

Tesis defendida por

Daniel González Sánchez

y aprobada por el siguiente comité

Dr. Noboru Takeuchi Tan

Director del Comité

Dra. Maria Guadalupe Moreno Armenta

Miembro del Comité

Dr. Enrique Gómez Treviño

Miembro del Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldivar

Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón

*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Dirección de Estudios de Posgrado

24 de agosto de 2012

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de
Ensenada



Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales

Crecimiento de FeN sobre GaN

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Daniel González Sánchez

Ensenada, Baja California, México

2012

Resumen de la tesis de **Daniel González Sánchez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales con orientación en Física de Materiales. Ensenada, Baja California, 24 agosto de 2012.

Crecimiento de FeN sobre GaN

Resumen aprobado por:

Dr. Noboru Takeuchi Tan

Director de Tesis

Se realizaron cálculos de primeros principios, dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para estudiar la estructura electrónica de un sistema consistente en una capa de nitruro de hierro cúbico (FeN), crecido sobre una capa de nitruro de galio tipo wurtzita (w-GaN), con el objetivo de entender las propiedades magnéticas y electrónicas del sistema FeN/w-GaN(0001). Resultados encontrados en la literatura (Lin *et al.*, 2008) han mostrado que una película de estructura cúbica puede acomodarse bien con sustratos hexagonales, dada una particular orientación de crecimiento. Se ha simulado el crecimiento añadiendo monocapas de FeN una por una sobre una capa de w-GaN. La herramienta que se utilizó en la tesis es la de la teoría del funcional de densidad, que se ha desarrollado a partir de la aproximación de Thomas-Fermi-Dirac para el cálculo de la energía de un sistema, así como los teoremas de Hohenberg y Khon, y el enfoque aplicado por Kohn y Sham. Los resultados teóricos fueron comparados con los resultados encontrados en la literatura que han mostrado que películas de FeN tienen una bien orientada relación epitaxial con el sustrato y crecen suavemente en las primeras monocapas.

Palabras Clave: Nitruro de galio, Nitruro de hierro, Funcional de densidad

Abstract of the thesis presented by **Daniel González Sánchez**, in partial fulfillment of the requirements of the degree of Master in Sciences in Materials Science with orientation in Materials Science. Ensenada, Baja California, 24 august 2012.

FeN growing over GaN

First principles calculations within the Density Functional Theory (DFT) framework were performed to study the electronic structure of a system consisting of a layer of cubic iron nitride (FeN), growing over a layer of gallium nitride in wurtzite phase (w-GaN), in order to understand the electronic and magnetic properties of the FeN/w-GaN(0001) system. Experimental results found in the literature (Lin *et al.*, 2008) have shown that a cubic structure film can match very well with hexagonal substrates, given a particular orientation. It was simulated the growing by adding monolayers of FeN one by one over a layer of w-GaN. The tools that will be used in this thesis are the ones of the density functional theory, developed from the Thomas-Fermi-Dirac approximation for the estimate of a system energy, the Hohenberg and Khon theorems, and the approach by Kohn and Sham. The theoretical results were compared with the results found in the literature that have shown that the FeN films have a well-oriented epitaxial relationship with the substrate and grow smoothly for the first few monolayers.

Keywords: Gallium nitride, Iron nitride, Density functional theory

... a Cristina Benito Espinoza.

Agradecimientos

A todos los investigadores, estudiantes y personal tanto académico como administrativo del CICESE, así como también del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.

También agradezco el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca recibida para poder realizar mis estudios de maestría, así como al apoyo a la investigación vía proyecto CONACYT 164485 y a la DGAPA-UNAM, proyecto IN103512.

Contenido

	Página
Resumen en español	1
Resumen en inglés	2
Dedicatoria	3
Agradecimientos	4
Contenido	5
Lista de Figuras	7
Lista de Tablas	9
1. Introducción	10
2. Antecedentes	14
2.1 Modelos de partículas independientes	14
2.2 Descripción de los sólidos cristalinos	17
2.2.1 Estructura	17
2.2.2 Bases	22
2.2.3 Wigner-Seitz	24
2.2.4 Red recíproca	25
2.2.5 Teorema de Bloch	27
2.3 El funcional de la densidad	29
2.3.1 Aproximación Thomas-Fermi-Dirac	30
2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Khon	31
2.3.3 El enfoque Kohn-Sham	33
2.4 Agujeros de correlación e intercambio	34
2.5 Funcionales de correlación e intercambio	36
2.5.1 Aproximación local de la densidad	39
2.5.2 Aproximación de gradiente generalizado	40
2.6 Pseudopotenciales	41
2.6.1 Pseudopotenciales que conservan la norma	42
2.6.2 Pseudopotenciales ultrasuaves	42
2.7 Autoconsistencia	43
2.8 Superficies	44
2.9 Densidad de estados	46
3. Crecimiento en bulto	49
3.1 Nitruro de Galio (wurtzita)	49
3.1.1 Parámetros de corte	51

Contenido (continuación)

	Página
3.1.2 Puntos especiales en la primera Zona de Brillouin	52
3.2 Nitruro de Hierro (wurtzita)	55
3.3 Nitruro de Hierro (zincblenda)	56
3.4 Resumen cálculos en bulto	59
4. Crecimiento de superficies	61
4.1 Método	61
4.2 Discusión de resultados	63
4.2.1 Posiciones atómicas	63
4.2.2 Densidad de Estados (DOS)	65
4.2.3 Densidad de estados proyectados (pDOS)	68
5. Conclusiones	70
Referencias Bibliográficas	71
A. Archivos de entrada	1

Lista de Figuras

Figura		Página
1	El modelo HF como punto de partida para tratamientos más aproximados o más precisos.	16
2	a) Red cristalina. b) Celda unidad.	18
3	Celdas a) Hexagonal (P), b) Cúbica centrada en las caras (F).	20
4	Celda del GaN	23
5	Celda del FeN	24
6	Celda Wigner-Seitz correspondiente a la primera zona de Brillouin de una celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc).	25
7	Esquema de la relación bidimensional entre los vectores de celda y los del espacio recíproco	27
8	Ilustración de los agujeros de correlación e intercambio para la molécula de H ₂ al límite de disociación, con el electrón de referencia localizado cerca del núcleo A y el eje vertical representando la probabilidad.	37
9	Diagrama de flujo del ciclo de autoconsistencia para el cálculo de energía total mediante el método DFT	44
10	Densidad de estados (DOS) calculada para el PtN ₂ . El nivel de Fermi está a 0 eV	47
11	Wurtzita GaN: a) Energía total (Ry) vs. parámetro a (U.A.) b) Energía total (Ry) vs. parámetro c/a (U.A.)	50
12	Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. Volúmen (Å ³)	50
13	Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry)	51
14	Zona de Brillouin de la celda hexagonal.	53
15	Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. puntos k	54
16	Wurtzita FeN: a) Energía total (Ry) vs. parámetro a (U.A.) b) Energía total (Ry) vs. parámetro c/a	55
17	Wurtzita FeN: Energía total (Ry) vs. Volúmen(Å ³)	56
18	Wurtzita FeN: a) Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry) b) Energía total (Ry) vs. puntos k	56
19	Zinblenda FeN: Energía total (Ry) vs. Volúmen(Å ³)	57

