 . . . . .         | 80 |
| 34 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace In-N-In. PBE96  | 80 |
| 35 | Estructura de bandas de AlN. EV93 . . . . .                               | 83 |
| 36 | Estructura de bandas de GaN. EV93 . . . . .                               | 84 |
| 37 | Estructura de bandas de InN. EV93 . . . . .                               | 85 |
| 38 | Densidad de estados de AlN. EV93 . . . . .                                | 88 |
| 39 | Densidad de estados de GaN. EV93 . . . . .                                | 89 |
| 40 | Densidad de estados de InN. EV93 . . . . .                                | 90 |
| 41 | Densidad de carga en el plano (110) de AlN. EV93 . . . . .                | 93 |
| 42 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de AlN. EV93 . . .   | 93 |
| 43 | Densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al. EV93 . . . . .          | 94 |
| 44 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al. EV93   | 94 |
| 45 | Densidad de carga en el plano (110) de GaN. EV93 . . . . .                | 96 |
| 46 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de GaN. EV93 . .     | 96 |
| 47 | Densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga. EV93 . . . . .          | 97 |
| 48 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga. EV93   | 97 |
| 49 | Densidad de carga en el plano (110) de InN. EV93 . . . . .                | 99 |
| 50 | Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de InN. EV93 . . .   | 99 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 51 | Densidad de carga a los largo del enlace In-N-In. EV93 . . . . .  | 100 |
| 52 | Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace In-N-In. EV93 . . . . .   | 100 |
| 53 | Supercelda utilizada en los cálculos de los compuestos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Las esferas pequeñas indican las posiciones de los átomos de nitrógeno, mientras que las esferas grandes indican las posiciones de los átomos del grupo III. . . . . | 115 |
| 54 | Estructura de bandas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , con parámetros experimentales y PBE96. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .  | 122 |
| 55 | Estructura de bandas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros optimizados y PBE96. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .   | 123 |
| 56 | Estructura de bandas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros experimentales y PBE96. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .  | 124 |
| 57 | Estructura de bandas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros optimizados y PBE96. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .   | 125 |
| 58 | Estructura de bandas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros experimentales y EV93. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .   | 128 |
| 59 | Estructura de bandas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros optimizados y EV93. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .  | 129 |
| 60 | Estructura de bandas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros experimentales y EV93. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .   | 130 |
| 61 | Estructura de bandas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con parámetros optimizados y EV93. (a) $x = 0.25$ . (b) $x = 0.50$ . (c) $x = 0.75$ . . . . .  | 131 |
| 62 | Variación de la energía de la banda prohibida $E_g$ para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros experimentales . . . . .  | 136 |
| 63 | Variación de la energía de la banda prohibida $E_g$ para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros optimizados . . . . .   | 137 |
| 64 | Variación de la energía de la banda prohibida $E_g$ para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros experimentales . . . . .  | 138 |
| 65 | Variación de la energía de la banda prohibida $E_g$ para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros optimizados . . . . .   | 139 |

# Lista de Tablas

|      |   |     |
|------|---|-----|
| I    | Parámetros de red experimentales de los nitruros AlN, GaN e InN. . . .  | 43  |
| II   | Parámetros estructurales calculados . . . . .   | 52  |
| III  | Algunos valores característicos, calculados de la estructura de bandas y de la densidad de estados, de los nitruros AlN, GaN e InN. Todos los valores tienen unidades de eV. . . . .  | 109 |
| IV   | Secuencias del apilamiento de los planos de nitrógeno, aluminio, galio e indio. . . . .   | 114 |
| V    | Parámetros estructurales de los compuestos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , obtenidos de los parámetros experimentales de los nitruros binarios. . .   | 117 |
| VI   | Energía de la banda prohibida $E_g$ de los nitruros y los compuestos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la estructura wurtzita, calculada con la aproximación PBE96. La segunda columna muestra los valores calculados al utilizar parámetros experimentales, y la tercera al utilizar parámetros optimizados (calculados en el capítulo III). . . . .                | 121 |
| VII  | Energía de la banda prohibida $E_g$ de los nitruros y los compuestos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la estructura wurtzita, calculada con la aproximación EV93. La segunda columna muestra los valores calculados al utilizar parámetros experimentales, y la tercera al utilizar parámetros optimizados (calculados en el capítulo III). . . . .                 | 127 |
| VIII | Valores calculados del parámetro $b$ para los compuestos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . La segunda columna muestra los valores calculados para celdas con parámetros obtenidos de valores experimentales, mientras que en la tercera columna se presentan los valores calculados para celdas con parámetros obtenidos de valores optimizados (calculados). . . . . | 135 |

# Capítulo I

## Introducción

En las últimas tres décadas, los nitruros del grupo III-V han sido vistos como materiales altamente promisorios para construir dispositivos semiconductores emisores de luz (diodos láser (LD) y diodos emisores de luz (LED)) en longitudes de onda azul y ultravioleta, de la misma manera que los dispositivos basados en As y P han sido explotados para producir dispositivos emisores en las longitudes de onda del infrarrojo, rojo y amarillo.

Un diodo emisor de luz utiliza la energía eléctrica para emitir energía electromagnética. Estos producen luz a través del mecanismo de emisión espontánea, cuya longitud de onda está determinada por el valor de la banda prohibida del semiconductor en el cual se lleva a cabo la recombinación de los portadores. En estos dispositivos tienen lugar una auto absorción y la luz es emitida en direcciones aleatorias (Morkoc, 1999). Los diodos emisores de luz tienen una amplia variedad de aplicaciones, como son

en dispositivos de despliegue, luces indicadoras, señalamientos, luces de tráfico, telecomunicaciones e iluminación ambiental; esta última aplicación requiere la emisión en la parte visible del espectro. Por otra parte, los diodos láser semiconductores son dispositivos que emiten luz fuertemente monocromática y direccional. Estos dispositivos tienen aplicaciones en telecomunicaciones, en el estudio de la química atmosférica, astronomía y, entre las más importantes, en el almacenamiento de información (CDROM y DVD). Dispositivos láser y emisores de luz que emiten en el infrarrojo cercano son de uso común en la actualidad (CD-ROM y controles remotos), y están basados en el compuesto GaAs (Morkoc, 1999). Los discos DVD (Digital Versatile Disk), los cuales salieron al mercado en 1996, funcionan en base a un láser rojo semiconductor basado en AlInGaP. La utilización de un láser fabricado a base de nitruros, con su corta longitud de onda, ofrecería un gran incremento en el almacenamiento de información, posiblemente excediendo los 40 Gigabytes por disco compacto.

Los nitruros III-V forman parte de una clase de semiconductores llamados de banda prohibida ancha, anclados en el nitruro de galio con su banda prohibida de 3.4 eV a temperatura ambiente, que corresponde a una longitud de onda de 365 nm, en el ultravioleta. El nitruro de aluminio, nitruro de galio y nitruro de indio pueden cristalizar en dos posibles estructuras, en una estructura tipo wurtzita y en una tipo zincblenda, siendo la wurtzita su estructura más estable. Una fase tipo NaCl se ha observado al someterlos a altas presiones. En su fase wurtzita forman un sistema continuo con una banda prohibida directa, la cual tiene un intervalo desde 1.9 eV para nitruro de indio,

3.4 eV para nitruro de galio, hasta 6.2 eV para nitruro de aluminio, aunque mediciones experimentales recientes indican que el nitruro de indio podría tener un valor de la banda prohibida de 0.8-0.9 eV, con lo cual el intervalo se ampliaría. Estos nitruros semiconductores, al tener una banda prohibida directa, son buenos candidatos para formar parte de dispositivos que emitan en el azul. Además, el nitruro de aluminio y de galio tienen un alto punto de fusión, una alta conductividad térmica y un módulo de volumen alto (Stampfl y de Walle, 1999). Por lo anterior, se ha despertado un gran interés tanto industrial como científico para desarrollar dispositivos basados en heteroestructuras de AlGaInN, capaces de producir dispositivos láser y emisores de luz que emitan desde longitudes de onda en el infrarojo hasta el azul, violeta y ultravioleta. Debido a la corta longitud de emisión de estos materiales (alrededor de 400nm, la mitad de un Láser basado en GaAs) tendrán un gran impacto. El primer impacto comercial importante será en lo concerniente al almacenamiento en medios ópticos de alta densidad, específicamente DVD. Otras aplicaciones incluyen la fabricación de pantallas de despliegue de color real e impresoras láser de alta resolución. También los diodos emisores de luz basados en GaN, donde luz sin coherencia es producida espontáneamente, tendrán un gran impacto. Ejemplos de usos comerciales incluyen LED verdes para luces de tráfico y LED violetas que combinados con fósforos producirán luz blanca, un posible sustituto al bulbo de luz incandescente. De hecho, LED azules y verdes basados en nitruros ya han sido integrados en grandes pantallas de despliegue publicitario.

Los dispositivos de mayor importancia basados en nitruro de galio, contienen heteroestructuras mediante las cuales se logra mejorar el rendimiento de los dispositivos, y los materiales que son utilizados en la creación de heteroestructuras planas emisoras de luz son aleaciones de aluminio e indio  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (Morkoc, 1999), los cuales tienen una banda prohibida que es ajustable sobre una gran parte del espectro visible y ultravioleta cercano, y posiblemente en el infrarrojo cercano. La banda prohibida de energía del nitruro de aluminio-galio-indio ( $\text{AlGaInN}$ ) varía entre 1.9 (0.8-0.9) eV y 6.2 eV, dependiendo de su composición, a temperatura ambiente. Por lo tanto, utilizando estos semiconductores, es posible fabricar dispositivos que emitan desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Es claro que estos materiales, y los dispositivos basados en ellos, están destinados a jugar un papel importante en futuras aplicaciones optoelectrónicas.

Teniendo como base los nitruros  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$  e  $\text{InN}$ , se pueden generar tres posibles aleaciones ternarias (ver Fig. 1). La aleación  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , con un valor de la brecha que va desde 3.4 eV hasta 6.2 eV, dependiendo del valor de la concentración  $x$ ; la aleación  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con una brecha que varía entre 0.8 eV y 3.4 eV; y por último, la aleación  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , con un valor de la brecha que va desde 0.8 eV hasta 6.2 eV. La tecnología ya madura sobre los semiconductores basados en  $\text{GaAs}$ , que también consisten de compuestos del grupo III-V, no pueden lograr estas longitudes de onda corta. La única opción comparable es ofrecida por semiconductores del grupo II-IV, basados en el seleniuro de zinc. El primer diodo láser con emisión en el visible corto (en el



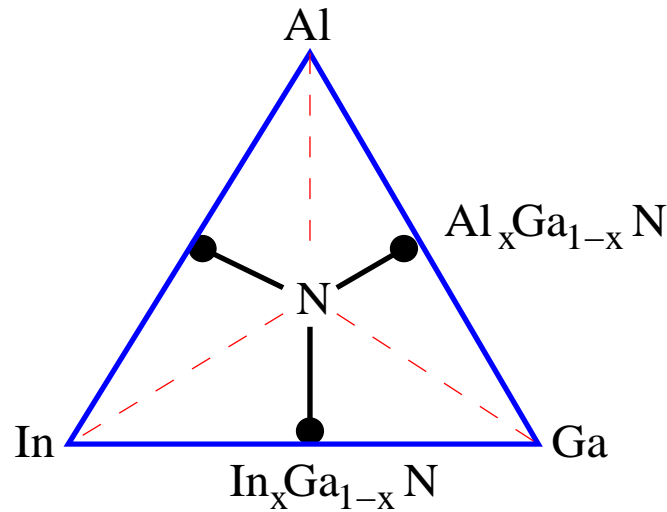


Figura 1. Figura esquemática que muestra las combinaciones posibles de los nitruros de aluminio, galio e indio.

azul-verde, 480nm-520nm) fue mostrado en ZnSe y aleaciones II-VI relacionadas, hace aproximadamente una década, pero estos no cumplían con uno de los principales requisitos que demanda un dispositivo que sea tecnológicamente viable: tener un promedio de vida largo.

Para comprender a profundidad los mecanismos físicos que intervienen en el funcionamiento de estos dispositivos, las propiedades de estos nitruros binarios, así como de sus aleaciones (ternarias o cuaternarias), necesitan estudiarse extensivamente. El conocer la estructura electrónica de los materiales nos permite predecir sus propiedades físicas y químicas. Los cálculos de la estructura de bandas, de la densidad de estados y de la densidad de carga nos permite conocer el comportamiento fisicoquímico de estos materiales. Cuando la atención es sobre las propiedades ópticas de los materiales, una

de las propiedades que más interesa es el valor de su banda prohibida, que para el caso de las aleaciones este valor es dependiente de la composición  $x$ . La caracterización de esta variación es muy importante para identificar materiales con posibles aplicaciones optoelectrónicas.

Por su importancia, en los últimos años se han publicado una gran cantidad de trabajos en donde se hacen cálculos de primeros principios de estos materiales (Stampfl y de Walle, 1999), tanto en su fase zincblenda como en su fase wurtzita. La mayoría de estos trabajos se basan en la teoría del funcional de la densidad (DFT), utilizando la aproximación de densidad local (LDA) para el cálculo del potencial de correlación-intercambio, ya sea considerando todos los electrones o utilizando la aproximación con pseudopotenciales. Algunos trabajos han utilizado métodos de primeros principios de Hartree-Fock. Más recientemente, aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) se han utilizado para el estudio de estos materiales (Stampfl y de Walle, 1999).

Dado que una de las características más importantes es el valor de la banda prohibida, se busca que su estimación sea lo mejor posible. En el caso de las aleaciones, es de suma importancia conocer cómo varía el valor de la banda prohibida con la concentración. Es conocido que las aproximaciones LDA y tipo GGA subestiman el valor de la banda prohibida (van Schilfgaarde *et al.*, 1997). Para realizar mejores estimaciones, se puede hacer uso de otras metodologías, como son GW (van Schilfgaarde *et al.*, 1997) y GDFE (Remediakis y Kaxiras, 1999). Otra opción es utilizar la aproximación EV93 (Engel y Vosko, 1993) para aproximar el potencial de correlación-intercambio, la cual

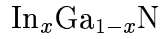
fue construida de tal manera que describe mejor el potencial de intercambio. Dufek *et al.* (1994) determinaron que esta aproximación no da buenos resultados para propiedades que tengan que ver con la energía total, pero las características que se determinan a partir de la estructura de bandas son mejor descritas.

Dada la importancia que tienen estos materiales por sus posibles aplicaciones, en este trabajo de tesis se hace el cálculo de la estructura electrónica del nitruro de aluminio, nitruro de galio y nitruro de indio, en su fase wurtzita. Se utiliza el programa computacional WIEN97 para los cálculos, el cual se basa en la teoría del funcional de la densidad en conjunto con el método FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves). Con esta metodología se calculan

- los parámetros estructurales.
- la estructura de bandas.
- la densidad de estados.
- la distribución de la densidad electrónica.

No se ha encontrado en la literatura trabajos que realicen conjuntamente el cálculo de estas propiedades utilizando la metodología FLAPW, considerando todos los electrones, para la estructura wurtzita. Abbar *et al.* (2001) han realizado el cálculo de propiedades ópticas de estos tres nitruros, utilizando FLAPW con la aproximación LDA.

Una vez caracterizados los nitruros binarios, se estudian los compuestos:



con estructura wurtzita, para concentraciones  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$  y  $x = 0.75$ , realizando el cálculo de su estructura de bandas y analizando la variación de la energía de la banda prohibida con la concentración  $x$ . Se hace uso del método de superceldas para los cálculos, utilizando estructuras ordenadas. Se utiliza el programa WIEN97 para los cálculos. Para determinar el potencial de correlación-intercambio en los cálculos, se hace uso de dos aproximaciones tipo GGA, la aproximación PBE96 (Perdew *et al.*, 1996) y la aproximación EV93 (Engel y Vosko, 1993).

La *hipótesis* principal del presente trabajo es que la aplicación de la aproximación EV93 mejorará la descripción de la estructura de bandas de los nitruros aquí estudiados, y que la descripción de la variación de la banda prohibida en los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  será más precisa.

En el segundo capítulo se hace una descripción de la metodología utilizada para realizar los cálculos, así como una breve descripción del programa computacional WIEN97. En el tercer capítulo se presentan los cálculos y resultados de la estructura electrónica de los nitruros binarios AlN, GaN e InN. Se presentan resultados obtenidos con dos aproximaciones al potencial de correlación-intercambio. En el cuarto capítulo, se presentan los cálculos y resultados para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , para concentraciones  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$  y  $x = 0.75$ , presentándose las estructuras de bandas y la variación de la energía de la banda prohibida con la concentración  $x$ . Por último, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones finales del trabajo. Se anexa un

apéndice donde se muestran los archivos de entrada para el programa WIEN97.

# Capítulo II

## Metodología

Un sólido se puede considerar como una colección de partículas cargadas eléctricamente (núcleos y electrones), interaccionando entre sí a través de la fuerza de Coulomb. Si consideramos  $N$  núcleos de número atómico  $Z$ , entonces tendremos en total  $N+ZN$  partículas en el sistema. Como estamos tratando a un sistema de partículas a escala atómica, se tiene que hacer uso de la mecánica cuántica para su descripción y resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista, que rige el comportamiento del sistema

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{1}$$

donde el hamiltoniano  $\hat{H}$  para este sistema de muchos cuerpos es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n^N \frac{\nabla_n^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{ZN} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n^N \sum_i^{ZN} \frac{e^2 Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{ZN} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{e^2 Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}. \quad (2)$$

En esta expresión  $M_n$  es la masa del núcleo atómico que se encuentra en la posición  $R_n$ ,  $m_e$  es la masa del electrón en la posición  $r_i$ ,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre. El primer y segundo término corresponden al operador de la energía cinética para los núcleos y electrones, respectivamente. Los últimos tres términos describen la interacción coulombiana entre los electrones y núcleos, entre los electrones, y entre los núcleos, respectivamente.

Para el estudio y determinación de la estructura electrónica de materiales, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger (1) para un gran número de núcleos atómicos y electrones, todos en movimiento y en interacción mutua. Aún en los cálculos *ab initio* más ambiciosos, en donde la única información de entrada son las cargas nucleares de los constituyentes y la estructura cristalina del sólido, numerosas aproximaciones tiene que considerarse para poder simplificar el problema a un nivel tratable.

## II.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Como se dijo anteriormente, se considera a un sólido como un sistema formado por electrones y núcleos. Para desacoplar el movimiento de los electrones y de los núcleos, y así simplificar el problema, podemos considerar a los núcleos como estáticos en sus posiciones  $R_n$ , con los electrones en movimiento. Lo anterior se justifica por el hecho de que los núcleos atómicos son mucho más pesados que los electrones (la masa de un protón o neutrón es aproximadamente 1835 veces mayor a la de un electrón) y por lo tanto son mucho más lentos. Con esto, los núcleos sólo son considerados como una fuente de carga positiva. Esta es la *aproximación de Born-Oppenheimer*, la cual nos lleva a un hamiltoniano para electrones en un campo generado por una configuración estática de núcleos atómicos. Bajo esta aproximación, la función de onda electrónica  $\Psi_e$  es una función que depende de las coordenadas electrónicas y en forma paramétrica de las coordenadas atómicas.

Con esta aproximación, el problema se reduce a un sistema de  $NZ$  partículas con carga negativa e interactuando entre sí las cuales se mueven en un potencial externo generado por los núcleos atómicos. Así el primer término del hamiltoniano (2) es considerado cero y el último término se reduce a una constante, con lo que el hamiltoniano para los electrones se reduce a:



$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{ZN} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n^N \sum_i^{ZN} \frac{e^2 Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{ZN} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3)$$

A este hamiltoniano se le conoce como el hamiltoniano electrónico y lo podemos escribir formalmente como

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (4)$$

donde  $\hat{T}$  es la energía cinética de los electrones,  $\hat{V}$  es la energía potencial de la interacción electrón-electrón, y  $\hat{V}_{ext}$  es la energía potencial resultante de la interacción electrón-núcleo. Es interesante notar que los dos primeros términos de la ec. (3) aparecen por el hecho de estar tratando con un sistema de muchos electrones, y son independientes del tipo de sistemas de muchos electrones que se trate, esta parte es universal. La información específica del sistema que se trata (tipos de núcleos y posiciones) se incluye en el tercer término  $\hat{V}_{ext}$ .

Con lo anterior, el problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (5)$$

donde la función de onda electrónica  $\Psi_e$  es una función que depende de las coordenadas electrónicas, pero también paramétricamente de las coordenadas nucleares  $\Psi_e = \Psi_e(r; R)$ . El término que describe la interacción entre electrones en la ec. (3) es el que hace difícil resolver el problema. Los electrones no se mueven independientemente uno del otro, su movimiento está correlacionado. Si este término no estuviera presente, estaríamos tratando con una suma de hamiltonianos de un solo electrón, los cuales son relativamente fáciles de resolver.

La energía total del sistema se obtiene sumando la energía electrónica  $E_e$  y la energía electrostática debido a la configuración de los núcleos atómicos, esto es

$$E_T = E_e + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{e^2 Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}. \quad (6)$$

## II.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Aún con la aproximación de Born-Oppenheimer, donde las posiciones de los núcleos atómicos se consideran fijas, el problema de resolver la ecuación de Schrödinger (5) para los electrones, usando el hamiltoniano (3), es bastante complicado debido al gran número de grados de libertad presentes y al término que describe la fuerte interacción entre electrones. Existen varios métodos para reducir este problema a uno aproximado, pero que es más fácil resolver. Uno de estos métodos, que es históricamente importante, es el método de Hartree-Fock (HF), descrito en la literatura (McQuarrie, 1983). Es un

método que se utilizó inicialmente para el estudio de átomos y moléculas, pero que en los últimos años también se ha utilizado en el estudio de sistemas cristalinos. Otro de los métodos, que goza de gran popularidad y que es igual de eficiente o incluso más que HF, es el que se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT, density functional theory), que se describe a continuación.

En 1964 se dió un gran paso para resolver el problema cuántico de muchos cuerpos (5). Ese año P. Hohenberg y W. Kohn probaron el siguiente teorema (Hohenberg y Kohn, 1964): *todos los aspectos de la estructura electrónica de un sistema de electrones en interacción, en el estado base, bajo la acción de un potencial externo  $V_{ext}$ , están completamente determinadas por la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$* . Hay que remarcar el hecho de que la densidad de carga es una función de sólo tres variables. Este teorema nos dice que lo único que necesitamos conocer para entender las propiedades del sistema en el estado base es la densidad de carga electrónica. Así, la densidad de carga es la cantidad central que debe ser determinada en lugar de la función de onda de muchos electrones.

La formulación tradicional de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn es como sigue:

**Primer Teorema.** *Existe una correspondencia uno-a-uno entre la densidad  $\rho(\vec{r})$  del estado base de un sistema de muchos electrones (átomo, molécula, sólido) y el potencial externo  $V_{ext}$ . Una consecuencia inmediata es que el valor esperado en el estado base de cualquier observable  $\hat{O}$  es un funcional único de la densidad electrónica exacta del estado base*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho]. \quad (7)$$

**Segundo Teorema.** Considerando  $\hat{O}$  como el hamiltoniano  $\hat{H}$ , el funcional de la energía total del estado base  $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$  es de la forma

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (8)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (9)$$

siendo  $\Psi$  la función de onda de todos los electrones, y donde el funcional de la densidad Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$  es **universal** para cualquier sistema de muchos electrones.  $E_{V_{ext}}[\rho]$  toma su valor **mínimo** (igual a la energía total del estado base) para la densidad del estado base correspondiente a  $V_{ext}$ .

La correspondencia uno-a-uno entre la densidad electrónica y el potencial externo es intrigante. Si consideramos un sistema de muchos electrones es obvio que estará sujeto a un potencial externo único, el cual, por el hamiltoniano (3) y la ecuación de Schrödinger, genera una función de onda de muchos cuerpos única para el estado base. Con esta función de onda la densidad electrónica correspondiente es fácilmente determinada. Por lo tanto, un potencial externo nos conduce de una manera bien definida hacia la densidad, del estado base correspondiente. Pero intuitivamente parece que la densidad contiene menos información que la función de onda. Si esto fuera cierto,

no sería posible determinar un potencial externo único si sólo se conociera la densidad del estado base. Pero el primer teorema de Hohenberg y Kohn nos dice que esto si es posible. La densidad contiene tanta información como la función de onda. Todas las cantidades observables pueden obtenerse de forma única de la densidad, o sea pueden expresarse como funcionales de la densidad.

Suponiendo que se conoce la densidad del estado base, y a partir de la ecuación (9), la contribución a la energía total del potencial externo puede calcularse en forma precisa. Una expresión explícita para el funcional  $F_{HK}$  no se conoce. Pero de cualquier manera, debido a que  $F_{HK}$  no contiene información de los núcleos y sus posiciones, es un funcional universal para cualquier sistema de muchos electrones. Esto significa que en principio existe una expresión para  $F_{HK}$  la cual puede utilizarse con cualquier átomo, molécula o sólido.

El segundo teorema hace posible el uso del principio variacional de Rayleigh-Ritz para determinar la densidad del estado base, que puede enunciarse como sigue. Del número infinito de posibles densidades, aquella que minimiza  $E_{V_{ext}}[\rho]$  es la densidad del estado base que corresponde al potencial externo  $V_{ext}(r)$ . Por supuesto, esto sólo puede hacerse si  $F_{HK}$  se conoce, o una aproximación.

En resumen, cuando  $E_{V_{ext}}$  se evalúa para la densidad  $\rho$  correspondiente a un particular potencial  $V_{ext}$ , se obtiene la energía del estado base.

## II.2.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

El trabajo publicado por Kohn y Sham en 1965 (Kohn y Sham, 1965) hizo a DFT una herramienta práctica. Las ecuaciones que desarrollaron hacen un procedimiento práctico para obtener la densidad del estado base. En ese trabajo, escribieron de forma explícita el funcional de la energía como

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho], \quad (10)$$

donde  $T_0$  es la energía cinética de un gas de electrones que no interactúan;  $E_H$  contiene la interacción coulombiana clásica electrón-electrón, es decir, la contribución de Hartree a la energía;  $E_{ext}$  es la energía que surge de la interacción con el potencial externo; por último,  $E_{xc}$  es la energía de correlación-intercambio, que incluye, por definición, todas las contribuciones no tomadas en cuenta por los primeros tres términos.

Una vez definido el funcional para la energía, se puede hacer uso del segundo teorema de Hohenberg y Kohn para determinar la densidad del estado base, pero de esa forma no se gana mucho. Podemos interpretar la expresión (10) como un funcional de la energía de un gas de electrones clásico *sin interacción*, sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos atómicos, y el otro debido a los efectos de correlación e intercambio. El hamiltoniano (llamado hamiltoniano de Kohn-Sham) correspondiente a este sistema es será

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (11)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}, \quad (12)$$

con el potencial de correlación-intercambio dado por

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (13)$$

Con lo anterior, se llega a que la densidad del estado base  $\rho(\vec{r})$  de un sistema de N electrones es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r}), \quad (14)$$

donde las funciones de onda  $\psi_i(\vec{r})$  de las partículas no interactuantes son las N soluciones de más baja energía de la *ecuación de Kohn-Sham*

$$\hat{H}_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (15)$$

Con lo anterior se ha ganado mucho más. Para determinar la densidad del estado base, no necesitamos usar el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, sino que podemos resolver las ecuaciones de tipo Schrödinger del sistema de partículas no interactuantes.

Un aspecto muy importante es que las funciones de onda  $\psi_i$  no son funciones de onda de los electrones, sino que describen cuasi-partículas que son una construcción matemática, sin ningún significado físico. Sólo la densidad total de estas cuasi-partículas tiene sentido, ya que se garantiza que sea igual a la verdadera densidad electrónica.

Tanto el operador de Hartree  $\hat{H}_H$  como el operador de correlación-intercambio  $\hat{V}_{xc}$  dependen de la densidad  $\rho(\vec{r})$ , la cual depende a su vez de las funciones  $\psi_i$  que se buscan. Esto nos lleva a un *problema de autoconsistencia*: las soluciones ( $\psi_i$ ) determinan la ecuación original ( $V_H$  y  $V_{xc}$  en  $H_{KS}$ ), y la ecuación no puede ser desarrollada y resuelta antes de que se conozca su solución. Para resolver este problema se necesita un proceso iterativo. Se comienza por una cierta densidad inicial  $\rho_0$ , y se construye el hamiltoniano  $H_{KS1}$ . Se resuelve el problema de eigenvalores, obteniéndose un conjunto de  $\psi_i$  con las cuales se puede construir una densidad  $\rho_1$ . Lo más probable es que  $\rho_0$  difiera de  $\rho_1$ . En ese caso ahora se utiliza  $\rho_1$  para construir  $H_{KS2}$  el cual produce  $\rho_2$ , y así sucesivamente. Este procedimiento se puede llevar a cabo de tal forma que esta serie converja a una densidad  $\rho_f$  que genere  $H_{KSf}$  el cual a su vez produzca de nuevo la densidad  $\rho_f$  (o una muy cercana bajo cierto criterio). Al llegar a esto se dice que la densidad final  $\rho_f$  es *consistente* con el hamiltoniano. Al procedimiento anterior se le conoce como *ciclo de autoconsistencia*.



## II.2.2 El potencial de Correlación-Intercambio

El esquema propuesto por Kohn-Sham es "exacto" ya que, aparte de la aproximación de Born-Openheimer, no se hizo ninguna otra. Pero un elemento que no se conoce explícitamente es el que tiene que ver con la interacción de correlación y de intercambio, y es aquí donde se tiene que hacer una aproximación para llevar a la práctica el esquema de Kohn-Sham.

Conceptualmente, la energía de intercambio de un sistema de electrones se asocia con el principio de exclusión de Pauli, ya que dos electrones del mismo espín deben tener una separación espacial, por lo que la energía de repulsión electrón-electrón se reduce, y esta es la energía de intercambio. La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía total y la energía de Hartree-Fock.

La aproximación más sencilla y utilizada para el potencial de correlación-intercambio es la *aproximación de densidad local* (LDA, local density approximation). En esta se supone que para un punto en el espacio, con densidad  $\rho(\vec{r})$ , la energía de correlación-intercambio en ese punto es la misma que para un gas homogéneo de electrones de densidad  $\rho(\vec{r})$ , esto es

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}, \end{aligned} \quad (17)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de correlación-intercambio para un gas homogéneo de electrones con densidad  $\rho$ . Existen varias parametrizaciones para LDA, que dan resultados muy similares para la energía total. Todas están basadas en cálculos para la energía de correlación-intercambio de un gas homogéneo de electrones, la cual puede ser separada en la energía de intercambio (que se puede describir analíticamente) y la energía de correlación (que no puede describirse analíticamente). En 1930, Dirac determinó la expresión analítica para la energía de intercambio en un gas de electrones con densidad  $\rho$

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (18)$$

En el caso de la energía de correlación, esta se obtiene generalmente por una interpolación analítica, con base a una serie de cálculos de tipo Monte Carlo, hechos por Ceperley y Alder (1980). Se ha encontrado que el mayor error de LDA se encuentra en la estimación de la energía de intercambio.

Un paso lógico para buscar mejorar la aproximación LDA, es hacer que la contribución a la energía (o potencial) de correlación-intercambio no sólo dependa de la densidad en un punto dado, sino también de los puntos vecinos. En otras palabras, el gradiente de la densidad en un punto también es importante. A esta aproximación se le llama *aproximación de gradiente generalizado* (GGA, generalized gradient approximation). Se han propuesto diversas aproximaciones de tipo GGA a la energía de correlación-intercambio (Engel y Vosko, 1993; Perdew *et al.*, 1996; Perdew y Wang,

1992; Perdew y Yue, 1986).

### II.2.3 Como resolver las ecuaciones de Kohn-Sham

Independientemente de que se utilice la teoría de Hartree-Fock (HF) o la teoría del funcional de la densidad (DFT), se tiene que resolver un conjunto infinito de ecuaciones de un electrón, del tipo

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}), \quad (19)$$

donde  $m$  es un número entero que contabiliza los miembros del conjunto. El término entre paréntesis  $\hat{H}_{ps}$  es el hamiltoniano para la  $m$ -ésima partícula sin interacción mutúa.

En la teoría DFT,  $V_\alpha$  es el potencial de correlación-intercambio. En esta teoría tanto la correlación como el intercambio son considerados, pero ambos en forma aproximada. Las funciones  $\psi_m$  son orbitales de cuasi-partículas, también llamados orbitales Kohn-Sham.

Resolver la ecuación (19) significa determinar los coeficientes  $c_p^m$  necesarios para expresar la función  $\psi_m$  por un conjunto base  $\psi_p^b$  dado, esto es

$$\psi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \psi_p^b. \quad (20)$$

Las funciones base,  $\psi_p^b$ , pertenecen a un espacio de funciones de dimensión infinita, por

lo que el límite de la suma  $P$  es en principio infinito. En la práctica, sin embargo, se trabaja con un valor finito para  $P$ . Con la base limitada de esta manera, no será posible determinar en forma bastante precisa  $\psi_m$ , pero se puede tratar de especificar una base que genere una función que sea muy cercana a  $\psi_m$ .

Una vez que se selecciona una base y un valor finito para  $P$ , el problema de resolver la ecuación (19) se reduce al problema de resolver un problema de eigenvalores. Dado un valor para  $m$ , se genera el sistema de ecuaciones

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_m = \epsilon_m \mathbf{S}\mathbf{C}_m, \quad (21)$$

donde  $\mathbf{H}$  es la matriz Hamiltoniana con elementos

$$H_{ij} = \langle \psi_i^b | \hat{H}_{ps} | \psi_j^b \rangle \quad (22)$$

y  $\mathbf{S}$  es la matriz de traslape, con elementos

$$S_{ij} = \langle \psi_i^b | \psi_j^b \rangle. \quad (23)$$

$\mathbf{C}$  contiene los coeficientes  $c_p^m$ . Si el conjunto base de funciones es ortonormal, la matriz de traslape es una matriz unitaria. La diagonalización de la matriz Hamiltoniana genera  $P$  eigenvalores y  $P$  conjuntos de coeficientes que expresan cada una de las  $P$  eigenfunciones en la base. Entre mayor es el valor de  $P$ , mejor la aproximación de la

eigenfunción, pero mayor el tiempo de cómputo para la diagonalización de la matriz.

Los métodos basados en la teoría DFT se clasifican de acuerdo a la manera que representan la densidad, el potencial y, más importante, los orbitales Kohn-Sham  $\psi_m$ . La forma de seleccionar esta representación se hace para minimizar los costos computacionales y humanos, pero manteniendo una precisión adecuada.

En este trabajo se hace uso de las bases LAPW, que son una modificación de las bases APW. En las siguientes dos secciones se describen estas bases.

## II.3 Método APW

En 1937, Slater desarrolló por primera vez el método de ondas planas aumentadas (APW, augmented plane waves). La esencia del método y sus motivaciones son las siguientes. Cerca de un núcleo atómico el potencial y la función de onda son similares a los de un átomo libre, varían fuertemente pero en forma aproximadamente esférica. Contrariamente, entre los átomos tanto el potencial como la función de onda son suaves y no muestran gran variación. De acuerdo a lo anterior, el espacio se divide en regiones y diferentes funciones bases se utilizan en estas regiones: soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de esferas centradas en los átomos, que no se traslapan, y ondas planas en las regiones entre las esferas (regiones intersticiales). A las esferas comúnmente se les llama *esferas muffin-tin* (ver Figura 2). Las funciones base para cada región son las siguientes

$$\psi(\vec{r}, E_l) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

donde  $\psi$  es la función de onda,  $\Omega$  es el volumen de la celda,  $Y_{lm}$  son armónicos esféricos,  $C_G$  y  $A_{lm}$  son los coeficientes de expansión, y  $u_l^\alpha$  es la solución regular de la parte radial de la ecuación de Schrödinger para un átomo libre  $\alpha$  con una energía  $E_l$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r) = 0, \quad (24)$$

donde  $V$  es la componente esférica del potencial dentro de la esfera; se asumen unidades para la energía en Rydbergs. La posición dentro de cada esfera se da con respecto al centro de dicha esfera  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$  (ver Fig. 2). La longitud de  $\vec{r}'$  es  $r'$ , y los ángulos  $\theta'$  y  $\phi'$  que especifican la dirección de  $\vec{r}'$  en coordenadas esféricas, se indican como  $\hat{r}'$ .

Slater seleccionó este tipo de funciones motivado por el hecho de que las ondas planas son solución de la ecuación de Schrödinger para un potencial constante, mientras que las funciones radiales son solución para un potencial esférico, dado que  $E_l$  sea igual a un eigenvalor. De cualquier modo, esta aproximación al potencial es razonable; de hecho la *aproximación muffin-tin*, como es conocida, se utiliza comúnmente en códigos que utilizan el método APW. La aproximación *muffin-tin* es bastante buena para materiales con estructuras tipo fcc o hcp con una razón  $c/a$  ideal. No es tan buena, pero aún aplicable, para materiales con estructuras de tipo bcc o relacionadas, como la estructura CsCl (Singh, 1994).

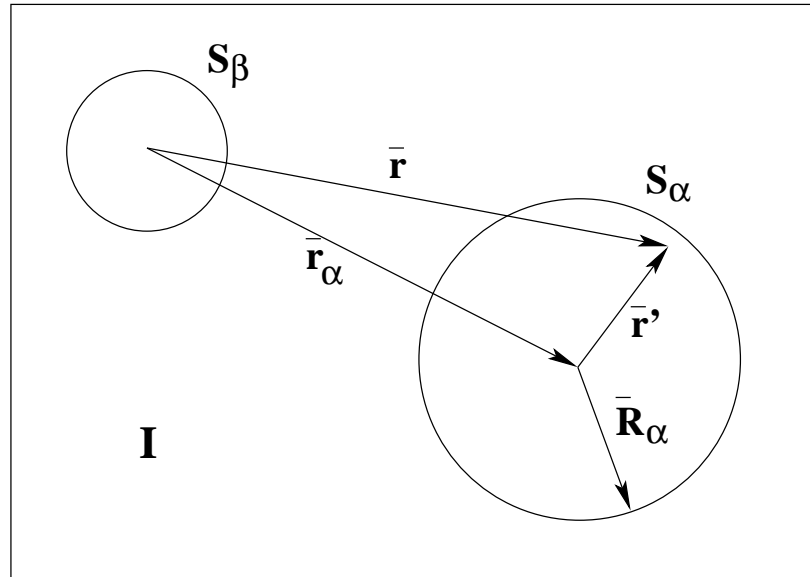


Figura 2. División del espacio en regiones muffin-tin y regiones intersticiales **I**, para el caso de dos átomos no equivalentes. El centro de la esfera  $S_\beta$  es el origen del sistema de coordenadas (el cual no necesariamente debe coincidir con el núcleo de un átomo).

Se obtiene una aproximación de tipo *muffin-tin* si se truncan ambas series de la expansión de  $\psi(\vec{r}, E_l)$  después del primer término, esto es, si sólo se conservan los términos con  $G = 0$  y  $l = m = 0$  (Jansen y Freeman, 1984).

La representación dual definida para  $\psi$  no garantiza la continuidad en las fronteras de las esferas, como debe de ser para que la energía cinética este bien definida, ya que si una eigenfunción es discontinua su energía cinética no esta bien definida. De acuerdo a esto es necesario imponer esta condición, que una onda plana fuera de las esferas coincida con una función dentro de la esfera (en valor, no en pendiente). En el método APW, esto se hace definiendo la constante  $A_{lm}$  en términos de  $C_{\vec{G}}$  a través de la expansión en armónicos esféricos de las ondas planas. El coeficiente de cada

componente  $lm$  se iguala en la superficie de la esfera. El procedimiento anterior da como resultado (Singh, 1994) la expresión para la constante  $A_{lm}$

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha, E_l)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|\vec{k} + \vec{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}), \quad (25)$$

donde el origen se toma en el centro de la esfera,  $R_\alpha$  es el radio de la esfera y  $j_l$  son funciones de Bessel. De esta forma los coeficientes  $A_{lm}$  están completamente determinados por los coeficientes  $C_G$  de las ondas planas y el parámetro  $E_l$  de energía. Estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones individuales, que son indicadas con  $G$  y que consisten de una sola onda plana igualadas con las funciones radiales en la frontera de las esferas, son las ondas planas aumentadas, o APW.