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
20	Zinblenda FeN: a) Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry) b) Energía total (Ry) vs. puntos k	58
21	Energía total (Ry) para FeN zinblenda y wurtzita	59
22	Posiciones iniciales para los átomos del <i>slab</i> de GaN	62
23	Modelo estructural publicado por Lin <i>et al</i> de FeN(111)/GaN(0001) en una vista de lado mostrando relación epitaxial de FeN(111) a Ga-polar w-GaN(0001). La topografía sugerida es sólo cualitativa.	63
24	Posiciones finales para los átomos del sistema FeN/w-GaN(0001)	64
25	DOS para el sistema FeN/w-GaN(0001)	65
26	DOS para el sistema FeN/w-GaN(0001) (zoom alrededor de $E=0\text{eV}$)	66
27	DOS para el Fe bcc	67
28	DOS para el w-GaN	68
29	pDOS para el sistema FeN/w-GaN(0001)	69
30	pDOS para el Fe bcc ($E=0\text{eV}$)	69

Lista de Tablas

Tabla	Página
1 Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais.	19
2 Resultados de la minimización de los parámetros para cálculos de energía en wurtzita de GaN (w-GaN), wurtzita de FeN (w-FeN) y zincblenda de FeN (FeN)	60

Capítulo 1

Introducción

A medida que la ciencia y la tecnología avanzan, es posible desarrollar nuevos materiales con arreglos atómicos diferentes y con propiedades novedosas y útiles. Dependiendo de sus propiedades eléctricas, estos materiales pueden ser aislantes, semiconductores, semimetales o metales.

En particular, los materiales semiconductores han adquirido importancia en las últimas décadas debido a que con ellos se fabrican circuitos integrados, que son la base de la mayor parte de los sistemas electrónicos hoy en día (Jack y Jordan, 1984). La conductividad en los semiconductores es intermedia entre los materiales metálicos y los aislantes, y varía dependiendo de las condiciones de temperatura y presión. Otra propiedad estudiada en materiales semiconductores es la luminiscencia, que es la capacidad de emitir radiación que no proviene de un aumento en la temperatura.

Gracias a técnicas como el MBE (del inglés *molecular beam epitaxy*) o el PLD (*pulsed laser deposition*), hoy se puede controlar la fabricación de materiales átomo por átomo (Gaines *et al.*, 1988), lo que permite controlar mejor las propiedades de los semiconductores.

Uno de los semiconductores a los que se ha prestado un interés especial para la formación de compuestos es el Nitruro de Galio (GaN). Entre sus aplicaciones se encuentran emisores y detectores de radiación, así como dispositivos utilizados en electrónica de potencia. Debido al alto valor de la constante dieléctrica del GaN, su conductividad térmica y propiedades de transporte, es posible construir a partir de este semiconductor transistores de efecto de campo (MOSFET's) los cuales resultan mejor para dispositivos de potencia que los transistores comunes, ya que tienen menos pérdidas de energía y resultan por tanto más eficientes. El GaN se usa también en flashes de cámaras fotográficas, faros para bicicletas, teléfonos

móviles y en la iluminación del interior de autobuses, trenes y aviones, debido a que es un compuesto emisor de luz. Esta propiedad del GaN le permitiría ser usado para iluminar casas y oficinas, reduciendo hasta en un 75% el consumo habitual de luz eléctrica en los países desarrollados, ayudando con ello a disminuir las emisiones de dióxido de carbono producido por centrales eléctricas y a preservar las reservas de combustibles fósiles. Los diodos emisores de luz (LED) de nitruro de GaN pueden proporcionar 100,000 horas de luz (100 veces más que una bombilla convencional). Además, a diferencia de las luces fluorescentes compactas de bajo consumo que se usan ahora, los LED de GaN no contienen mercurio, por lo que al desecharlos no representarían un problema ambiental. (Humpreys, 2009).

El GaN hexagonal (wurzita) es usado también en combinación con otros materiales para formar heteroestructuras, debido a su banda prohibida (3.4 eV), sus características de emisión de luz ultravioleta, dureza y alta estabilidad térmica (Lin *et al.*, 2008). Por ejemplo, las hetero-nanoestructuras de GaN/ZnO pueden generar importantes aplicaciones en conversión de energía solar debido a sus propiedades electrónicas y estructurales similares. Ambos, el GaN y el ZnO son semiconductores directos de amplia banda prohibida y han sido usados en optoelectrónica. El GaN es usado con frecuencia como sustrato para el crecimiento de ZnO, y viceversa, debido a que poseen la misma estructura cristalina wurtzita y un menor desajuste de red (1.8%) (Alivov *et al.*, 2003; Rogers *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2007b; Song *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2007a). También se ha estudiado en nanovarillas de supercelda GaN/ZnO buscando reducir su banda prohibida, llevando a la absorción de luz visible, además de que estas estructuras pueden ser ferromagnéticas controlando las interfases GaN/ZnO, lo que puede mejorar la separación de carga del fotocatalizador (Hui y Zhang, 2012).

Otro sistema en el que se involucra el GaN es el formado por crecimiento de GaN:Fe vía deposición metal-orgánica de vapor químico (MOCVD, por sus siglas en inglés), en el cual se ha observado la coexistencia de Fe en estados de carga $+3$ y $+2$. Este último al parecer proporciona una pequeña contribución al paramagnetismo del sistema, independiente de la temperatura (Przybylinska *et al.*, 2006).

En el crecimiento de nanoestructuras de Fe en sustratos de GaN(0001) también por el método de MOCVD, a temperatura ambiente, se ha encontrado que se forman diferentes patrones de nanodots (nanopuntos) de Fe, los cuales coalescen para formar nanodots alargados, y dependiendo de su relación de orientación pueden mostrar comportamientos ferromagnéticos o super-paramagnéticos (Yuda *et al.*, 2009).

Para la fabricación de dispositivos se requieren monocristales con superficies suaves especulares de GaN, los cuales son crecidos usualmente sobre sustratos de zafiro (0001). Sin embargo, es difícil crecer una película delgada de alta calidad con una superficie suave libre de fracturas, debido a las diferencias entre los arreglos atómicos del sustrato y la película. Para obtener GaN de alta cristalinidad se han usado diferentes técnicas de deposición por evaporación (MBE), mejorando las propiedades eléctricas y luminiscentes del material (Amano *et al.*, 1985). La alta cristalinidad ha permitido también el descubrimiento de semiconductores de GaN tipo p y tipo p-n, estos últimos utilizados en LED's que emiten en la parte azul y ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

Tanto la conductividad como las propiedades magnéticas del GaN pueden controlarse mejor dopando al material con metales de transición (Amano *et al.*, 1989). Esto permitiría en un futuro aplicaciones en espintrónica, así como en aplicaciones que involucren alto poder y alta temperatura, radiofrecuencia por microondas, transmisión inalámbrica de datos de alta velocidad, control de alto voltaje en redes alimentadoras de energía, así como el reemplazo de los magnetrones de los microondas.

Otros nitruros estudiados por sus propiedades magnéticas son los nitruros de hierro, tales como el Fe_{16}N_2 , Fe_8N , Fe_4N , Fe_2N y FeN (Kim y Takahashi, 1972). Estos poseen altos momentos magnéticos, resistencia a la corrosión y a la oxidación (Matar *et al.*, 1990), entre otras propiedades que han motivado intentos por elaborar películas FeN de varias composiciones, y usando diferentes métodos de crecimiento que incluyen sputtering, nitridación, implantación de iones y MBE. Sin embargo, es difícil preparar películas FeN de una sola fase, por lo que se ha explorado el crecimiento de diferentes películas FeN , encontrándose que las fases ricas

en Fe son magnéticas.

Aunque la zincblenda FeN no posee un momento magnético grande, es posible a partir del crecimiento en diferentes tipos de sustratos, o por aleación con otros nitruros, el material pueda volverse magnético (Lin *et al.*, 2008). Por ejemplo, un trabajo teórico ha mostrado la existencia de estados metaestables magnéticos en la zinc-blenda FeN para volúmenes de celda unitaria más grandes que el valor de equilibrio (Kong, 2000).

Se ha investigado también sobre las propiedades magnéticas y estructurales de iones de Fe implantados en GaN mediante técnicas de recocido, encontrándose que a 900° las películas de GaN implantadas con iones Fe^- mostraban características super-paramagnéticas. En términos del punto de vista microestructural que se deduce de las mediciones de XPS (Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X, por sus siglas en inglés) realizadas, se puede explicar que las propiedades magnéticas de las películas se originaron de estructuras de FeN (Woochul *et al.*, 2007).

En diversos experimentos se crecieron películas de FeN en diferentes sustratos convencionales de estructura cúbica, pero no fue sino hasta el trabajo de Lin Lin *et al.* (2008) que se encontraron resultados indicando que el crecimiento de FeN es consistente con un modo de crecimiento de 2-D a 3-D en wurzita de GaN (w-GaN).

El trabajo de la tesis se orientó a explicar este crecimiento de FeN sobre w-Ga y estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del sistema FeN/GaN(0001), realizando cálculos de energía total de primeros principios dentro de la teoría del funcional de densidad local (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965).

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Modelos de partículas independientes

Cuando se trata de describir la distribución electrónica a detalle, es indispensable recurrir a la mecánica cuántica. Los electrones son partículas muy ligeras y no pueden ser descritas correctamente ni siquiera de manera cualitativa por medio de la mecánica clásica. El trabajo entonces se concentra en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Si las soluciones son generadas sin referencia a datos experimentales, los métodos son llamados usualmente *ab initio* (*desde el principio*, en latín).

Una parte esencial de resolver la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer, donde el acoplamiento entre el núcleo y el *movimiento* electrónico se desprecia. Esto permite resolver la parte electrónica con las posiciones nucleares como parámetros, y la *superficie de energía potencial* resultante (PES) forma la base para resolver el movimiento nuclear. El mayor esfuerzo computacional es resolver la ecuación electrónica de Schrödinger para un conjunto dado de coordenadas nucleares.

La dinámica de un sistema de muchos electrones es muy compleja, y en consecuencia requiere elaborados métodos computacionales. Una simplificación importante, tanto conceptual como computacionalmente, puede obtenerse introduciendo modelos de *partículas independientes*, donde el movimiento de un electrón es considerado independiente de la dinámica de todos los demás electrones. Un modelo de partículas independientes significa que las interacciones entre las partículas es aproximada, ya sea despreciando todas excepto la más importante, o

tomando todas las interacciones en cuenta desde el punto de vista de un promedio. Dentro de la teoría de la estructura electrónica, sólo la segunda tiene una precisión aceptable, y es llamada teoría *Hartree-Fock* (HF). En el modelo H-F, cada electrón es descrito por un orbital, y la función de onda total es dada como un producto de orbitales. Dado que los electrones son fermiones (partículas de spin 1/2) indistinguibles, sin embargo, la función de onda global debe ser antisimétrica (cambiar de signo al intercambiar dos electrones cualesquiera), lo que convenientemente se alcanza arreglando los orbitales en un determinante de Slater. El mejor conjunto de orbitales se determina por el principio variacional, i.e. los orbitales HF dan la mínima energía dentro de la restricción de que la función de onda sea un sólo determinante de Slater. La forma de un orbital molecular dado describe la probabilidad de encontrar un electrón, donde la atracción a todos los núcleos y la repulsión a todos los otros electrones es incluida. Dado que los otros electrones son descritos por sus propios orbitales, las ecuaciones HF dependen de sus propias soluciones, y deben por tanto ser resueltas de forma iterativa. Cuando los orbitales moleculares son expandidos en un conjunto de bases, las ecuaciones resultantes pueden ser escritas como un problema de eigenvalor de una matriz. Los elementos en la matriz Fock corresponden a integrales de operadores de uno y dos electrones sobre funciones base, multiplicados por elementos de matriz de densidad. Las ecuaciones de HF en un conjunto base pueden entonces obtenerse por repetidas diagonalizaciones de una matriz Fock.

El modelo HF es un tipo de bifurcación, donde cualquier aproximación adicional puede ser invocada, llevando a métodos semi-empíricos, o puede ser mejorada añadiendo determinantes adicionales, generando así modelos que pueden ser hechos para converger hacia la solución exacta de la ecuación electrónica de Schrödinger. (Szabo y Ostlund, 1982; McWeeny, 1992; Hehre *et al.*, 1986; Simons, 1991; Simons y Nichols, 1997; Helgaker *et al.*, 2000)



Figura 1. El modelo HF como punto de partida para tratamientos más aproximados o más precisos.

Los métodos semi-empíricos se derivan del modelo HF despreciando todas las integrales que involucren más de dos núcleos en la construcción de la matriz Fock. Dado que el modelo HF por sí mismo es capaz sólo de precisión limitada, tales aproximaciones llevarán por sí mismas a un modelo pobre. El éxito de los modelos semi-empíricos recae en convertir las integrales restantes en parámetros, y ajustando estos a datos experimentales, especialmente energías moleculares y geometrías. Tales métodos son computacionalmente mucho más eficientes que el método HF *ab initio*, pero limitados a sistemas para los cuales los parámetros existan.

La teoría HF sólo da cuenta de las interacciones promedio electrón-electrón, y por tanto desprecia la correlación entre electrones. Los métodos que incluyen la correlación de electrones requieren una función de onda multi-determinante, dado que HF es *la* mejor función de onda de un determinante. Los métodos multi-determinante son computacionalmente mucho más complicados que el modelo HF, pero generan resultados que sistemáticamente se aproximan a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) en la versión de Kohn-Sham que se verá más

adelante puede ser considerada como una mejora en la teoría HF, donde el efecto de muchos cuerpos de la correlación electrónica se modela por una función de la densidad de electrones. DFT es, de manera análoga a HF, un modelo de partículas independientes, y es comparable a HF computacionalmente, pero provee resultados significativamente mejores. La principal desventaja del DFT es que no hay un enfoque sistemático para mejorar los resultados hacia la solución exacta. (Jensen, 2007).