Si  $E_l$  se tomara como un parámetro fijo, y no como un parámetro variacional, el método APW podría en principio utilizar las APW como una base. De esta forma se llegaría a tener una ecuación secular estándar. La solución de esta ecuación secular da como resultado las bandas de energía y las eigenfunciones. Desafortunadamente este no es un esquema práctico. Las APW son soluciones de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas, pero sólo con ciertos valores de la energía  $E_l$ ; no tienen libertad variacional para permitir cambios en la función de onda conforme la energía de la banda se desvía de esta referencia. Por lo tanto,  $E_l$  debe igualarse a la energía de la banda  $\epsilon$ . Esto significa que la energía de las bandas (en un punto  $k$ ) no se puede obtener de una simple diagonalización. Más bien, es necesario determinar el determinante secular como una función de la energía y determinar sus raíces, que es un procedimiento computa-



cionalmente demandante, particularmente para ciertos puntos  $k$  donde la dimensión de la ecuación secular no puede disminuirse usando simetrías, y sistemas con muchas bandas (el número de bandas crece con el número de átomos en la celda unitaria). Este es el principal problema que tiene el método APW para su aplicación práctica.

Otro problema con este método es que es difícil, aunque no imposible, extenderlo para utilizarlo con un potencial cristalino general, más allá de la aproximación *muffin-tin* (un potencial general en la región intersticial, pero un potencial esférico dentro de las esferas) (Singh, 1994).

Otro problema, menos serio, con el método APW es el llamado problema asintótico. En la expresión (25) para  $A_{lm}$ , la función  $u_l$  aparece en el denominador. Sin embargo, en general existen valores de  $E_l$  para los cuales  $u_l$  se hace cero en la frontera de la esfera. Para estos valores las ondas planas y las funciones radiales se desacoplan. En la vecindad de estos valores la relación entre  $A_{lm}$  y  $C_G$ , y por lo tanto el determinante secular, se vuelve fuertemente variable, produciéndose dificultades numéricas en las evaluaciones.

## II.4 Método LAPW

El problema con el método APW es que se debe determinar la función  $u_l^\alpha(r)$  para la energía  $E_l = \epsilon$  que aún no es conocida, y es la energía del eigenestado que se busca. Sería de gran utilidad si se pudiera determinar  $u_l^\alpha(r)$  de cantidades ya conocidas. Y

es esto lo que nos permite hacer el *método de ondas planas aumentadas linealizadas* (LAPW, linearized augmented plane waves). Si calculamos la función  $u_l^\alpha(r)$  para una cierta energía  $E_l$ , se puede hacer una expansión de Taylor y determinar la función para energías no muy lejos de este valor.

En el método LAPW, las funciones base dentro de las esferas con una combinación lineal de funciones radiales  $u_l^\alpha(r) Y_{lm}(r)$  y su derivada con respecto a la energía. Las funciones  $u_l^\alpha(r)$  son definidas exactamente igual que en el método APW, pero con un valor fijo  $E_l$ . La derivada con la energía  $\dot{u}_l^\alpha(r) Y_{lm}(r)$  satisface la ecuación

$$\left\{ -\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r) = r u_l^\alpha(r), \quad (26)$$

en el caso no relativista. Estas funciones se igualan, en valor y derivada, a las ondas planas en la frontera de la esfera. Las ondas planas, aumentadas de esta forma, son las funciones base LAPW. En términos de estas bases las funciones de onda son

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(r') + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r')] Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

donde  $B_{lm}$  son los coeficientes para la derivada con respecto a la energía, análogos a los coeficientes  $A_{lm}$ . Como ya se mencionó, para determinar el valor de los coeficientes  $A_{lm}$  y  $B_{lm}$  se requiere que las funciones dentro de las esferas se igualen, en valor y pendiente, a las ondas planas en las fronteras de las esferas. Las bases LAPW son ondas planas en la región intersticial, como en el método APW. Dentro de las esferas las bases LAPW

tienen una mayor libertad variacional que las bases APW. Esto se debe a que si  $E_l$  difiere ligeramente de la energía  $\epsilon$  de la banda, una combinación lineal, basada en un desarrollo de Taylor, reproducirá la función radial APW construida con la energía de la banda

$$u_l^\alpha(r, \epsilon) = u_l^\alpha(r, E_l) + (\epsilon - E_l) \dot{u}_l^\alpha(r) + O((\epsilon - E_l)^2), \quad (27)$$

donde  $O((\epsilon - E_l)^2)$  indica errores que son cuadráticos en la diferencia de la energía. De esta forma, el problema de dependencia en la energía que tiene el método APW se evita, usando un valor fijo de energía para el cual las funciones base son calculadas.

Para un conjunto infinito de ondas planas que ha convergido y un potencial *muffin-tin*, el método APW produce en forma precisa la función de onda. En este caso, utilizar el método LAPW introduce errores del orden  $(\epsilon - E_l)^2$  en la estimación de la función de onda; esto con el principio variacional produce errores del orden  $(\epsilon - E_l)^4$  en la energía de las bandas. Debido al alto orden en los errores, las bases LAPW forman un buen conjunto base para una región de energías relativamente grande, de tal manera que todas las bandas de valencia pueden ser tratadas con un solo conjunto de  $E_l$ . En los casos en los que esto no sea posible, la región de las energías de interés se puede dividir en algunas (muy raramente en más de dos) ventanas y calcularse diferentes soluciones para cada una. Esto es una enorme simplificación sobre el método APW. En el método LAPW energías precisas de las bandas (en un punto  $k$  dado) son obtenidas con una sola diagonalización, mientras que en APW se necesita una para cada banda.

En general, si  $u_l^\alpha(R_\alpha)$  es cero, tanto su derivada radial como  $\dot{u}_l^\alpha(R_\alpha)$  serán diferentes de cero. Debido a esto no existe el problema asintótico en el método LAPW; la condición adicional de una derivada continua asegura que las funciones no se desacoplen. Además, las bases LAPW tienen una mayor flexibilidad que las bases APW dentro de las esferas, debido a que tienen dos funciones radiales en lugar de una. Esto significa que no existe dificultad en tratar potenciales no esféricos dentro de las esferas; a pesar de que el valor óptimo de  $E_l$  no se conoce *a priori*, la flexibilidad que da la función  $\dot{u}_l^\alpha$  permite una solución precisa. Sin embargo, hay un precio que pagar por la flexibilidad en las bases LAPW. Esto se debe al requerimiento que las funciones base tengan derivadas continuas. Se requiere un mayor número de ondas planas para lograr cierto nivel de convergencia.

En los métodos APW y LAPW la cantidad que se utiliza para juzgar la precisión de los cálculos es el producto  $R_\alpha^{min} K_{max}$  entre el radio más pequeño de las esferas muffin-tin y el máximo valor de  $K$ . Esto se puede entender por lo siguiente. Si el radio más pequeño se incrementa, el punto más cercano al núcleo al que puede llegar una onda plana se aleja del núcleo. Una parte de la función de onda ya no necesita ser descrita por ondas planas. Un menor número de ondas planas se necesitarán para describir las partes restantes, más suaves, de la función de onda.  $K_{max}$  se puede reducir, y una buena regla es que el producto  $R_\alpha^{min} K_{max}$  debe permanecer constante para de esta forma tener una precisión comparable. Al reducir el valor de  $K_{max}$  también se reduce el tamaño de las matrices, y dado que la diagonalización de matrices es un proceso computacionalmente

caro, un valor grande para  $R_\alpha^{min}$  puede reducir significativamente el tiempo de cómputo. Por otro lado  $R_\alpha^{min}$  no puede ser muy grande, ya que los armónicos esféricos no son eficientes para describir las funciones de onda en regiones alejadas del núcleo.

En los últimos años se han realizado modificaciones al método LAPW, como son la capacidad para realizar cálculos con un potencial general (FLAPW, full-potential linearized augmented plane waves) (Jansen y Freeman, 1984), esto es, más allá de la aproximación muffin-tin, y la inclusión de orbitales locales (LAPW-LO) (Singh, 1994). Gracias a estas modificaciones, y otras más, el método FLAPW ha probado ser uno de los métodos más precisos para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos dentro de la teoría del funcional de la densidad.

## II.5 Programa WIEN97

Una implementación computacional del método FLAPW, dentro de la teoría del funcional de la densidad, ha sido el código WIEN. Este código ha sido desarrollado por más de veinte años, generándose varias versiones. La primera versión, llamada WIEN, se dio a conocer en 1990 (Blaha *et al.*, 1990), a partir de la cual se han dado a conocer otras versiones: WIEN93, WIEN95, WIEN97 y la más reciente WIEN2K. En esta sección se describirá la versión WIEN97, con la cual se han realizado los cálculos en este trabajo de tesis.

WIEN97 está escrito en lenguaje FORTRAN77, y requiere un sistema operativo

de tipo UNIX para su ejecución, ya que los programas que lo integran se encuentran ligados via C-shell scripts.

WIEN97 utiliza varios programas independientes para realizar los cálculos. Los cálculos se llevan a cabo en tres etapas: inicialización, ciclo de autoconsistencia (SCF), y análisis y cálculo de propiedades. En cada una de las etapas se ejecutan diferentes programas y archivos script.

Previo a la inicialización, se tienen que generar los archivos de entrada *nombre.struct* y *nombre.inst*, donde el término *nombre* identifica a el cálculo que se va a efectuar. Estos son los archivos básicos para iniciar los cálculos.

En la primera fase, **inicialización**, se ejecutan los siguientes programas:

- **nn**. Calcula los vecinos más cercanos hasta cierta distancia, y ayuda a determinar el radio de las esferas alrededor de cada sitio atómico.
- **lstart**. Este programa genera las densidad atómicas y determina cómo serán tratados los diferentes orbitales (si son del core, de valencia o con orbitales locales). En este programa se indica la energía que separa los estados del core y de valencia, así como el potencial de correlación-intercambio que se utilizará en los cálculos.
- **symmetry**. Genera a partir del archivo *compuesto.struct* las operaciones de simetría del grupo espacial, determina el grupo puntual de cada sitio atómico, genera la expansión LM para los armónicos de red y las matrices de rotación local.

- **kgen**. Genera una malla de puntos  $k$  en la zona de Brillouin. Aquí se define el número de puntos  $k$  que se utilizarán para los cálculos.
- **dstart**. Genera una densidad inicial, la cual se utilizará en el ciclo de autoconsistencia. Esta densidad inicial se hace con la superposición de las densidades atómicas que se calcularon con LSTART.

En la segunda fase, **ciclo de autoconsistencia**, se ejecutan los siguientes programas hasta que se satisface el criterio de convergencia.

- **lapw0**. Genera el potencial total a partir de la densidad.
- **lapw1**. Construye la matriz Hamiltoniana  $H$  y de traslape  $S$ , y mediante la diagonalización de estas matrices calcula las bandas de valencia (eigenvalores y eigenvectores).
- **lapw2**. Calcula las densidades de valencia a partir de los eigenvectores.
- **lcore**. Calcula los estados del core y sus densidades, incluyendo efectos relativistas y de interacción spin-orbita.
- **mixer**. Este programa genera una nueva densidad total (de salida), sumando las densidades de los estados del core, semi-core y de valencia. Después mezcla la densidad calculada (de salida) con la densidad inicial (de entrada). La densidad resultante es utilizada en el siguiente ciclo de autoconsistencia.

La Figura 3 muestra el diagrama de flujo para las etapas de inicialización y ciclo de autoconsistencia.

En la tercera fase, **análisis y cálculo de propiedades**, se determinan las diferentes propiedades del material bajo estudio, dependiendo de las necesidades del usuario. Y para el cálculo de cada propiedad se ejecutan diferentes programas y scripts. En nuestro caso se hace el cálculo de las siguientes propiedades.

- **Estructura de las bandas de energía.** Se definen los puntos en la zona de Brillouin donde se hace el cálculo de la energía, se ejecuta el programa **lapw1** y después el programa **spaghetti**.
- **Densidad de estados.** Se calculan las cargas parciales con el programa **lapw2**, se definen en un archivo de entrada los orbitales para los que se calculará la densidad de estados, se ejecuta el programa **tetra** y por último el programa **dosplot** para graficar la densidad de estados.
- **Densidad de carga.** Se especifica en un archivo de entrada sobre que región (puede ser un plano o una recta) quiere uno que se calcule la densidad de carga, se ejecuta el programa **lapw5** y por último se ejecuta el programa **rhoplot** que grafica la densidad de carga.

Los parámetros de entrada que se utilizaron en los cálculos se presentan en los siguientes capítulos.



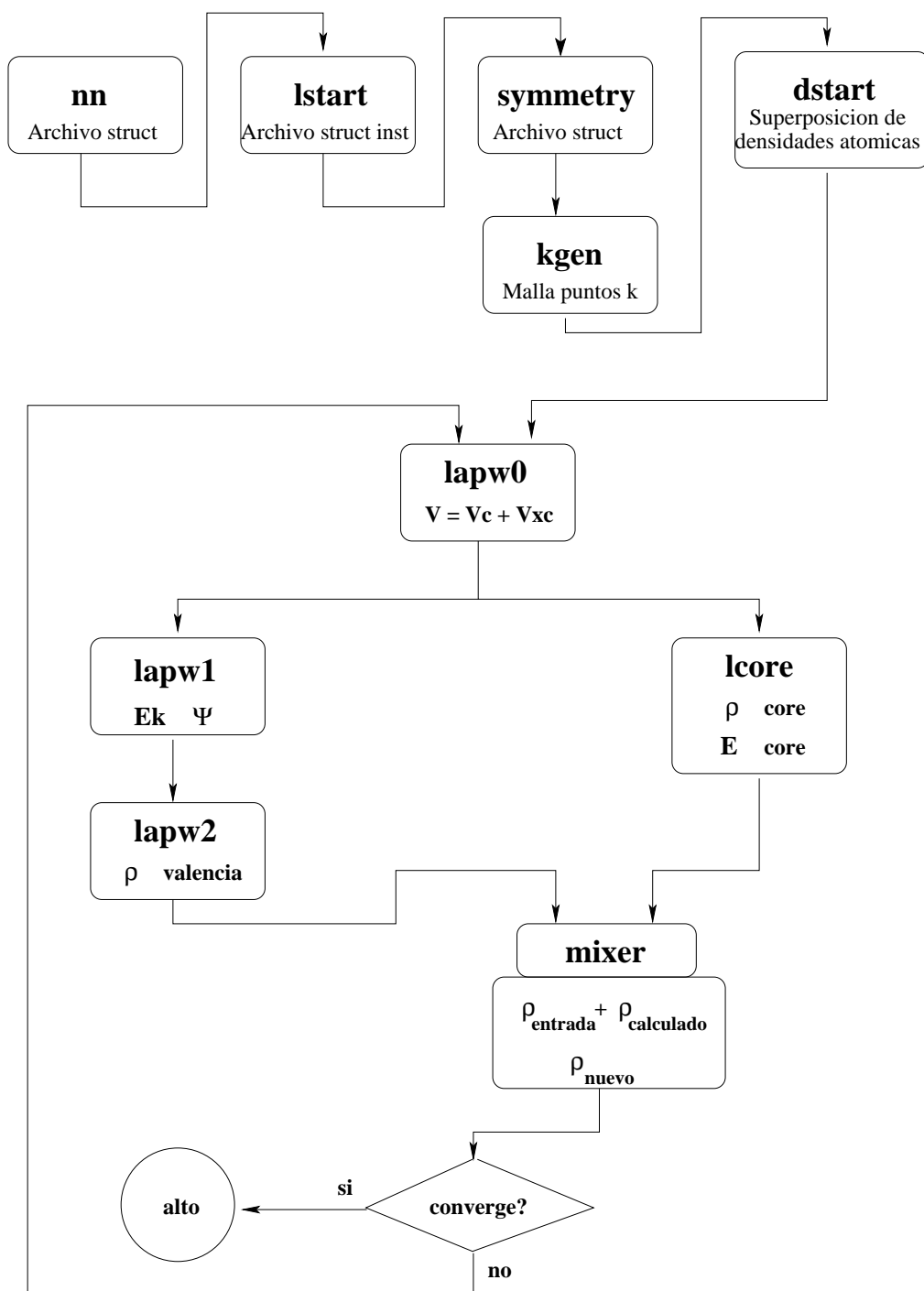


Figura 3. diagrama de flujo para el programa WIEN97.

# Capítulo III

## Compuestos binarios AlN, GaN e InN

En este capítulo se presentan los resultados del cálculo de la estructura electrónica de los nitruros AlN, GaN e InN. Para cada uno de estos nitruros se calcula la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS) y la densidad de carga electrónica. En los cálculos de la densidad de carga, se hace el estudio de la diferencia de la densidad de carga, en una y dos dimensiones, entre la densidad cristalina y la densidad atómica. Estos cálculos se realizan utilizando dos aproximaciones para el potencial de correlación-intercambio, las aproximaciones PBE96 y EV93.

En la primera sección se presenta una descripción de la estructura cristalina de los nitruros AlN, GaN e InN; en la segunda sección se describen los parámetros utilizados en el programa computacional WIEN97; la tercera sección presenta los resul-

tados obtenidos del cálculo de las propiedades estructurales; en la cuarta sección se presentan los resultados obtenidos con la aproximación PBE96 para el potencial de correlación-intercambio; en la quinta sección se presentan los resultados obtenidos con la aproximación EV93; por último, se presentan las conclusiones.

### III.1 Estructura cristalina

Los nitruros del grupo III AlN, GaN e InN pueden cristalizar en dos tipos de estructuras: Wurtzita (hexagonal) y Zinblendita (cúbica). Bajo condiciones ambientales, la estructura termodinámicamente estable para estos nitruros es la wurtzita (Edgar, 1994). Una estructura tipo zinblendita se ha logrado estabilizar para GaN e InN, por crecimiento epitaxial de películas delgadas sobre los planos cristalinos (011) de sustratos cúbicos como Si, MgO y GaAs (Morkoc, 1999); también se ha logrado una fase zinblendita en AlN (Petrov *et al.*, 1992) En estos casos, la tendencia intrínseca para formar la estructura wurtzita es dejada a un lado para favorecer una compatibilidad topológica con el sustrato. Otros estudios han mostrado que se puede inducir una estructura tipo NaCl (rocksalt) en estos nitruros, al someterlos a altas presiones.

La estructura zinblendita (tipo ZnS) tiene una celda unitaria cúbica, conteniendo cuatro átomos del grupo III y cuatro átomos de nitrógeno. El grupo espacial para la estructura zinblendita es  $F\bar{4}3m$  (no. 216,  $T_d^2$ ). Las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria son idénticas a la estructura tipo diamante. Ambas estructuras consisten de dos celdas FCC (Face Centered Cubic) interpenetradas, desplazadas un cuarto a lo

largo de la diagonal de la celda. Cada átomo en la estructura se puede considerar posicionado en el centro de un tetraedro, con sus cuatro vecinos más cercanos en las esquinas del tetraedro.

La estructura wurtzita (tipo ZnS) tiene una celda unitaria hexagonal, con dos parámetros de red,  $a$  y  $c$ , y un parámetro interno  $u$ , que define la mínima distancia, en unidades de  $c$ , entre los átomos de distinta especie (Figura 4). Contiene en su estructura 6 átomos de cada especie. El grupo espacial para la estructura wurtzita es  $P6_3mc$  (no. 186,  $C_{6v}^4$ ). La estructura wurtzita consiste de dos celdas HCP (Hexagonal Closed Packed) interpenetradas, cada una con un tipo de átomo, desplazadas a lo largo del eje  $c$  por una distancia  $uc$ .

La estructura wurtzita y zincblenda son similares. En ambos casos, cada átomo del grupo III está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno, y de igual forma, cada átomo de nitrógeno está rodeado por cuatro átomos del grupo III. Esto es, son estructuras tetraedralmente coordinadas. La principal diferencia entre estas dos estructuras radica en la secuencia de apilamiento (stacking sequence) de los planos. Para la estructura wurtzita, la secuencia de apilamiento del plano (0001) es ABABAB en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . Para la estructura zincblenda, la secuencia de apilamiento del plano (111) es ABCABC en la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

La celda primitiva de la estructura wurtzita tiene cuatro átomos, dos átomos de nitrógeno y dos átomos del grupo III. Los átomos de aluminio, galio e indio ocupan las posiciones  $b$  (simbología de Wickoff), con multiplicidad dos y coordenadas

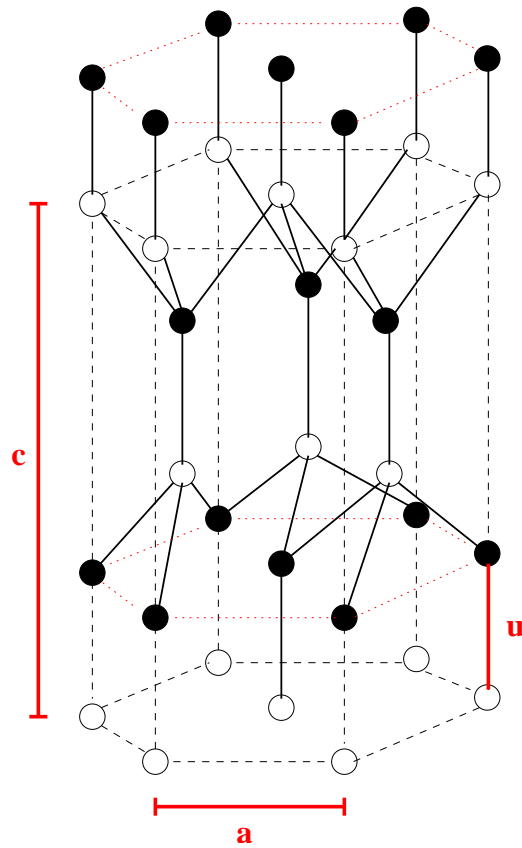


Figura 4. Estructura hexagonal de la wurtzita. Las esferas claras representan los átomos del grupo III, las esferas oscuras los átomos de nitrógeno.

$$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0 \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$$

mientras que los átomos de nitrógeno ocupan las posiciones  $b$ , con multiplicidad dos y coordenadas

$$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u$$

siendo  $u$  el parámetro interno que define la distancia, en unidades del parámetro  $c$ , entre un átomo de nitrógeno y un átomo del grupo III (Villars y Calvert, 1991).

En algunas referencias (Wyckoff, 1964) las posiciones atómicas se definen en forma distinta, ya que se desplaza el origen al punto  $(1/3, 2/3, 0)$  de tal forma que coincida con un átomo del grupo III. Bajo estas condiciones las posiciones quedan

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &: 0, 0, 0 \quad ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \\ \mathbf{X} &: 0, 0, u \quad ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{R}=\{\text{Al, Ga, In}\}$  y  $\mathbf{X}=\{\text{N}\}$ . La Figura 5 muestra la celda primitiva del nitruro de aluminio, donde se muestran las posiciones relativas de los átomos de aluminio y de nitrógeno en la celda.

La tabla I muestra los parámetros de red experimentales para los tres nitruros bajo estudio.

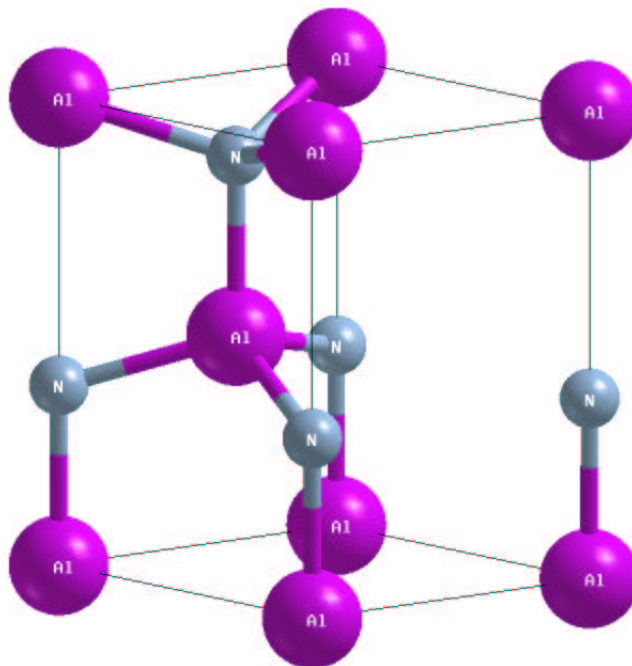


Figura 5. Celda primitiva de AlN con estructura wurtzita.

Tabla I. Parámetros de red experimentales de los nitruros AlN, GaN e InN.

| Compuesto        | $a(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | $u$   |
|------------------|---------------|---------------|-------|
| AlN <sup>a</sup> | 3.111         | 4.978         | 0.385 |
| GaN <sup>b</sup> | 3.190         | 5.189         | 0.377 |
| InN <sup>a</sup> | 3.533         | 5.693         | 0.375 |

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

<sup>b</sup>(Villars y Calvert, 1991)

## III.2 Detalles computacionales

Para el cálculo de la estructura electrónica de los nitruros AlN, GaN e InN se utilizó el programa computacional WIEN97, el cual utiliza la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964) y el método FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) para realizar los cálculos. Al momento de realizar cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, un punto de suma importancia es la manera de calcular el potencial de correlación-intercambio. En este trabajo el cálculo del potencial de correlación e intercambio se llevó a cabo utilizando dos aproximaciones, la aproximación PBE96 (Perdew *et al.*, 1996) y la aproximación EV93 (Engel y Vosko, 1993), ambas aproximaciones del tipo GGA (Generalized Gradient Approximation).

En el método FLAPW el espacio se divide en dos tipos de regiones, en una región intersticial y en regiones esféricas (esferas muffin-tin) centradas en cada sitio atómico. En el sitio intersticial la función de onda se aproxima por una combinación lineal de ondas planas, mientras que dentro de las esferas se utiliza una combinación lineal de funciones radiales y armónicos esféricos para representar la función de onda.

El radio de las esferas muffin-tin  $r_{MT}$  que se utilizaron para los cálculos del nitruro de aluminio es 2.0 para el aluminio y 1.5 para el nitrógeno. La energía que separa los estados del core y los estados de valencia (energía de corte  $E_c$ ) se tomó como  $E_c = -6.0$  Ryd, con lo cual los orbitales  $2p3s3p$  del aluminio y los orbitales  $2s2p$  del nitrógeno son considerados de valencia.



El radio de las esferas muffin-tin  $r_{MT}$  que se utilizaron para los cálculos del nitruro de galio es 2.0 para el galio y 1.6 para el nitrógeno. La energía que separa los estados del core y de valencia se tomó como  $E_c = -6.0$  Ryd, con lo cual los orbitales  $3d4s4p$  del galio y los orbitales  $2s2p$  del nitrógeno son considerados de valencia.

El radio de las esferas muffin-tin  $r_{MT}$  que se utilizaron para los cálculos del nitruro de indio es 2.2 para el indio y 1.8 para el nitrógeno. La energía que separa los estados del core y de valencia se tomó como  $E_c = -7.0$  Ryd, con lo cual los orbitales  $4p4d5s5p$  del indio y los orbitales  $2s2p$  del nitrógeno son considerados de valencia.

Para el cálculo de la estructura electrónica de los tres nitruros, el valor máximo de  $l$  dentro de las esferas atómicas se tomó como  $l_{max} = 10$ ; la función de onda en la región intersticial se representó por ondas planas con una precisión de  $r_{MT}k_{max} = 8.0$ ; y se utilizó  $G_{max} = 15$ . Para realizar la integración en el espacio recíproco, se utilizaron 1000 puntos  $k$  en la primera zona de Brillouin, con lo cual se generaron 76 puntos  $k$  en la zona irreducible de Brillouin.

Los parámetros computacionales dados anteriormente, se utilizaron para los cálculos de la estructura electrónica de los nitruros utilizando la aproximación PBE96 así como para los cálculos hechos con la aproximación EV93.

### III.3 Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales del estado base de los nitruros bajo estudio, se obtienen a partir de la minimización de la energía total de la estructura cristalina con respecto a los parámetros estructurales (de red e internos). En nuestro caso, se trata de determinar los parámetros  $a_{eq}$ ,  $c_{eq}$  y  $u_{eq}$  para los cuales la estructura wurtzita de los nitruros AlN, GaN e InN tiene la menor energía. Dado que el volumen  $V$  de la celda unitaria en la estructura wurtzita es

$$V = a^2 c \sin \pi/3 \quad (28)$$

este problema es equivalente a determinar los parámetros  $u_{eq}$ ,  $(c/a)_{eq} = c_{eq}/a_{eq}$  y  $V_{eq}$ , a partir de los cuales se obtienen los parámetros de red deseados. Además de los parámetros de red e internos, dos propiedades estructurales que se pueden calcular son el módulo de volumen  $B$  y la derivada de  $B$  con respecto a la presión,  $B'$ .

Cabe destacar que el cálculo de las propiedades estructurales que se lleva a cabo en este trabajo tiene por objetivo la validación de los parámetros de entrada del programa WIEN97 (dados en la sección anterior). Si los resultados concuerdan con los valores experimentales o teóricos presentados en la literatura, la selección de valores para los parámetros computacionales ha sido la adecuada.

Partiendo de una estructura cristalina que tiene como parámetros estructurales los valores determinados experimentalmente ( $u$ ,  $c/a$  y  $V$ ), los parámetros en el equilibrio

se calculan de la siguiente manera. Primero se calcula la curva  $E$  vs  $u$ , dados  $c/a$  y  $V$  fijos, variando el parámetro interno alrededor de su valor experimental, y calculando la energía total en cada variación. Los puntos calculados se ajustan por la función cuadrática

$$E(u) = b_1 u^2 + b_2 u + b_3 \quad (29)$$

Se determinan los parámetros  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  por el método de mínimos cuadrados, y el valor de  $u$  para el cual la energía es mínima esta dado por la ecuación

$$u_{eq} = \frac{-b_2}{2b_1} \quad (30)$$

Después, dados  $u_{eq}$  y  $V$  fijos, se calcula la curva  $E$  vs  $c/a$ , variando la razón  $c/a$  alrededor de su valor experimental. La curva se ajusta por la ecuación cuadrática

$$E(c/a) = d_1 (c/a)^2 + d_2 (c/a) + d_3 \quad (31)$$

y una vez determinados los parámetros de ajuste, la energía es mínima para el valor

$$(c/a)_{eq} = \frac{-d_2}{2d_1} \quad (32)$$

Por último, dados  $u_{eq}$  y  $(c/a)_{eq}$  fijos, se calcula la curva  $E$  vs  $V$ , variando el volumen

de la celda por medio de una compresión y expansión uniforme de la red, manteniendo las posiciones atómicas relativas. La curva se ajusta por la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944)

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left( \frac{1}{B' - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right) + E_0 \quad (33)$$

donde  $B$  es el módulo de volumen,  $B'$  es la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión, y  $V_0$  es el volumen en el cual la energía es mínima ( $E_0$ ).

Una vez determinados  $(c/a)_{eq}$  y  $V_{eq}$ , los parámetros de red se obtienen de las expresiones

$$a_{eq} = \sqrt[3]{\frac{V_{eq}}{(c/a)_{eq} \sin \pi/3}} \quad (34)$$

$$c_{eq} = (c/a)_{eq} a_{eq} \quad (35)$$

El procedimiento descrito anteriormente se aplicó a cada uno de los nitruros, y en los cuales se utilizó la aproximación PBE96 para calcular el potencial de correlación-intercambio. La tabla II muestra los parámetros estructurales calculados, mostrándose en la misma valores obtenidos en otros trabajos por diferentes metodologías, así como valores experimentales.

Las curvas y los ajustes calculados para el nitruro de aluminio, se muestran en las

figuras 6, 7 y 8. A partir de la curva  $E$  vs  $u$  se obtuvo un valor de  $u_{eq} = 0.3820$ , valor muy cercano al valor experimental  $u = 0.385$ . De la curva  $E$  vs  $c/a$ , se obtuvo un valor de  $(c/a)_{eq} = 1.6004$ , valor comparable con el valor experimental  $c/a = 1.6001$ . Por último, del ajuste de la curva  $E$  vs  $V$  con la ecuación de Murnaghan, se obtuvo un valor de  $V_{eq} = 290.5811$  u.a.<sup>3</sup>. Con los valores anteriores, los parámetros de red obtenidos son  $a_{eq} = 3.1437$  Å y  $c_{eq} = 5.0311$  Å, valores que sobreestiman los experimentales con un error de 1.05% y 1.06%, respectivamente. El módulo de volumen calculado es  $B = 1.99$  Mbar, siendo su derivada con respecto a la presión  $B' = 5.91$ . El valor calculado de  $B$  es similar al obtenido por otras metodologías, y presenta un error menor al 1% con respecto al experimental. El valor de  $B'$  es mayor a los valores obtenidos con otras metodologías, pero es menor al valor experimental.

Para el nitruro de galio, los resultados se presentan en las figuras 9, 10 y 11. Mediante los ajustes se obtuvieron los valores  $u_{eq} = 0.3769$  y  $(c/a)_{eq} = 1.6285$ , resultados comparables con los valores experimentales  $u = 0.377$  y  $c/a = 1.6267$ . Con el ajuste con la ecuación de Murnaghan, se obtuvo un valor de  $V_{eq} = 320.7482$  u.a.<sup>3</sup>, obteniéndose los valores  $a_{eq} = 3.2301$  Å y  $c_{eq} = 5.2603$  Å, valores que presentan un error de 1.257% y 1.374%, respectivamente, con respecto de los valores de red experimentales. El módulo de volumen calculado es  $B = 1.73$  Mbar, y su derivada es  $B' = 4.49$ . El valor de  $B$  calculado es prácticamente igual al obtenido por Stampfl y de Walle (1999), mientras que es menor al resto de los valores calculados; el valor subestima a los valores experimentales, presentando un error de  $\sim 8\%$  con respecto al valor más cercano. El valor

de  $B'$  calculado es prácticamente igual al obtenido por Kim *et al.* (1996), mientras que respecto a otros cálculos es un valor intermedio; con respecto al valor experimental, lo subestima en un 28%.

Para el nitruro de indio, los resultados se presentan en las figuras 12, 13 y 14. Los valores obtenidos son  $u_{eq} = 0.3796$  y  $(c/a)_{eq} = 1.6114$ , comparables con los valores experimentales  $u = 0.375$  y  $c/a = 1.6114$ . Mediante el ajuste con la ecuación de estado de Murnaghan, se obtuvo el valor  $V_{eq} = 436.4402$  u.a.<sup>3</sup>, obteniéndose los valores  $a_{eq} = 3.5920$  Å y  $c_{eq} = 5.7879$  Å, valores que presentan un error de 1.66% y 1.66%, respectivamente, con respecto a los valores de red experimentales. El módulo de volumen calculado es  $B = 1.20$  Mbar, y su derivada es  $B' = 7.8455$ . El valor de  $B$  calculado presenta un error de 4.7% con respecto al valor experimental más cercano, subestimándolo, mientras que su valor es comparable con algunos valores calculados en la literatura. El valor de  $B'$  sobrestima a los valores calculados en otros trabajos, siendo el más cercano el valor 7.33 presentado en Stampfl y de Walle (1999); con respecto al valor experimental, nuestro cálculo lo sobreestima en un  $\sim 300\%$ .

El error que presentan los parámetros de red calculados  $a_{eq}$  y  $c_{eq}$  se encuentra dentro de lo esperado, ya que es conocido que la utilización de la aproximación PBE96, en el cálculo de los parámetros de red, da valores que sobreestiman los valores experimentales con un error de 1%-2%. Comparando nuestros resultados con otros trabajos de primeros principios, se observa que nuestros valores son mayores que los calculados con la aproximación LDA, mientras que son similares a los calculados con las aproxima-

ciones de tipo GGA. Lo anterior se explica por el hecho de que cálculos con LDA da valores que subestiman a los parámetros experimentales. Las discrepancias se deben a las diferentes metodologías empleadas para calcular la estructura electrónica.

De nuestros resultados, se observa que el error en la estimación de los parámetros de red aumenta conforme pasamos del nitruro de aluminio al nitruro de indio. Lo anterior se debe a que conforme aumenta el número atómico de los átomos aumenta la complejidad de los mismos, al tener un mayor número de electrones.

Tabla II. Parámetros estructurales ( $a$ ,  $c$  y  $u$ ), módulo de volumen  $B$  y  $B'$  calculados en este trabajo y por otros métodos de primeros principios

|              |                         | a(Å)               | c(Å)                | c/a                 | $u$                                   | B(Mbar)                               | $B'$              |
|--------------|-------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| AlN          | Este trabajo            | 3.1437             | 5.0311              | 1.6004              | 0.3820                                | 1.99                                  | 5.9134            |
|              | OLCAO-LDA <sup>a</sup>  | 3.110              | 4.980               |                     |                                       | 2.07                                  | 5.60              |
|              | PWPP-LDA <sup>b</sup>   | 3.084              | 4.948               | 1.604               | 0.3814                                | 2.05                                  |                   |
|              | FPLMTO-LDA <sup>c</sup> | 3.06               | 4.91                | 1.60                | 0.383                                 | 2.02                                  | 3.8               |
|              | LMTO-LDA <sup>d</sup>   | 3.091              |                     | 1.602               | 0.381                                 |                                       |                   |
|              | LMTO-GGA <sup>d</sup>   | 3.135              |                     | 1.602               | 0.381                                 |                                       |                   |
|              | PWPP-LDA <sup>e</sup>   | 3.082              |                     | 1.605               | 0.3816                                | 2.15                                  | 3.6               |
|              | PWPP-LDA <sup>f</sup>   | 3.057              | 4.943               | 1.617               | 0.3802                                | 2.09                                  | 5.58              |
|              | PWPP-GGA <sup>f</sup>   | 3.113              | 5.041               | 1.6193              | 0.3798                                | 1.92                                  | 3.96              |
|              | HFLCAO-DFT <sup>g</sup> | 3.082              | 4.935               |                     |                                       | 2.69                                  | 3.49              |
|              | PWUPP-LDA <sup>h</sup>  | 3.0698             |                     | 1.5995              | 0.3821                                |                                       |                   |
|              | PWUPP-GGA <sup>h</sup>  | 3.1095             |                     | 1.6060              | 0.3819                                |                                       |                   |
|              | FLAPW-LDA <sup>i</sup>  | 3.092              | 4.954               | 1.602               | 0.3823                                | 2.14                                  |                   |
|              | Experimental            | 3.111 <sup>j</sup> | 4.978 <sup>j</sup>  | 1.6001 <sup>j</sup> | 0.385 <sup>j</sup>                    | 2.02 <sup>b</sup>                     | 6.28 <sup>b</sup> |
|              |                         |                    |                     |                     | 2.08 <sup>g</sup> , 2.37 <sup>g</sup> |                                       |                   |
| GaN          | Este trabajo            | 3.2301             | 5.2603              | 1.6285              | 0.3769                                | 1.73                                  | 4.4989            |
|              | OLCAO-LDA <sup>a</sup>  | 3.190              | 5.189               |                     |                                       | 2.03                                  | 3.98              |
|              | PWPP-LDA <sup>b</sup>   | 3.162              | 5.142               | 1.626               | 0.377                                 | 2.02                                  |                   |
|              | FPLMTO-LDA <sup>c</sup> | 3.17               | 5.13                | 1.62                | 0.379                                 | 2.07                                  | 4.5               |
|              | LMTO-LDA <sup>d</sup>   | 3.160              |                     | 1.626               | 0.377                                 |                                       |                   |
|              | LMTO-GGA <sup>d</sup>   | 3.23               |                     |                     |                                       |                                       |                   |
|              | PWPP-LDA <sup>f</sup>   | 3.193              | 5.218               | 1.634               | 0.376                                 |                                       |                   |
|              | PWPP-GGA <sup>f</sup>   | 3.245              | 5.296               | 1.632               | 0.3762                                | 1.72                                  | 5.11              |
|              | PWUPP-LDA <sup>h</sup>  | 3.131              |                     | 1.6301              | 0.3768                                |                                       |                   |
|              | PWUPP-GGA <sup>h</sup>  | 3.1986             |                     | 1.6339              | 0.3772                                |                                       |                   |
|              | FLAPW-LDA <sup>i</sup>  | 3.166              | 5.154               | 1.628               | 0.377                                 | 2.07                                  |                   |
| Experimental | 3.190 <sup>k</sup>      | 5.189 <sup>k</sup> | 1.6266 <sup>k</sup> | 0.377 <sup>k</sup>  | 1.95 <sup>b</sup> , 2.37 <sup>b</sup> | 3.50 <sup>b</sup>                     |                   |
|              |                         |                    |                     |                     | 1.88 <sup>i</sup> , 2.45 <sup>i</sup> |                                       |                   |
| InN          | Este trabajo            | 3.5920             | 5.7879              | 1.6114              | 0.3796                                | 1.20                                  | 7.8455            |
|              | OLCAO-LDA <sup>a</sup>  | 3.533              | 5.692               |                     |                                       | 2.12                                  | 3.40              |
|              | PWPP-LDA <sup>b</sup>   | 3.501              | 5.669               | 1.619               | 0.3784                                | 1.39                                  |                   |
|              | FPLMTO-LDA <sup>c</sup> | 3.53               | 5.54                | 1.57                | 0.388                                 | 1.46                                  | 3.4               |
|              | LMTO-LDA <sup>d</sup>   | 3.528              |                     | 1.611               | 0.380                                 |                                       |                   |
|              | PWPP-LDA <sup>f</sup>   | 3.544              | 5.762               | 1.626               | 0.377                                 | 1.40                                  | 6.03              |
|              | PWPP-GGA <sup>f</sup>   | 3.614              | 5.884               | 1.628               | 0.377                                 | 1.161                                 | 7.33              |
|              | PWUPP-LDA <sup>h</sup>  | 3.509              |                     | 1.6121              | 0.3791                                |                                       |                   |
|              | PWUPP-GGA <sup>h</sup>  | 3.5848             |                     | 1.6180              | 0.37929                               |                                       |                   |
|              | FLAPW-LDA <sup>i</sup>  | 3.520              | 5.675               | 1.612               | 0.3799                                | 1.52                                  |                   |
|              | Experimental            | 3.533 <sup>j</sup> | 5.693 <sup>j</sup>  | 1.6114 <sup>j</sup> | 0.375 <sup>j</sup>                    | 1.26 <sup>b</sup> , 1.39 <sup>b</sup> | 1.89 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup>(Xu y Ching, 1993)

<sup>b</sup>(Wright y Nelson, 1995)

<sup>c</sup>(Kim *et al.*, 1996)

<sup>d</sup>(van Schilfhaarde *et al.*, 1997)

<sup>e</sup>(Karch y Bechstedt, 1997)

<sup>f</sup>(Stampfl y de Walle, 1999)

<sup>g</sup>(Moreno *et al.*, 2000)

<sup>h</sup>(Zoroddu *et al.*, 2001)

<sup>i</sup>(Dridi *et al.*, 2002b)

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

<sup>k</sup>(Villars y Calvert, 1991)



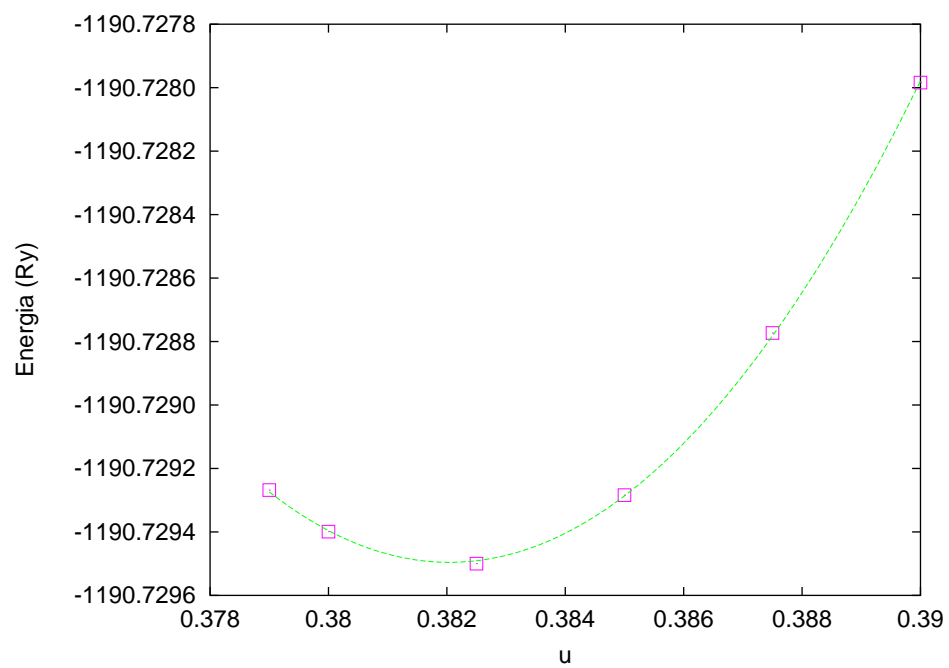


Figura 6. Energía total  $E$  vs  $u$  para el nitrato de aluminio. Los cuadrados corresponden a los valores calculados y la línea continua es el ajuste.

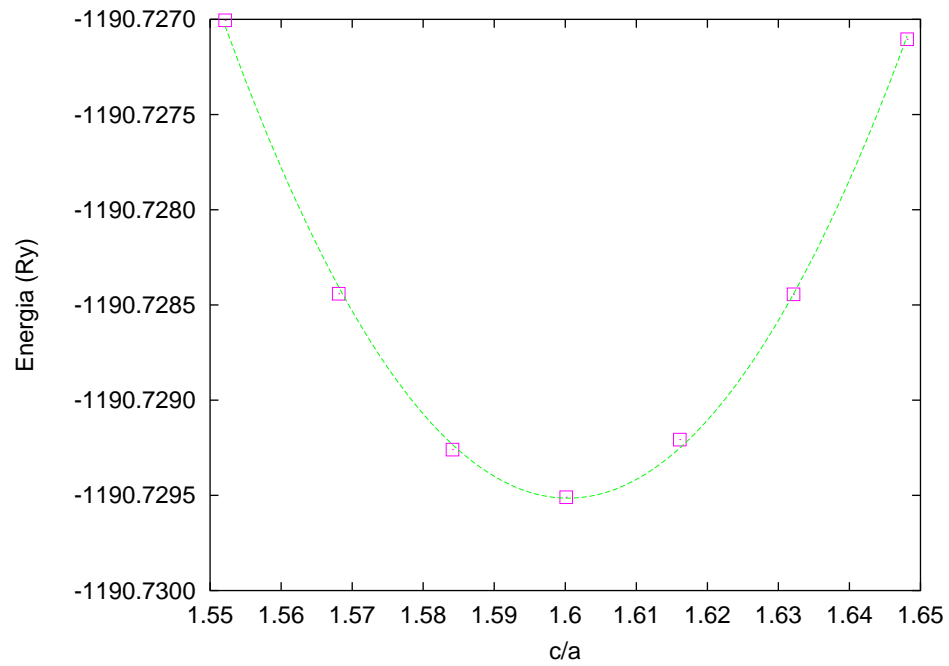


Figura 7. Energía total  $E$  vs  $c/a$  para el nitruro de aluminio.

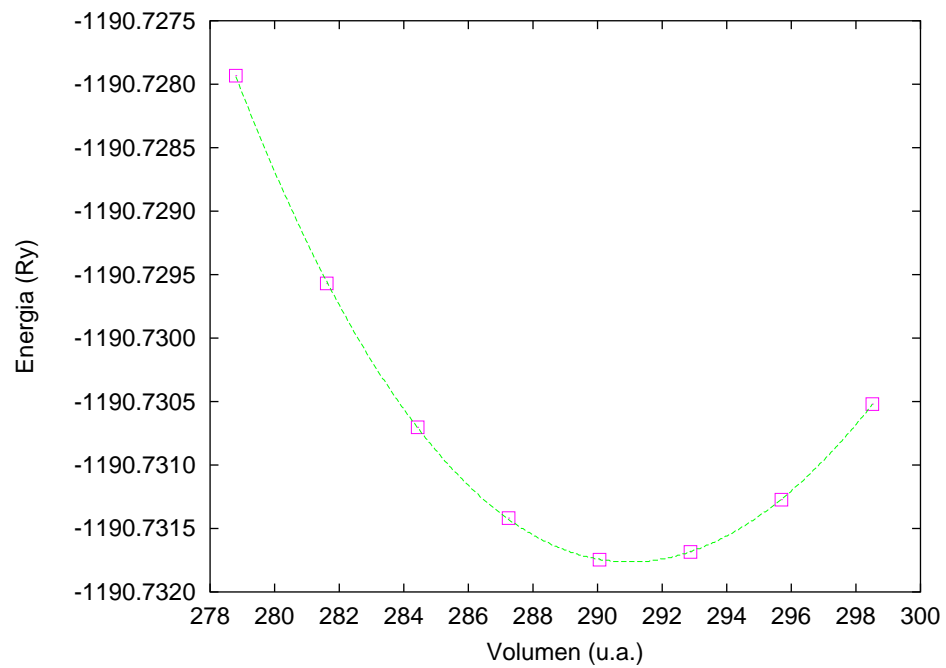


Figura 8. Energía total  $E$  vs  $V$  para el nitruro de aluminio.

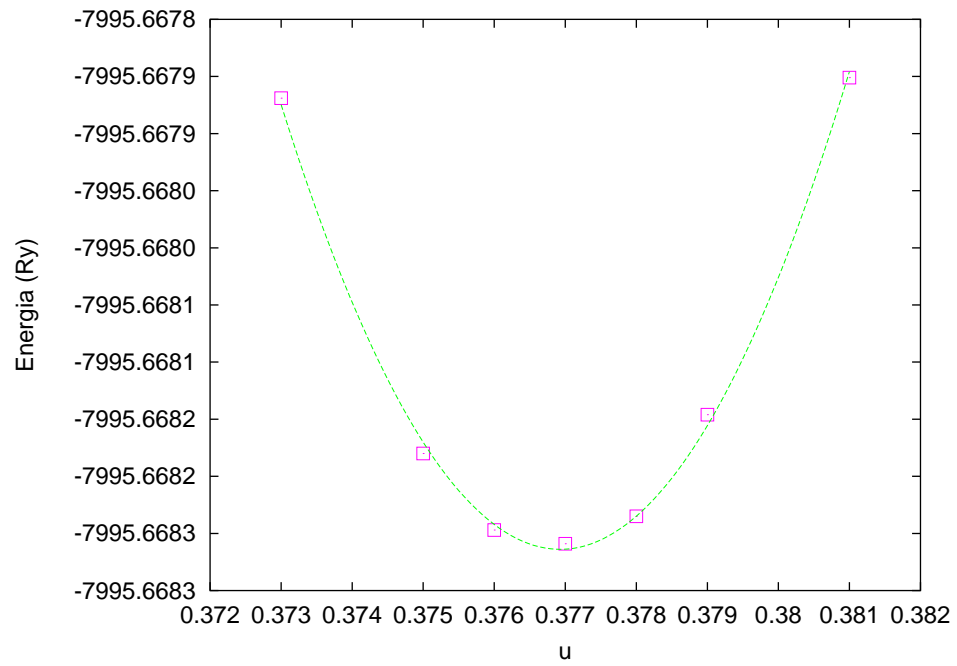


Figura 9. Energía total  $E$  vs  $u$  para el nitruro de galio.

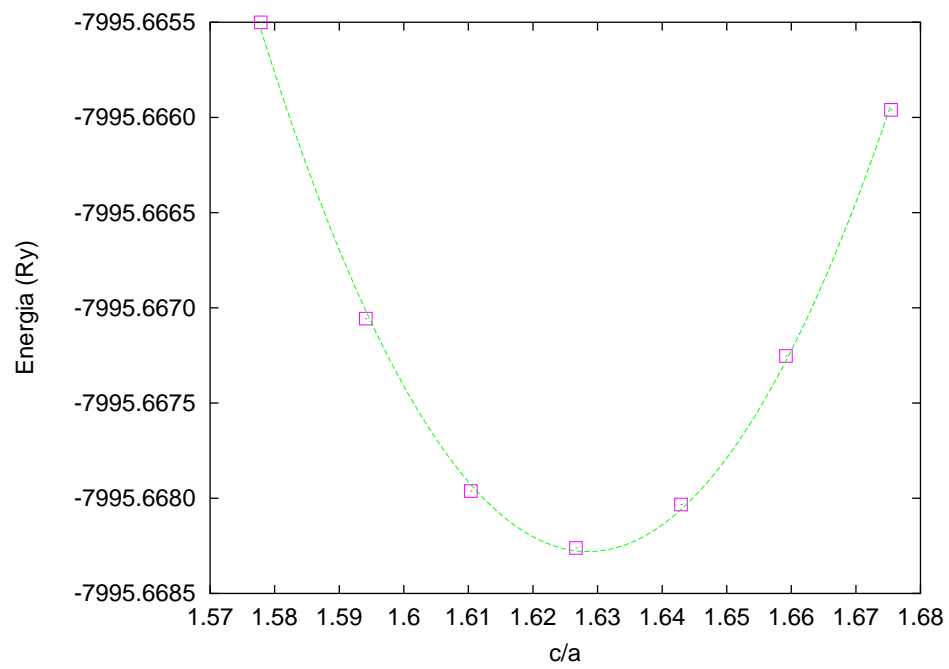


Figura 10. Energía total  $E$  vs  $c/a$  para el nitruro de galio.

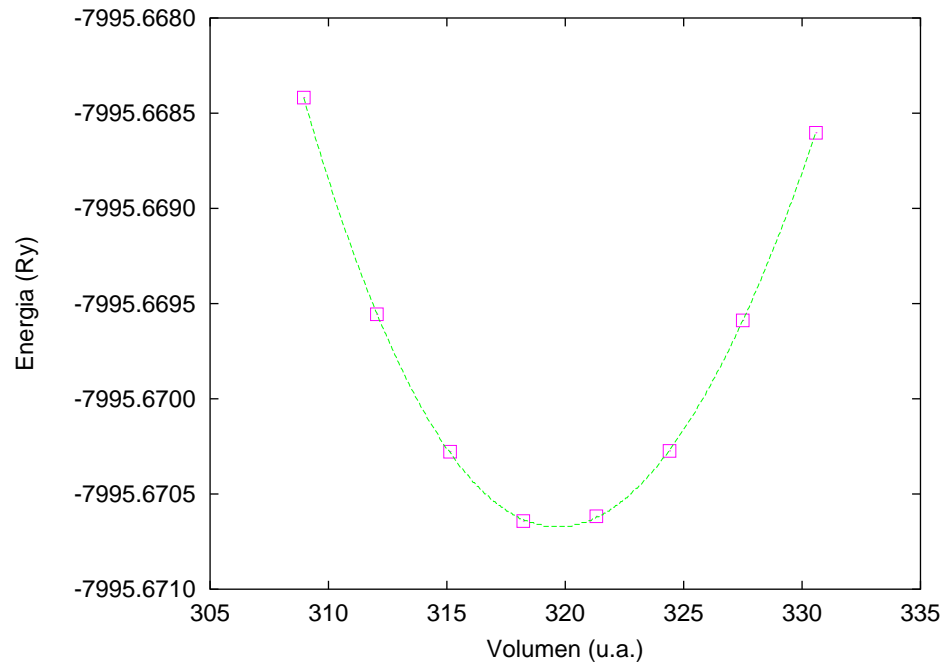


Figura 11. Energía total  $E$  vs  $V$  para el nitruro de galio.

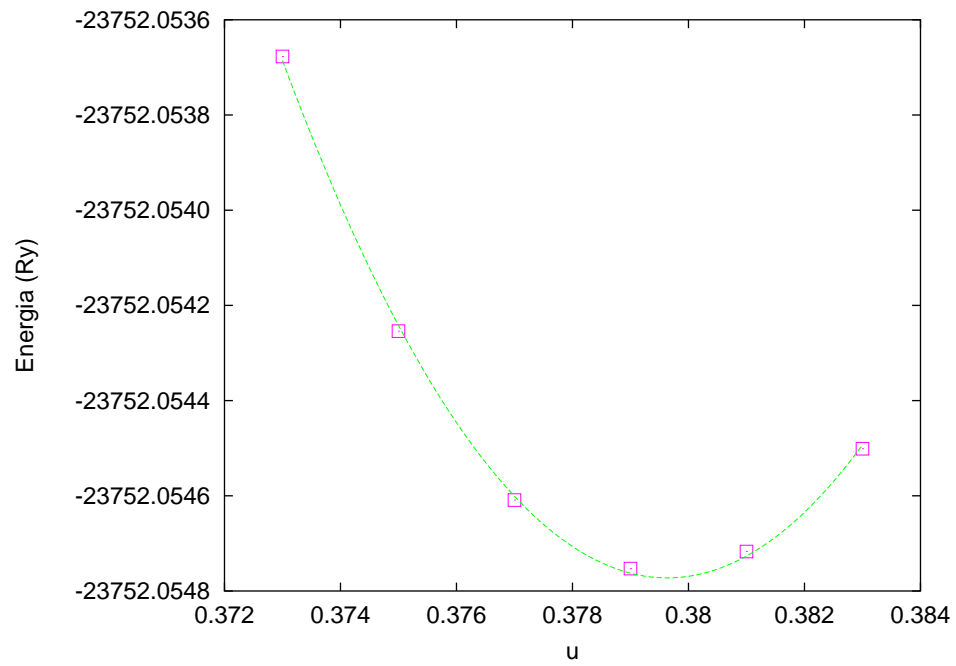


Figura 12. Energía total  $E$  vs  $u$  para el nitruro de indio.

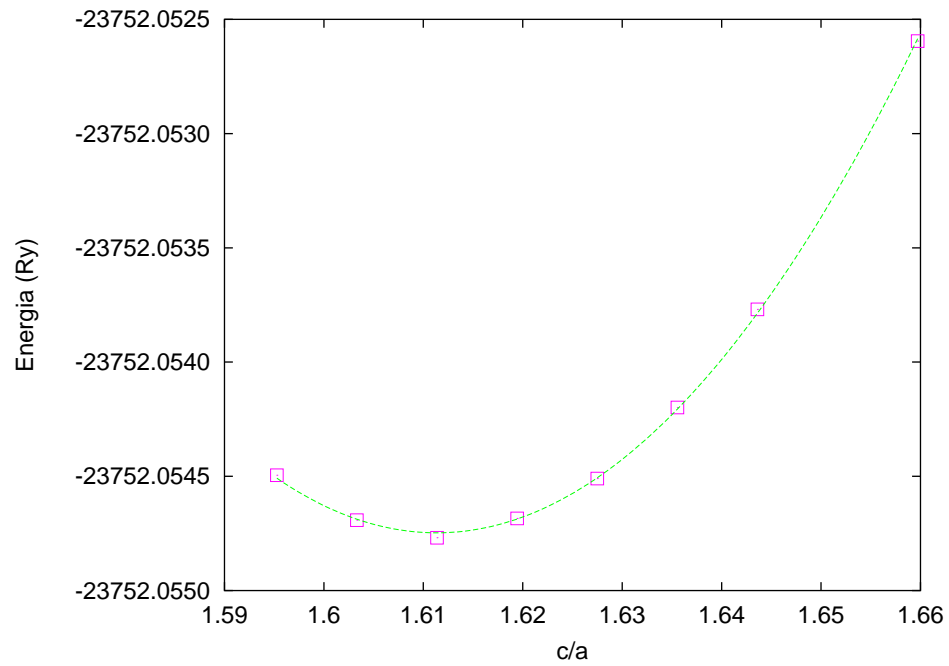


Figura 13. Energía total  $E$  vs  $c/a$  para el nitruro de indio.

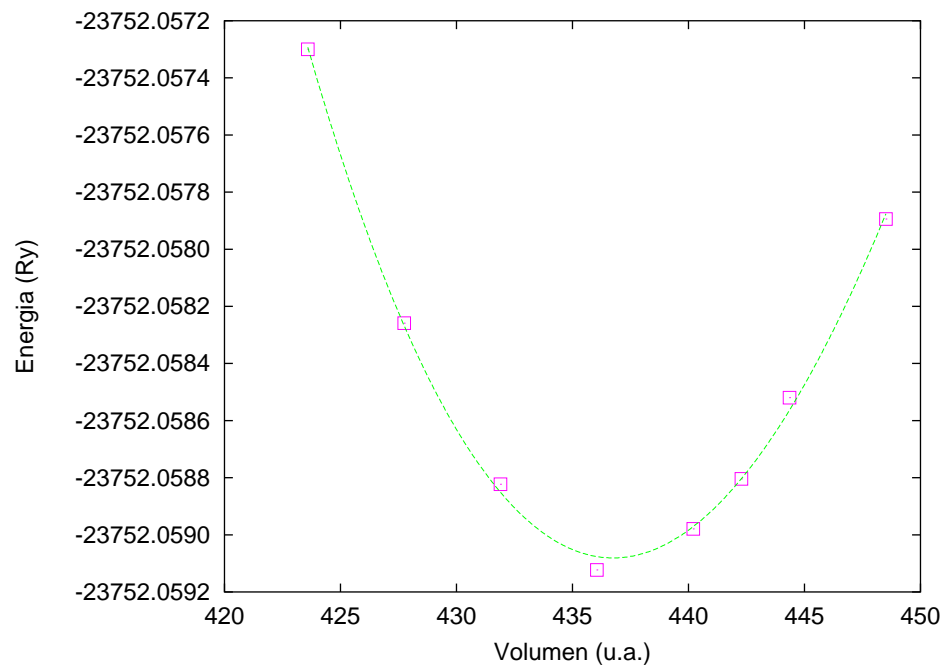


Figura 14. Energía total  $E$  vs  $V$  para el nitruro de indio.

## III.4 Resultados para el potencial PBE96

### III.4.1 Estructura de bandas de energía

Cuando se hace el estudio de un electrón que no está sujeto a la acción de ningún potencial, esto es, de un electrón libre, se determina que la energía que puede tomar es un número infinito de posibles valores, formando un continuo en la energía. El siguiente nivel es estudiar las propiedades de un electrón bajo la acción de un potencial atómico (potencial coulombiano). Al resolver este problema, se obtiene que los electrones se pueden establecer en orbitales atómicos, y para cada uno de estos orbitales la energía que puede tomar el electrón es distinta y única. Por lo tanto, sólo son permitidos ciertos valores discretos para la energía.

Los electrones que forman parte de un sólido cristalino, se encuentran bajo la acción de un potencial periódico, generado por el arreglo periódico de los núcleos atómicos de los átomos que constituyen el cristal. Bajo este tipo de potencial, las energías permitidas para un electrón están en ciertas zonas, formando bandas de energía (Figura 15). Las energías fuera de estas zonas o bandas están prohibidas. Por lo tanto, existen bandas permitidas y bandas prohibidas de energía. En las bandas (también llamadas zonas o brechas) prohibidas no existen orbitales. La energía que toma un electrón dentro de estas bandas está determinada por el valor de su vector de onda  $\mathbf{k}$  asociado (el cual está relacionado con el momentum del electrón y es inversamente proporcional a la longitud de onda del mismo), siendo este vector un punto del espacio recíproco.

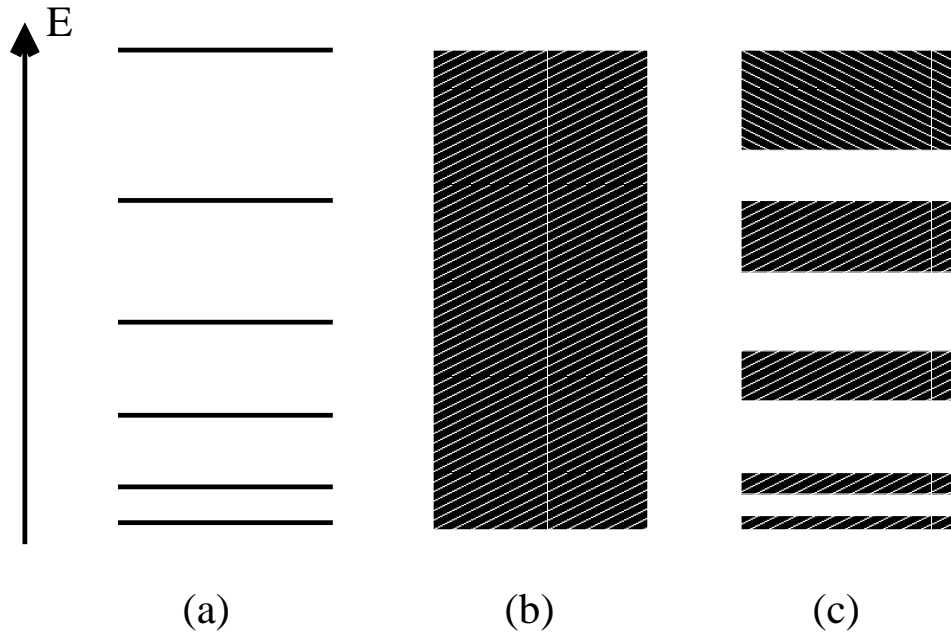


Figura 15. Diagrama de energías permitidas: (a) Para un electrón en un potencial atómico; (b) para un electrón libre; (c) para un electrón en un potencial periódico, observándose las bandas de energías permitidas.

Para el cálculo de la estructura de bandas, se obtiene para cada partícula su energía correspondiente en diferentes puntos de la primera zona de Brillouin. Los puntos que se seleccionan están sobre las direcciones de máxima simetría. Los valores obtenidos se grafican en un diagrama  $E$  vs  $\mathbf{k}$ , generándose una curva. Un punto a aclarar es que es común utilizar la palabra banda para describir las zonas de energía permitidas y no permitidas para un electrón, así como también para llamar a las curvas generadas en estas gráficas  $E$  vs  $\mathbf{k}$ . Sin embargo, esto no conduce a ninguna confusión. El análisis de la gráfica  $E$  vs  $\mathbf{k}$  y la disposición de las bandas con respecto a la energía de Fermi, nos permite decir si el material es metálico, semiconductor o aislante.

En esta sección se presentan las estructuras de bandas calculadas para el nitruro de aluminio, nitruro de galio y nitruro de indio, utilizando la aproximación PBE96 para calcular el potencial de correlación-intercambio. Las estructuras de bandas presentadas se calculan en las líneas de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin de la estructura hexagonal (Figura 16).

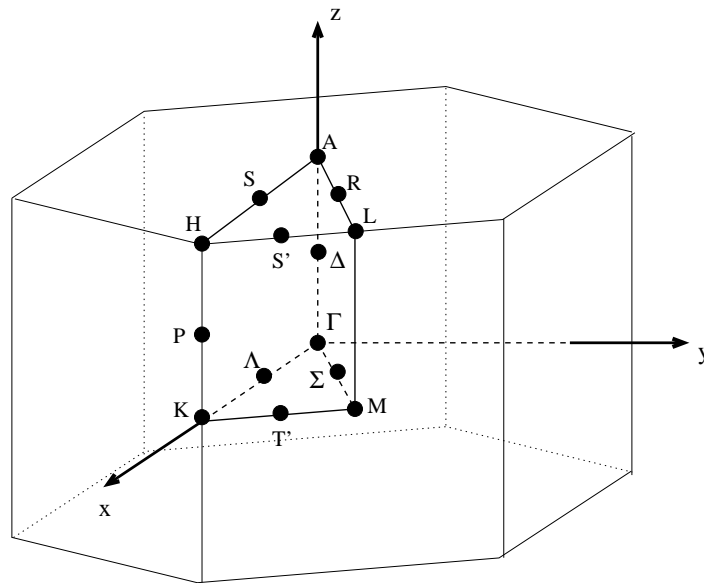


Figura 16. Primera zona de Brillouin de la estructura wurtzita. Se muestra la zona irreducible y los puntos en las direcciones de máxima simetría.

La estructura de bandas calculada para nitruro de aluminio se muestra en la Figura 17. Se observa que el material presenta una banda prohibida (región con ausencia de bandas) justo arriba de la *energía de Fermi*  $E_F$ , esto es, entre las bandas de valencia (bandas abajo de  $E_F$ ) y las bandas de conducción (bandas arriba de  $E_F$ ). La banda prohibida es directa (esto es, el máximo valor de las bandas de valencia coincide en un mismo punto  $\mathbf{k}$  con el mínimo valor de las bandas de conducción) y está sobre el punto



$\Gamma$ . El ancho de la banda prohibida es  $E_g = 4.167$  eV. Con este valor, el material es aislante. Se observan debajo de  $E_F$  dos grupos de bandas, separados por una región sin bandas. El grupo más interno (inferior) tiene un ancho de 2.754 eV, mientras que el grupo justo debajo de  $E_F$  tiene un ancho de 6.036 eV.

Las bandas calculadas para el nitruro de galio se muestran en la Figura 18. Una banda prohibida se observa justo arriba de la energía de Fermi. La banda prohibida es directa y está sobre el punto  $\Gamma$ , y tiene un valor de  $E_g = 1.919$  eV, por lo que el material es semiconductor. Debajo de  $E_F$  las bandas de valencia forman tres grupos; el grupo inferior tiene un ancho de 1.069 eV; el grupo medio tiene un ancho de 2.293 eV; y el grupo justo debajo de  $E_F$  tiene 7.032 eV de ancho.

Por último, las bandas calculadas para el nitruro de indio se presentan en la Figura 19. En este caso no se observa una banda prohibida justo arriba de la energía de Fermi, ya que sobre el punto  $\Gamma$  se unen las bandas de conducción y de valencia, y con lo cual  $E_g = 0.0$  eV. Esto indica que el material es conductor, lo cual es incorrecto ya que experimentalmente se ha determinado que el nitruro de indio es un material semiconductor con una banda prohibida que es directa sobre el punto  $\Gamma$ . Debajo de  $E_F$  las bandas forman tres grupos; el grupo inferior tiene 0.225 eV de ancho; el grupo medio tiene 2.742 eV de ancho; y el grupo superior tiene de ancho 5.862 eV.

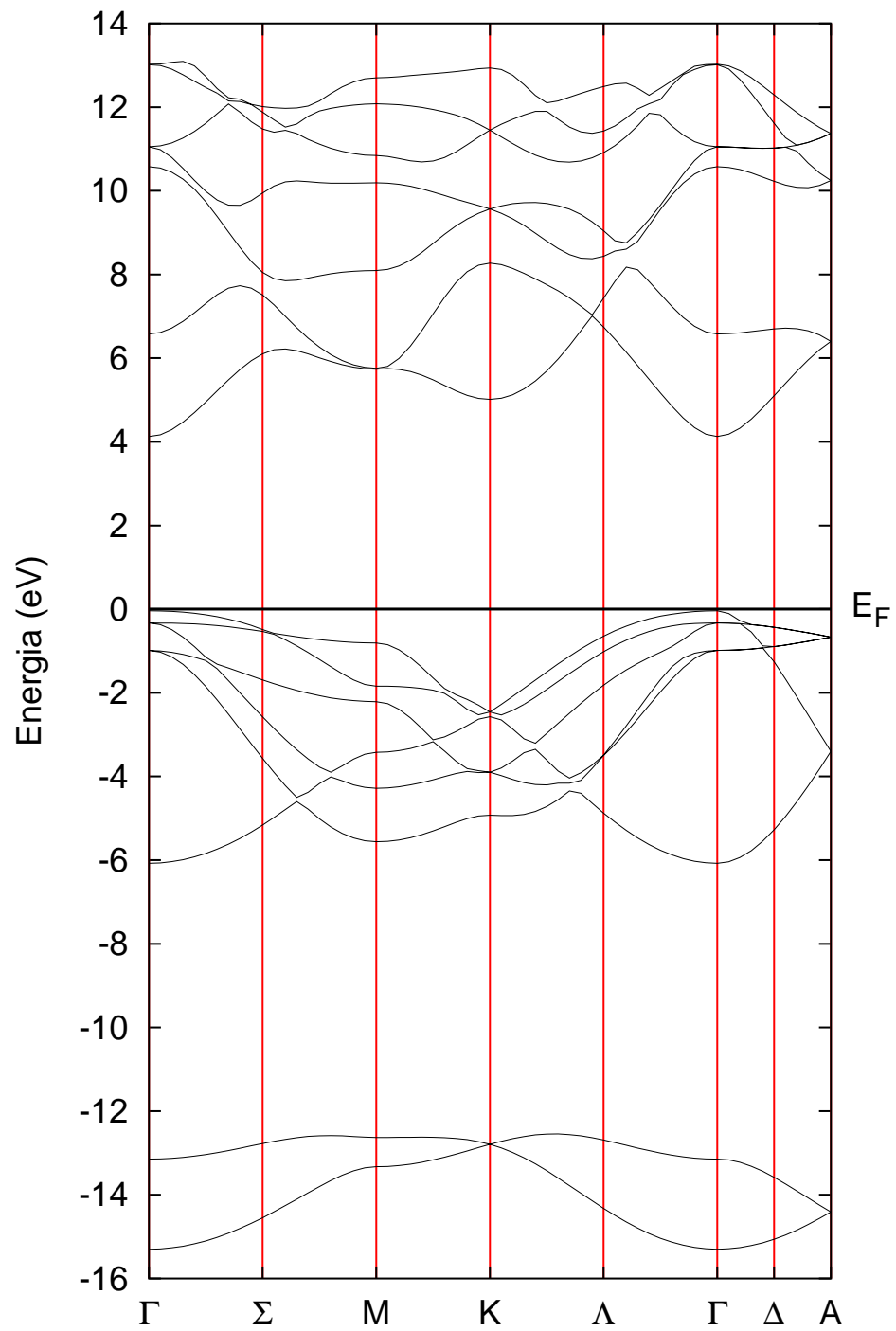


Figura 17. Estructura de bandas calculada del nitruro de aluminio, utilizando la aproximación PBE96.

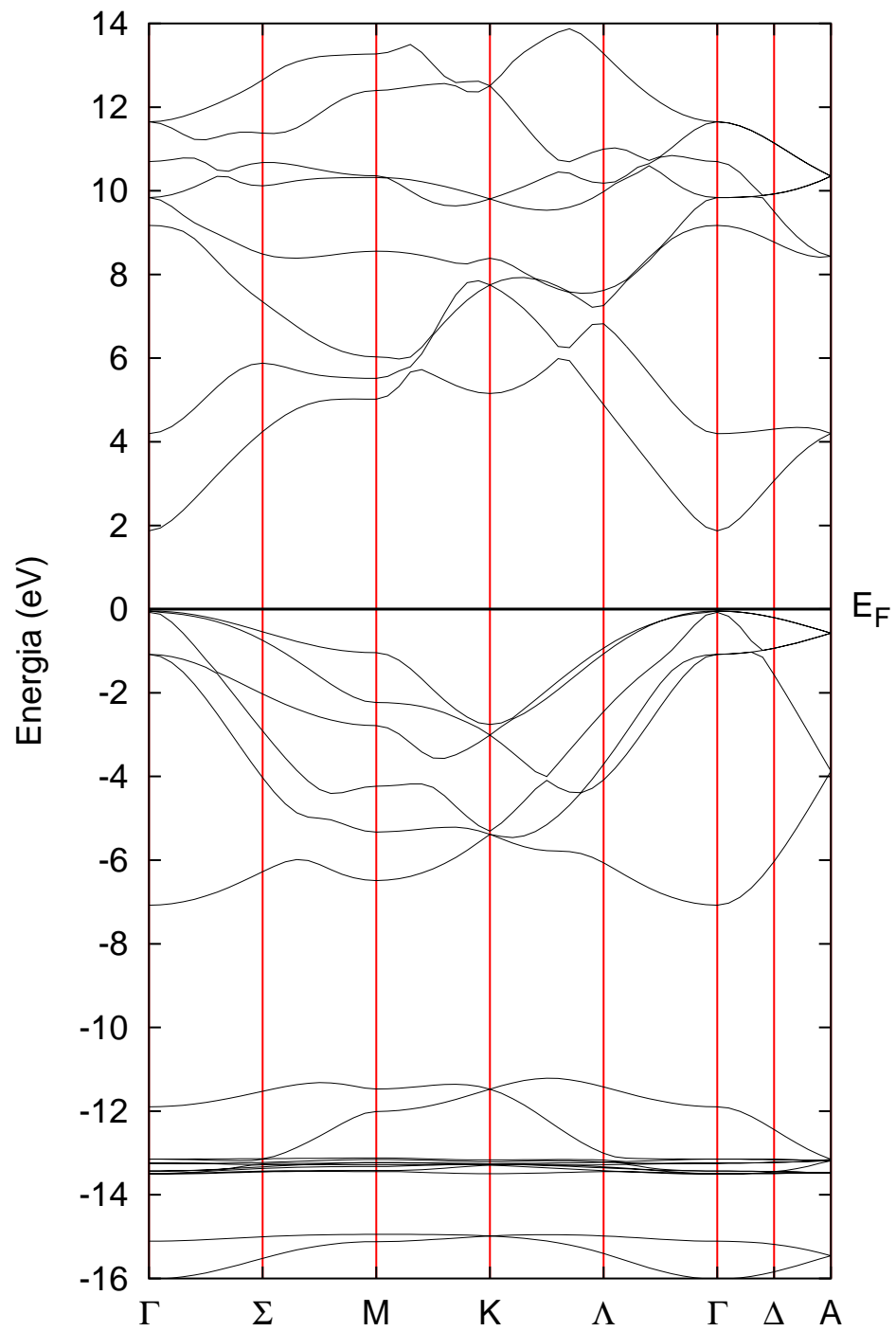


Figura 18. Estructura de bandas calculada del nitruro de galio, utilizando la aproximación PBE96.

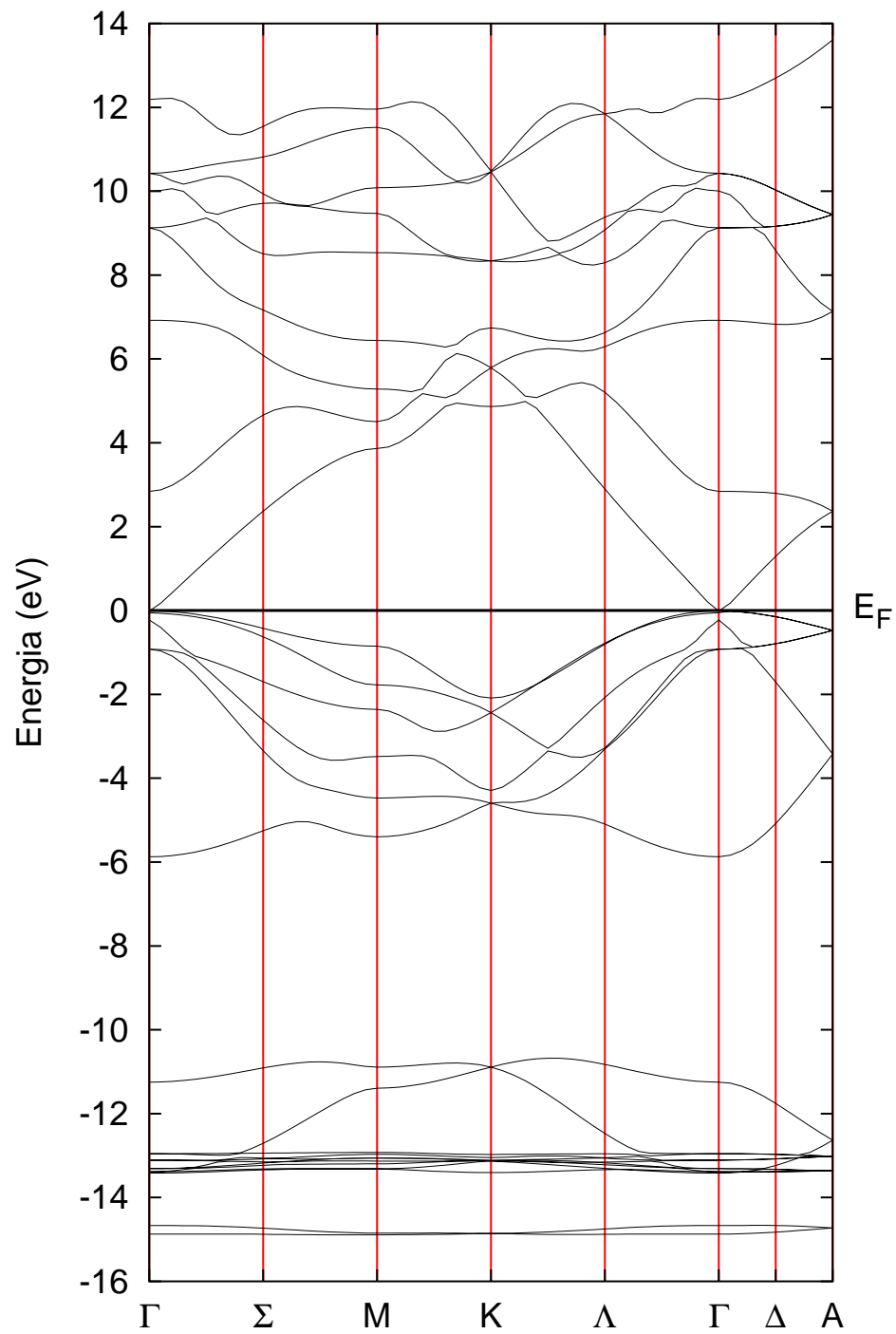


Figura 19. Estructura de bandas calculada del nitruro de indio, utilizando la aproximación PBE96.

### III.4.2 Densidad de estados

La densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) es el número de niveles de energía en un intervalo por incremento de energía.

En esta sección se presentan la densidad de estados, total y parcial, calculada para los nitruros de aluminio, galio e indio utilizando la aproximación PBE96.

La Figura 20 muestra los resultados calculados para el nitruro de aluminio. Se observa que la banda de valencia se divide en dos sub-bandas, una en el intervalo  $[-15.30, -12.54]$  eV, la otra en  $[-6.07, -0.03]$  eV. La sub-banda inferior está constituida principalmente por los orbitales  $s$  de nitrógeno, y en menor medida por los orbitales  $s$  y  $p$  de aluminio. La sub-banda superior tiene la mayor contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno, con contribuciones menores de orbitales  $s$  y  $p$  de aluminio. Por otra parte, la banda de conducción tiene contribuciones de orbitales  $s, p$  de nitrógeno y  $s, p$  de aluminio, predominando ligeramente la contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno.