2.2 Descripción de los sólidos cristalinos

2.2.1 Estructura

Un cristal puede ser definido como un sólido compuesto de átomos ordenados en un patrón periódico en tres dimensiones. Es común ignorar a los átomos que componen al cristal y pensar en su lugar en un conjunto de puntos imaginarios que tienen una relación fija en el espacio con los átomos del cristal y pueden ser tomados como marco de referencia a partir del cual está construido el cristal.

El conjunto de puntos se forma dividiendo el espacio en tres conjuntos de planos, siendo los planos de cada conjunto paralelos entre sí e igualmente espaciados. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas iguales en forma, tamaño y orientación respecto a sus celdas vecinas. Cada celda es pues un paralelepípedo. Los planos que dividen al espacio se intersectan entre sí en un conjunto de líneas y estas líneas a su vez se intersectan en el conjunto de puntos referido anteriormente (Figura 2 a). Este conjunto tiene la propiedad de que cada punto tiene un entorno idéntico, es decir, que la apariencia que tiene el arreglo de puntos en una dirección en particular desde un punto específico del arreglo es la misma que la que se observa en la misma dirección desde cualquier otro punto de la red cristalina.

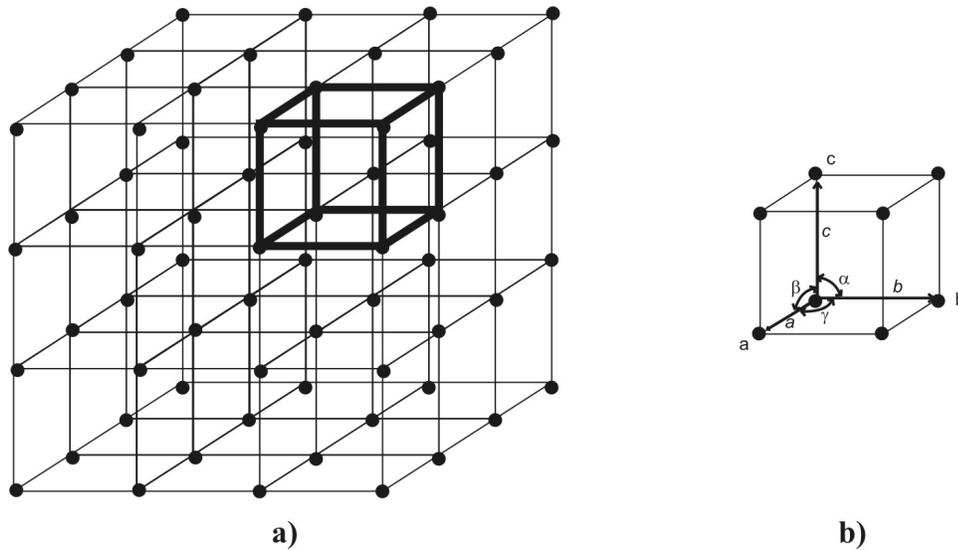


Figura 2. a) Red cristalina. b) Celda unidad.

Dado que todas las celdas en el arreglo de puntos de la Figura 2 a) son idénticas en tamaño y forma, podemos tomar cualquiera de ellas como *celda unidad*. La forma y tamaño de esta celda pueden a su vez ser descritas por tres vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} dibujados desde una esquina de la celda tomada como origen (Figura 2 b).

Estos vectores definen la celda y son llamados los *ejes cristalográficos de la celda*. Estos pueden ser descritos en términos de sus longitudes (a , b , c) y los ángulos entre ellos (α , β , γ). Estas longitudes y ángulos son llamados parámetros del arreglo de la celda unidad.

El arreglo completo de puntos se forma por acción repetida de los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} a partir del punto del arreglo localizado en el origen, o definido de otra manera, la posición de cualquier punto en el arreglo se indica por el vector $P\vec{a} + Q\vec{b} + R\vec{c}$, donde P , Q y R son números enteros. Así pues, el arreglo de puntos es absolutamente periódico en tres dimensiones.

Dividiendo el espacio por tres conjuntos de planos producimos celdas unidad de varias formas y tamaños y por tanto varios tipos de redes cristalinas, dependiendo de los valores particulares que demos a las longitudes a , b y c y a los ángulos α , β y γ . Los diferentes tipos de redes cristalinas que se pueden formar de esta manera se clasifican en siete *sistemas cristalinos*, listados en la Tabla 1 (Cullity, 1956).

Tabla 1. Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais.

Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Celda de Bravais	Símbolo de celda
Cúbica	Tres ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en cuerpo	I
		Centrada en cara	F
Tetragonal	Tres ejes en ángulos rectos, dos ejes iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en cuerpo	I
Ortorrómbica	Tres ejes desiguales en ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en cuerpo	I
		Centrada en base	C
		Centrada en cara	F
Trigonal ó Romboédrica	Tres ejes iguales en ángulos iguales $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P
Hexagonal	Dos ejes coplanares iguales a 120° , tercer eje a ángulos rectos $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclínica	Tres ejes desiguales, un par no a ángulos rectos $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrada en base	C
Triclínica	Tres ejes desiguales, ángulos desiguales y ninguno recto $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

Sin embargo, además de las redes cristalinas que se pueden formar poniendo puntos en las esquinas de las celdas unidad de los siete sistemas cristalinos, existen otros arreglos de puntos que cumplen los requerimientos de una red cristalina, a saber, que cada punto tiene un entorno idéntico. Por ejemplo, se pueden formar nuevas redes cristalinas a partir del sistema cúbico si uno pone un punto al centro de cada celda o si se acomodan los puntos en

cada esquina y en el centro de cada cara. Es así como se forman las celdas *centradas en el cuerpo* y *centradas en la cara*, respectivamente. Lo mismo cuando en algunos otros sistemas se colocan puntos en la base de la celda, formando redes *centradas en la base*. El cristalógrafo francés Bravais trabajó en este problema en 1848, demostrando que existen catorce redes cristalinas y no más. Es por este resultado que a los diferentes tipos de redes se les conoce como redes de Bravais.

En la Figura 3 se ilustran las celdas hexagonal y cúbica centrada en las caras, la primera correspondiente a la fase wurtzita y la segunda a la zincblenda, ambas estudiadas en el presente trabajo.

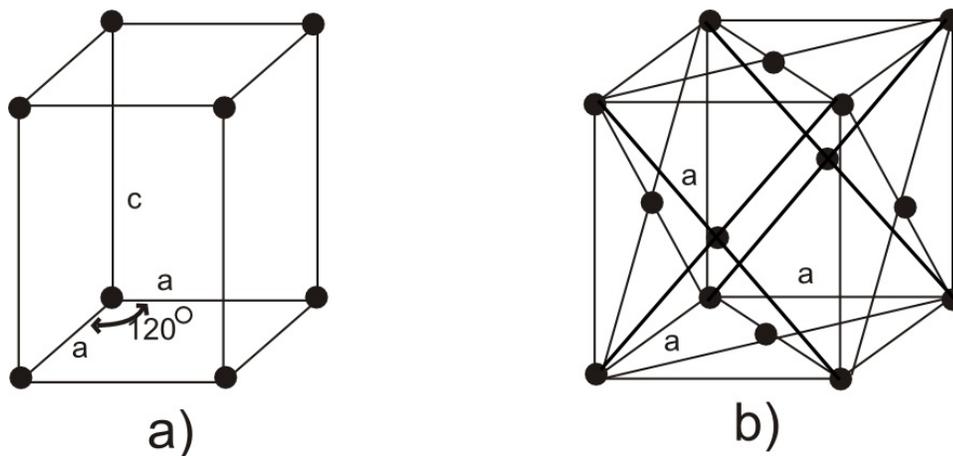


Figura 3. Celdas a) Hexagonal (P), b) Cúbica centrada en las caras (F).