La Figura 21 muestra los resultados calculados para el nitruro de galio. La banda de valencia tiene tres sub-bandas, la inferior en el intervalo  $[-16.01, -14.94]$  eV, la media en el intervalo  $[-13.50, -11.21]$  eV y la superior en  $[-7.07, -0.04]$  eV. La sub-banda inferior está constituida por orbitales  $s$  de nitrógeno y orbitales  $p, d$  de galio. La sub-banda media tiene contribuciones de orbitales  $s$  de nitrógeno y orbitales  $d$  de galio. La sub-banda superior está constituida principalmente por orbitales  $p$  de nitrógeno y en menor medida por orbitales  $s, p$  de galio. La banda de conducción está dominada principalmente por orbitales  $p$  de nitrógeno, y en menor medida por orbitales  $s, p$  de galio.

La Figura 22 muestra los resultados calculados para el nitruro de indio. En forma similar al nitruro de galio, la banda de valencia para el nitruro de indio se divide en tres sub-bandas. La banda inferior se encuentra en un intervalo estrecho,  $[-14.89, -14.66]$  eV, la media en el intervalo  $[-13.41, -10.67]$  eV y la superior en  $[-5.87, -0.01]$  eV. La sub-banda inferior y media están formadas con orbitales  $s$  de nitrógeno y  $d$  de indio. La sub-banda superior está constituida principalmente por el orbital  $p$  de nitrógeno, y en menor medida por los orbitales  $s, p, d$  de indio. La banda de conducción tiene contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno y en menor medida de orbitales  $s, p$  de indio.

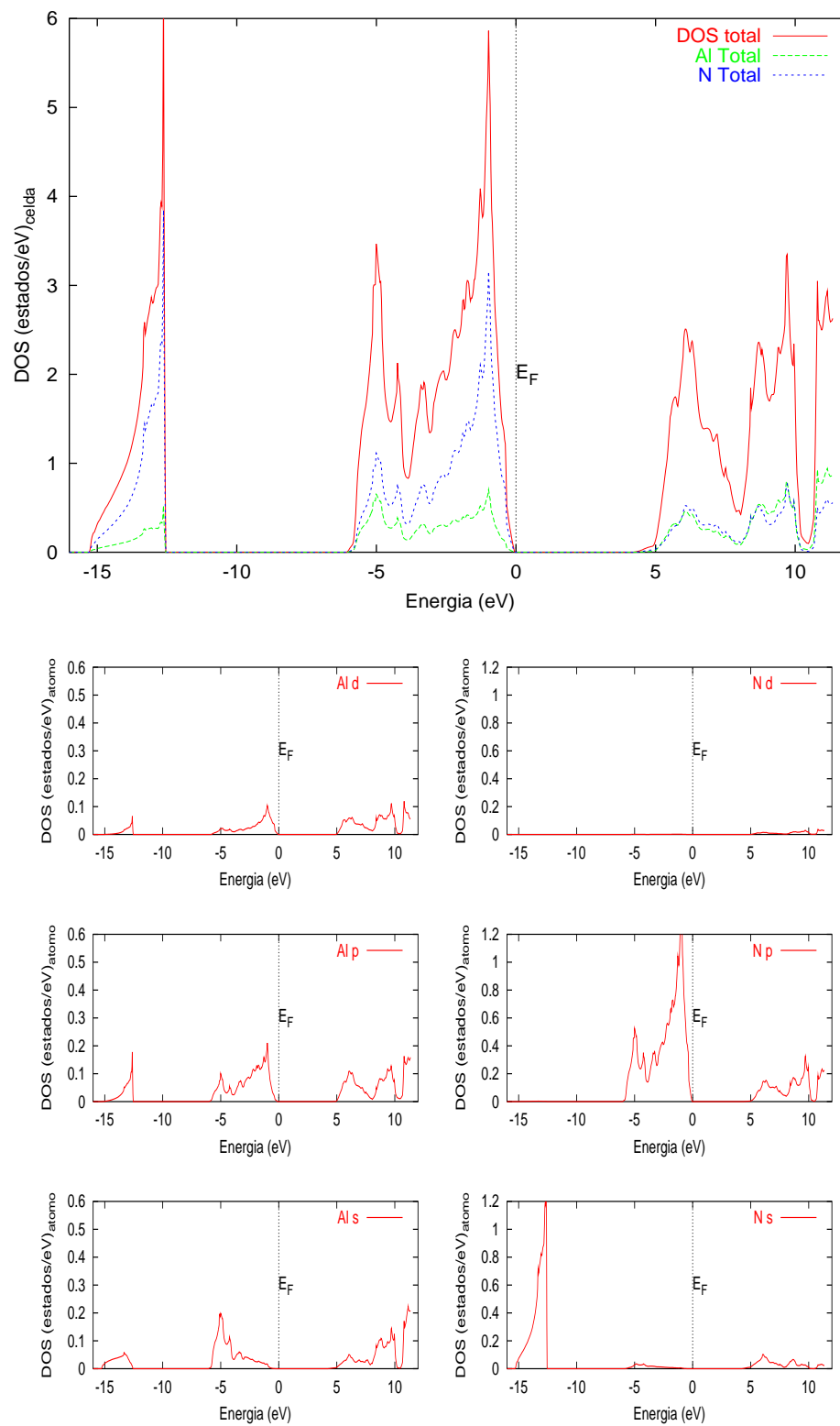


Figura 20. Densidad de estados calculada para el nitruro de aluminio, utilizando la aproximación PBE96.

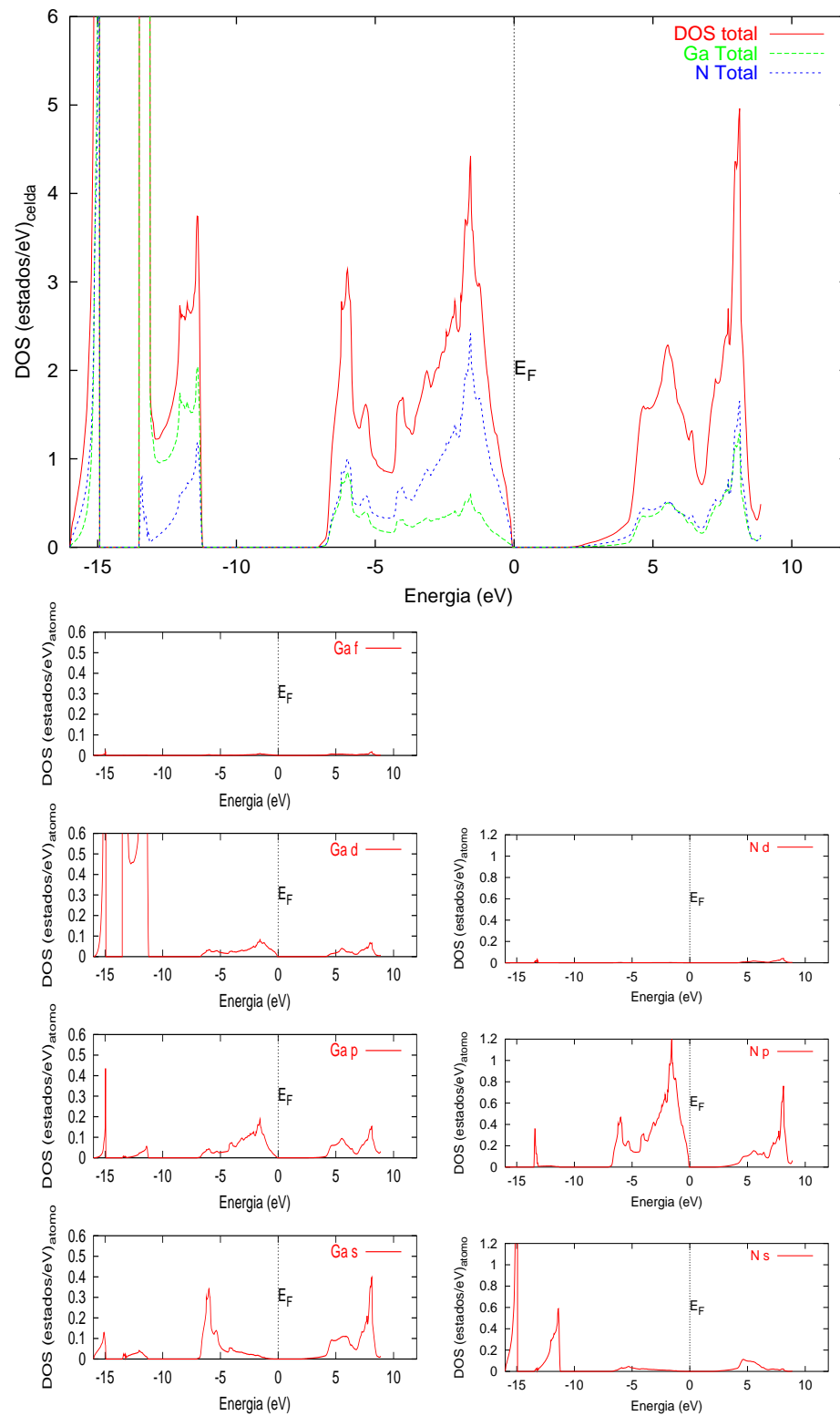


Figura 21. Densidad de estados calculada para el nitruro de galio, utilizando la aproximación PBE96.



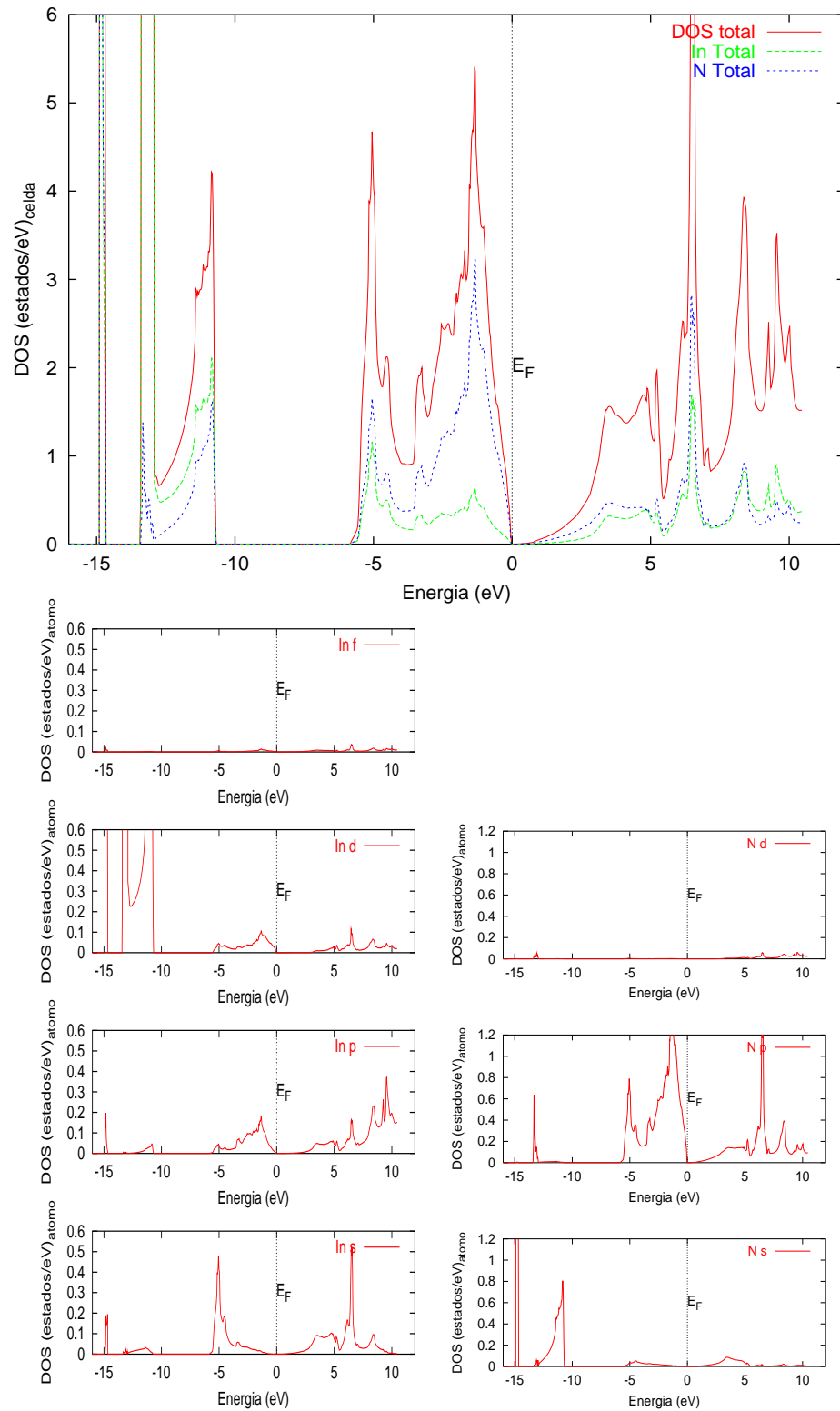


Figura 22. Densidad de estados calculada para el nitruro de indio, utilizando la aproximación PBE96.

### III.4.3 Densidad de carga electrónica

La densidad de carga electrónica nos indica la densidad de electrones que tenemos por unidad de volumen, por lo que representa también la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen del sólido cristalino. La densidad de carga puede calcularse dentro de un volumen, en un plano de la celda cristalina o a lo largo de una línea. Comúnmente la densidad se calcula en ciertos planos de la celda unitaria, y se grafica como un mapa de contorno de densidad, representándose de esta manera una imagen de la distribución de los electrones. En otras ocasiones se calcula la densidad de carga a lo largo de la línea que une los núcleos atómicos, para determinar como se distribuyen los electrones lo largo de los enlaces. Si se desea estudiar la transferencia de carga entre los distintos átomos que constituyen el cristal, lo que se calcula es la diferencia (ya sea en un plano o sobre una línea) entre la densidad obtenida por la superposición de las distribuciones atómicas o iónicas (arreglo periódico de átomos que no interactúan entre sí) y la densidad calculada del cristal. Del análisis de la densidad de carga y su diferencia, se puede determinar cualitativamente el tipo de enlace presente en un sólido cristalino; la transferencia de carga del catión al anión indica la presencia de un enlace tipo iónico, mientras que un incremento de densidad de carga a lo largo de la dirección del enlace indica un enlace de tipo covalente; un enlace metálico puede inferirse por la presencia de una densidad de carga apreciable entre los átomos que constituyen el cristal. Los enlaces puramente covalentes, iónicos o metálicos son casos ideales, ya que los materiales cristalinos comúnmente presentan una combinación de

estos tipos de enlaces.

En esta sección se presentan las densidades electrónicas, y su diferencia, calculadas en el plano (110) y a lo largo del enlace III-N-III, para los nitruros de aluminio, galio e indio, usando la aproximación PBE96.

### **Nitruro de Aluminio**

La densidad de carga calculada para los estados de valencia se muestra en la Figura 23. La figura muestra la densidad sobre el plano (110) de la celda primitiva. Se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno y aluminio, con una cantidad apreciable entre un átomo y sus primeros vecinos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de aluminio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 25 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces Al-N-Al, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos de nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de aluminio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el aluminio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de aluminio más lejano. La diferencia en la densidad de carga, calculada para los estados de valencia, se muestra en la Figura 24. Las gráficas muestran el plano (110). Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos hacia los átomos. Los átomos de aluminio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 26 muestra la

diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces Al-N-Al, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de aluminio más cercano.

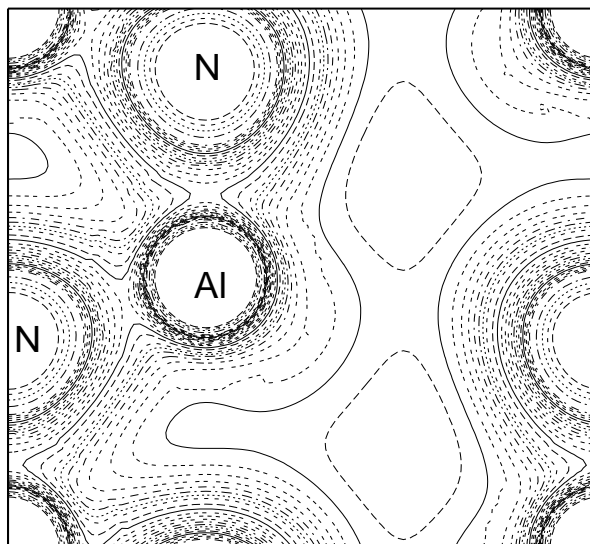


Figura 23. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de aluminio, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

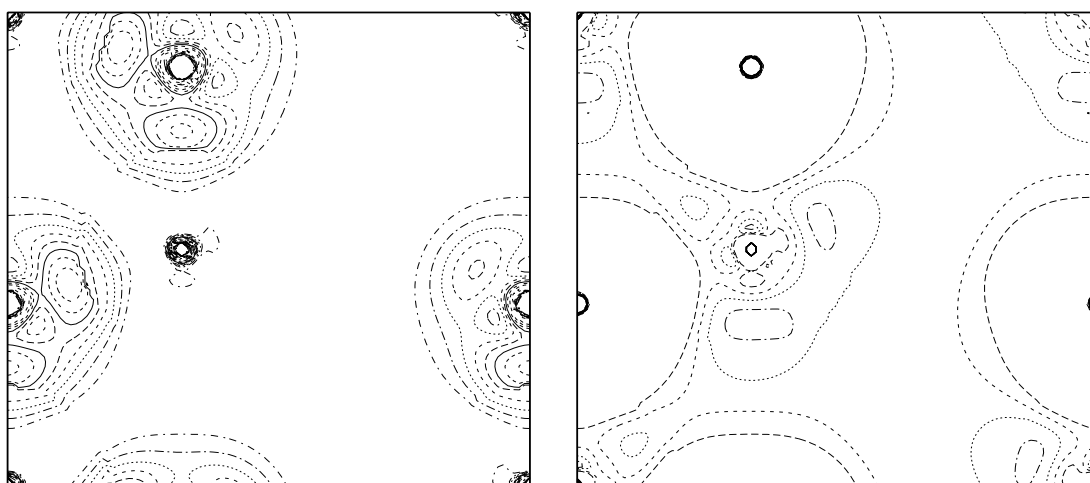


Figura 24. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de aluminio, utilizando la aproximación PBE96. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.

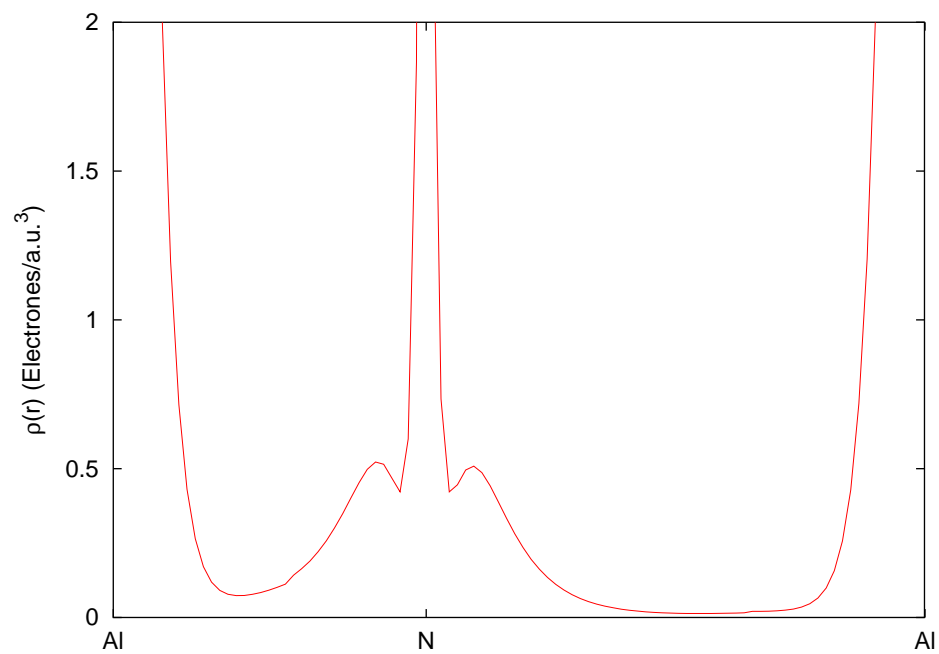


Figura 25. Densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/\text{ua}^3$ .

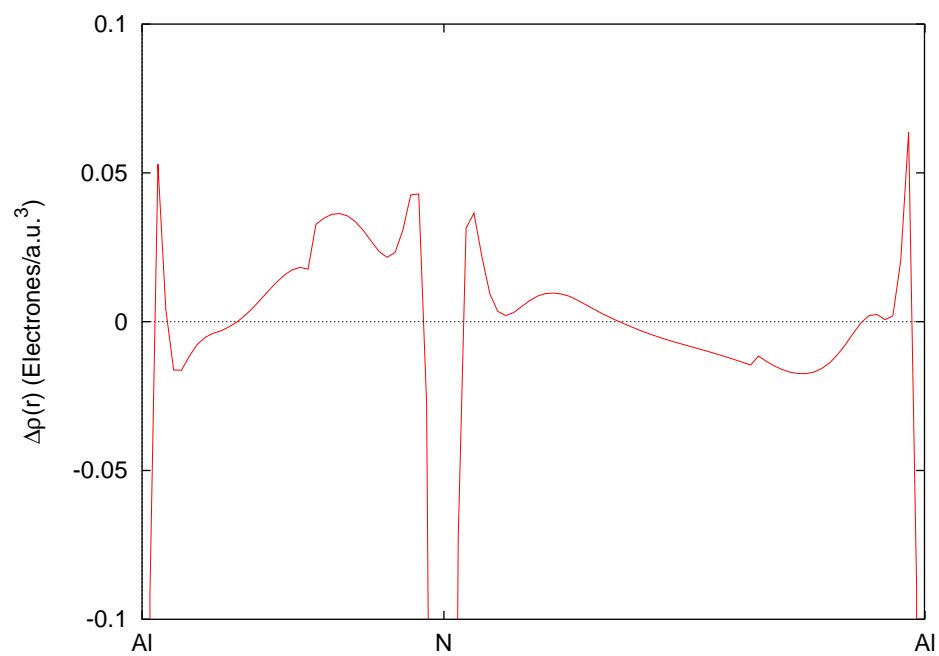


Figura 26. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/\text{ua}^3$ .

## Nitruro de Galio

Las características generales de la densidad de carga y su diferencia son similares a las de nitruro de aluminio. La figura 27 muestra la densidad sobre el plano (110) de la celda primitiva. Se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno y galio, con una cantidad apreciable entre los átomos más cercanos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de galio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 29 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces Ga-N-Ga, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos de nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de galio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el galio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de galio más lejano. Comparado con el nitruro de aluminio, la densidad de carga alrededor de nitrógeno es prácticamente igual. La diferencia en la densidad de carga, sobre el plano (110), se muestra en la Figura 28. Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos hacia los átomos. Los átomos de galio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 30 muestra la diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces Ga-N-Ga, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de galio más cercano.

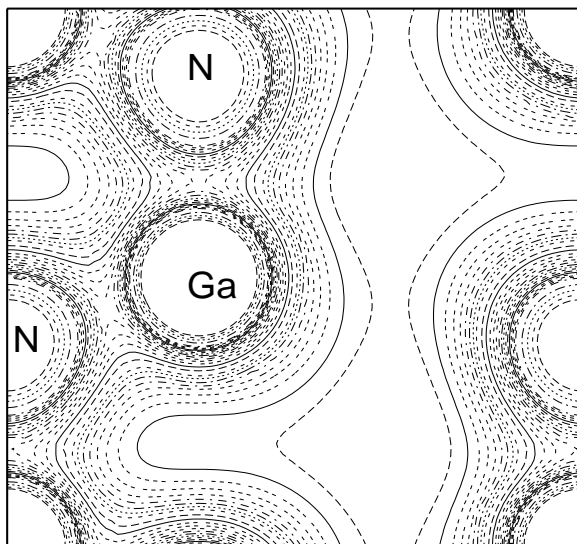


Figura 27. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de galio, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

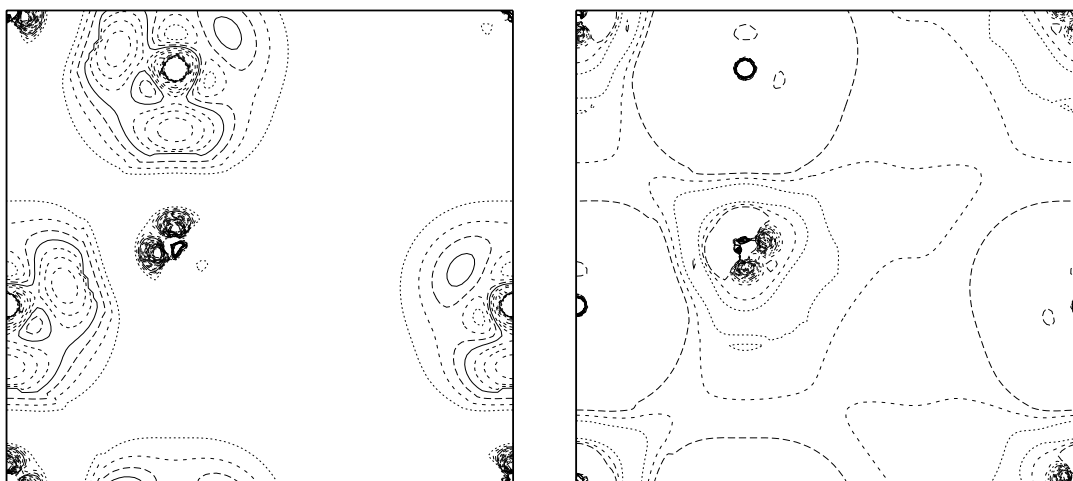


Figura 28. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de galio, utilizando la aproximación PBE96. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.



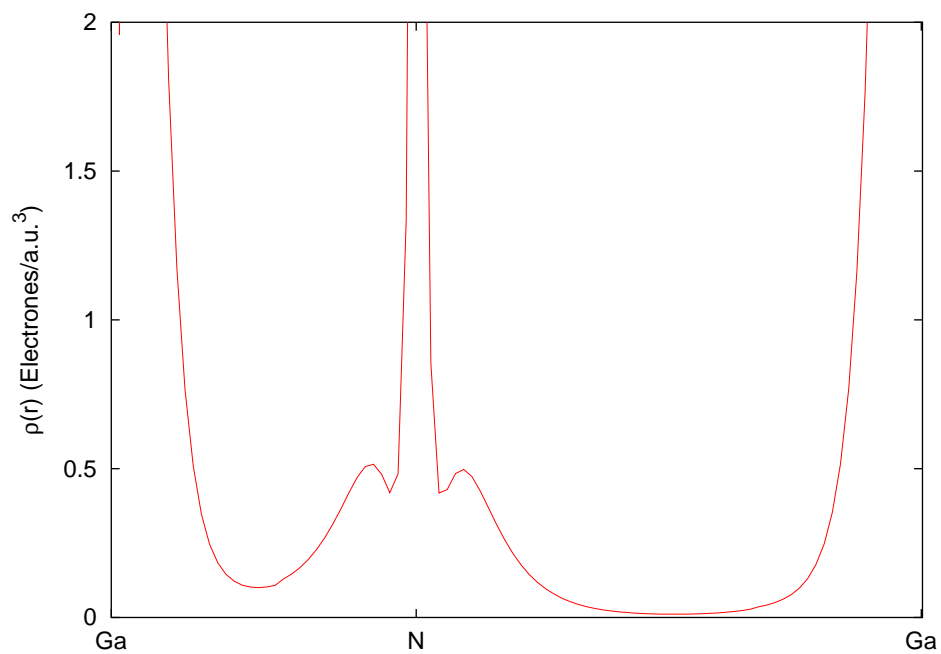


Figura 29. Densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ .

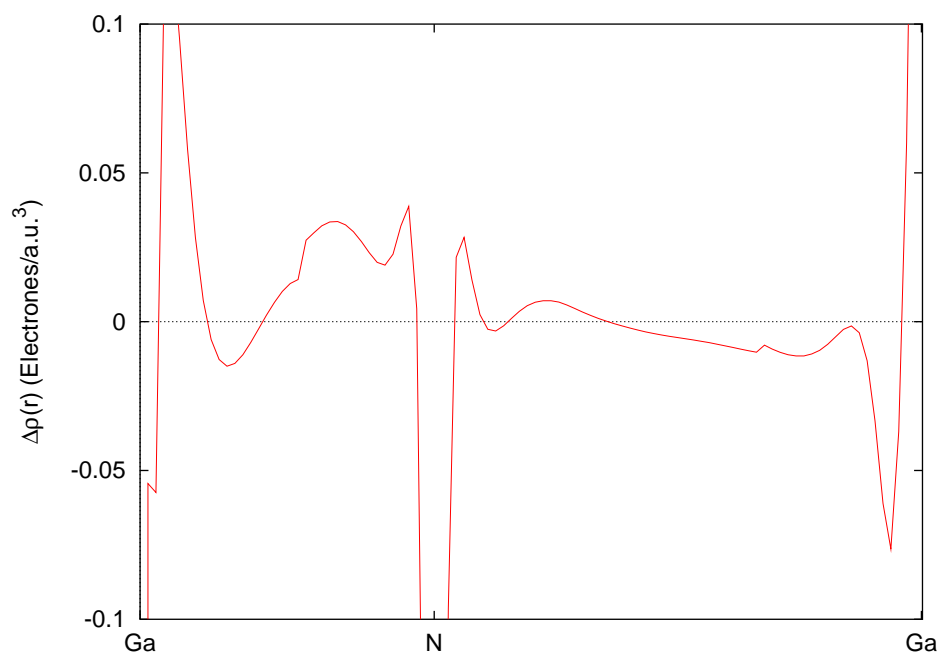


Figura 30. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ .

## Nitruro de Indio

Las características generales de la densidad de carga y su diferencia son similares a las de nitruro de aluminio y galio. En la figura 31 se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno e indio, con una cantidad apreciable entre los átomos más cercanos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de indio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 33 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces In-N-In, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos de nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de indio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el indio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de indio más lejano. En comparación con el nitruro de galio, la densidad de carga alrededor del nitrógeno es ligeramente menor. La diferencia en la densidad de carga se muestra en la Figura 32. Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos hacia los átomos. Los átomos de indio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 34 muestra la diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces In-N-In, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de indio más cercano.

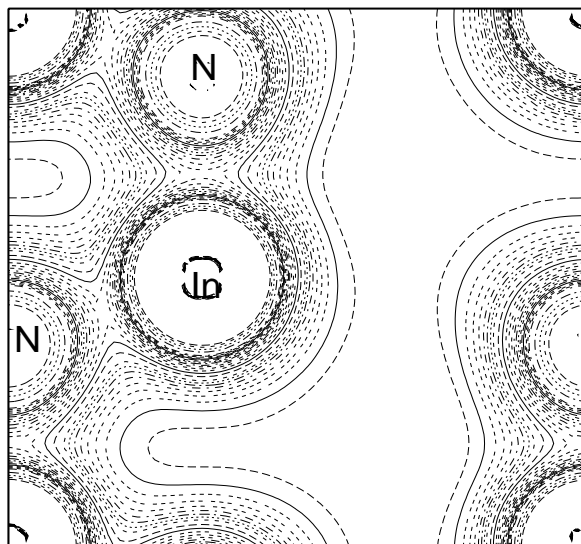


Figura 31. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de indio, utilizando la aproximación PBE96.. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

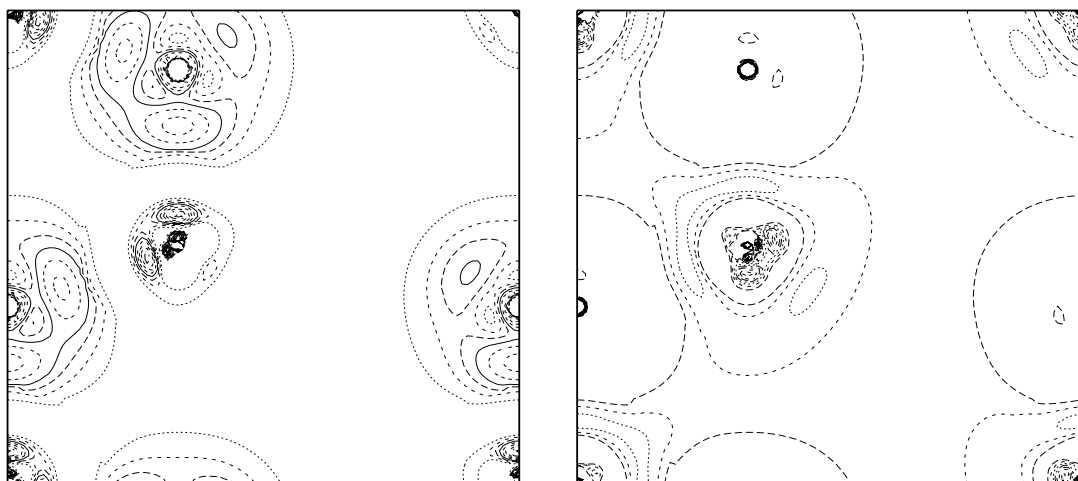


Figura 32. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de indio, utilizando la aproximación PBE96.. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.

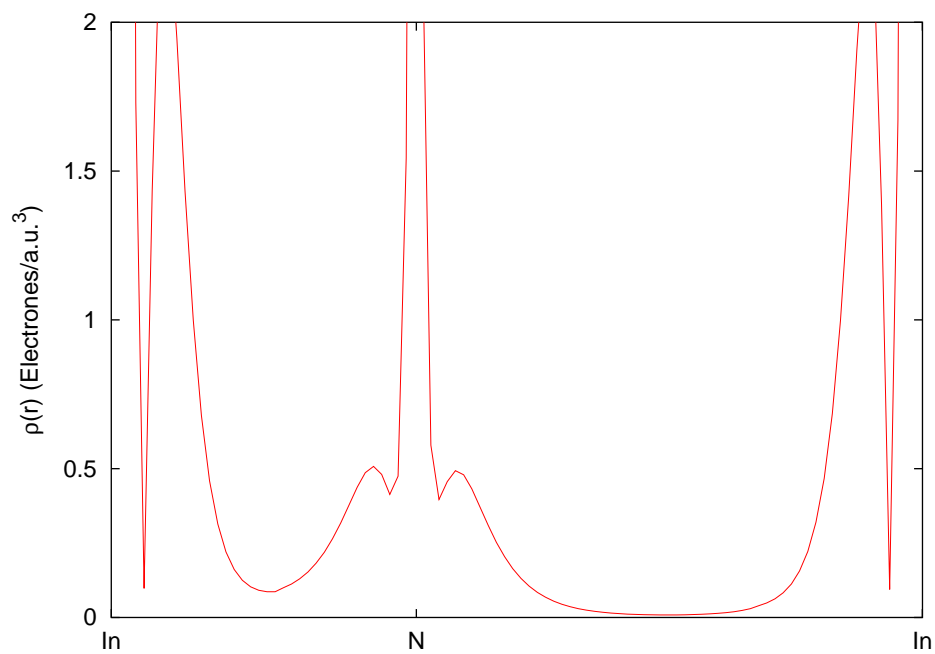


Figura 33. Densidad de carga a los largo del enlace In-N-In, utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ .

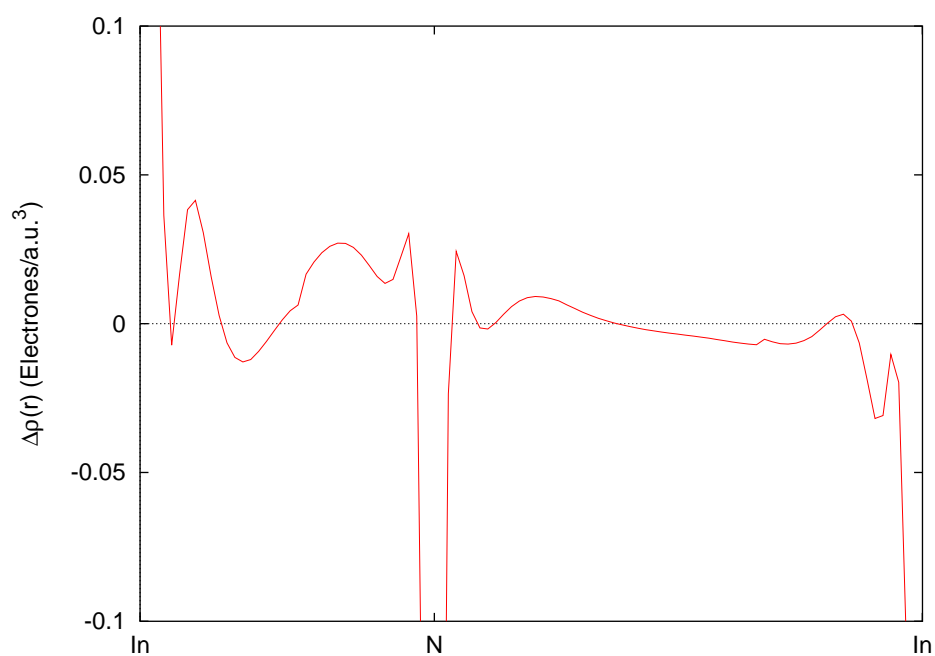


Figura 34. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace In-N-In, , utilizando la aproximación PBE96. Las unidades son  $e/ua^3$ .

## III.5 Resultados para el potencial EV93

### III.5.1 Estructura de bandas de energía

En esta sección se presentan las estructuras de bandas calculadas para el nitruro de aluminio, nitruro de galio y nitruro de indio, utilizando la aproximación EV93 para calcular el potencial de correlación-intercambio. Las estructuras de bandas presentadas se calculan en las líneas de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin de la estructura hexagonal (Figura 16).

La estructura de bandas calculada para nitruro de aluminio se muestra en la Figura 35. Se observa que el material presenta una banda prohibida justo arriba de la energía de Fermi  $E_F$ . La banda prohibida es directa, está sobre el punto  $\Gamma$  y tiene un valor de  $E_g = 5.0$  eV. Con este valor, el material se considera como aislante. Las bandas de valencia se dividen en dos grupos; el grupo inferior tiene un ancho de 2.526 eV; el grupo superior tiene 5.669 eV de ancho.

Las bandas calculadas para el nitruro de galio se muestran en la Figura 36. Una banda prohibida se observa justo arriba de la energía de Fermi. La banda prohibida es directa y está sobre el punto  $\Gamma$ , con un valor de  $E_g = 2.52$  eV. Por lo tanto, el material es semiconductor. Las bandas de valencia forman tres grupos, el grupo inferior tiene 0.896 eV de ancho, el grupo medio 2.200 eV y el grupo superior tiene 6.6536 eV de ancho.

Por último, las bandas calculadas para el nitruro de indio se presentan en la Figura

37. En este caso se observa una banda prohibida justo arriba de la energía de Fermi. La banda es directa sobre el punto  $\Gamma$ , con un valor de  $E_g = 0.36$  eV. Esto indica que el material es semiconductor. Las bandas de valencia se agrupan en tres grupos, el grupo inferior tiene 0.442 eV de ancho, el grupo medio tiene 2.727 eV y el grupo superior tiene 5.497 eV de ancho.

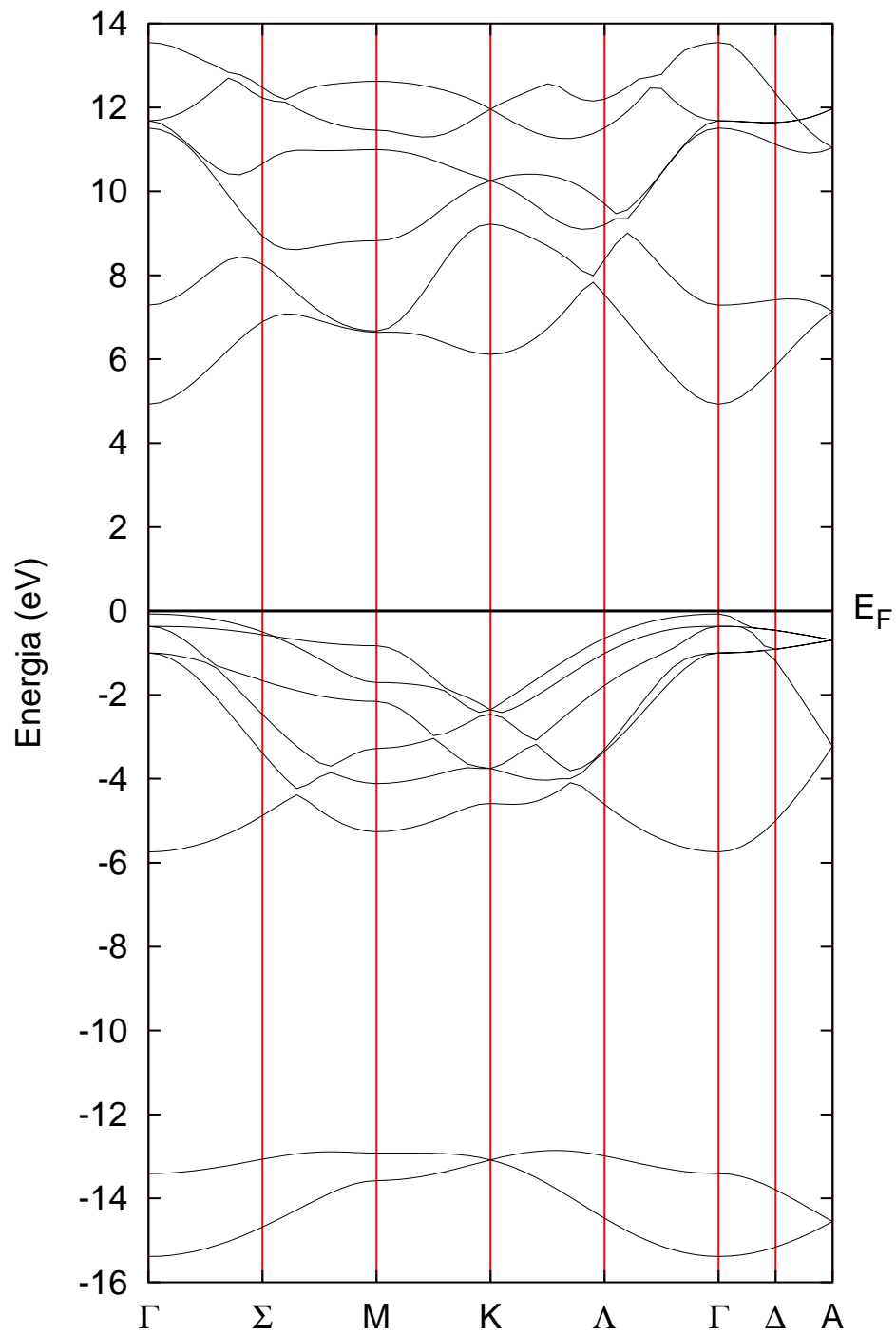


Figura 35. Estructura de bandas calculada del nitruro de aluminio, utilizando la aproximación EV93.

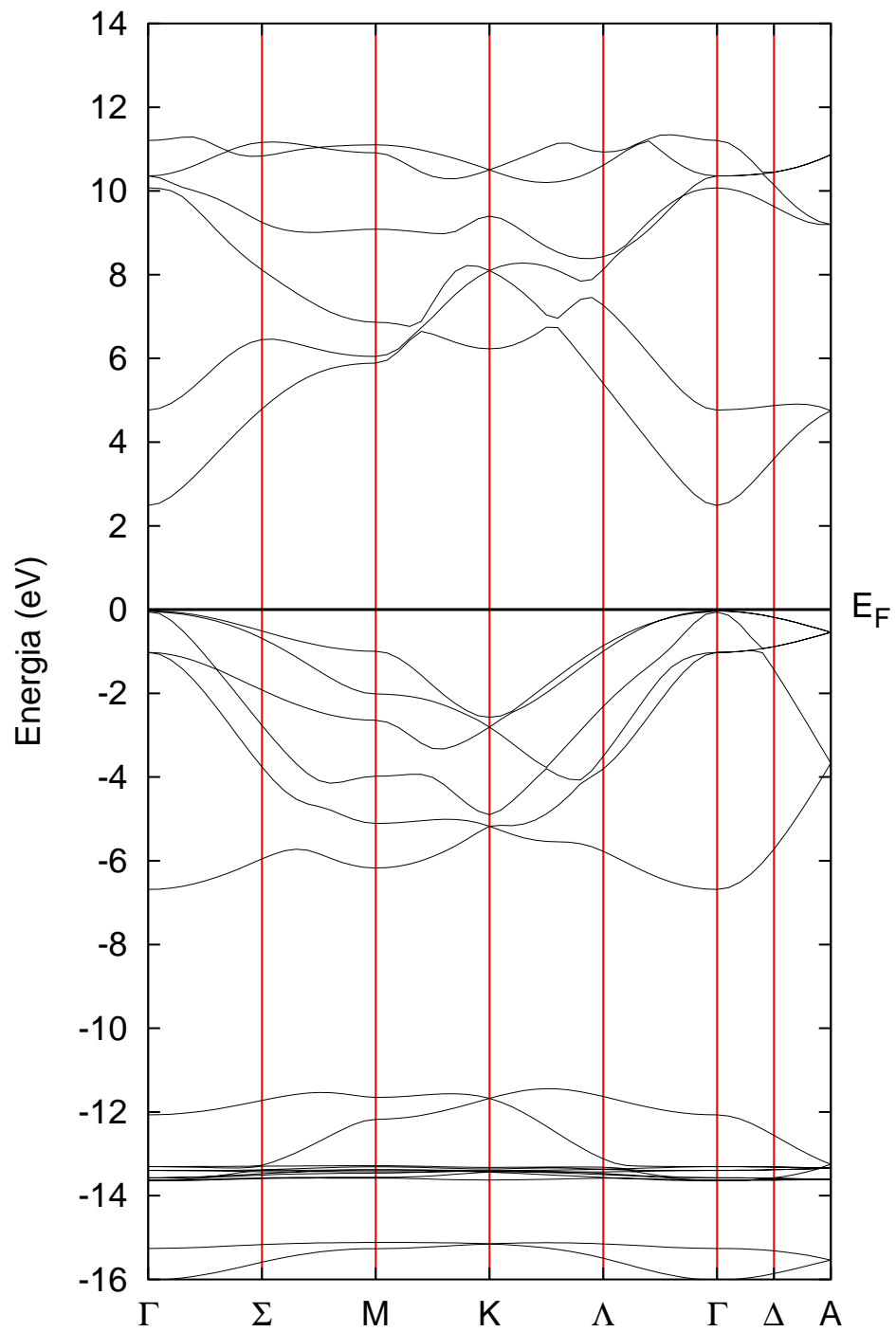


Figura 36. Estructura de bandas calculada del nitruro de galio, utilizando la aproximación EV93.



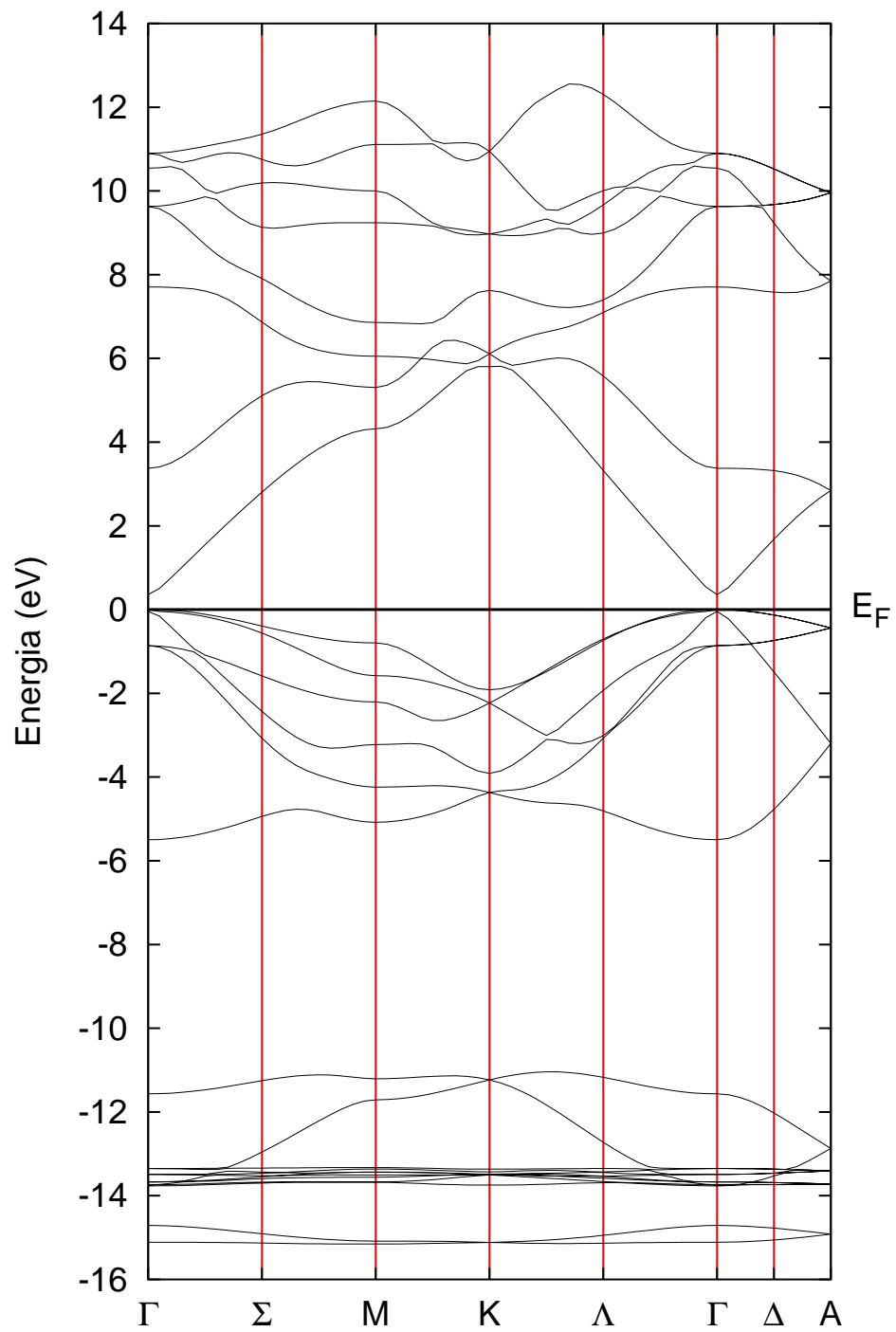


Figura 37. Estructura de bandas calculada del nitruro de indio, utilizando la aproximación EV93.

### III.5.2 Densidad de estados

En esta sección se presentan la densidad de estados, total y parcial, calculada para los nitruros de aluminio, galio e indio, utilizando la aproximación EV93.

La Figura 38 muestra los resultados calculados para el nitruro de aluminio. Se observa que la banda de valencia se divide en dos sub-bandas, una en el intervalo  $[-15.38, -12.85]$  eV, la otra en  $[-5.74, -0.07]$  eV. La inferior está constituida principalmente por los orbitales  $s$  de nitrógeno, y en menor medida por los orbitales  $s$  y  $p$  de aluminio. La superior tiene la mayor contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno, con contribuciones menores de orbitales  $s$  y  $p$  de aluminio. Por otra parte, la banda de conducción tiene contribuciones de orbitales  $s, p$  de nitrógeno y  $s, p$  de aluminio, predominando ligeramente la contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno.

La Figura 39 muestra los resultados calculados para el nitruro de galio. La banda de valencia tiene tres sub-bandas, la inferior en el intervalo  $[-16.01, -15.11]$  eV, la media en el intervalo  $[-13.64, -11.44]$  eV y la superior en  $[-6.68, -0.03]$  eV. La sub-banda inferior está constituida por orbitales  $s$  de nitrógeno y orbitales  $p, d$  de galio. La sub-banda media tiene contribuciones de orbitales  $s$  de nitrógeno y en mayor medida de orbitales  $d$  de galio. La sub-banda superior está constituida principalmente por orbitales  $p$  de nitrógeno y en menor medida por orbitales  $s, p$  de galio. La banda de conducción está dominada principalmente por orbitales  $p$  de nitrógeno, y en menor medida por orbitales  $s, p$  de galio.

La Figura 40 muestra los resultados calculados para el nitruro de indio. La banda de

valencia se divide en tres sub-bandas. La inferior se encuentra en un intervalo estrecho,  $[-15.15, -14.71]$  eV, la media en el intervalo  $[-13.76, -11.06]$  eV y la superior en  $[-5.49, 0.0]$  eV. La sub-banda inferior y media están formadas con orbitales  $s$  de nitrógeno y  $d$  de indio. La sub-banda superior está constituida principalmente por el orbital  $p$  de nitrógeno, y en menor medida por los orbitales  $s, p, d$  de indio. La banda de conducción tiene contribución de orbitales  $p$  de nitrógeno y en menor medida de orbitales  $s, p$  de indio.

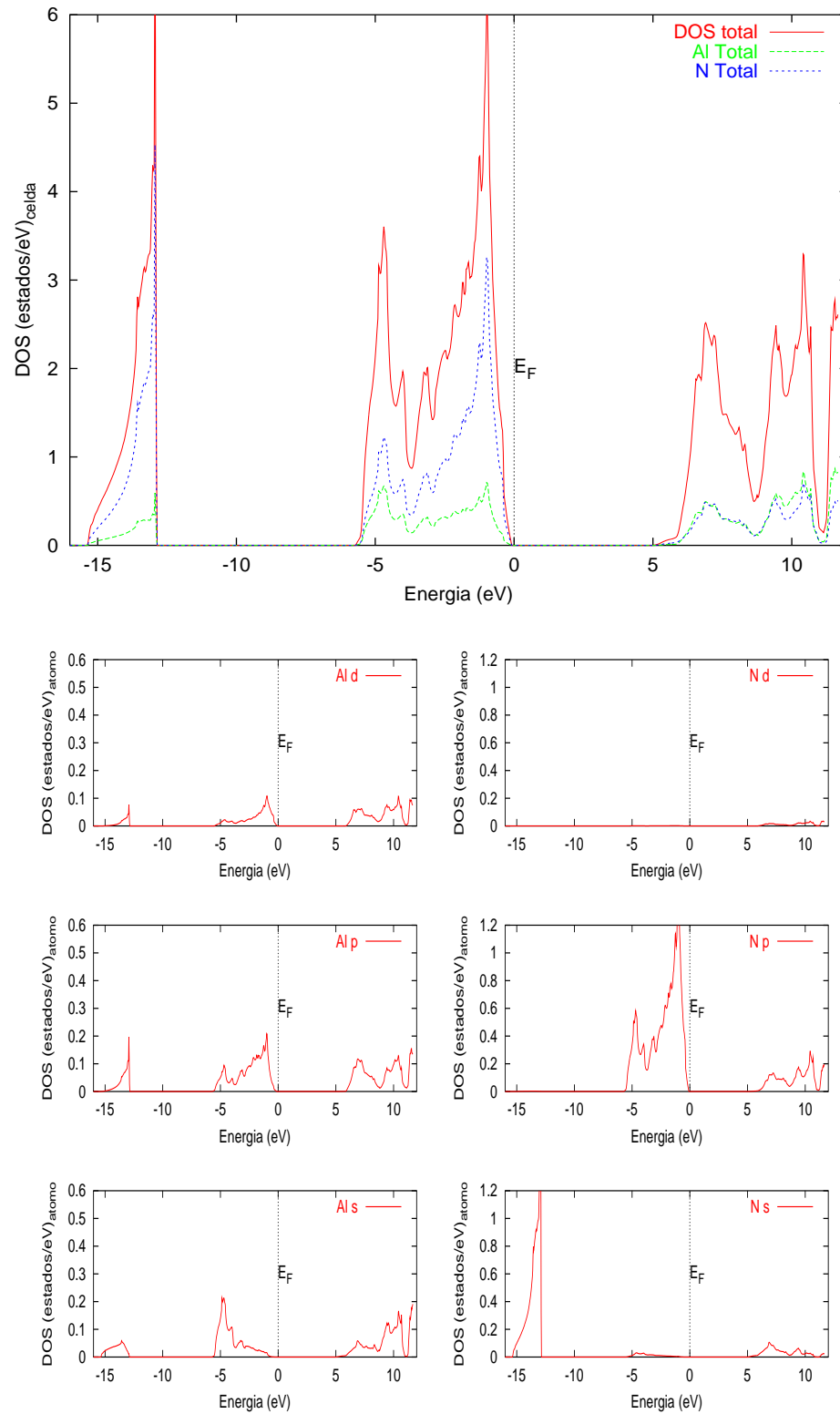


Figura 38. Densidad de estados calculada para el nitruro de aluminio, utilizando la aproximación EV93.

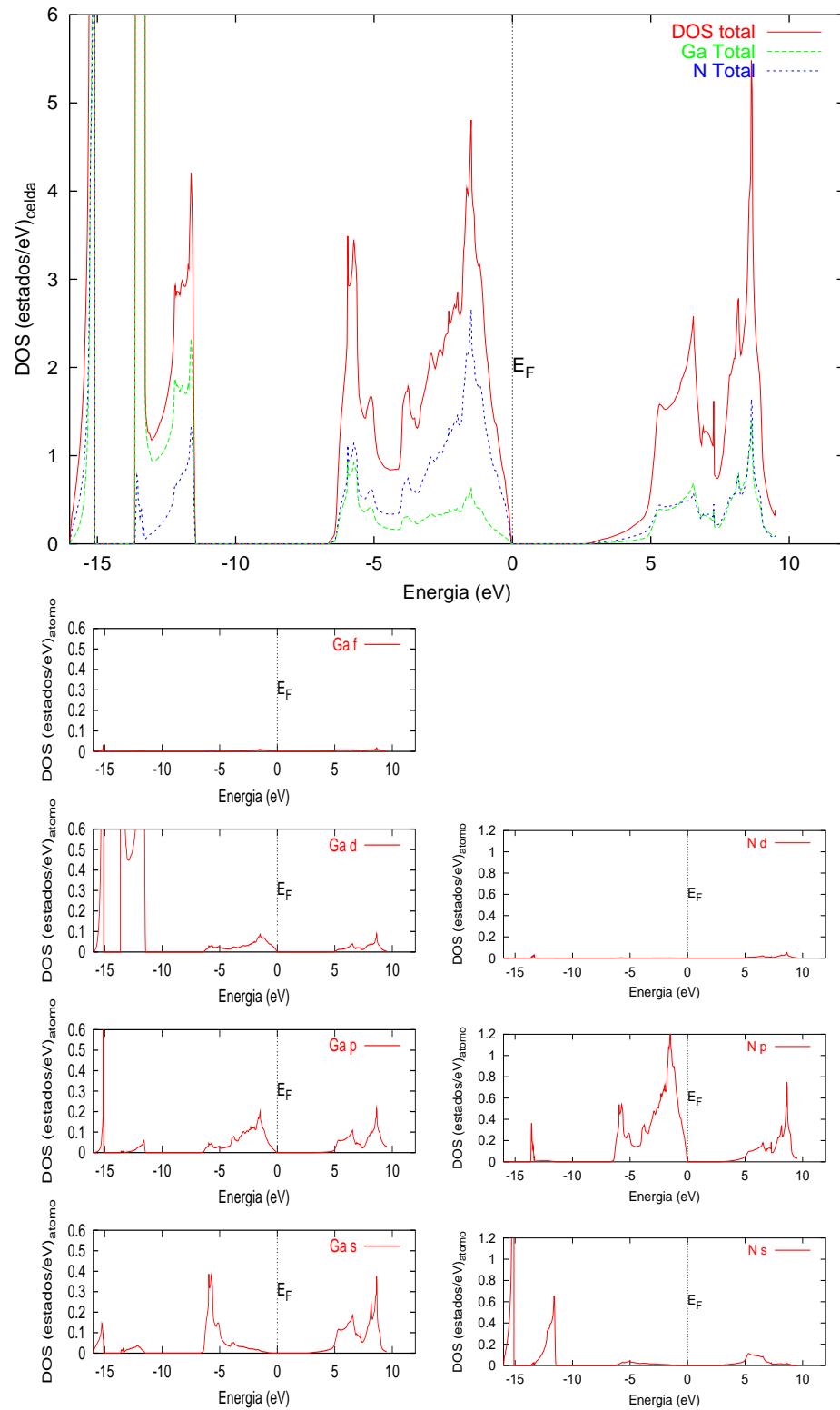


Figura 39. Densidad de estados calculada para el nitruro de galio, utilizando la aproximación EV93.

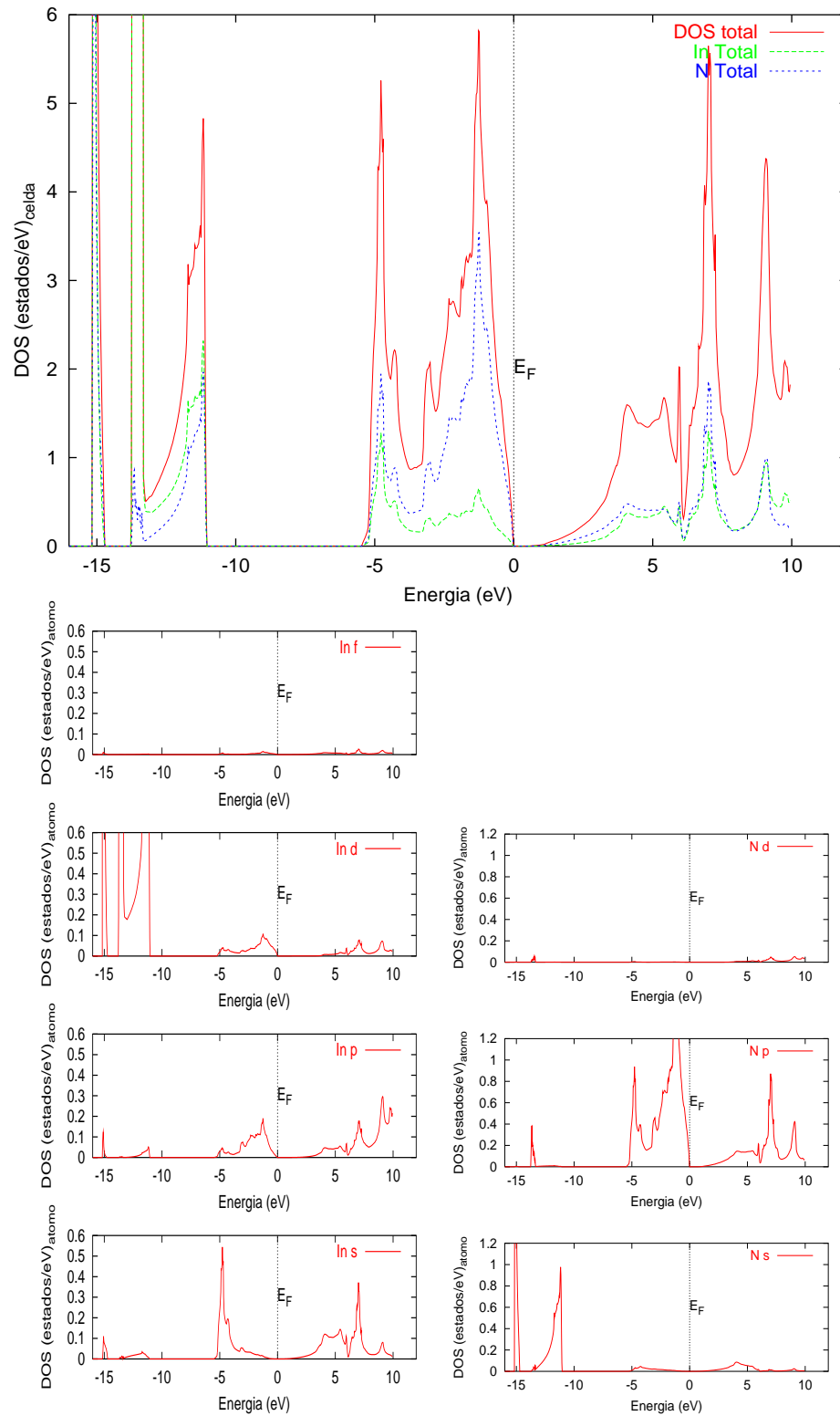


Figura 40. Densidad de estados calculada para el nitruro de indio, utilizando la aproximación EV93.

### III.5.3 Densidad de carga electrónica

En esta sección se presentan las densidades electrónicas, y su diferencia, calculadas en el plano (110) y a lo largo del enlace III-N-III, utilizando la aproximación EV93. Las características generales de la distribución de carga son bastante similares a las obtenidas con PBE96, presentadas en la sección anterior. La descripción de las distribuciones es prácticamente igual a la presentada para el caso de PBE96.

#### Nitruro de Aluminio

La densidad de carga calculada para los estados de valencia se muestra en la Figura 41. La figura muestra la densidad sobre el plano (110) de la celda primitiva. Se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno y aluminio, con una cantidad apreciable entre un átomo y sus primeros vecinos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de aluminio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 43 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces Al-N-Al, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos de nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de aluminio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el aluminio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de aluminio más lejano. La diferencia en la densidad de carga, calculada para los estados de valencia, se muestra en la Figura 42. Las gráficas muestran el plano (110). Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos

hacia los átomos. Los átomos de aluminio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 44 muestra la diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces Al-N-Al, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de aluminio más cercano.



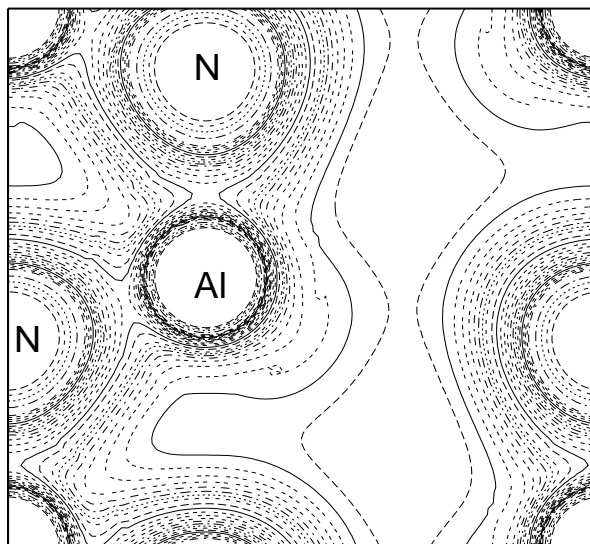


Figura 41. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de aluminio, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

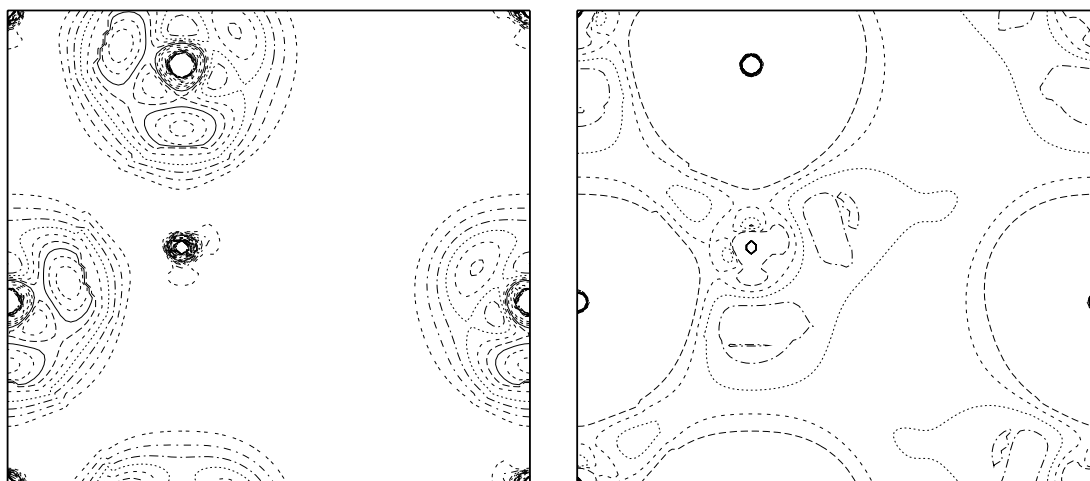


Figura 42. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de aluminio, utilizando la aproximación EV93. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.

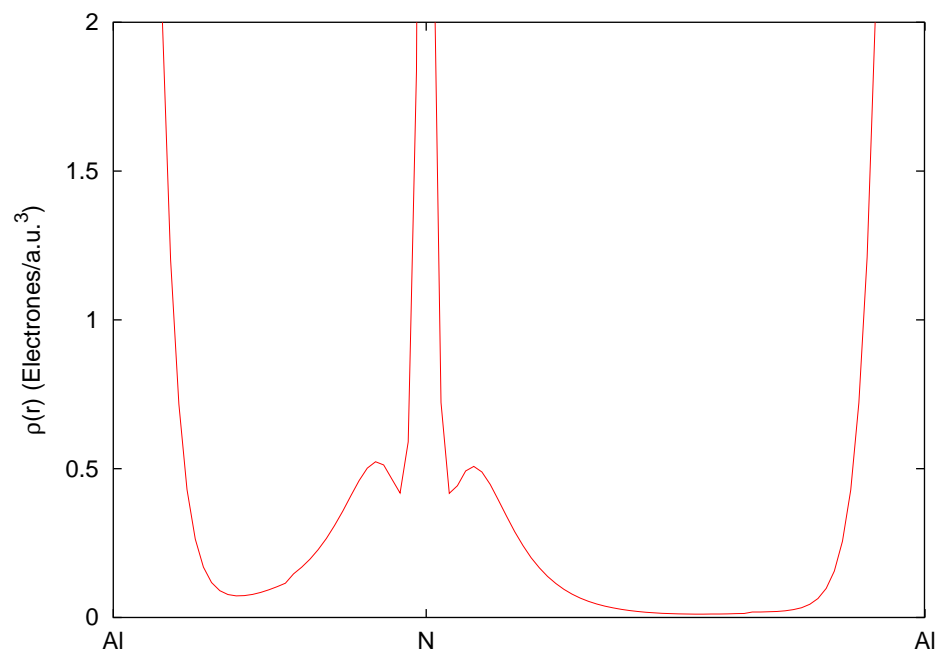


Figura 43. Densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .

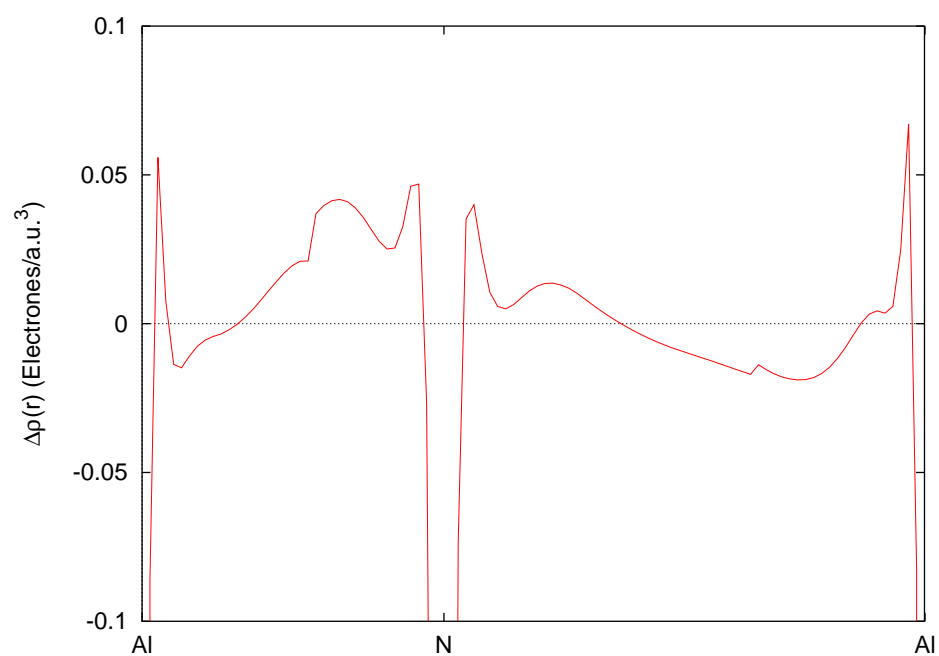


Figura 44. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Al-N-Al, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .

## Nitruro de Galio

Las características generales de la densidad de carga y su diferencia son similares a las de nitruro de aluminio. La figura 45 muestra la densidad sobre el plano (110) de la celda primitiva. Se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno y galio, con una cantidad apreciable entre los átomos más cercanos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de galio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 47 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces Ga-N-Ga, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos del nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de galio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el galio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de galio más lejano. Comparado con el nitruro de aluminio, la densidad de carga alrededor de nitrógeno es prácticamente igual. La diferencia en la densidad de carga, sobre el plano (110), se muestra en la Figura 46. Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos hacia los átomos. Los átomos de galio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 48 muestra la diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces Ga-N-Ga, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de galio más cercano.

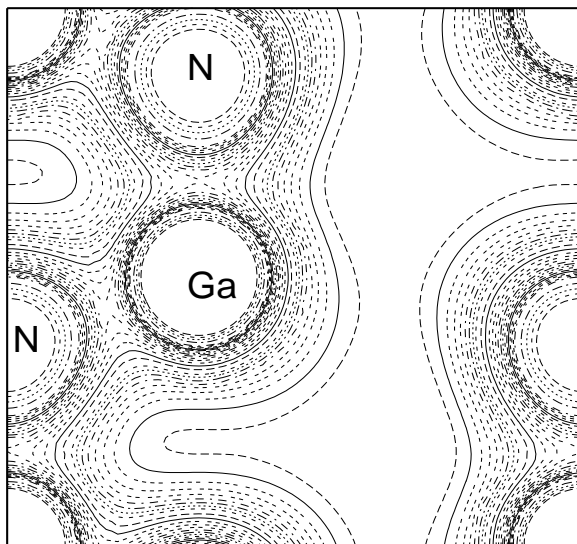


Figura 45. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de galio, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

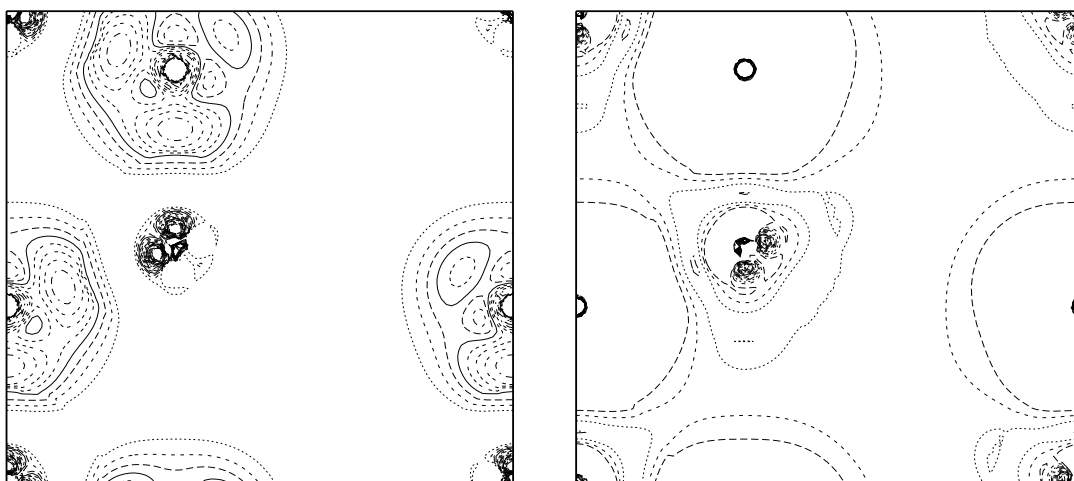


Figura 46. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de galio, utilizando la aproximación EV93. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.

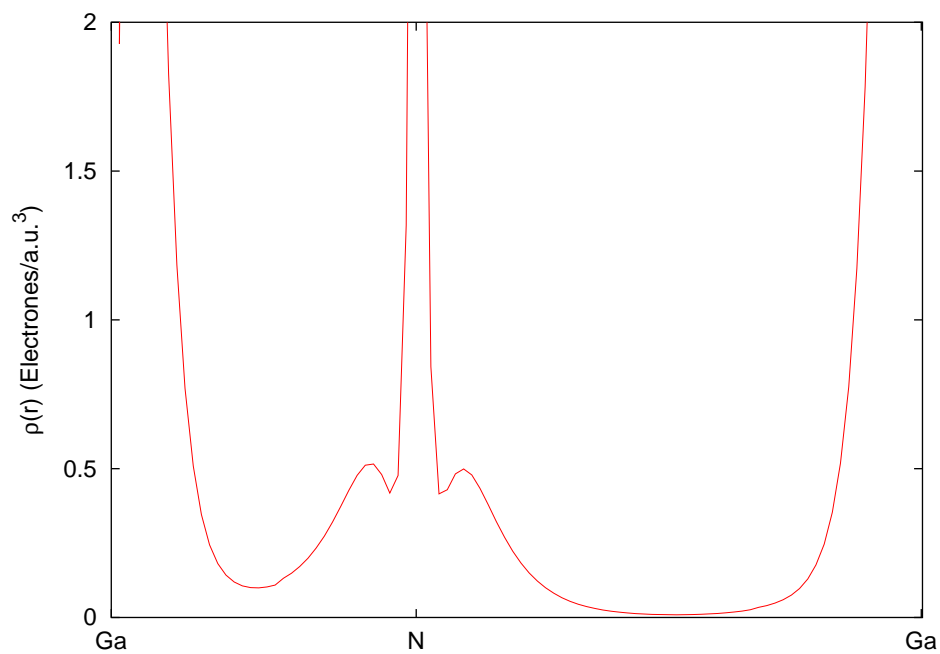


Figura 47. Densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .

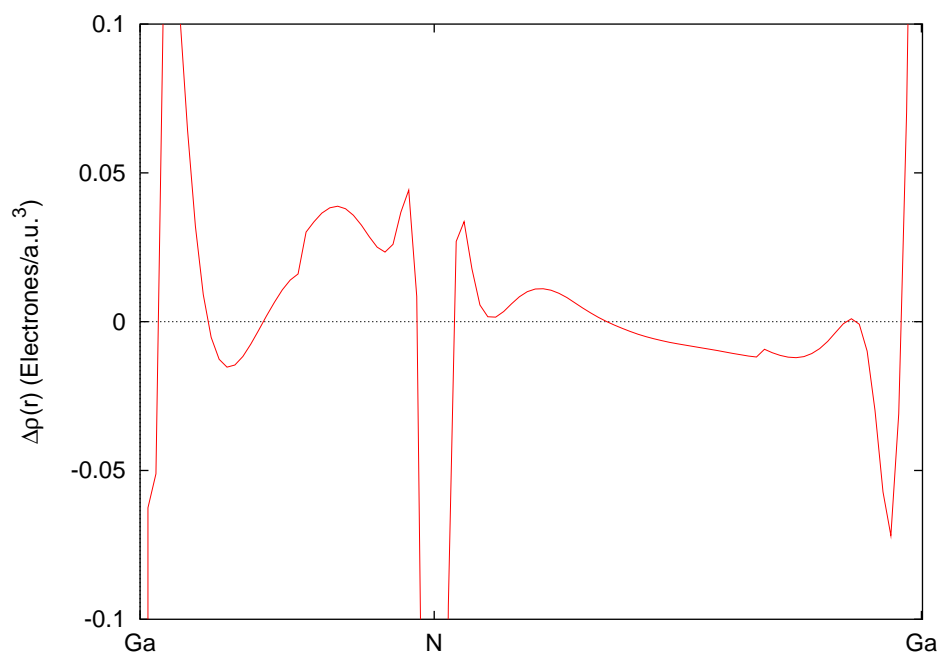


Figura 48. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace Ga-N-Ga, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .

## Nitruro de Indio

Las características generales de la densidad de carga y su diferencia son similares a las de nitruro de aluminio y galio. En la figura 49 se observa que la densidad de carga se concentra principalmente alrededor de los átomos de nitrógeno e indio, con una cantidad apreciable entre los átomos más cercanos; la distribución de la carga es simétrica alrededor del átomo de indio y ligeramente asimétrica alrededor del nitrógeno. La Figura 51 muestra la densidad de carga a lo largo de los enlaces In-N-In, sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , observándose que la distribución no es simétrica alrededor de los átomos de nitrógeno, mientras que cerca de los átomos de indio es simétrica. La densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el indio más cercano, mientras que es prácticamente nula sobre el enlace con el átomo de indio más lejano. En comparación con el nitruro de galio, la densidad de carga alrededor del nitrógeno es ligeramente menor. La diferencia en la densidad de carga se muestra en la Figura 50. Se observa que existe una transferencia de carga de los sitios interatómicos hacia los átomos. Los átomos de indio pierden carga en sus alrededores, mientras que los átomos de nitrógeno ganan carga en sus alrededores. La Figura 52 muestra la diferencia en la densidad a lo largo de los enlaces In-N-In, observándose la transferencia asimétrica hacia el nitrógeno, siendo mayor en la dirección del átomo de indio más cercano.