Sobre las celdas de Bravais se pueden realizar diferentes operaciones de simetría: reflexión, rotación, inversión y rotación-inversión. Una operación de reflexión se lleva a cabo cuando al reflejar los puntos de un cuerpo con respecto a un plano que lo atraviese, el resultado es un cuerpo que coincide exactamente con el original.

Se dice que un cuerpo tiene una simetría rotacional de orden n alrededor de un eje, si una rotación de $360^\circ/n$ lleva a una coincidencia consigo mismo. Los ejes de rotación pueden ser de orden 1, 2, 3, 4 o 6. Un eje de orden 1 indica que no hay simetría en absoluto, mientras que un eje de orden 5 o superior a 6 es imposible en el sentido de que tales celdas no podrían

llenar el espacio sin dejar huecos.

Un cuerpo tiene un centro de inversión, si puntos correspondientes del cuerpo se ubican a distancias iguales del centro en una línea recta dibujada a través del cuerpo, de manera que una reflexión de los puntos con respecto a éste centro producirá una coincidencia con el cuerpo original.

Finalmente, un cuerpo tiene un eje de rotación-inversión de orden n si se puede llevar a coincidir consigo mismo después de una rotación de $360^\circ/n$ alrededor del eje, seguida de una inversión en un centro situado sobre el eje.

La posición de cualquier punto de la red en una celda puede ser dado en términos de sus *coordenadas*. Si el vector desde el origen de la celda unidad hasta el punto dado tiene componentes $x\vec{a}$, $y\vec{b}$, $z\vec{c}$, donde x , y y z son fracciones, entonces las coordenadas al punto son: x y z . Así, por ejemplo, las coordenadas de los puntos en el centro de las celdas tetragonal y ortorrómbica centradas en el cuerpo son: $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Si las coordenadas de un punto en la red cristalina son las resultantes de sumar o restar un número entero de veces el conjunto de vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , se dice que los puntos son equivalentes.

La dirección de cualquier línea en una red cristalina puede ser descrita dibujando primero una línea a través del origen paralela a la línea dada y dando entonces las coordenadas de cualquier punto en la línea que pasa por el origen. Supongamos que tenemos una línea pasando a través del origen de una celda unidad y un punto cualquiera u v w , donde estos números no son necesariamente enteros. Entonces $[u$ v $w]$, escrito entre paréntesis cuadrados, son los *índices* de la dirección de la línea. Así mismo, son los índices de cualquier línea paralela a ella, dado que la red es infinita y el origen puede ser tomado en cualquier punto. No importa cuales sean los valores de u , v , w , siempre puede ser convertido a un conjunto irreducible de pequeños enteros por multiplicación o división: así, $[\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $1]$, $[1$ 1 $2]$ y $[2$ 2 $4]$ representan todos la misma dirección. Si los índices son negativos, estos se representan con una barra en la parte superior, e.g. $[\bar{u}$ v $w]$.

La orientación de planos en una red cristalina puede también ser representada simbólica-

mente de acuerdo a un sistema popularizado por el cristalógrafo inglés Miller. En el caso general, el plano dado estará inclinado con respecto a los ejes cristalográficos y por tanto podemos describir la orientación del plano dando las distancias, medidas desde el origen, a las cuales intercepta los tres ejes. Expresando estas distancias como fracciones de las longitudes de los ejes, podemos obtener números que son independientes de las longitudes particulares de la red dada. En los casos donde los planos sean paralelos a alguno de los ejes utilizaremos un cero para indicar que no existe intersección. Tenemos pues definido un sistema para indicar la orientación de un plano con respecto a una red cristalina, los *índices de Miller*, definidos como el recíproco de las fracciones de las longitudes de los ejes en donde el plano los interseca. Considerando al conjunto de planos paralelos equidistantes, uno de los cuales pasa por el origen, los índices de Miller se suelen referir al plano que se encuentra más cercano al origen. Los índices siempre son convertidos a enteros, multiplicando por un entero pequeño según sea el caso, colocndo un cero como se mencionó anteriormente en casos donde el plano es paralelo a algún eje. Si el plano corta un eje negativo, se escribe el índice correspondiente con una barra sobre él. Los planos $(nh\ nk\ nl)$ son paralelos a los planos (hkl) y tienen $1/n$ de separación entre ellos.

En cualquier sistema cristalino hay conjuntos equivalentes de planos relacionados por simetría, los cuales son llamados *planos de una forma*, y los índices de cualquier plano, encerrados en llaves hkl , representan al conjunto completo. En el sistema tetragonal, los planos (100) , (010) , $(\bar{1}00)$ y $(0\bar{1}0)$ pertenecen a la forma 100 .

Los *planos en una zona* son planos que son paralelos a una línea, llamada el *eje de zona*, y esta zona se especifica dando los índices de los ejes de zona (Cullity, 1956).

2.2.2 Bases

Como se mencionó antes, un cristal físico puede ser descrito a partir de la manera en que sus átomos están acomodados con respecto a una red de Bravais subyacente. Debido a su

periodicidad, basta con referir sus posiciones dentro de una celda primitiva en particular. Así, una *estructura cristalina* consiste en copias idénticas de la misma unidad física, llamada *base*, localizada en todos los puntos de una red de Bravais. A un solo punto de la red le pueden corresponder uno o más átomos iguales o diferentes.

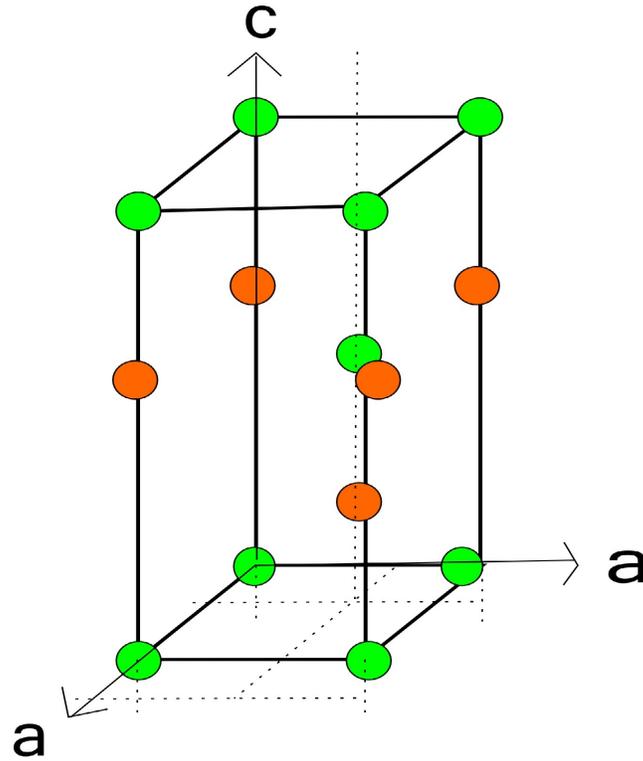


Figura 4. Celda del GaN

En el caso de la wurtzita de GaN, a cada punto de una red hexagonal le corresponden un átomo de Ga y uno de N. Para la zincblenda de FeN, a cada punto de una red cúbica centrada en las caras le corresponde un átomo de Fe y uno de N.