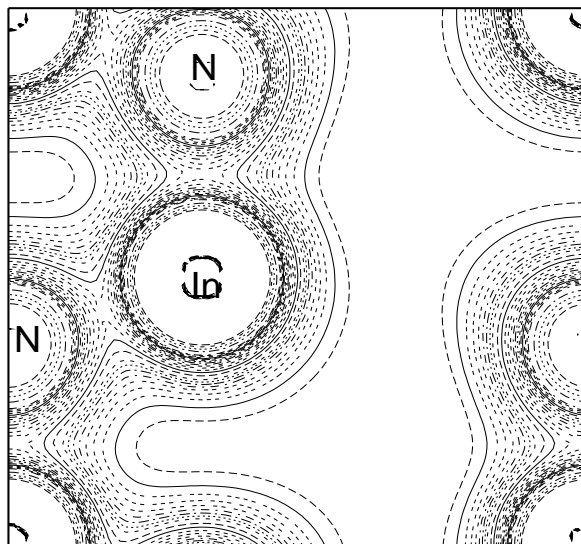


Figura 49. Densidad de carga en el plano (110) de nitruro de indio, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ . Los contornos se grafican con los siguientes valores: de 0.01 a 0.05 a intervalos de 0.005; de 0.05 a 0.20 a intervalos de 0.01; y de 0.20 a 0.40 a intervalos de 0.05.

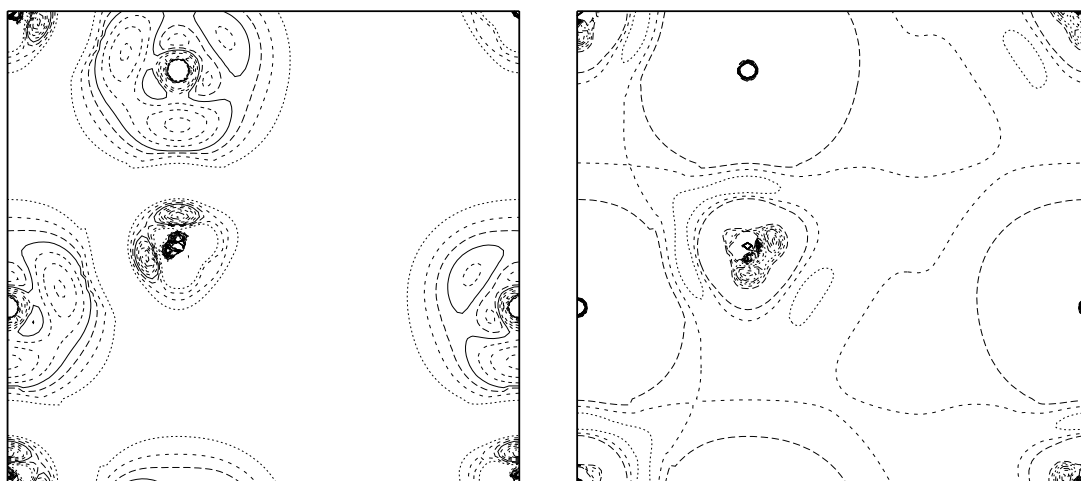


Figura 50. Diferencia de la densidad de carga en el plano (110) de nitruro de indio, utilizando la aproximación EV93. La gráfica de la izquierda muestra isocontornos positivos, en el intervalo de 0.0 a 0.1 a intervalos de 0.005. La gráfica de la derecha muestra isocontornos negativos, en el intervalo de -0.1 a 0.0 a intervalos de 0.005.

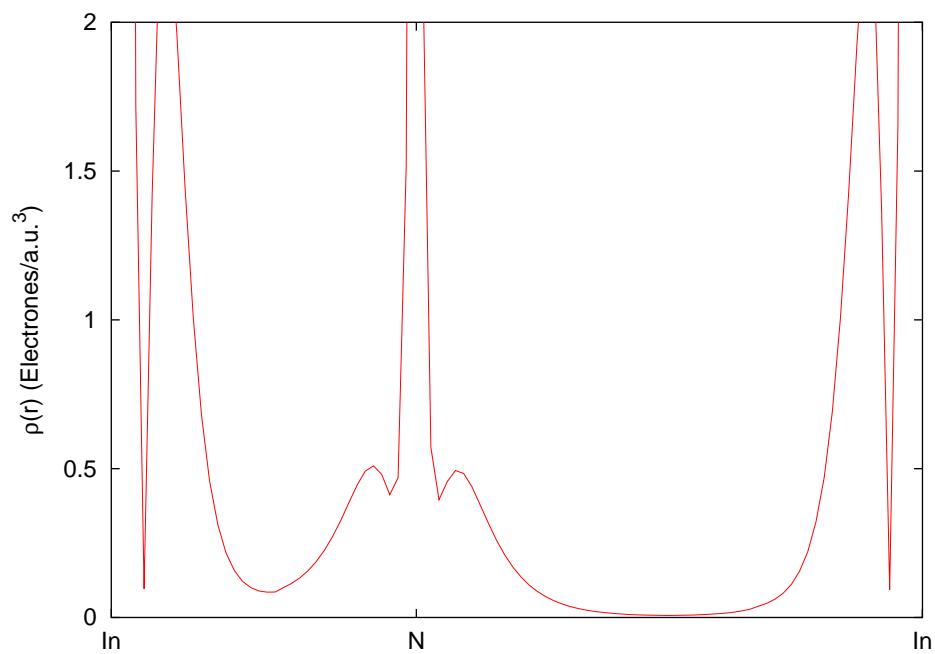


Figura 51. Densidad de carga a los largo del enlace In-N-In, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .

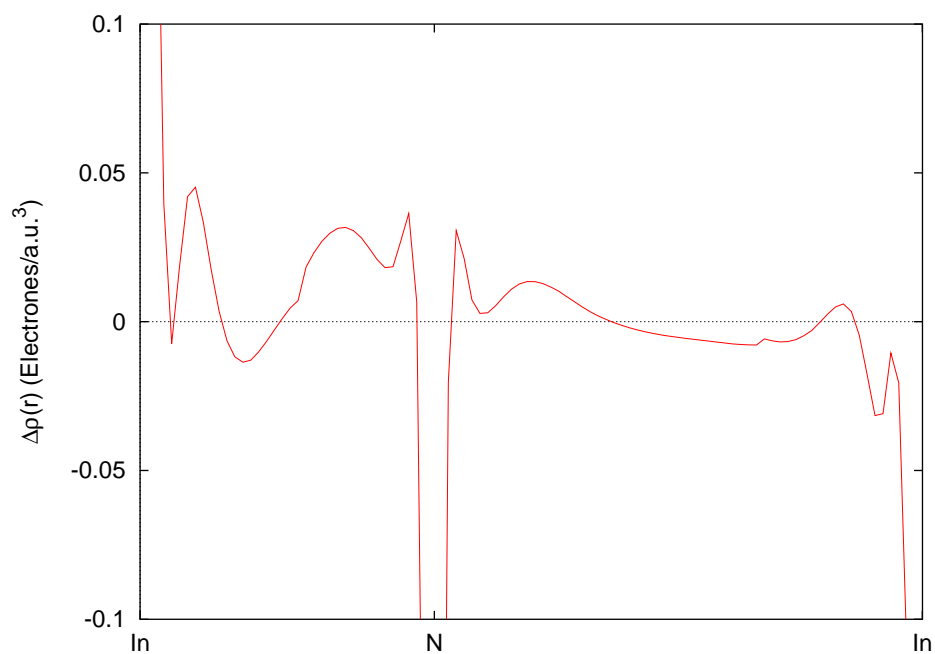


Figura 52. Diferencia en la densidad de carga a los largo del enlace In-N-In, utilizando la aproximación EV93. Las unidades son  $e/ua^3$ .



## III.6 Conclusiones

Las estructuras de bandas, densidad de estados y densidades electrónicas calculadas para los nitruros de aluminio, galio e indio se presentaron en las pasadas secciones. Se calcularon utilizando dos diferentes aproximaciones del potencial de correlación-intercambio, las aproximaciones PBE96 y EV93. Las estructuras de bandas, densidad de estados y densidades de carga calculadas con ambas aproximaciones son similares. La tabla III muestra los valores calculados de algunas características, además de mostrar valores calculados (con otras aproximaciones) y experimentales.

Cabe aclarar que, recientemente, Dridi *et al.* (2002b) publicaron un trabajo donde presentan cálculos de la banda prohibida para los nitruros de aluminio, galio e indio, calculada con la metodología FLAPW y la aproximación LDA (Perdew y Wang, 1992). Además presentan los parámetros estructurales calculados con esta metodología.

### III.6.1 Estructura de bandas de energía

Las estructuras de bandas calculadas con PBE96 concuerdan bien con las calculadas en otros trabajos. van Schilfgaarde *et al.* (1997) calcula las estructuras de bandas de AlN, GaN e InN con FP-LMTO-LDA, las cuales son similares a las calculadas en este trabajo. La Tabla III muestra algunos de sus resultados y se observa que nuestros valores calculados de  $E_g$  son similares a los obtenidos en ese trabajo. Rubio *et al.* (1993) reporta un valor de  $E_g = 3.9$  para el nitruro de aluminio, y Wright y Nelson (1994) reporta  $E_g = 2.04$  para el nitruro de galio, ambos valores cercanos

a los calculados en este trabajo. Comparando el ancho de las bandas de valencia, nuestros cálculos dan valores mayores a los reportados por ellos, y por lo tanto, en el caso de nitruro de aluminio y galio, más cercanos a los reportados experimentalmente. Moreno *et al.* (2000) presenta la estructura de bandas de AlN, calculada con HF-LCAO y haciendo una corrección posterior con DFT; se observa que las bandas de valencia concuerdan bien con las calculadas en este trabajo, presentando un ancho de 15.32 eV, mientras que nuestros cálculos dan un ancho de 15.30 eV. Persson *et al.* (2001) realizaron el cálculo de la estructura de bandas de nitruro de aluminio y galio, utilizando las metodologías FLAPW-PBE96 y FPLMTO-LDA; los valores de  $E_g$  que reportan son: 1.92 (1.99) eV con FLAPW-PBE96 (FPLMTO-LDA), para GaN; 4.20 (4.24) eV con FLAPW-PBE96 (FPLMTO-LDA), para AlN. La diferencia entre los resultados de este trabajo y el obtenido por ellos, usando FLAPW-PBE96, radica en el hecho de que utilizamos los parámetros de red experimentales mientras que ellos utilizan parámetros optimizados. Aún así, sus resultados concuerdan bastante bien con los presentados en este trabajo. Dridi *et al.* (2002b) obtiene valores de la banda prohibida de 0.17, 2.22 y 4.4 eV para nitruro de indio, galio y aluminio, respectivamente. Estos valores sobreestiman nuestros valores calculados con PBE96, pero están por debajo de nuestros valores calculados con EV93. Las diferencias pueden deberse a que están utilizando sus parámetros calculados, además de que reportan que utilizan LDA. Comparando los valores de  $E_g$  calculados con PBE96 y los valores experimentales, los cálculos con PBE96 subestiman el valor de la banda prohibida en un 33.86%, 45.17% y 100.0% para AlN, GaN y InN, respectivamente. Como en nitruro de indio el valor de la banda prohibida

es cero, se llega a la conclusión errónea de que es un material metálico. Lo anterior se debe a que la utilización de la aproximación LDA, así como de las aproximaciones tipo GGA (que se basan en LDA), produce como resultado valores que subestiman el valor de la banda prohibida en semiconductores (van Schilfgaarde *et al.*, 1997).

Comparando las bandas calculadas en este trabajo, se observa que la utilización de EV93 provoca que el grupo de bandas de valencia justo debajo de  $E_F$  se contraiga, esto para los tres nitruros. Para los grupos de valencia restantes (uno en el caso del nitruro de aluminio), también se observa una contracción en su ancho de energía, siendo la única excepción el grupo inferior del nitruro de indio, que aumenta su ancho de energía al utilizar EV93. Se observa que la parte baja, de los grupos inferiores de AlN y GaN, se desplaza hacia energías más negativas, mientras que en GaN el desplazamiento es prácticamente nulo. Lo anterior da como consecuencia que en nitruro de aluminio e indio el ancho de la banda de valencia aumenta al utilizar EV93, mientras que para nitruro de galio el ancho es igual en ambas aproximaciones; en el caso de nitruro de aluminio, el valor calculado con EV93 es más cercano al reportado experimentalmente. Con respecto a las bandas de conducción, estas se desplazan hacia energías mayores al utilizar EV93, aumentando la energía  $E_g$  de la banda prohibida. Los valores de  $E_g$  obtenidos con la aproximación EV93 son más cercanos a los valores experimentales reportados, además de que describe correctamente al nitruro de indio como un material semiconductor. Aún así los valores obtenidos subestiman el valor experimental de la banda prohibida en 20.64%, 28.0% y 60.0% (respecto al valor  $E_g = 0.9$ ) para AlN, GaN

e InN, respectivamente.

Dentro de la región de valencia existe una banda prohibida, que separa el grupo de bandas superior del resto. Los cálculos con PBE96 dan los valores de 6.47 eV, 4.135 eV y 4.803 eV, para el ancho de esta banda, en nitruro de aluminio, galio e indio, respectivamente. Utilizando EV93 se calculan los valores 7.116 eV, 4.757 eV y 5.541 eV. El ancho de la banda prohibida en la región de valencia está relacionada con la ionicidad de los semiconductores (Phillips, 1970).

### III.6.2 Densidad de estados

Las densidades de estados calculadas con PBE96 y EV93 se presentaron en las pasadas secciones. La tabla III muestra los valores calculados de ciertas características, además de mostrar valores calculados (con otra aproximación) y experimentales. Los valores calculados del ancho de los orbitales N(2s) y N(2p), usando PBE96, concuerdan bastante bien con los calculados con LDA, siendo la única excepción el orbital N(2s) en el nitruro de indio, ya que muestra una diferencia de +0.367 eV con respecto al valor calculado con LDA. Comparados con los valores experimentales, el ancho de los orbitales N(2p) de AlN y GaN concuerdan bastante bien, mientras que los orbitales N(2s) de AlN y GaN son subestimados y sobreestimados, respectivamente. Para el nitruro de indio no hay información experimental. Las características generales de la densidad de estados calculada con PBE96 concuerda bastante bien con la calculada en otros trabajos (Lawniczak-Jablonska *et al.*, 2000; Litimein *et al.*, 2002; Moreno *et al.*, 2000;

Persson *et al.*, 2001; van Schilfgaarde *et al.*, 1997; Xu y Ching, 1993).

Analizando la densidad de estados de nitruro de aluminio, se observa que los orbitales N(2s) prácticamente no interactúan con otros orbitales; se observa que existe una hibridización entre los orbitales Al(3s) y N(2p), debido a la cercanía de las energías de los orbitales atómicos N(2p) y Al(3s) y al corto enlace en AlN (Litimein *et al.*, 2002). El gran valor de la banda prohibida que se observa se debe a la interacción entre los orbitales N(2p) y Al(3s), que forman un orbital de enlace y uno de anti-enlace (Litimein *et al.*, 2002). La presencia de hibridización entre orbitales de diferentes átomos confirma la presencia de enlaces de tipo covalente.

Analizando la densidad de estados de nitruro de galio, los orbitales Ga(3d) dominan la parte inferior de las bandas de valencia, observándose tres picos bien definidos. El pico inferior presenta una fuerte hibridización con los orbitales N(2s) formando un orbital de enlace; el pico medio se asigna a orbitales Ga(3d) puros, que no forman enlace alguno; y el pico superior hibridiza con orbitales N(2s) formando un orbital de anti-enlace. Al igual que en nitruro de aluminio esta presente una hibridización N(2p)-Ga(4s), observándose el orbital de enlace debajo de  $E_F$  ( $\sim -7.0 - 0.0$  eV) y el orbital anti-enlace arriba de  $E_F$  ( $\sim 2 - 8$  eV).

Analizando la densidad de estados de nitruro de indio, se observa que existe gran similitud con la de nitruro de galio. Los orbitales In(4d) dominan la parte baja de las bandas de valencia, distinguiéndose tres picos bien definidos. El pico inferior hibridiza con orbitales N(2s) formando un orbital de enlace, el pico medio es de orbitales In(4d)

puros, y el pico superior hibridiza con orbitales N( $2s$ ) formando un orbital de anti-enlace. Los orbitales N( $2s$ ) e In( $5p$ ) hibridizan, formando un orbital de enlace debajo de  $E_F$  y un orbital de anti-enlace arriba de  $E_F$ .

Las hibridizaciones presentes en los tres nitruros, entre estados de nitrógeno y estados de los átomos del grupo III, indican que están presentes enlaces de tipo covalente.

Los cambios que se observan, con respecto al cálculo con PBE96, en las estructura de bandas calculadas con EV93, se ven reflejados en la distribución de la densidad de estados. En nitruro de aluminio las sub-bandas inferior y superior disminuyen su ancho. En nitruro de galio las tres sub-bandas disminuyen su ancho. En nitruro de indio las sub-bandas superior y media disminuyen su ancho, mientras que la sub-banda inferior aumenta su ancho. La interacción entre los diferentes orbitales no se ven afectadas, concluyéndose lo mismo que en el caso de los cálculos con PBE96.

### III.6.3 Densidad de carga electrónica

La densidad de carga electrónica, así como la diferencia de la densidad de carga, se calcularon utilizando las aproximaciones PBE96 y EV93. Los resultados se presentaron en las pasadas secciones.

Analizando los resultados obtenidos con la aproximación PBE96, se observa lo siguiente. De la distribución de carga se observa que la carga se concentra principalmente alrededor de los átomos que conforman el cristal, con una cantidad apreciable entre los átomos más cercanos. La densidad de carga es simétrica en las regiones cercanas a los

átomos del grupo III, y es asimétrica alrededor de los átomos de nitrógeno; analizando los enlaces en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  la densidad de carga es apreciable entre el nitrógeno y el catión más cercano, mientras que es prácticamente nula entre el nitrógeno y el catión más alejado. De la diferencia de la distribución de carga, se observa la transferencia de carga hacia los átomos de nitrógeno, desde las regiones entre los átomos así como de la región que rodea a los cationes; la transferencia de carga hacia los átomos de nitrógeno no es simétrica, siendo mayor sobre el enlace con los cationes más cercanos. Comparativamente, la distribución alrededor de los átomos de nitrógeno es prácticamente igual en los tres nitruros, mientras que aumenta alrededor de los cationes conforme pasamos de AlN al InN. Lo anterior se explica dado que el átomo de indio es mayor que el galio, y éste mayor al aluminio.

La transferencia de carga que se observa hacia el átomo de nitrógeno (anión), indica la presencia de un enlace de tipo iónico, mientras que la asimetría de la densidad de carga, así como la acumulación de carga a lo largo de los enlaces, indica la presencia de enlaces de tipo covalente. En los tres nitruros la estabilidad se basa en la coexistencia de estos dos tipos de enlaces. Sobre la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , el enlace entre el nitrógeno y el catión más cercano es de tipo covalente, mientras que el enlace con el catión más alejado es de tipo iónico.

Comparando los resultados de PBE96 con los obtenidos con EV93, se llega a lo siguiente. Se observa que la utilización de EV93 da como resultado una transferencia de carga ligeramente mayor hacia los alrededores de los átomos de nitrógeno (menor a

0.01  $e/u.a.^3$ ), mientras que la transferencia alrededor de los cationes es prácticamente igual. Las conclusiones que se obtienen del análisis de los resultados, son las mismas que se obtienen de los resultados con PBE96.



Tabla III. Algunos valores característicos, calculados de la estructura de bandas y de la densidad de estados, de los nitruros AlN, GaN e InN. Todos los valores tienen unidades de eV.

| Compuesto |                         | LDA <sup>a</sup>       | GGA-PBE96 | GGA-EV93 | Exp. <sup>a</sup>                        |
|-----------|-------------------------|------------------------|-----------|----------|--|
| AlN       | Ancho banda val.        | 15.0                   | 15.30     | 15.38    | 16.0                                     |
|           | Ancho N(2s)             | 2.7                    | 2.754     | 2.526    | 3.0                                      |
|           | Ancho N(2p)             | 6.0                    | 6.036     | 5.669    | 6.0                                      |
|           | $E_g$ (punto $\Gamma$ ) | 4.3, 3.9 <sup>d</sup>  | 4.167     | 5.00     | 6.3                                      |
| GaN       | Ancho banda val.        | 15.6                   | 16.01     | 16.01    | 16.0                                     |
|           | Ancho N(2s)             | 3.3                    | 3.362     | 3.096    | 3.0                                      |
|           | Ancho N(2p)             | 7.1                    | 7.032     | 6.653    | 7.0                                      |
|           | $E_g$ (punto $\Gamma$ ) | 1.9, 2.04 <sup>e</sup> | 1.919     | 2.52     | 3.5                                      |
| InN       | Ancho banda val.        | 14.1                   | 14.89     | 15.15    |  |
|           | Ancho N(2s)             | 2.6                    | 2.967     | 3.169    |  |
|           | Ancho N(2p)             | 5.8                    | 5.862     | 5.497    |  |
|           | $E_g$ (punto $\Gamma$ ) | -0.3                   | 0.0       | 0.36     | 1.9, 0.8 <sup>b</sup> , 0.9 <sup>c</sup> |

<sup>a</sup>(van Schilfgaarde *et al.*, 1997) y referencias ahi

<sup>b</sup>(Wu *et al.*, 2002)

<sup>c</sup>(Davydov *et al.*, 2002)

<sup>d</sup>(Rubio *et al.*, 1993)

<sup>e</sup>(Wright y Nelson, 1994)

# Capítulo IV

## Variación de la energía de la banda prohibida de los compuestos

### $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Las aleaciones ternarias semiconductoras, como  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , son aleaciones aleatorias; las posiciones atómicas son ocupadas aleatoriamente por los átomos que constituyen la aleación. Por lo anterior, los cationes y aniones deben ser tratados estadísticamente para aleaciones tipo  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  y  $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$ , respectivamente.

Dos de las aproximaciones que se utilizan para estudiar aleaciones aleatorias son la aproximación de cristal virtual (virtual crystal approximation, VCA) y la aproximación por superceldas. En la aproximación VCA (Bernard y Zunger, 1986), los átomos A y B de una aleación tipo  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  son reemplazados por un átomo promedio  $\langle\text{AB}\rangle$

cuyas propiedades son modeladas como un promedio lineal de las propiedades de A y B. En consecuencia, a diferencia de un sistema ternario real la aleación virtual  $\langle AB \rangle C$  cumple: (i) un sólo tipo de enlace a primeros vecinos, (ii) la misma estructura cristalina común a AC y BC, y (iii) un potencial cristalino promediado linealmente. Por lo tanto, las simetrías de la estructura de bandas y de la densidad de carga son idénticas a los de los compuestos binarios que constituyen la aleación. Las tres suposiciones anteriores permiten una gran simplificación computacional, ya que la estructura de bandas de la aleación se puede obtener con las mismas herramientas con las que se obtienen las bandas de los compuestos que constituyen la aleación, y este punto es uno de los responsables de que sea una aproximación muy utilizada. Los cálculos con VCA predicen sólo tendencias de cantidades específicas y no resultados cuantitativamente precisos. En la aproximación por superceldas la aleación real se modela por una gran celda cristalina (supercelda), donde los diferentes átomos se distribuyen aleatoriamente en los diferentes sitios de la supercelda. Generalmente, esto requiere la utilización de un gran número de átomos, y la construcción de celdas con cientos de átomos. El estudio por métodos de primeros principios de superceldas con un gran número de átomos, es posible cuando el costo computacional del método es bajo, como en métodos que utilizan pseudopotenciales; en cambio, si se utilizan métodos que hacen el cálculo considerando explícitamente todos los electrones del sistema (all electron calculations), se necesitan grandes recursos computacionales, tanto en poder de cálculo como de memoria.

En este trabajo se utiliza la aproximación de superceldas para modelar los com-

puestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para las concentraciones  $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ . Como no estamos interesados en el problema de la formación de aleaciones, se construyen superceldas de ocho átomos, con una estructura cristalina ordenada para cada concentración  $x$ . Los parámetros estructurales de las superceldas se calculan utilizando la ley de Vegard (ver sección IV.4). La utilización de estructuras ordenadas se puede justificar por el hecho de que estudios experimentales (Korakakis *et al.*, 1997) han mostrado la existencia de superceldas ordenadas en películas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mientras que estudios de primeros principios utilizando LDA (Srivastava *et al.*, 1985) han mostrado que es posible la existencia de estructuras ordenadas en aleaciones ternarias. Por lo anterior, las estructuras particulares que se utilizan pueden dar como resultado estructuras de bandas similares a las de las aleaciones reales. Aún así hay que hacer notar que la utilización de una supercelda relativamente pequeña y con una estructura ordenada, y no aleatoria, puede producir resultados que difieren de los de una aleación real (aleatoria), pero nos permite realizar los cálculos con recursos computacionales accesibles.

De aquí en adelante, los cálculos no se referiran a las aleaciones, sino más bien a los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ .

En este capítulo se presentan las estructuras de bandas calculadas para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , y la variación de la energía de la banda prohibida con la concentración  $x$ . Para estos cálculos, se utilizan las aproximaciones PBE96 (Perdew *et al.*, 1996) y EV93 (Engel y Vosko, 1993) al potencial de correlación-intercambio. Las superceldas se construyen con parámetros estructurales obtenidos de los parámetros

experimentales y, para realizar una comparación, de parámetros optimizados (capítulo III) de los nitruros binarios.

En la primera sección se describen las estructuras ordenadas, para  $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ , de los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ; en la segunda sección se presentan los valores utilizados en el programa computacional WIEN97; en la tercera sección se presentan las estructuras de bandas calculadas y el valor de la banda prohibida calculada para cada caso; en la cuarta sección se presentan los valores calculados para el parámetro  $b$ ; por último, en la quinta sección se presentan las conclusiones del capítulo.

## IV.1 Características Estructurales

Las superceldas que se construyen para modelar cada concentración en cada compuesto, están constituidas por dos celdas primitivas tipo wurtzita, apiladas en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  (eje  $c$ ), como se muestra en la Figura 53. Cada supercelda contiene cuatro átomos de nitrógeno y cuatro átomos del grupo III no equivalentes. Cada supercelda de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  tiene 4 átomos de nitrógeno,  $4x$  átomos de aluminio y  $4(1-x)$  átomos de galio. En  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , cada supercelda tiene 4 átomos de nitrógeno,  $4x$  átomos de indio y  $4(1-x)$  átomos de galio.

Para formar las estructuras cristalinas ordenadas en cada supercelda, planos completos de nitrógeno, aluminio, galio e indio, según el compuesto que se trate, se apilan en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . Las secuencias de apilamiento utilizadas para cada concentración  $x$  en cada compuesto, se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV. Secuencias del apilamiento de los planos de nitrógeno, aluminio, galio e indio.

| Compuesto                            | Concentración $x$ | Secuencia              |
|--------------------------------------|-------------------|------------------------|
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 0.0               | Ga,N,Ga,N,Ga,N,Ga,N,Ga |
|                                      | 0.25              | Ga,N,Ga,N,Al,N,Ga,N,Ga |
|                                      | 0.50              | Ga,N,Al,N,Ga,N,Al,N,Ga |
|                                      | 0.75              | Ga,N,Al,N,Al,N,Al,N,Ga |
|                                      | 1.0               | Al,N,Al,N,Al,N,Al,N,Al |
| $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 0.0               | Ga,N,Ga,N,Ga,N,Ga,N,Ga |
|                                      | 0.25              | Ga,N,Ga,N,In,N,Ga,N,Ga |
|                                      | 0.50              | Ga,N,In,N,Ga,N,In,N,Ga |
|                                      | 0.75              | Ga,N,In,N,In,N,In,N,Ga |
|                                      | 1.0               | In,N,In,N,In,N,In,N,In |

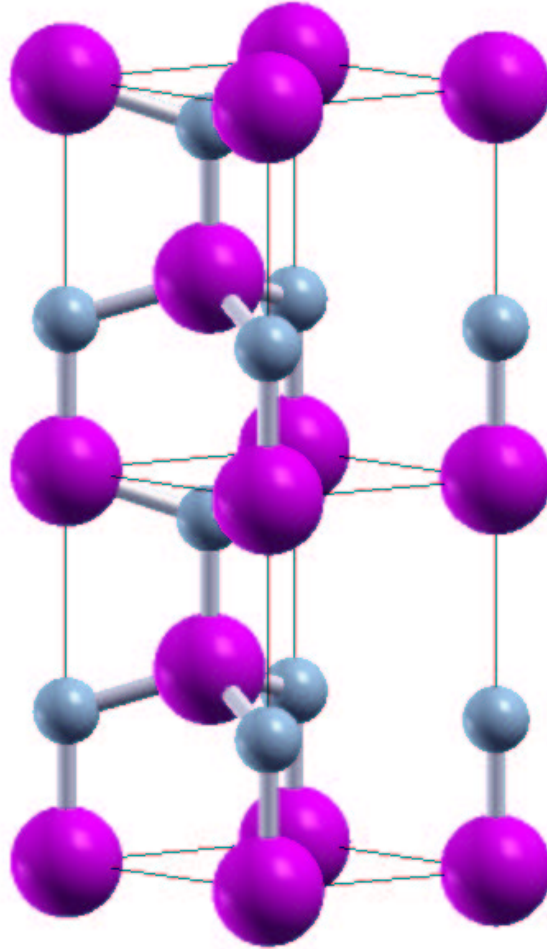


Figura 53. Supercelda utilizada en los cálculos de los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Las esferas pequeñas indican las posiciones de los átomos de nitrógeno, mientras que las esferas grandes indican las posiciones de los átomos del grupo III.

Para determinar los parámetros estructurales  $a$ ,  $c$  y  $u$  de cada supercelda, se realiza una interpolación lineal entre los valores estructurales de los compuestos binarios que constituyen cada compuesto ternario (Ley de Vegard), utilizando las fórmulas

$$a_{ABN} = x a_{AN} + (1 - x)a_{BN} \quad (36)$$

$$c_{ABN} = x c_{AN} + (1 - x)c_{BN} \quad (37)$$

$$u_{ABN} = x u_{AN} + (1 - x)u_{BN} \quad (38)$$

donde A es aluminio o indio, B es galio y  $x$  es la concentración atómica. Esta aproximación para  $a$  y  $c$  es adecuada, ya que resultados obtenidos de cálculos de primeros principios han mostrado que la variación de estos parámetros de red con la concentración, de las aleaciones  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (van Schilfgaarde *et al.*, 1997) e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (Teles *et al.*, 2000), siguen de cerca la ley de Vegard. En el caso del parámetro  $u$  no existe información sobre su variación con respecto a  $x$ , por lo que se toma la aproximación más sencilla.

Para cada compuesto y concentración se construyen dos superceldas con parámetros estructurales diferentes. Una supercelda con parámetros obtenidos por la interpolación lineal de los parámetros obtenidos experimentalmente para los nitruros binarios (Tabla V), y otra con parámetros obtenidos por la interpolación de los parámetros optimizados (calculados con la aproximación PBE96, Capítulo III). Estas últimas se calculan para observar la variación de las propiedades, específicamente la variación de  $E_g$ , al modificar los parámetros estructurales.



Tabla V. Parámetros estructurales de los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , obtenidos de los parámetros experimentales de los nitruros binarios.

| Compuesto                                  | Parámetros Estructurales |               |               | Átomos en la celda |
|--|--------------------------|---------------|---------------|--------------------|
|  | $a(\text{Å})$            | $c(\text{Å})$ | $u(\text{Å})$ |                    |
| $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 3.13075                  | 10.0615       | 0.383/2       | 3 Al, 1 Ga, 4 N    |
| $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 3.1505                   | 10.167        | 0.381/2       | 2 Al, 2 Ga, 4 N    |
| $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 3.17025                  | 10.2725       | 0.379/2       | 1 Al, 3 Ga, 4 N    |
| $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 3.44725                  | 11.134        | 0.3755/2      | 3 In, 1 Ga, 4 N    |
| $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 3.3615                   | 10.882        | 0.376/2       | 2 In, 2 Ga, 4 N    |
| $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 3.27575                  | 10.63         | 0.3765/2      | 1 In, 3 Ga, 4 N    |

## IV.2 Parámetros Computacionales

Para el cálculo de la estructura de bandas de los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se utiliza el programa WIEN97 (Blaha *et al.*, 1999). Nuevamente, para el cálculo del potencial de correlación-intercambio se utilizan las aproximaciones PBE96 (Perdew *et al.*, 1996) y EV93 (Engel y Vosko, 1993).

En los cálculos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , con parámetros estructurales obtenidos de parámetros experimentales, se usaron los valores 1.95, 1.95 y 1.60 para  $r_{MT}$  de aluminio, galio y nitrógeno, respectivamente; para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se usaron los valores 2.0, 2.0 y 1.75 para indio, galio y nitrógeno, respectivamente. En los cálculos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , con parámetros obtenidos de los parámetros optimizados, se utilizaron valores de 2.0, 2.0 y 1.60 para  $r_{MT}$  de aluminio, galio y nitrógeno; para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se utilizó 2.05, 2.05 y 1.75 para indio, galio y nitrógeno, respectivamente. La energía de corte  $E_c$ , que separa los estados de valencia y del core, se utilizó un valor de  $E_c = -6.0$  Ryd para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y  $E_c = -7.0$

Ryd para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Con estos valores de la energía de corte, los estados  $\text{Al}(1s^22s^2)$ ,  $\text{Ga}(1s^22s^22p^63s^23p^6)$ ,  $\text{In}(1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2)$  y  $\text{N}(1s^2)$  son tratados como estados del core, mientras que los estados  $\text{Al}(2p^63s^23p^1)$ ,  $\text{Ga}(3d^{10}4s^24p^1)$ ,  $\text{In}(4p^64d^{10}5s^25p^1)$  y  $\text{N}(2s^22p^3)$  son tratados como estados de valencia.

Para todos los cálculos, el valor máximo de  $l$  dentro de las esferas atómicas es  $l_{max} = 10$ , la función de onda en la región intersticial se expandió en ondas planas con un valor de corte de  $k_{max} = 8/r_{MT}$ , y se utilizó  $G_{max} = 15$ . Para la integración en el espacio recíproco se utilizaron 500 puntos  $\mathbf{k}$  en la primera zona de Brillouin, con 50 puntos  $\mathbf{k}$  en la zona irreducible de Brillouin (Fig. 16).

## IV.3 Estructuras de bandas

En esta sección se presentan las estructuras de bandas calculadas para cada compuesto, para las diferentes interpolaciones y aproximaciones al potencial de correlación-intercambio. Los cálculos de las estructuras de bandas se realizaron sobre 61 puntos  $\mathbf{k}$  de la primera zona de Brillouin (ver Fig. 16), los cuales se encuentran sobre algunas de las direcciones de alta simetría. Primero se presentan las bandas calculadas con la aproximación PBE96 y después los resultados obtenidos con EV93.

### IV.3.1 Cálculos con la aproximación PBE96

La Figura 54 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros experimentales. Se observa la existencia de una banda prohibida sobre la energía de Fermi  $E_F$ , que es directa sobre el punto  $\Gamma$  para las tres concentraciones. Los valores de la energía de la banda prohibida son  $E_g=2.38, 2.92, 3.49$  eV para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 55 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros optimizados. Se observa una banda prohibida directa sobre el punto  $\Gamma$ , para las tres concentraciones. Los valores calculados son  $E_g=2.12, 2.68, 3.22$  eV para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 56 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros experimentales. Se observa una banda

prohibida para concentraciones de 0.25 y 0.50, directa sobre el punto  $\Gamma$ , mientras que para  $x=0.75$  no se observa una banda prohibida. Analizando los valores numéricos de las bandas se determina que existe una pequeña banda prohibida para  $x=0.75$ , aunque gráficamente no se observe. Los valores calculados son  $E_g=0.88, 0.41, 0.05$  eV para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 57 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros optimizados. Para concentraciones  $x=0.25$  y  $0.50$  se observa una banda prohibida directa sobre el punto  $\Gamma$ , mientras que para  $x=0.75$  no existe una banda prohibida, uniéndose las bandas de valencia y de conducción en el punto  $\Gamma$ . Los valores calculados son  $E_g=0.68$  y  $0.22$  eV para  $x=0.25$  y  $0.50$ , respectivamente.

Los valores calculados de  $E_g$  se resúmen en la Tabla VI.

Tabla VI. Energía de la banda prohibida  $E_g$  de los nitruros y los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en la estructura wurtzita, calculada con la aproximación PBE96. La segunda columna muestra los valores calculados al utilizar parámetros experimentales, y la tercera al utilizar parámetros optimizados (calculados en el capítulo III).

|  | $E_g$ (eV)      | $E_g$ (eV)      |
|--|-----------------|-----------------|
|  | Parámetros exp. | Parámetros opt. |
| InN  | 0.0             | 0.0             |
| $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 0.0496          | 0.0             |
| $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 0.4093          | 0.2239          |
| $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 0.8799          | 0.6824          |
| GaN  | 1.9188          | 1.6531          |
| $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 2.3804          | 2.1196          |
| $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 2.9242          | 2.6789          |
| $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 3.4853          | 3.2227          |
| AlN  | 4.1671          | 3.9379          |

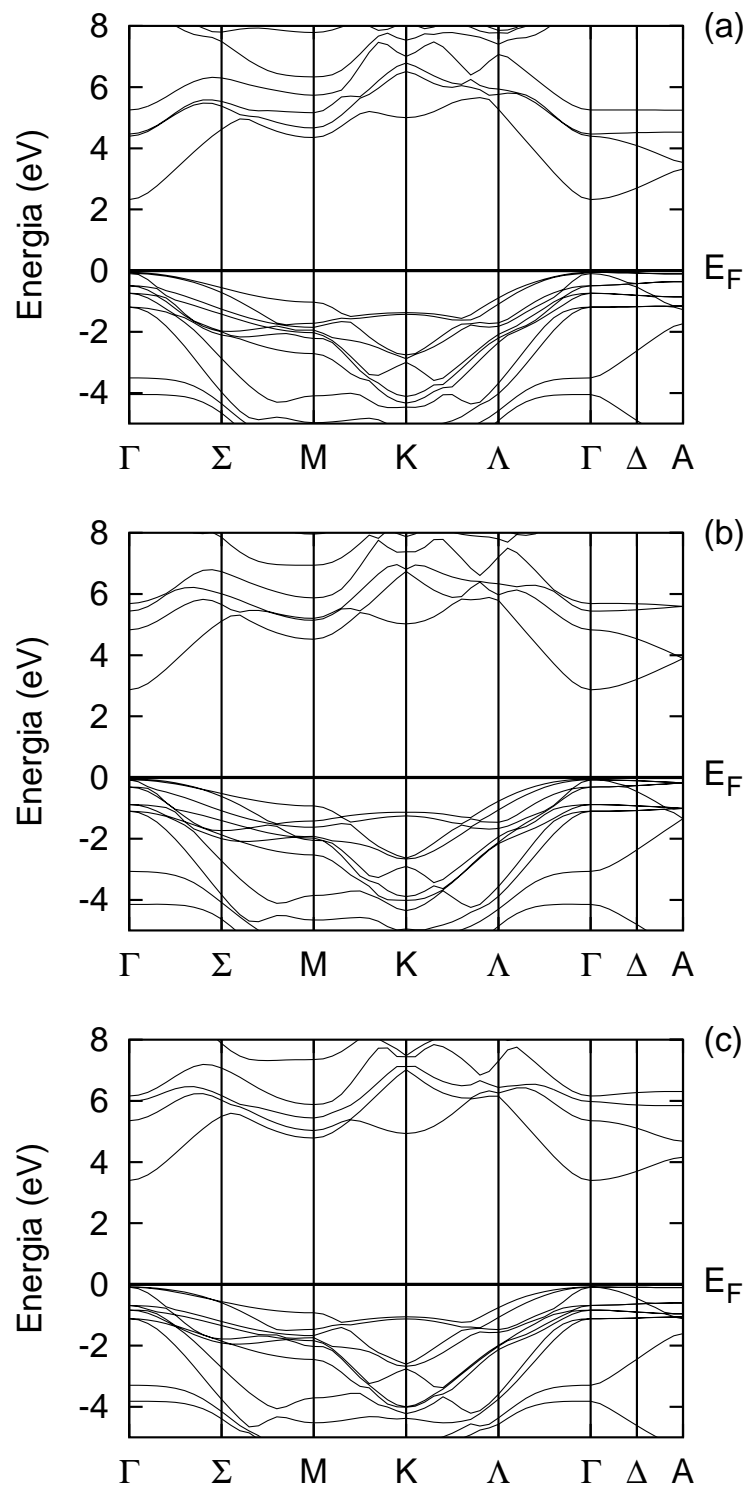


Figura 54. Estructura de bandas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , con parámetros experimentales y PBE96. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

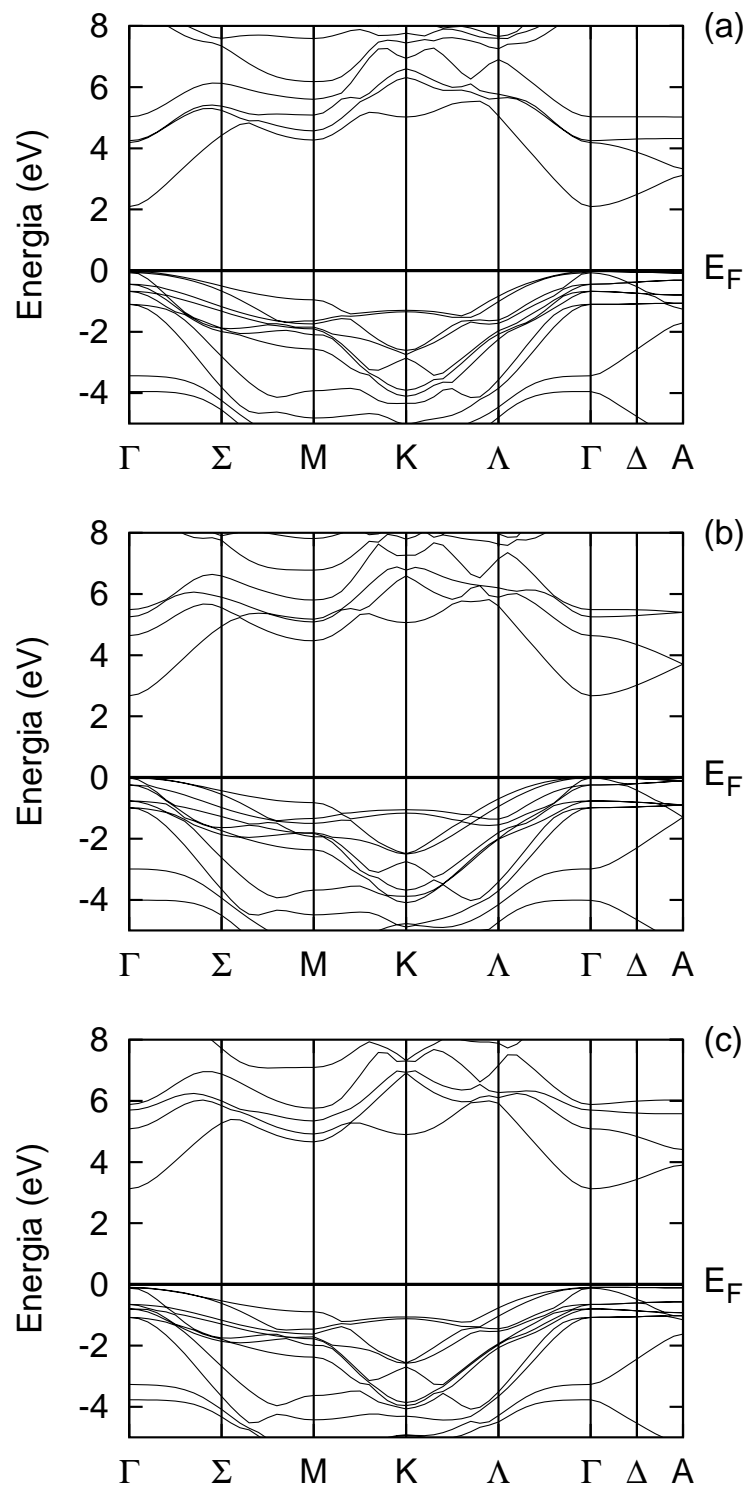


Figura 55. Estructura de bandas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados y PBE96. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

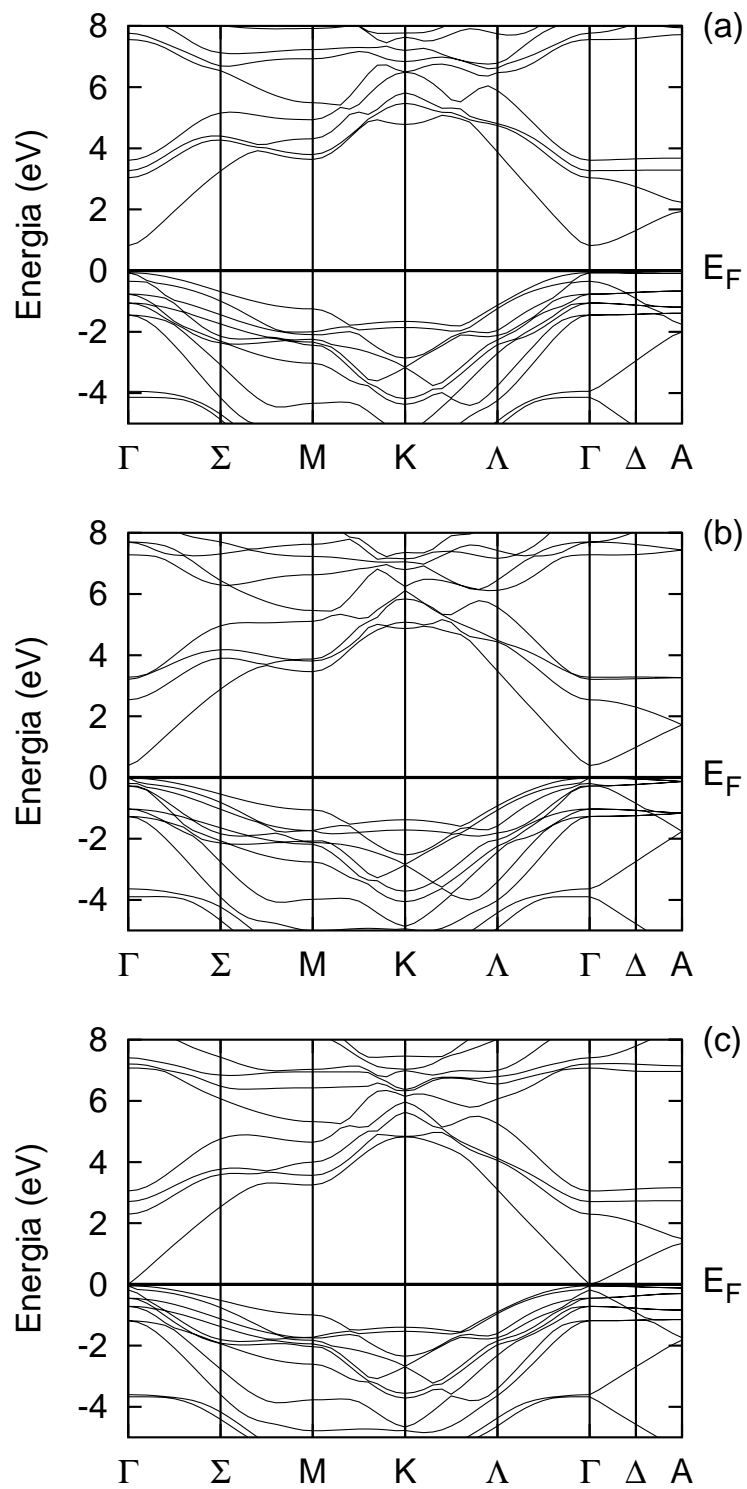


Figura 56. Estructura de bandas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros experimentales y PBE96. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$



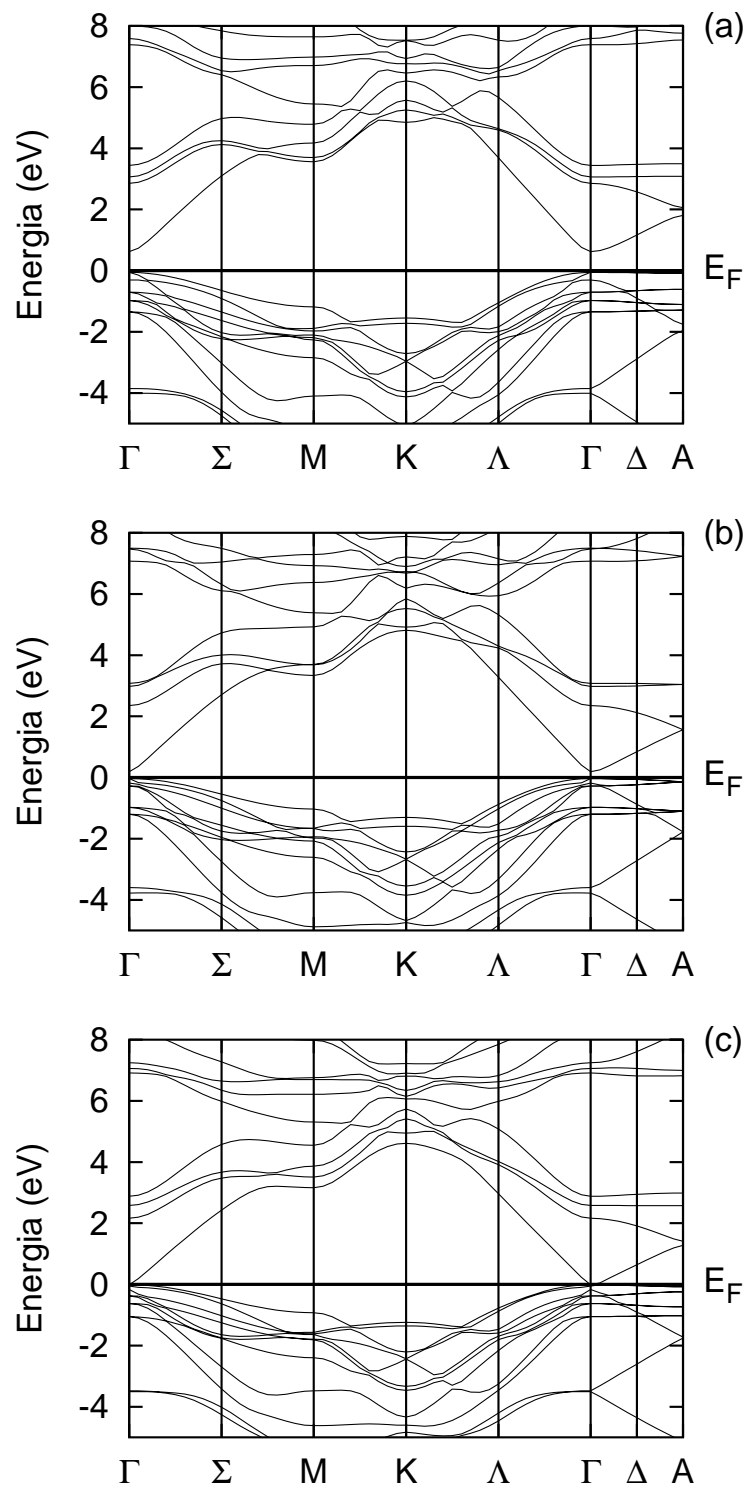


Figura 57. Estructura de bandas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados y PBE96. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

### IV.3.2 Cálculos con la aproximación EV93

La Figura 58 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros experimentales. Para las tres concentraciones se observa una banda prohibida sobre la energía de Fermi  $E_F$ , directa sobre el punto  $\Gamma$ . Los valores calculados son  $E_g=3.01, 3.61$  y  $4.18$  eV para concentraciones  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 59 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros optimizados. Se observa una banda prohibida para los tres casos, directa sobre el punto  $\Gamma$ . Los valores calculados son  $E_g=2.71, 3.32$  y  $3.91$  eV para concentraciones  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 60 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros experimentales. Se observa una banda prohibida para los tres casos, directa sobre el punto  $\Gamma$ . Los valores calculados son  $E_g=1.43, 0.95$  y  $0.59$  eV para concentraciones  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

La Figura 61 muestra las estructuras de bandas calculadas para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , al utilizar parámetros optimizados. Para los tres casos se observa una banda prohibida que es directa sobre el punto  $\Gamma$ . Los valores calculados son  $E_g=1.22, 0.73$  y  $0.40$  eV para concentraciones  $x=0.25, 0.50$  y  $0.75$ , respectivamente.

Los valores calculados de  $E_g$  se resúmen en la Tabla VII.

Tabla VII. Energía de la banda prohibida  $E_g$  de los nitruros y los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en la estructura wurtzita, calculada con la aproximación EV93. La segunda columna muestra los valores calculados al utilizar parámetros experimentales, y la tercera al utilizar parámetros optimizados (calculados en el capítulo III).

|  | $E_g$ (eV)      | $E_g$ (eV)      |
|--|-----------------|-----------------|
|  | Parámetros exp. | Parámetros opt. |
| InN  | 0.3570          | 0.1716          |
| $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 0.5889          | 0.4004          |
| $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 0.9514          | 0.7336          |
| $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 1.4319          | 1.2207          |
| GaN  | 2.5181          | 2.2211          |
| $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ | 3.0125          | 2.7125          |
| $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$ | 3.6092          | 3.3165          |
| $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ | 4.1841          | 3.9107          |
| AlN  | 5.0021          | 4.7544          |

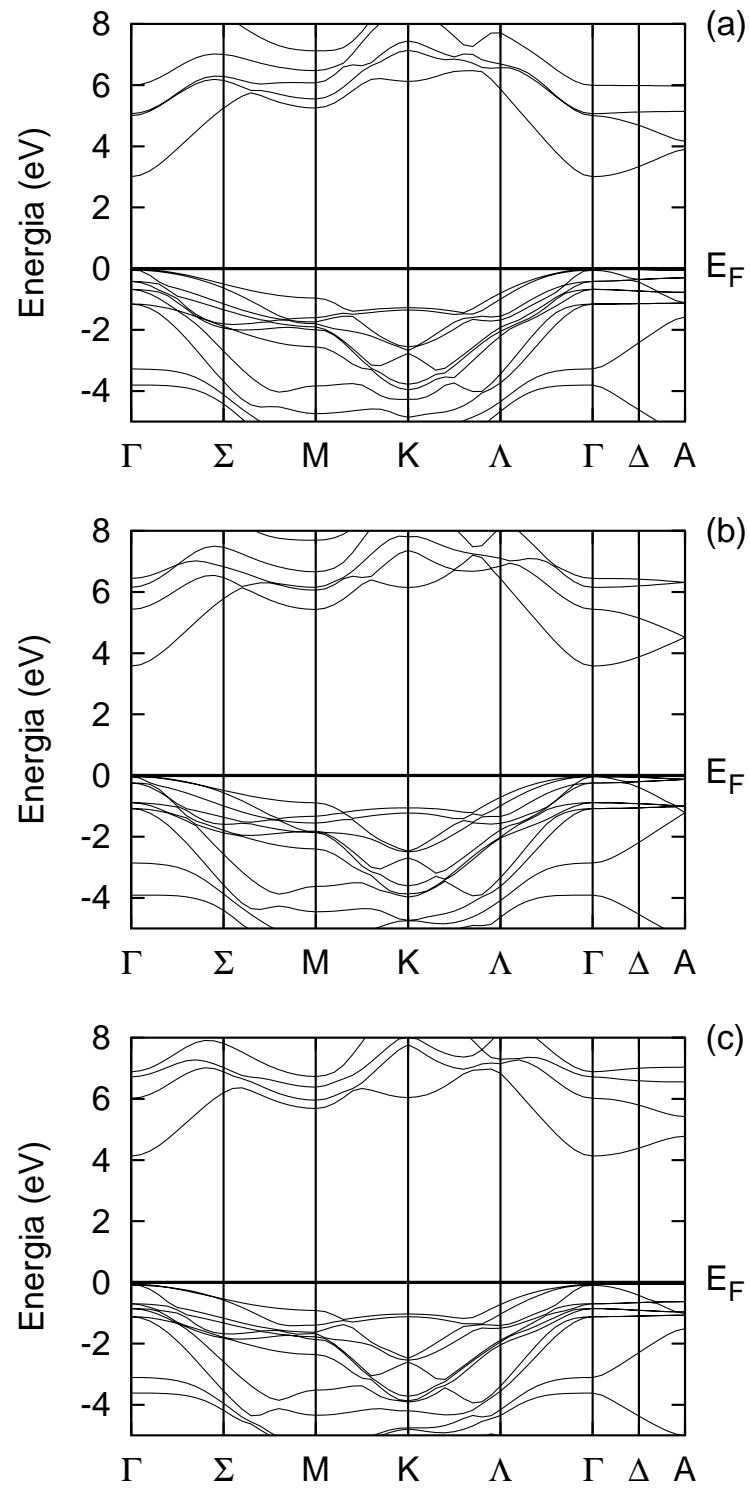


Figura 58. Estructura de bandas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros experimentales y EV93. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

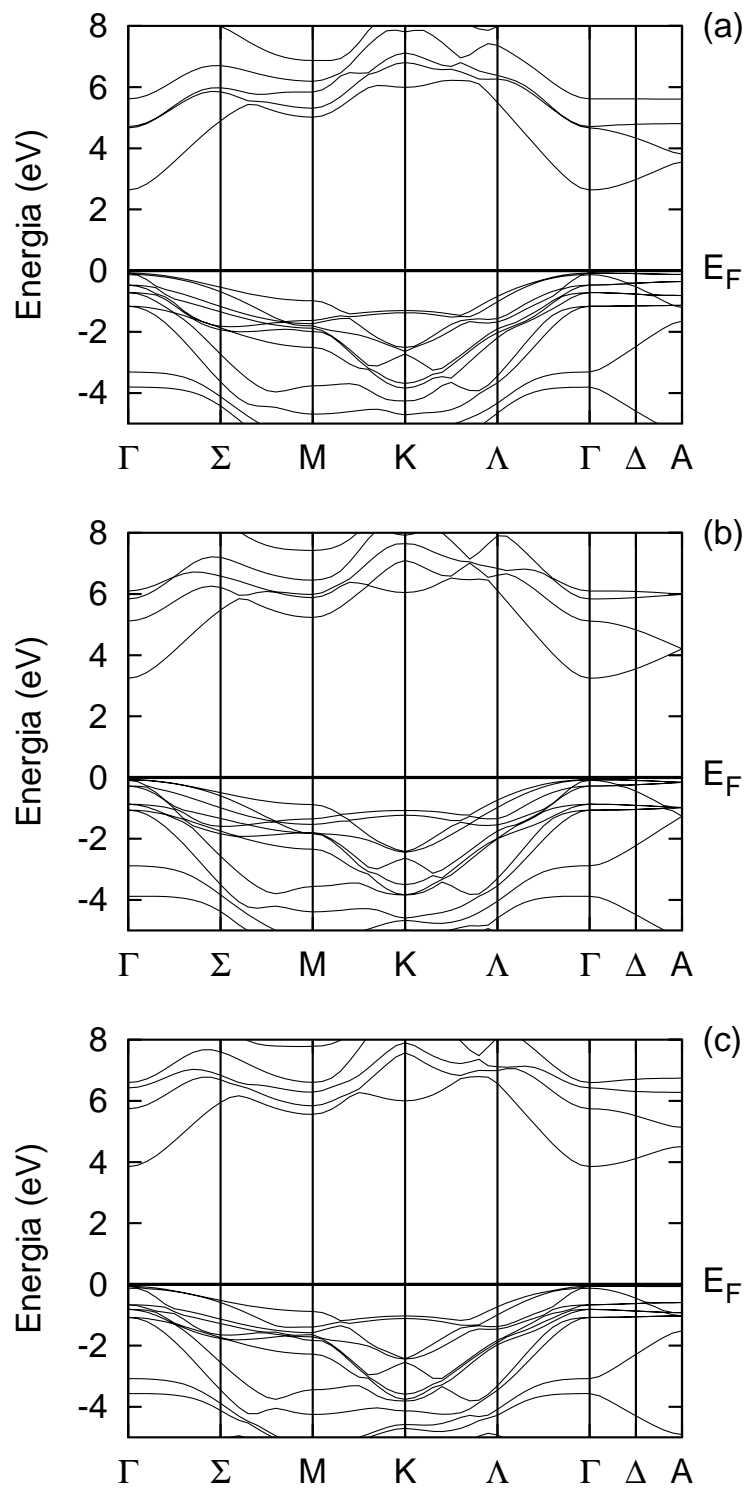


Figura 59. Estructura de bandas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados y EV93. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

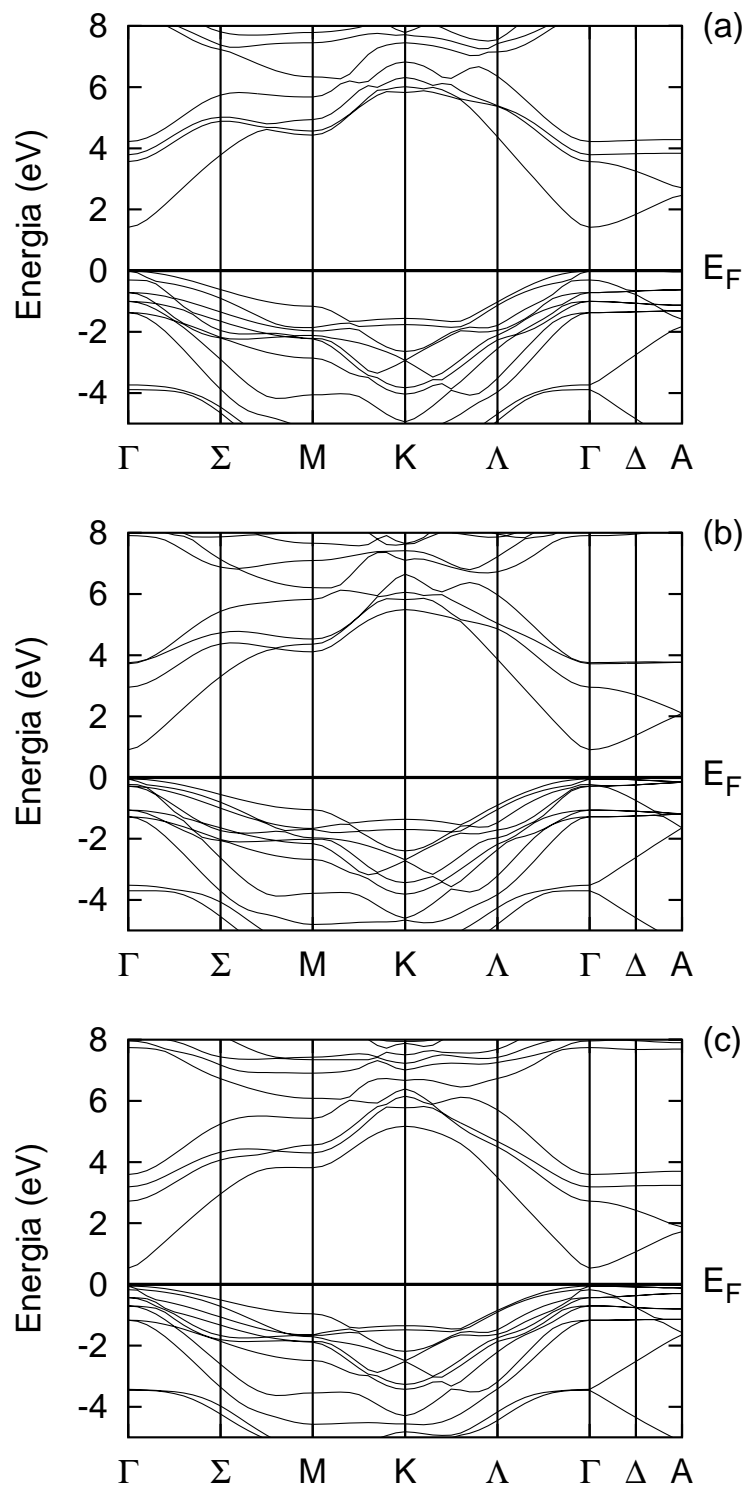


Figura 60. Estructura de bandas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros experimentales y EV93. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

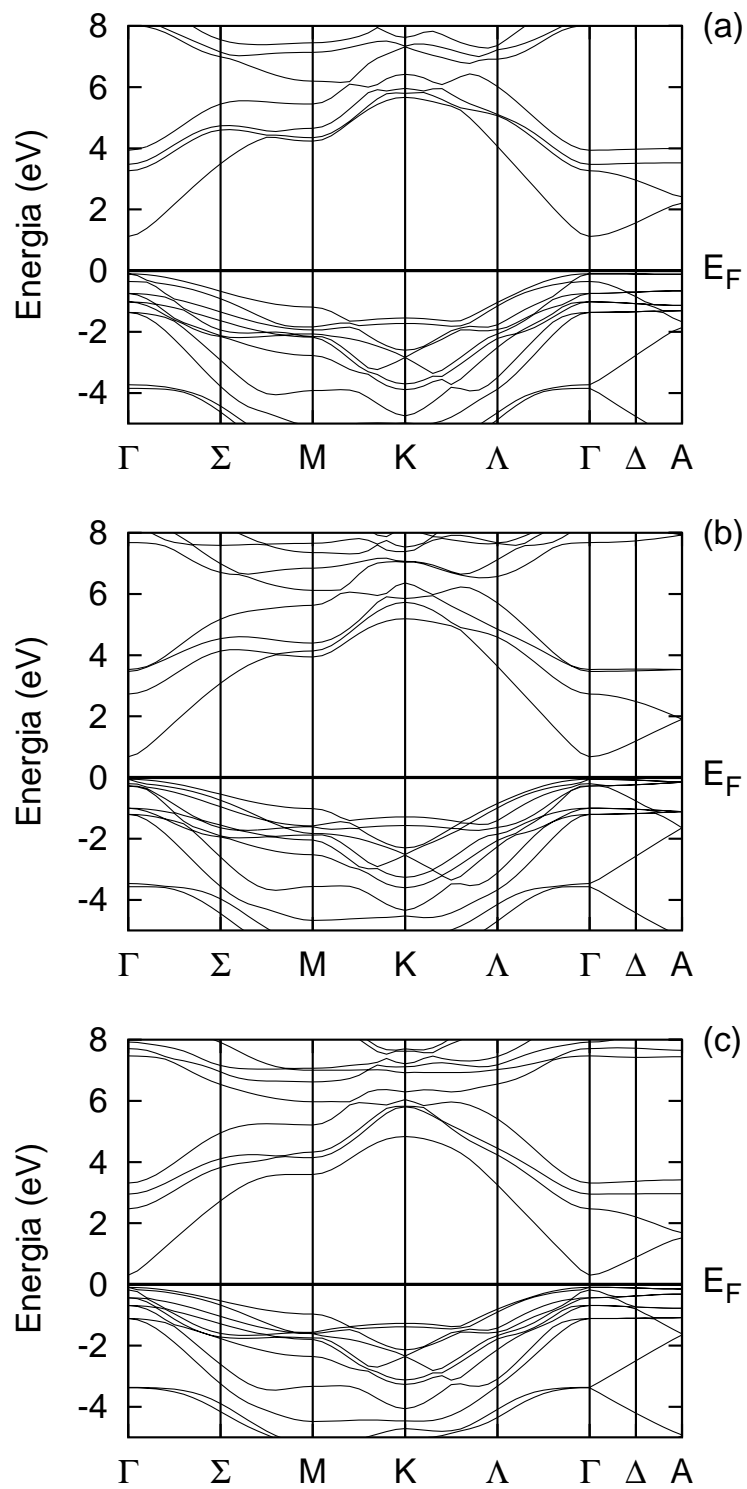


Figura 61. Estructura de bandas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados y EV93. (a)  $x = 0.25$ . (b)  $x = 0.50$ . (c)  $x = 0.75$

## IV.4 Variación de la banda prohibida

En la sección anterior se reportaron las estructuras de bandas calculadas para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  para concentraciones  $x=0.25$ ,  $0.50$  y  $0.75$ , así como el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$ . Es conocido que muchas propiedades físicas de aleaciones ternarias  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  pueden obtenerse de una simple interpolación analítica de las propiedades de sus componentes binarios (AC y BC). Específicamente, muchas propiedades físicas  $P(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C})$  de estas aleaciones ternarias obedecen una relación cuadrática de tipo

$$P(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}) = xP_{AC} + (1 - x)P_{BC} + kx(1 - x) \quad (39)$$

donde  $k$  un parámetro general relacionado con la curvatura de la función, y que es aproximadamente independiente de la composición  $x$ .

En aleaciones semiconductoras, el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$  y de los parámetros de red son los parámetros físicos más importantes, ya que tienen relación directa con la aplicación práctica de estos materiales. La predicción teórica de los parámetros de red da buenos resultados considerando que dependen linealmente de la composición  $x$ , o sea considerando  $k = 0$ , por lo que se tiene

$$P(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}) = xP_{AC} + (1 - x)P_{BC} \quad (40)$$



una dependencia lineal con  $x$ , conocida como *Ley de Vegard*. La predicción de la variación de  $E_g$  es más compleja, ya que datos experimentales muestran que su variación en aleaciones no es lineal con la concentración  $x$ . Por esto, la variación de la energía de la banda prohibida con la composición se ajusta a la ecuación

$$E_g(x) = xE_{g,AN} + (1 - x)E_{g,BN} - bx(1 - x) \quad (41)$$

donde el parámetro  $b$  nos indica cuanto se desvía la variación de  $E_g$  de una relación lineal. A este parámetro  $b$  se le puede llamar parámetro de curvatura. El parámetro  $b$  es el principal parámetro fenomenológico en la descripción del valor de  $E_g$  en las aleaciones.

Estamos interesados en el valor que toma el parámetro  $b$  para cada compuesto y estructura estudiada, y como varía su valor al utilizar diferentes aproximaciones al potencial de correlación-intercambio, así como diferentes parámetros estructurales. Para calcular el valor de  $b$  se realizó un ajuste de la ecuación 41 a los valores de  $E_g$  calculados (Tablas VI y VII), utilizando un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal tipo Marquardt-Levenberg (MLLS).

La figura 62 muestra la variación de  $E_g$  con la concentración  $x$ , de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros experimentales, utilizando las aproximaciones PBE96 y EV93. En la misma figura se muestra la curva de ajuste a los valores calculados. Los valores calculados son  $b = 0.53$  para PBE96 y  $b = 0.74$  para EV93.

La figura 63 muestra la variación de  $E_g$  con la concentración  $x$ , de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados, utilizando las aproximaciones PBE96 y EV93. El ajuste se muestra en la misma figura, con el cual se obtienen los valores  $b = 0.57$  utilizando PBE96 y  $b = 0.82$  utilizando EV93.

La figura 64 muestra la variación de  $E_g$  con la concentración  $x$ , de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros experimentales, utilizando las aproximaciones PBE96 y EV93. El ajuste se muestra en la misma figura, de los cuales los valores calculados son  $b = 2.43$  utilizando PBE96 y  $b = 2.12$  utilizando EV93.

La figura 65 muestra la variación de  $E_g$  con la concentración  $x$ , de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con parámetros optimizados, utilizando las aproximaciones PBE96 y EV93. Del ajuste, que se muestra en la misma figura, se calcula  $b = 2.51$  utilizando PBE96 y  $b = 1.96$  utilizando EV93.

La Tabla VIII muestra los valores calculados del parámetro  $b$  en forma tabular.

Tabla VIII. Valores calculados del parámetro  $b$  para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . La segunda columna muestra los valores calculados para celdas con parámetros obtenidos de valores experimentales, mientras que en la tercera columna se presentan los valores calculados para celdas con parámetros obtenidos de valores optimizados (calculados).

|                                      | $b$ (eV)        | $b$ (eV)        |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                                      | Parámetros exp. | Parámetros opt. |
| FLAPW+PBE96                          |                 |                 |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 0.534536        | 0.570546        |
| $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 2.43216         | 2.50501         |
| FLAPW+EV93                           |                 |                 |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 0.741106        | 0.819609        |
| $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ | 2.12132         | 1.96038         |

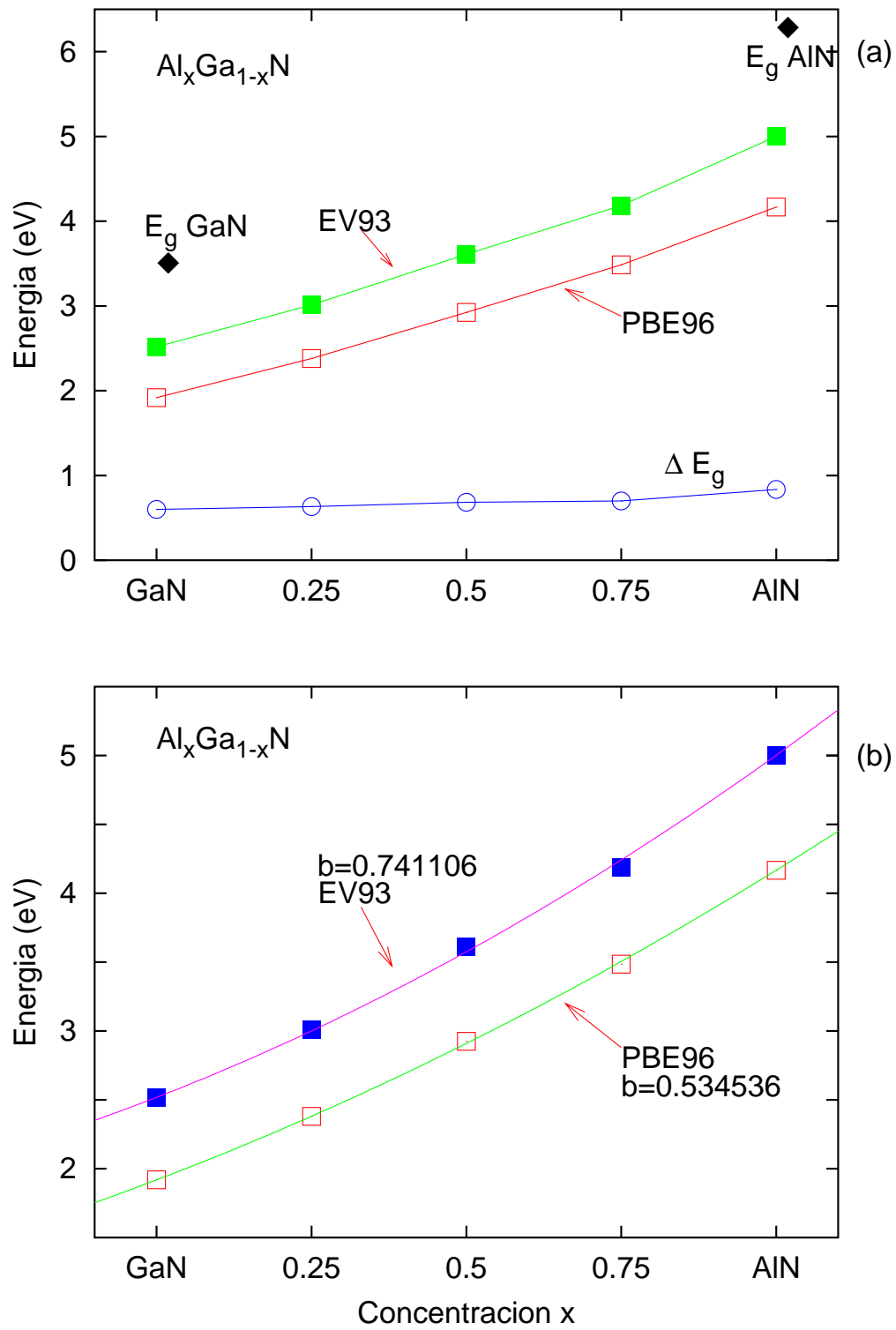


Figura 62. Variación de la energía de la banda prohibida  $E_g$  para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros experimentales. (a) Variación de  $E_g$  con la concentración. (b) Curva de ajuste, con los valores calculados del parámetro  $b$ .

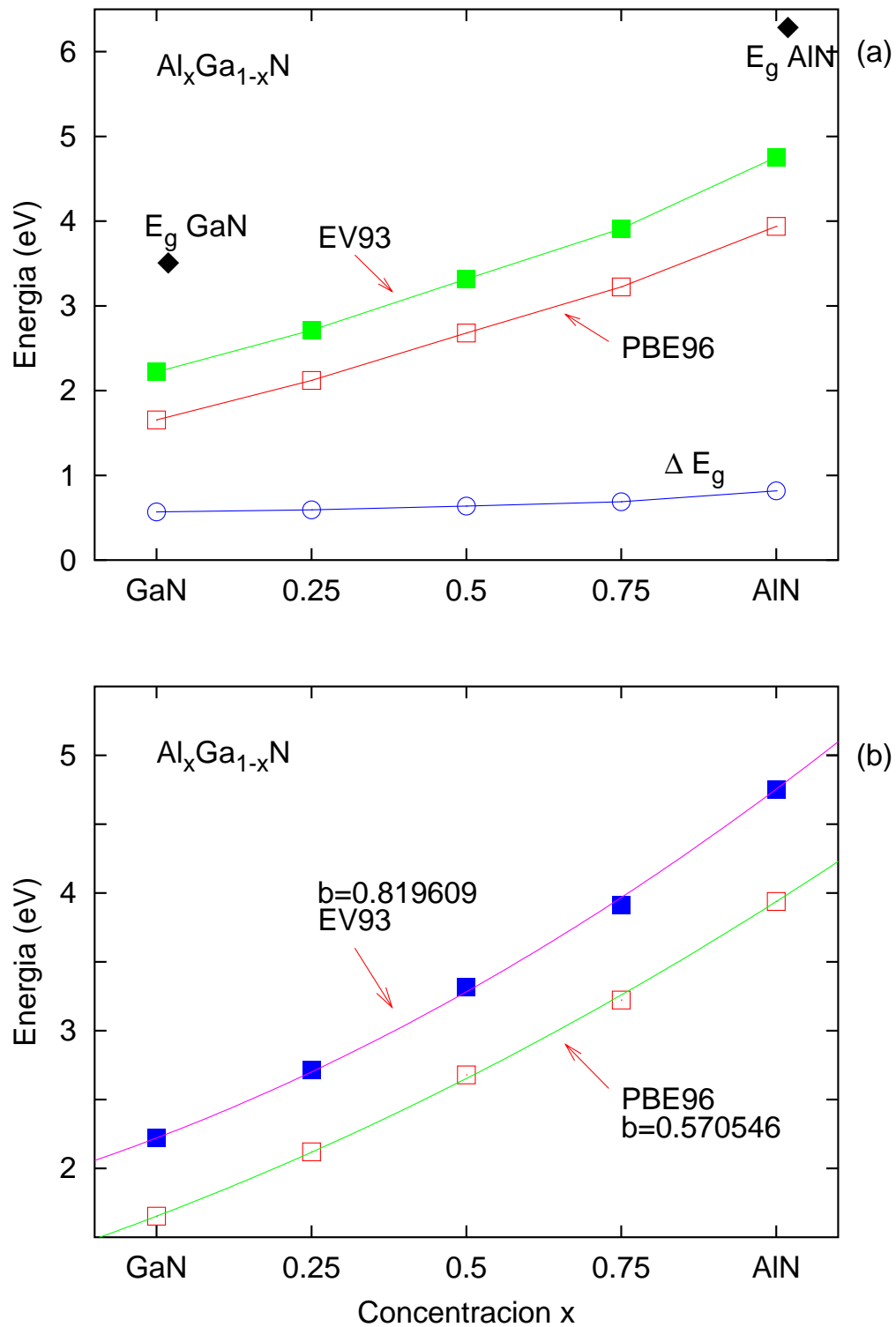


Figura 63. Variación de la energía de la banda prohibida  $E_g$  para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros optimizados. (a) Variación de  $E_g$  con la concentración. (b) Curva de ajuste, con los valores calculados del parámetro  $b$ .