La figura 4 muestra la celda hexagonal, con los átomos correspondientes a la wurtzita de GaN, mientras que la figura 5 muestra las posiciones atómicas para la zincblenda de FeN.

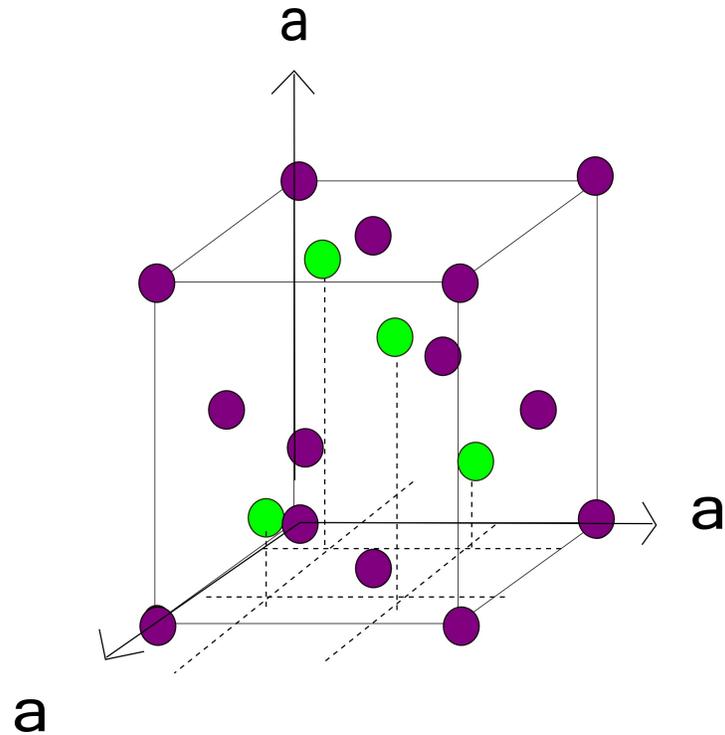


Figura 5. Celda del FeN

2.2.3 Wigner-Seitz

Un volúmen que al ser trasladado a través de todos los vectores en una red de Bravais llene todo el espacio sin traslaparse o dejar huecos es llamado *celda primitiva* o *celda primitiva unitaria*. Es posible escoger una celda primitiva que tenga toda la simetría de la red de Bravais. Una manera de conseguirlo es con la celda *Wigner-Seitz* (figura 6), la cual consiste en la región del espacio que rodea a un punto determinado de la red que está más próxima a ese punto que a cualquier otro de la misma. Debido a la simetría traslacional de una red de Bravais, la celda de Wigner-Seitz alrededor de un punto correspondería a la de cualquier otro punto de la red al ser trasladada por el vector que una a ambos puntos, y en cada caso, a cada celda de Wigner-Seitz le correspondería un sólo punto de la red (Ashcroft y Mermin, 1976).

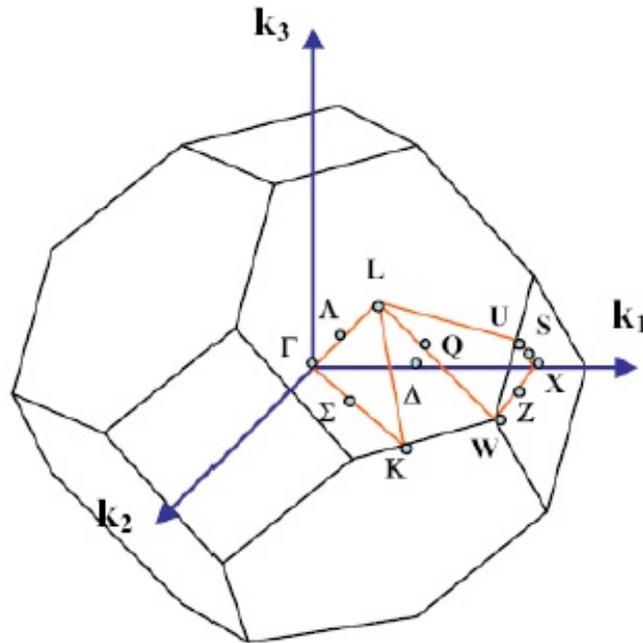


Figura 6. Celda Wigner-Seitz correspondiente a la primera zona de Brillouin de una celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

2.2.4 Red recíproca

Consideremos un conjunto de puntos \mathbf{R} que constituyan una red de Bravais, y una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Para una \vec{k} en general, tal onda plana carecerá de la periodicidad de la red de Bravais, pero para ciertos vectores de onda especiales la tendrá. El conjunto \mathbf{K} de todos los vectores de onda que resulten en ondas planas con la periodicidad de una red de Bravais dada se conoce como *Red recíproca*. Analíticamente, \mathbf{K} pertenece a la red recíproca de una red de Bravais de puntos \vec{R} , dado que

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2)$$

se cumple para cualquier \vec{r} , y para todas las \vec{R} en la red de Bravais.

Factorizando $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, podemos caracterizar la red recíproca como el conjunto de vectores de onda \vec{K} que satisfagan

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1 \quad (3)$$

para cualquier \vec{R} en la red de Bravais.

El espacio recíproco viene definido por sus vectores de celda \vec{b} . Dichos vectores están relacionados con los vectores de la celda real de la siguiente manera:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \bullet (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad \forall i, j, k \in 1, 2, 3, \quad (4)$$

$$\vec{a}_i \bullet \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5)$$

La descripción de la celda primitiva se puede realizar estudiando su correspondiente celda primitiva en el espacio recíproco (llamado *primera zona de Brillouin* o *celda de Wigner-Seitz*). El único obstáculo es que aunque se utilice una base infinita de ondas planas, y por lo tanto, el subconjunto de vectores de onda \vec{k} de la celda de Wigner-Seitz tiene un número finito de estados, el número de vectores de onda \vec{k} continúa siendo infinito. Para simplificar esto se aprovechan elementos de simetría de la zona de Brillouin para estudiar solamente una parte de ella, y a la vez, se consideran los valores propios de los vectores de onda \vec{k} , también llamados puntos k . En la práctica, se usan mallas de puntos paulatinamente más finas, o más puntos k , hasta que se consigue convergencia para un observador sensible, como la energía.

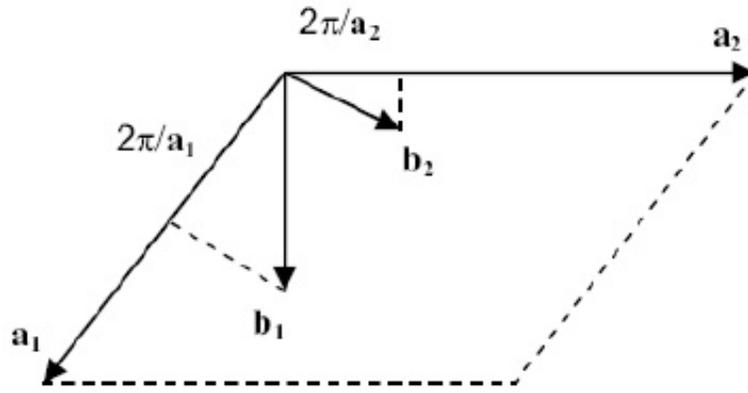


Figura 7. Esquema de la relación bidimensional entre los vectores de celda y los del espacio recíproco

Cabe señalar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el espacio directo y viceversa. A efectos prácticos, se necesita una malla fina, o muchos puntos k , para celdas unitarias pequeñas, y sólo un punto k (a veces llamado punto Γ) para celdas con volumen grande.

2.2.5 Teorema de Bloch

Para describir la celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que la describa y que cumpla con las condiciones periódicas de la celda unidad. Así, al trasladar un punto \vec{r} a un punto $\vec{r} + \vec{R}$ de una celda replicada al aplicar el operador de traslación \hat{T} , tendremos la misma expresión de la función de onda salvo por un cambio de fase

$$\hat{T}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \quad (6)$$

Así pues, el valor de la función de onda de un punto no se debe ver afectada al ser trasladada a su punto equivalente en cada celda réplica, por tanto, sus propiedades son periódicas. El responsable de que esto sea así es el potencial externo $V(\mathbf{r})$, que es el que presenta una periodicidad y determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y a la larga, toda la estructura electrónica.

Se puede demostrar que el operador de traslación \hat{T} conmuta con el Hamiltoniano electrónico, con lo que se forma un grupo Abelian. Por tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias (eigenfunciones) de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una con la periodicidad intrínseca de la celda, y otra que resulta ser una onda plana

$$\Psi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\zeta_j(\vec{r}) \quad (7)$$

La primera parte es una onda plana con vector de onda \vec{k} y $\zeta(\vec{r})$ es la función periódica, que se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas a su vez, pero cuyos vectores de onda \vec{G} son recíprocos a los vectores de la red directa \vec{a}

$$\zeta_j(\vec{r} = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}; \vec{G}\cdot\vec{a}_i = 2\pi m \forall m \in Z. \quad (8)$$

Considerando (6) y el operador traslacional $\hat{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (9)$$

De esta manera vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$. De esta manera, se puede aumentar la base de ondas planas definiendo un límite para su energía cinética, y teniendo así una base finita de funciones base. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía.

A pesar de todo lo anterior, la solución de la ecuación de Schrödinger es imposible aún por que los infinitos electrones de un sólido infinito son tratados como un número finito de vectores de onda \mathbf{k} . El problema se resuelve recurriendo al espacio recíproco.

2.3 El funcional de la densidad

El formalismo del funcional de densidad se utiliza para calcular las propiedades electrónicas y estructurales de materiales. Se estudian las propiedades del estado base de sistemas de estado sólido, en lugar de los cálculos sistemáticos usados en la química cuántica tradicional. En el método del funcional de densidad se trabaja con la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$ como la variable básica, en lugar de la función de onda $\psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_n, s_n)$. En principio, la función escalar de posición $\rho(\mathbf{r})$ determina toda la información en las funciones de onda para muchos cuerpos para el estado base y estados excitados. La teoría cuántica para estados base puede entonces ponerse en términos de la densidad ρ , simplificando el estudio.

Las raíces de la teoría del funcional de densidad se encuentran en los artículos de Thomas y Fermi en 1927. Después, las publicaciones de Kohn, Hohenberg y Sham hicieron más completa y precisa la teoría.

En 1964, Hohenberg y Kohn prueban la existencia de funcionales de la densidad que proporcionan información sobre el estado base de sistemas de muchos electrones. Sin embargo, no se muestra al principio cómo construir dichos funcionales. Fue el enfoque hecho por Kohn y Sham (1965) el que proveyó una manera para construir aproximaciones de esos funcionales para sistemas de muchos electrones, ofreciendo un esquema computacional práctico. Aunque en principio las ecuaciones de Kohn y Sham consideran los mismos efectos de intercambio y correlación de muchos cuerpos que las ecuaciones de Hartree-Fock, las primeras se restringen a estados base, lo que permite considerar al sistema de electrones completo en lugar de las descripciones individuales de los electrones interactuando con los núcleos y los demás electrones del sistema.

El método del funcional de densidad puede aplicarse para cálculos que tengan que ver con sólidos en general, moléculas y átomos.

2.3.1 Aproximación Thomas-Fermi-Dirac

Tomas y Fermi usaron consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de electrones en un átomo. Las suposiciones de Tomas fueron:

- Los electrones se distribuyen uniformemente en un espacio de fase hexadimensional para el movimiento de un electrón a razón de dos por cada volumen h^3 .
- Existe un campo de potencial efectivo que es determinado por la carga nuclear y la mencionada distribución de electrones.

La formula de Thomas-Fermi para la energía de un átomo en términos de la densidad de electrones se puede derivar de estas suposiciones. Este modelo desprecia el intercambio y correlación entre los electrones. Sin embargo, esto fue extendido en 1930 por Dirac, quien formuló la aproximación local para el intercambio. Esto llevó a un funcional de energía para electrones en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_1 \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + C_2 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (10)$$

Donde el primer término es la aproximación local de la energía cinética con $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ en unidades atómicas, el tercer término es el intercambio local con $C_2 = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ y el último término es la energía de Hartree electrostática clásica.

La densidad y energía del estado base se pueden encontrar minimizando el funcional $E(\rho)$ en (10) para todas las posibles $\rho(\mathbf{r})$ sujetas a la restricción en el número total de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (11)$$

Usando el método de multiplicadores de Lagrange, la solución se puede encontrar por una minimización sin restricciones del funcional

$$\Omega_{TF}[\rho] = E_{TF}[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right\} \quad (12)$$

donde el multiplicador de Lagrange μ es la energía de Fermi. Para variaciones pequeñas de la densidad $\delta\rho(\mathbf{r})$, la condición para un punto estacionario es

$$\int \{ \Omega_{TF}[\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] - \Omega_{TF}[\rho(\mathbf{r})] \} \rightarrow \int \left\{ \frac{5}{3} C_1 \rho^{2/3}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) - \mu \right\} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (13)$$

donde $V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + \mathbf{r}_x(\mathbf{r})$ es el potencial total. Dado que (13) debe ser satisfecha para cualquier función $\delta\rho(\mathbf{r})$, se sigue que el funcional es estacionario si y solo si la densidad y el potencial satisfacen la relación

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (14)$$

Si bien la aproximación de Thomas-Fermi resulta más simple que la ecuación completa de Schrödinger para muchos cuerpos, es todavía una aproximación muy general, dejando fuera aspectos fundamentales de física y química, como las estructuras laminares de átomos y la unión de moléculas.

2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Khon

La aproximación de Hohenberg y Khon fué formular la teoría del funcional de densidad como una teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos. La formulación aplica a cualquier sistema de partículas interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, incluyendo cualquier problema de electrones y núcleo fijo, donde el hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (15)$$

La teoría del funcional de densidad se basa en dos teoremas probados por Hohenberg y Khon:

Teorema I: Para cualquier sistema de partículas interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado de manera única, excepto por una constante, por la densidad de partículas $\rho(\mathbf{r})$ del estado base.

Corolario I: Dado que el hamiltoniano está por tanto completamente determinado, excepto por un cambio constante de energía, se sigue que las funciones de onda para muchos cuerpos para todos los estados (base y excitados) están determinados. Por tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dada solamente la densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado base.

Teorema II: Un funcional universal para la energía $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ puede ser definido, válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía de estado base exacta del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad de estado base $\rho(\mathbf{r})$ exacta.

Corolario II: El funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ por sí mismo es suficiente para determinar la energía y la densidad de estado base exactas. En general, estados excitados de los electrones deben ser determinados por otros métodos.

Una definición alternativa de un funcional debida a Levy y Lieb (Levy, 1979, 1982; Levy y Perdew, 1985b; Lieb, 1982, 1983) extiende el rango de definición del funcional de una manera que es formalmente más tratable y clarifica su significado físico, además de que provee una manera en principio de determinar el funcional exacto, lleva a la misma energía y densidad de estado base al mínimo como en el análisis de Hohenberg y Kohn, y aplica también a estados base degenerados. La idea de Levy y Lieb es definir un procedimiento de minimización en dos pasos empezando con la expresión general usual para la energía en términos de la función de onda ψ para muchos cuerpos. El estado base se puede encontrar, en principio, minimizando la energía con respecto a las variables en ψ .

2.3.3 El enfoque Kohn-Sham

El enfoque de Kohn y Sham supone que la densidad del estado base del sistema de muchos cuerpos es igual a aquella de algún sistema no interactuante elegido. Esto lleva a ecuaciones de partículas independientes para sistemas no interactuantes que pueden ser considerados solubles de manera exacta, aunque en la práctica se recurre a métodos numéricos, con todos los términos del sistema de muchos cuerpos incorporados en un funcional de intercambio y correlación de la densidad. Resolviendo las ecuaciones se encuentra la densidad y energía del estado base del sistema interactuante original con una precisión limitada sólo por las aproximaciones en el funcional de intercambio y correlación.

El enfoque Kohn-Sham se basa en dos suposiciones

- La densidad de estado base exacta puede ser representada por la densidad de estado base de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes. A esto se le llama "representabilidad no interactuante V ".
- El hamiltoniano auxiliar es escogido de manera que tenga el operador cinético usual y un potencial efectivo local $V_{eff}^{\sigma}(\vec{r})$ actuando en cada electrón de spin σ en un punto \vec{r} . La forma local no es esencial, pero es una simplificación muy útil (Martin, 2004; Parr y Yang, 1989).

La ecuación de Kohn-Sham es la ecuación de Schrödinger de un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre sí y que generan la misma densidad que un sistema con partículas en interacción. Esta ecuación se resuelve iterativamente.

El único problema que presenta el formalismo de DFT es que no se conoce una expresión universal del funcional de correlación e intercambio. Cabe resaltar que las ecuaciones de Kohn-Sham son formalmente equivalentes a las ecuaciones de Fock que surgen en el desarrollo de Hartree-Fock, cambiando $V_{eff}(\vec{r})$ por el intercambio de Fock, y como principal diferencia, que en las ecuaciones de Kohn-Sham se incluye la correlación. También hay que hacer

hincapié en el hecho de que si se dispusiera de un funcional de correlación e intercambio universal conocido, el DFT daría la solución exacta del sistema estudiado.

2.4 Agujeros de correlación e intercambio

Dado que la energía de intercambio es por mucho la contribución más grande a E_{xc} (potencial de correlación e intercambio) se ha intentado calcular este término "exactamente" de los orbitales (análogos a la energía cinética), por la fórmula conocida de la mecánica de ondas, y así sólo calcular la parte difícil computacionalmente, la energía de correlación, por DFT. Sin embargo, eso ha dado pobres resultados. El problema básico es que las definiciones de DFT de energías de correlación e intercambio no son completamente equivalentes a sus contrapartes de mecánica de ondas (Gritsenko *et al.*, 1997).

La energía de intercambio DFT puede ser definida por la misma fórmula que en teoría HF, excepto que se utilicen los orbitales Kohn-Sham. Esto lleva a un potencial no-local, esto es, el potencial de intercambio en un punto dado es fuertemente dependiente de la densidad a puntos distantes. La energía de correlación en mecánica de ondas se define como la diferencia entre la energía exacta y el valor Hartree-Fock correspondiente. Ambas, las energías de correlación e intercambio tienen una parte de corto y de largo rango (en términos de la distancia entre dos electrones). La correlación de largo rango de la energía de correlación en mecánica de ondas cancela efectivamente la parte delocalizada de la energía de intercambio. Las definiciones de correlación e intercambio en DFT (al menos en implementaciones actuales) son locales (corto rango), dado que sólo dependen de la densidad a un punto dado y la vecindad inmediata (vía derivadas de la densidad). La cancelación a largo rango es (o debería ser) implícitamente construida dentro del funcional de correlación e intercambio. Calcular la energía de intercambio por mecánica de ondas y la correlación por DFT destruye entonces la cancelación, aunque trabajo reciente ha intentado abordar el problema separando el funcional de correlación en una parte de largo y otra de corto rango, y usa esto

en conexión con el intercambio HF (Beeke, 2005).

Una discusión más detallada está dada en términos de *agujeros de correlación e intercambio*. Los electrones se evitan uno al otro debido a sus cargas eléctricas, y la energía asociada con esta repulsión es dada de manera clásica por la ecuación de Coulomb (16).

$$\begin{aligned} E_{ne}[\rho] &= -\sum_a^{N_{nuclei}} \int \frac{Z_a(\vec{R}_a)\rho(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d\vec{r} \\ J[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \end{aligned} \quad (16)$$

En mecánica cuántica, sin embargo, esta repulsión debe ser modificada para tomar en cuenta que los electrones tienen spines de 1/2. El principio de exclusión de Pauli establece que dos fermiones no pueden ocupar la misma posición espacial, o de manera equivalente, que la función de onda total debe ser antisimétrica con el intercambio de cualesquiera dos partículas. Esto lleva a la energía de intercambio, que puede ser considerada como una corrección cuántica de la repulsión clásica de Coulomb. El término de intercambio ya se encuentra presente en la teoría Hartree-Fock, y debe ser incorporado dentro de la DFT. Adicionalmente, existe un efecto dinámico donde los electrones tienden a evitarse uno al otro más de lo dado por una función de onda HF, y esta es la energía de correlación calculada por métodos de mecánica de ondas.

Estas consideraciones cualitativas pueden ponerse en términos cuantitativos por *agujeros de probabilidad*. Si los electrones no tuvieran carga o spin, la probabilidad de encontrar un electrón a una posición dada sería independiente de la posición de un segundo electrón, y la densidad-par electrón ρ_2 sería dada como un simple producto de dos densidades un-electrón ρ_1 , con un factor de normalización apropiado

$$\rho_2^{indep}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N_{elec} - 1}{N_{elec