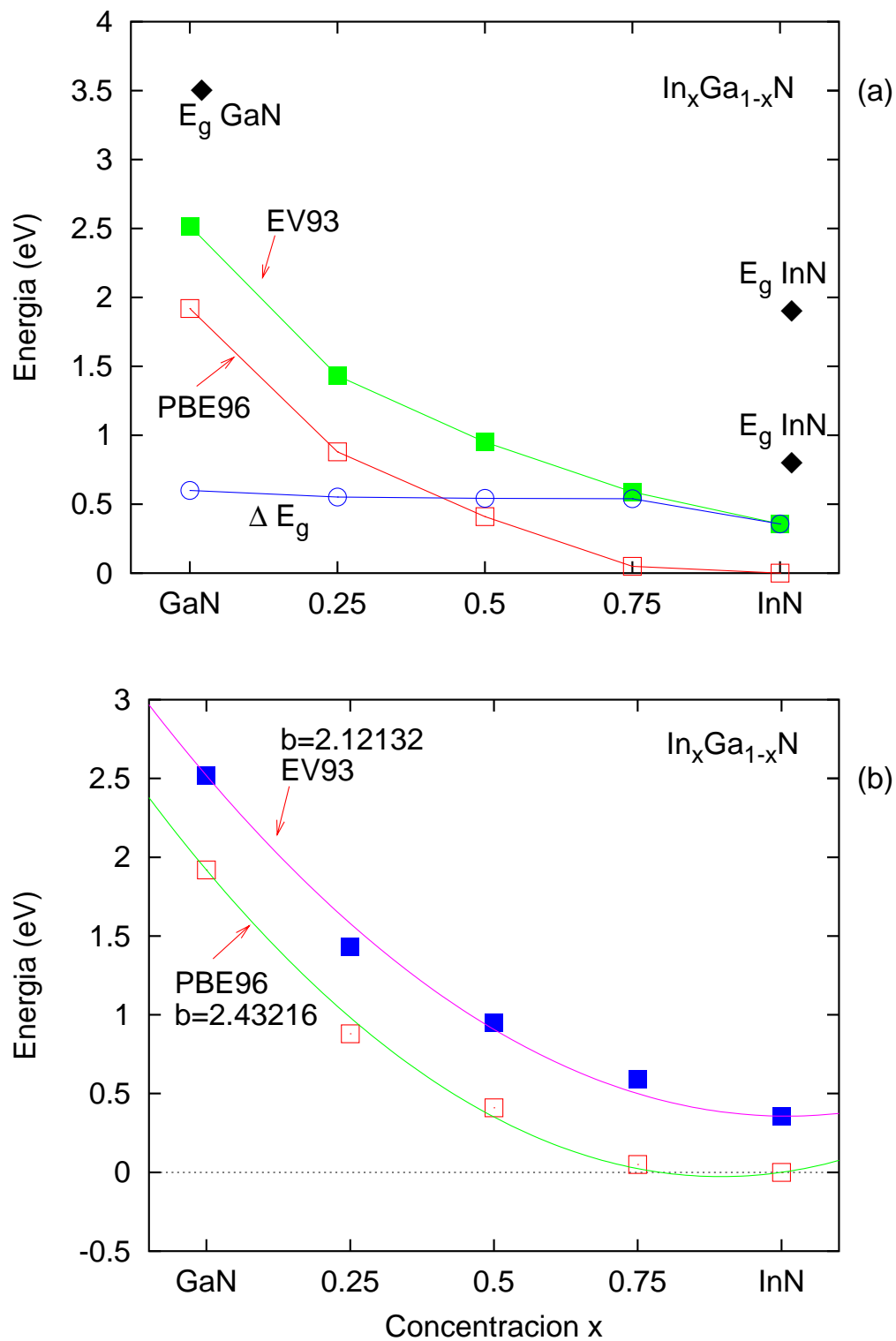


Figura 64. Variación de la energía de la banda prohibida  $E_g$  para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros experimentales. (a) Variación de  $E_g$  con la concentración. (b) Curva de ajuste, con los valores calculados del parámetro  $b$ .

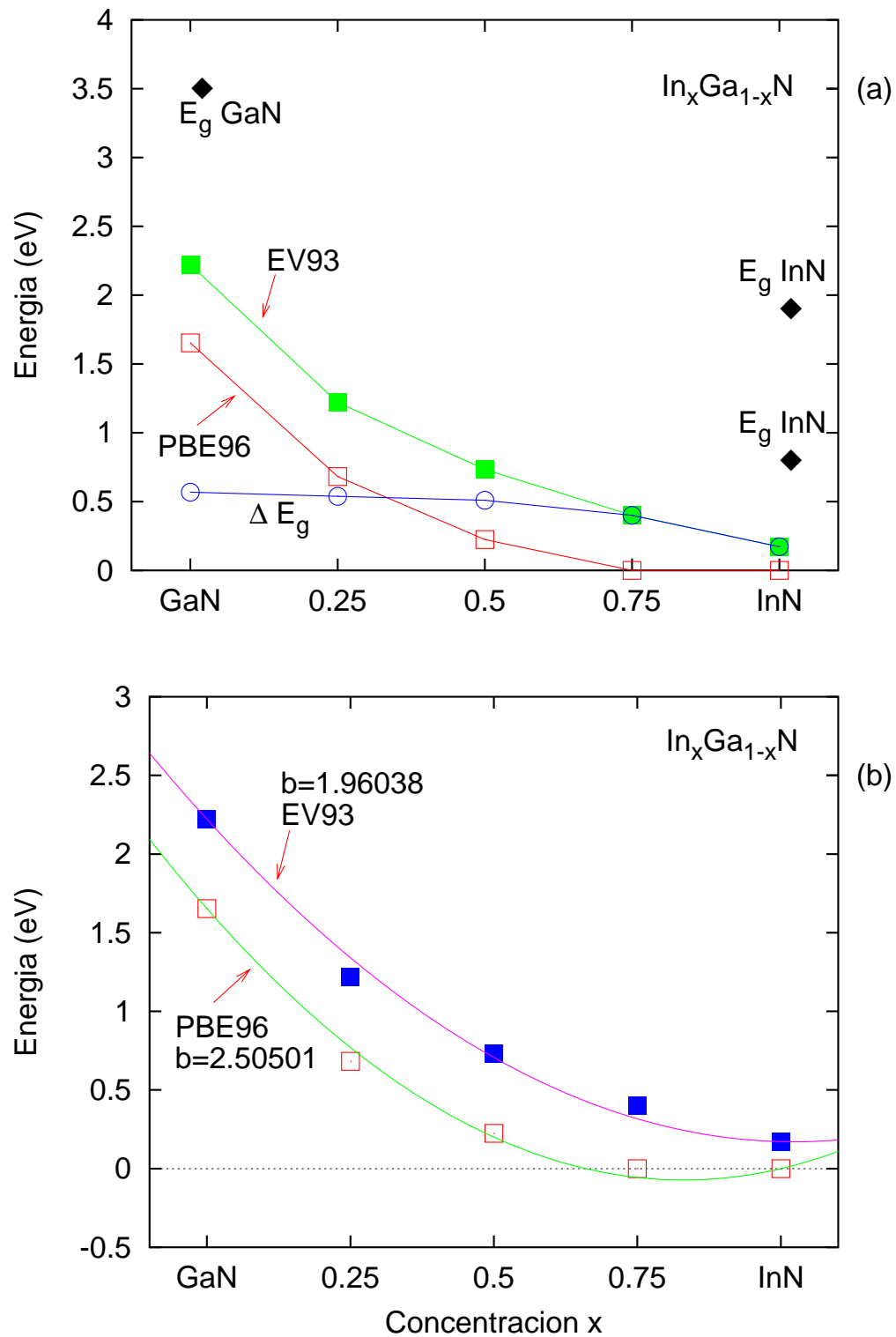


Figura 65. Variación de la energía de la banda prohibida  $E_g$  para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , utilizando parámetros optimizados. (a) Variación de  $E_g$  con la concentración. (b) Curva de ajuste, con los valores calculados del parámetro  $b$ .

## IV.5 Conclusiones

En las secciones anteriores se presentaron las estructuras de bandas calculadas para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , determinándose el valor de la energía prohibida  $E_g$  para cada concentración. Con estos valores se calculó el valor del parámetro  $b$  para cada caso. Recientemente, Dridi *et al.* (2002a) publicaron un trabajo donde hacen cálculos de primeros principios de las aleaciones aleatorias  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , para  $x = 0.25, 0.50, 0.75$ , utilizando la metodología FLAPW con la aproximación LDA (Perdew y Wang, 1992). La diferencia fundamental con respecto a nuestro trabajo es la utilización de aproximaciones diferentes al potencial de correlación-intercambio, además de las consideraciones estructurales de las superceldas.

Los valores reportados del parámetro  $b$  en la literatura, tanto teóricos como experimentales, muestran una gran variación. A continuación se muestran algunos valores reportados, y se comparan con los obtenidos en este trabajo.

Para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , van Schilfgaarde *et al.* (1997) reporta valores experimentales de  $b=0.98$  eV y  $b=-0.6\pm 0.2$  eV; Duda *et al.* (1998) reporta un valor de  $b=0$ ; Lee *et al.* (1999) resume un gran número de resultados experimentales para  $E_g$  y  $b$ ; reporta que los valores de  $b$  varían desde -0.8 eV hasta 2.6 eV; de sus experimentos determina un valor  $b=0.69$  para  $x < 0.45$ , mientras que de un grupo seleccionado de mediciones experimentales determina un valor  $b=0.62\pm 0.45$ ; Goano *et al.* (2000) reporta los valores experimentales  $b \approx -0.8$ ,  $b \approx 0$  y  $b \approx 1$ . Con respecto a la estimación por métodos de primeros principios del parámetro  $b$  se han reportado los siguientes resultados. van Schilfgaarde *et al.*



(1997) obtuvo un valor de  $b=0.34$  eV usando LMTO y la aproximación por superceldas; Fritsch *et al.* (1999) obtiene un valor de  $b=0.2$  utilizando cálculos de orbitales locales y la aproximación por superceldas; Goano *et al.* (2000) reporta un valor de  $b=-0.80$  eV utilizando el método EPM con la aproximación VCA; Dridi *et al.* (2002a) reporta un valor de  $b=0.71$  usando el método FLAPW-LDA y la aproximación por superceldas. Los valores calculados para  $b$  en este trabajo, utilizando la aproximación PBE96, para superceldas con parámetros obtenidos de valores experimentales y optimizados, son  $b=0.53$  eV y  $b=0.57$  eV, respectivamente. De manera correspondiente, se obtuvieron los valores  $b=0.74$  eV y  $b=0.81$  eV utilizando la aproximación EV93. Considerando los resultados obtenidos para el nitruro de aluminio y nitruro de galio (capítulo III), el valor que se considera más preciso es  $b=0.74$  eV. Este valor concuerda bastante bien con el valor teórico calculado por Dridi *et al.* (2002a), y con el valor experimental reportado por Lee *et al.* (1999) para  $x < 0.45$ .

Para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , van Schilfgaarde *et al.* (1997) reporta un valor experimental de  $b=1.0$  eV; Bellaiche *et al.* (1999) reporta que se han obtenido valores experimentales de  $b=3.8-4.4$  para bajas concentraciones de indio; Goano *et al.* (2000) reporta valores experimentales de  $b \approx 1$ , y un valor de  $b=2.6-4.11$  para concentraciones  $x < 0.2$ . De estudios teóricos, se han reportado los siguientes resultados. van Schilfgaarde *et al.* (1997) calcula un valor de  $b=1.7$  eV; Bellaiche *et al.* (1999) reporta un valor calculado de  $b \sim 5$  para  $x < 0.1$  y  $b \approx 1.5$  para altas concentraciones, utilizando el método PW-PP con una aproximación por superceldas; Goano *et al.* (2000) reporta un valor calculado

de  $b=1.115$ ; Kuo *et al.* (2001) reporta un valor teórico de  $b=1.21$  calculado para concentraciones  $x < 0.375$ , utilizando el programa de simulación CASTEP; Dridi *et al.* (2002a) obtiene un valor de  $b=1.7$ . Los valores calculados en este trabajo con la aproximación PBE96, para superceldas con parámetros obtenidos de valores experimentales y optimizados, son  $b=2.43$  eV y  $b=2.50$  eV, respectivamente. De manera correspondiente, se obtuvieron los valores  $b=2.12$  eV y  $b=1.96$  eV utilizando la aproximación EV93. Considerando los resultados obtenidos para el nitruro de indio y nitruro de galio (capítulo III), el valor que se considera más preciso es  $b=2.12$  eV. Este valor es mayor a los obtenidos experimentalmente para concentraciones altas de indio; con respecto a los resultados teóricos, los que más se aproximan a nuestro valor son los obtenidos por van Schilfhaarde *et al.* (1997) y Dridi *et al.* (2002a).

# Capítulo V

## Conclusiones

Se realizaron cálculos de primero principios de las propiedades estructurales y electrónicas de nitruro de aluminio, nitruro de galio y nitruro de indio, que son compuestos III-V. Posteriormente se hicieron los cálculos de la estructura de bandas de los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , para concentraciones  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$  y  $x = 0.75$ . Se hace un análisis de la variación, de la energía de la banda prohibida, con la concentración. Se utilizó el programa WIEN97 para realizar los cálculos, el cual utiliza la teoría DFT con FLAPW.

Los parámetros estructurales ( $a$ ,  $c$  y  $u$ ) calculados para los tres nitruros son reproducidos bastante bien, ya que presentan un error menor al 1.66% con respecto a los valores experimentales reportados en la literatura. Los cálculos se realizaron utilizando la aproximación PBE96 (Perdew *et al.*, 1996) para el potencial de correlación-intercambio. Estos valores son sobreestimados con respecto a los valores experimentales, y los er-

ros, con respecto al valor experimental, en la estimación de  $(a,c)$ , resultaron del orden de  $\sim 1\%$ ,  $\sim 1.3\%$  y  $\sim 1.6\%$  para AlN, GaN e InN, respectivamente. Los valores calculados para los módulos de volumen son subestimados, y tienen un error menor al 10% con respecto al valor experimental más cercano, los cuales indican que el orden de 'dureza' de estos materiales va como  $\text{AlN} > \text{GaN} > \text{InN}$ . Estos resultados siguen la misma pauta determinada por Stampfl y de Walle (1999), utilizando la aproximación GGA-PWII (Perdew *et al.*, 1992) con el método de pseudopotenciales.

Se hicieron los cálculos de la estructura de bandas, densidad de estados y densidad de carga para los tres nitruros binarios (AlN, GaN e InN). Los cálculos se realizaron usando dos aproximaciones al potencial de correlación-intercambio, la aproximación PBE96 y EV93 (Engel y Vosko, 1993). De los cálculos de la estructura de bandas con PBE96, se determina que las bandas prohibidas son directas para AlN y GaN, con valores de  $E_g = 4.17$  eV y  $E_g = 1.92$  eV, respectivamente. Para InN no se observa una banda prohibida, ya que las bandas de conducción se unen con las bandas de valencia en el punto  $\Gamma$ . De los cálculos con la aproximación EV93, se obtienen los valores  $E_g = 5.0$ ,  $E_g = 2.52$  y  $E_g = 0.36$  para AlN, GaN e InN, respectivamente, siendo la banda prohibida directa en los tres casos. En los cálculos con ambas aproximaciones, los valores calculados están por debajo de los valores experimentales. De los resultados, se observa que la utilización de la aproximación EV93 mejora la estimación del valor de la banda prohibida, aunque los valores subestiman los experimentales, además de que con esta aproximación se describe correctamente al nitruro de indio como un material

semiconductor. Con ambas aproximaciones, se determina que el orden de ionicidad, en forma descendente, es: AlN > InN > GaN. Del análisis de la densidad de estados se determina que existen enlaces de tipo covalente en los tres compuestos, debido a hibridizaciones entre orbitales. Del análisis de las densidades de carga de los tres nitruros, tanto en el plano (110) como sobre los enlaces X-N-X (X es Al, Ga o In) en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , se observa la transferencia de carga hacia los átomos de nitrógeno, indicando la presencia de un enlace de tipo iónico.

Se hizo el cálculo de la estructura de bandas para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , para concentraciones  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$  y  $x = 0.75$ . Se utilizaron superceldas con estructuras ordenadas para los diferentes compuestos. Al igual que los cálculos de los nitruros binarios, los cálculos se realizaron usando dos aproximaciones al potencial de correlación-intercambio: PBE96 y EV93. Los parámetros estructurales de las superceldas se calcularon mediante una interpolación lineal (ley de Vegard) de los parámetros experimentales de los nitruros binarios, y como comparación se hicieron los cálculos con parámetros calculados por una interpolación de los valores optimizados, calculados en la unidad III. En ambos compuestos, y para todas las concentraciones, se observa la presencia de una banda prohibida directa, con excepción del compuesto  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ , el cual en los cálculos con parámetros optimizados no presentó una banda prohibida. Los cálculos que se hicieron con parámetros experimentales dieron como resultado valores de la banda prohibida mayores a los obtenidos con parámetros optimizados, y en principio más cercanos a los valores experimentales. Para todas las

concentraciones, los valores obtenidos del valor de la banda prohibida subestiman los valores experimentales.

A partir del valor de las bandas prohibidas se hizo el cálculo del parámetro  $b$ , el cual da una medida del grado de variación de la energía de la banda prohibida con la concentración. En los cálculos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la utilización de EV93 da como resultado un valor de  $b$  mayor al obtenido con PBE96, lo que indica que conforme aumenta la concentración se hace una mejor estimación de la banda prohibida (se acerca más a los valores experimentales). En los cálculos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la utilización de EV93 da como resultado un valor de  $b$  menor al obtenido con PBE96, lo que indica que conforme aumenta la concentración se hace una peor estimación de la banda prohibida (se aleja más a los valores experimentales). Para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , el valor calculado de  $b$  con la aproximación EV93 y parámetros experimentales concuerda con resultados experimentales y teóricos. Para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , las estimaciones más confiables de  $b$  se hacen con la aproximación EV93, pero estos valores están por arriba de la mayoría de los valores reportados.

Por lo anterior, se concluye que la utilización de la aproximación EV93 mejora la estimación de la estructura de bandas en los nitruros binarios aquí estudiados, con respecto a los cálculos con PBE96. En el caso de los nitruros ternarios, se concluye lo siguiente: la utilización de la aproximación EV93 en los cálculos de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , da como resultado valores que son cercanos a los valores publicados, mientras que los resultados obtenidos para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  no son tan precisos. Con esto, el modelo utilizado en este

trabajo para los nitruros ternarios da buenos resultados para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mientras que para  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  no.

# Literatura Citada

- Abbar, B., B. Bouhafs, H. Aourag, G. Nouet, y P. Ruterana. 2001. “First-Principles Calculations of Optical Properties of AlN, GaN, and InN Compounds under Hydrostatic Pressure”. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 228(2):457–460.
- Bellaiche, L., T. Mattila, L. W. Wang, S. H. Wei, y Z. Zunger. 1999. “Resonant hole localization and anomalous optical bowing in InGaN alloys”. *Applied Physics Letters*. 74(13):1842–1844.
- Bernard, J. E. y A. Zunger. 1986. “Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys”. *Physical Review B*. 34(8):5992–5995.
- Blaha, P., K. Schwarz, y J. Luitz. 1999. *WIEN97. A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universität Wien, Austria. ISBN 3-9501031-0-4. 139 pp.
- Blaha, P., K. Schwarz, P. Sorantin, y S. B. Trickey. 1990. “Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems”. *Computer Physics Communications*. 59:399–415.



- Ceperley, D. M., y B. J. Alder. 1980. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. *Physical Review Letters*. 45(7):566–569.
- Davydov, V. Yu., A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, y J. Graul. 2002. “Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap”. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 229(3):R1–R3.
- Dridi, Z., B. Bouhafs, y P. Ruterana. 2002a. “First-Principles Calculation of Structural and Electronic Properties of Wurtzite  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  Random Alloys”. *Phys. Stat. Sol. (c)*. 0(1):315–319.
- Dridi, Z., B. Bouhafs, y P. Ruterana. 2002b. “Pressure dependence of energy band gaps for  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ”. *New Journal of Physics*. 4:94.1–94.15.
- Duda, L. C., C. B. Stagarescu, J. Downes, y K. E. Smith. 1998. “Density of states, hybridization, and band-gap evolution in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys”. *Physical Review B*. 58(4):1928–1933.
- Dufek, P., P. Blaha, y K. Schwarz. 1994. “Applications of Engel and Vosko’s generalized gradient approximation in solids”. *Physical Review B*. 50(11):7279–7283.
- Edgar, J. H. 1994. *Properties of Group III Nitrides*. INSPEC. IEEE. London. 280 pp.
- Engel, E. y S. H. Vosko. 1993. “Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations”. *Physical Review B*. 47(20):13164–13174.

- Fritsch, J., O. F. Sankey, K. E. Schmidt, y J. B. Page. 1999. “First-principles local-orbital calculation of the structural and electronic properties of ordered and random alloys of GaN and AlN”. *J. Phys.: Condens. Matter.* 11:2351–2361.
- Goano, M., E. Bellotti, E. Ghillino, C. Garetto, G. Ghione, y K. F. Brennan. 2000. “Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part II. Ternary alloys  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ”. *Journal of Applied Physics.* 88(11):6476–6482.
- Hohenberg, P. y W. Kohn. 1964. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review.* 136(3B):B864–B871.
- Jansen, H. J. F. y A. J. Freeman. 1984. “Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten”. *Physical Review B.* 30(2):561–569.
- Karch, K. y F. Bechstedt. 1997. “Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces”. *Physical Review B.* 56(12):7404–7415.
- Kim, K., W. R. L. Lambrecht, y B. Segall. 1996. “Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN and InN”. *Physical Review B.* 53(24):16310–16326.
- Kohn, W. y L. J. Sham. 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Physical Review.* 140(4A):A1133–A1138.

- Korakakis, D., K. F. Ludwig Jr., y T. D. Moustakas. 1997. "Long range order in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films grow by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* 71(1):72–74.
- Kuo, Yen-Kuang., Wen-Wei Lin, y J. Lin. 2001. "Band-gap Bowing Parameter of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Derived From Theoretical Simulation". *Jpn. J. Appl. Phys.* 40:3157–3158.
- Lawniczak-Jablonska, K., T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, K. E. Attenkofer, R. C. C. Perera, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, D. L. Ederer, y Z. Liliental Weber. 2000. "Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experimental and theory". *Physical Review B.* 61(24):16623–16632.
- Lee, S. R., A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, y R. M. Biefeld. 1999. "The band-gap bowing of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys". *Applied Physics Letters.* 74(22): 3344–3346.
- Litimein, F., B. Bouhafs, Z. Dridi, y P. Ruterana. 2002. "The electronic structure of wurtzite and zinblende AlN: an ab initio comparative study". *New Journal of Physics.* 4:64.1–64.12.
- McQuarrie, D. A. 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Sausalito, CA. 517 pp.
- Moreno, Ma. G., A. R. Serrato, y M. Avalos Borja. 2000. "Ab initio determination of the electronic structure of beryllium, aluminum and magnesium-nitrides: A comparative study". *Physical Review B.* 62(8):4890–4898.

- Morkoc, H. 1999. *Nitride Semiconductors and Devices*, volúmen 32 de *Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin. 350 pp.
- Murnaghan, F. D. 1944. “The compressibility of media under extreme pressures”. *Proc.Natl.Acad.Sci.* 30:244–247.
- Perdew, J. P., K. Burke, y M. Ernzerhof. 1996. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters.* 77(18):3865–3868.
- Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, y C. Fiolhais. 1992. “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”. *Physical Review B.* 46(11):6671–6687.
- Perdew, J. P. y Y. Wang. 1992. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. *Physical Review B.* 45(23):13244–13249.
- Perdew, J. P. y W. Yue. 1986. “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation”. *Physical Review B.* 33(12): 8800–8802.
- Persson, C., R. Ahuja, A. Ferreira da Silva, y B. Johansson. 2001. “First-principle calculations of optical properties of wurtzite AlN and GaN”. *Journal of Crystal Growth.* 231:407–414.
- Petrov, I., E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, y J. E. Sundgren. 1992.

- “Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction”.  
*Appl. Phys. Lett.* 60(20):2491–2493.
- Phillips, R. S. 1970. “Ionicity of the Chemical Bond in Crystals”. *Rev. Mod. Phys.* 42:  
317–356.
- Remediakis, I. N. y E. Kaxiras. 1999. “Band-structure calculations for semiconductors  
within generalized-density-functional theory”. *Physical Review B.* 59(8):5536–5543.
- Rubio, E., J. Corkill, M. Cohen, E. Shirley, y S. Louie. 1993. “Quasiparticle band  
structure of AlN and GaN”. *Physical Review B.* 48:11810–11816.
- Singh, D. J. 1994. *Planewaves, Pseudopotentials and The LAPW Method.* Kluwer  
Academic Publishers, USA. ISBN 0-7923-9421-7. 115 pp.
- Srivastava, G. P., J. L. Martins, y A. Zunger. 1985. “Atomic Structure and ordering  
in semiconductor alloys”. *Physical Review B.* 31(4):2561–2564.
- Stampfl, C. y C. G. Van de Walle. 1999. “Density-functional calculations for III-V  
nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approxi-  
mation”. *Physical Review B.* 59(8):5521–5534.
- Teles, L. K., J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, y F. Bechstedt. 2000. “First-  
principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained  
 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys”. *Physical Review B.* 62(4):2475–2485.

- Schilfgaard, M. van., A. Sher, y A. B. Chen. 1997. "Theory of AlN, GaN, InN and their alloys". *Journal of Crystal Growth*. 178:8–31.
- Villars, P. y L. D. Calvert, editores. 1991. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, volumen 1,3. 2 edición, Ohio, USA. ISBN 0-87170-416-1.
- Wright, A. F. y J. S. Nelson. 1995. "Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN". *Physical Review B*. 51(12):7866–7869.
- Wright, A. F. y S. J. Nelson. 1994. "Explicit treatment of the gallium 3d electrons in GaN usin the plane-wave pseudopotential method". *Physical Review B*. 50(4): 2159–2165.
- Wu, J., W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, y Y. Nanishi. 2002. "Unusual properties of the fundamental band gap of InN". *Applied Physics Letters*. 80(21):3967–3969.
- Wyckoff, R. W. G. 1964. *The Structure of Crystals*, volumen 2. Robert E. Krieger Publishing Co, USA.
- Xu, Yong-Nian y W. Y. Ching. 1993. "Electronic, optical and structural properties of some wurtzite crystals". *Physical Review B*. 48(7):4335–4351.
- Zoroddu, A., F. Bernardini, P. Ruggerone, y V. Fiorentini. 2001. "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory". *Physical Review B*. 64(4):0452081–0452086.

## Apéndice A:

# Archivos de Entrada para WIEN97

Los archivos de entrada para los cálculos de AlN se muestran a continuación. En el archivo AlN.struct se define la estructura de la celda, así como las posiciones de los átomos no equivalentes. En el archivo AlN.in0 se define cuál aproximación al potencial de correlación-intercambio se usará en los cálculos: opción 13 para usar PBE96 y opción 25 para usar EV93. En el archivo AlN.in1c se define el valor de  $R_{MT} \cdot K_{max}$ . En el archivo AlN.in2c se define el valor de  $G_{max}$ . En el archivo AlN.insp se definen los parámetros para la graficación de la estructura de bandas. En AlN.int se define para que orbitales se calcula la densidad de estados. En AlN.in5c se define el plano sobre el que se calculará la densidad de estados, así como las unidades.

```
<----- AlN.struct ----->
AlN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA
  5.878940  5.878940  9.407060 90.000000 90.000000120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
```

```

          MULT= 2          ISPLIT= 4
    -1: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.50000000
Al      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 2.0000  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.38500000
          MULT= 2          ISPLIT= 4
    -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.88500000
N      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.5000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

    12      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```
<----- AlN.insp ----->
```

```

Al
He 5 5
2,-1,1.0 N
2,-1,1.0 N
2, 1,1.0 P
2, 1,1.0 P
2,-2,2.0 P
2,-2,2.0 P
3,-1,1.0 P
3,-1,1.0 P
3, 1,1.0 P
3, 1,0.0 P
N
He 3 5
2,-1,1.0 P
2,-1,1.0 P
2, 1,1.0 P
2, 1,0.0 P
2,-2,2.0 P
2,-2,0.0 P
****      End of Input
****      End of Input

```

```
<----- AlN.in0 ----->
```

```
TOT 13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
```



NR2V (R2V)

&lt;----- AlN.in1c -----&gt;

```

WFFIL      (WFPRI, SUPWF)
  8.00      10   4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30      3    (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
  1   0.30      0.000 CONT
  1  -4.80      0.005 STOP
  0   0.30      0.000 CONT
  0.30      3    (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
  0  -1.16      0.010 CONT
  0   0.30      0.000 CONT
  1   0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4   -7.0      1.5      emin/emax window

```

&lt;----- AlN.in2c -----&gt;

```

TOT          (TOT, FOR, QTL, EFG, FERMI)
  -9.0      28.0      EMIN, NE
TETRA  0.000      (GAUSS, ROOT, TEMP, TETRA, ALL      eval)
  0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6
  0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6
  15.      GMAX
FILE      FILE/NOFILE write recprlist

```

&lt;----- AlN.inm -----&gt;

```

BROYD 0.0 YES (BROYD/PRATT, extra charge (+1 for additional e), norm)
0.40      FACTOR

```

&lt;----- AlN.insp -----&gt;

```

-18.0,18.,2,1.,1 # energy-range, labeling (1-Ry,2-eV),major ticks, minor ticks
 11.,20.      # xsize,ysize [cm]
 4.,3.      # paper offset of plot
 1.0      # character height
0.45003      # E-FERMI (set to 999. to ignore)
 1,999      # number of bands for heavier plotting      1,1
0,1,0.4      # jatom,jtype,size of heavier plotting

```

&lt;----- AlN.int -----&gt;

```

AlN
-2.0      0.00200   1.500   EMIN, DE, EMAX
  14      NUMBER OF DOS-CASES
  0  1  DOS tot      (atom,case=column in struct,description)
  1  1  Al DOS total
  1  2  Al s
  1  3  Al p
  1  4  Al pz
  1  5  Al px+py
  1  6  Al d
  2  1  N DOS total
  2  2  N s
  2  3  N p
  2  4  N pz
  2  5  N px+py
  2  6  N d
  3  1  Interstitial DOS total

```

```

<----- AlN.in5c ----->
1 0 0 1      # x, y, z, divisor   of origin
0 1 0 1      # x, y, z, divisor   of x-end
1 0 1 1      # x, y, z, divisor   of y-end
3 2 3        # number of shells
100 100      # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio
RHO          # RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ATU VAL NODEBUG  # ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO        # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions

```

Para los cálculos de GaN, los archivos de entrada utilizados se muestran a continuación:

```

<----- GaN.struct ----->
GaN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA
  6.028229  6.028229  9.805793  90.000000  90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

```

```

          MULT= 2          ISPLIT= 4
    -1: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.50000000
Ga      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 2.0000  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.37700000
          MULT= 2          ISPLIT= 4
    -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.87700000
N      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000

    12      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```
<----- GaN.inst ----->
```

```
Ga
```

```
Ar 4 5
```

```
3, 2,2.0 P
```

```
3, 2,2.0 P
```

```
3,-3,3.0 P
```

```
3,-3,3.0 P
```

```
4,-1,1.0 P
```

```
4,-1,1.0 P
```

```
4, 1,1.0 P
```

```
4, 1,0.0 P
```

```
P
```

```
He 3 5
```

```
2,-1,1.0 P
```

```
2,-1,1.0 P
```

```
2, 1,1.0 P
```

```
2, 1,0.0 P
```

```
2,-2,2.0 P
```

```
2,-2,0.0 P
```

```
****      End of Input
```

```
****      End of Input
```

```
<----- GaN.in0 ----->
```

```
TOT 13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
```

```
NR2V      (R2V)
```

<----- GaN.in1c ----->

```

WFFIL      (WFPRI, SUPWF)
  8.00      10   4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30      4    (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
  2  -1.08      0.010 CONT
  2   0.30      0.000 CONT
  0   0.30      0.000 CONT
  1   0.30      0.000 CONT
  0.30      3    (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
  0  -1.16      0.010 CONT
  0   0.30      0.000 CONT
  1   0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4   -7.0      1.5      emin/emax window

```

<----- GaN.in2c ----->

```

TOT      (TOT, FOR, QTL, EFG, FERMI)
  -9.0      36.0      EMIN, NE
TETRA    0.000      (GAUSS, ROOT, TEMP, TETRA, ALL      eval)
  0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6
  0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6
  15.      GMAX
FILE      FILE/NOFILE write recprlist

```

<----- GaN.insp ----->

```

-18.0,18.,2,1.,1 # energy-range, labeling (1-Ry,2-eV),major ticks, minor ticks
 11.,20.      # xsize,ysize [cm]
 4.,3.      # paper offset of plot
 1.0      # character height
 0.47503      # E-FERMI (set to 999. to ignore)
 1,999      # number of bands for heavier plotting      1,1
 0,1,0.4      # jatom,jtype,size of heavier plotting

```

<----- GaN.int ----->

```

GaN
  -2.00      0.00200      1.500      EMIN, DE, EMAX
  15      NUMBER OF DOS-CASES
  0   1   DOS tot      (atom,case=column in struct,description)
  1   1   Ga DOS total
  1   2   Ga s

```

```

1   3   Ga p
1   4   Ga pz
1   5   Ga px+py
1   6   Ga d
1  10   Ga f
2   1   N DOS total
2   2   N s
2   3   N p
2   4   N pz
2   5   N px+py
2   6   N d
3   1   Interstitial DOS total

```

<----- GaN.in5c ----->

```

1 0 0 1          # x, y, z, divisor    of origin
0 1 0 1          # x, y, z, divisor    of x-end
1 0 1 1          # x, y, z, divisor    of y-end
3 2 3           # number of shells
100 100         # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio
RHO              #   RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ATU VAL NODEBUG #   ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO           # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions

```

Para los cálculos de InN, los archivos de entrada utilizados se muestran a continuación:

<----- InN.struct ----->

```

InN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA
  6.676405  6.676405 10.758215 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 2          ISPLIT= 4
      -1: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.50000000
In      NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 2.2000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000

```

```

ATOM= -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.37500000
        MULT= 2          ISPLIT= 4
      -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.87500000
N      NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.8000 Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
12      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```
<----- InN.inst ----->
```

```
In
```

```
Ar 9 5
```

```
3, 2,2.0 N
```

```
3, 2,2.0 N
```

```
3,-3,3.0 N
```

```
3,-3,3.0 N
```

```
4,-1,1.0 N
```

```
4,-1,1.0 N
```

```
4, 1,1.0 P
```

```
4, 1,1.0 P
```

```
4,-2,2.0 P
```

```
4,-2,2.0 P
```

```
4, 2,2.0 P
```

```
4, 2,2.0 P
```

```
4,-3,3.0 P
```

```
4,-3,3.0 P
```

```
5,-1,1.0 P
```

```
5,-1,1.0 P
```

```
5, 1,1.0 P
```

```
5, 1,0.0 P
```

```
P
```

```
He 3 5
```

```
2,-1,1.0 P
```

```
2,-1,1.0 P
```

```
2, 1,1.0 P
```

```
2, 1,0.0 P
```

```
2,-2,2.0 P
```

```
2,-2,0.0 P
```

```
**** End of Input
```

```
**** End of Input
```

<----- InN.in0 ----->

TOT 13 (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)  
NR2V (R2V)

<----- InN.in1c ----->

WFFIL (WFPRI, SUPWF)  
8.00 10 4 (R-MT\*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT  
0.30 5 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)  
1 0.30 0.000 CONT  
1 -5.27 0.005 STOP  
2 -1.03 0.010 CONT  
2 0.30 0.000 CONT  
0 0.30 0.000 CONT  
0.30 3 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)  
0 -1.16 0.010 CONT  
0 0.30 0.000 CONT  
1 0.30 0.000 CONT  
K-VECTORS FROM UNIT:4 -7.0 1.5 emin/emax window

<----- InN.in2c ----->

TOT (TOT, FOR, QTL, EFG, FERMI)  
-9.0 48.0 EMIN, NE  
TETRA 0.000 (GAUSS, ROOT, TEMP, TETRA, ALL eval)  
0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6  
0 0 1 0 2 0 3 0 3 3 4 0 4 3 5 0 5 3 6 0 6 3 6 6  
15. GMAX  
FILE FILE/NOFILE write recprlist

<----- InN.insp ----->

-18.0,18.,2,1.,1 # energy-range, labeling (1-Ry,2-eV),major ticks, minor ticks  
11.,20. # xsize,ysize [cm]  
4.,3. # paper offset of plot  
1.0 # character height  
0.46139 # E-FERMI (set to 999. to ignore)  
1,999 # number of bands for heavier plotting 1,1  
0,1,0.4 # jatom,jtype,size of heavier plotting

<----- InN.int ----->

InN

```

-2.00      0.00200   1.500   EMIN, DE, EMAX
  15
  0   1   DOS total           (atom,case=column in struct,description)
  1   1   In DOS Total
  1   2   In s
  1   3   In p
  1   4   In pz
  1   5   In px+py
  1   6   In d
  1  10   In f
  2   1   N DOS Total
  2   2   N s
  2   3   N p
  2   4   N pz
  2   5   N px+py
  2   6   N d
  3   1   Interstitial DOS total

```

<----- InN.in5c ----->

```

1 0 0 1           # x, y, z, divisor   of origin
0 1 0 1           # x, y, z, divisor   of x-end
1 0 1 1           # x, y, z, divisor   of y-end
3 2 3             # number of shells
100 100          # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio
RHO              #   RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ATU VAL NODEBUG  #   ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO           # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions

```



Los archivos de entrada struct, para los compuestos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , se muestran a continuación. Estos archivos corresponden a las celdas con parámetros de red calculados a partir de los parámetros experimentales de los nitruros binarios.

```

<----- AlGaN.struct x=0.25 ----->
AlGaN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8
MODE OF CALC=RELA
  5.990907  5.990907 19.412219 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
Ga1      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 1.9500  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
Ga2      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 1.9500  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -3: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
Ga3      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 1.9500  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -4: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
Al       NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.18950000
          MULT= 1          ISPLIT= 4
N 1      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000

```

```

                                0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -6: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.43950000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
N 2      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -7: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.68950000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.93950000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

        6      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```

<----- AlGaN.struct x=0.50 ----->
AlGaN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8
MODE OF CALC=RELA
5.953585 5.953585 19.212853 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
Ga1     NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 1.9500  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
Ga2     NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 1.9500  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -3: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
          MULT= 1             ISPLIT= 4
Al1     NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000

```

```

0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -4: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
A12      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.19050000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 1      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -6: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.69050000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 2      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -7: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.44050000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.94050000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.6000  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

```

6 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

<----- AlGa<sub>N</sub>.struct x=0.75 ----->

AlGa<sub>N</sub>

H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8

MODE OF CALC=RELA

5.916262 5.916262 19.013487 90.000000 90.000000 120.000000

ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

MULT= 1 ISPLIT= 4

Ga NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.9500 Z: 31.0

```

LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
A11      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -3: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
A12      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -4: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
A13      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.9500  Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.19150000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 1      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.6000  Z:  7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -6: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.44150000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 2      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.6000  Z:  7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -7: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.69150000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.6000  Z:  7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                    0.0000000  1.0000000  0.0000000
                    0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.94150000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT=   1.6000  Z:  7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000

```

```

0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
6      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```
<----- InGaN.struct x=0.25 ----->
```

```
InGaN
```

```
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8
```

```
MODE OF CALC=RELA
```

```
6.190273 6.190273 20.087797 90.000000 90.000000 120.000000
```

```
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
Ga1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 31.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```

```
ATOM= -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
Ga2 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 31.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```

```
ATOM= -3: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
Ga3 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000 Z: 31.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```

```
ATOM= -4: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
In NPT= 781 R0=0.00001000 RMT= 2.0000 Z: 49.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```

```
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.18825000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
N 1 NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.7500 Z: 7.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```

```
ATOM= -6: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.43825000
```

```
MULT= 1 ISPLIT= 4
```

```
N 2 NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.7500 Z: 7.0
```

```

LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -7: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.68825000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.93825000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000

6      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```

<----- InGaN.struct x=0.50 ----->
InGaN
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8
MODE OF CALC=RELA
6.352317 6.352317 20.564008 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
Ga1      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 2.0000  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
Ga2      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 2.0000  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -3: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
In1      NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 2.0000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:   1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -4: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4

```

```

In2      NPT= 781  R0=0.00001000  RMT= 2.0000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.18800000
           MULT= 1           ISPLIT= 4
N 1      NPT= 781  R0=0.00010000  RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -6: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.68800000
           MULT= 1           ISPLIT= 4
N 2      NPT= 781  R0=0.00010000  RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -7: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.43800000
           MULT= 1           ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000  RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.93800000
           MULT= 1           ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000  RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
                   0.0000000  1.0000000  0.0000000
                   0.0000000  0.0000000  1.0000000

  6      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

```

```
<----- InGaN.struct x=0.75 ----->
```

```
InGaN
```

```
H LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 8
```

```
MODE OF CALC=RELA
```

```
6.514361 6.514361 21.040219 90.000000 90.000000 120.000000
```

```
ATOM= -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
```

```
MULT= 1           ISPLIT= 4
```

```
Ga      NPT= 781  R0=0.00005000  RMT= 2.0000  Z: 31.0
```

```
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000  0.0000000  0.0000000
```

```
0.0000000  1.0000000  0.0000000
```

```
0.0000000  0.0000000  1.0000000
```

```
ATOM= -2: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.25000000
```

```

      MULT= 1          ISPLIT= 4
In1      NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 2.0000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -3: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
In2      NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 2.0000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -4: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.75000000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
In3      NPT= 781  R0=0.00001000 RMT= 2.0000  Z: 49.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -5: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.18775000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 1      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -6: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.43775000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 2      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -7: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.68775000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 3      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= -8: X=0.33333333 Y=0.66666667 Z=0.93775000
      MULT= 1          ISPLIT= 4
N 4      NPT= 781  R0=0.00010000 RMT= 1.7500  Z: 7.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

```

6 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS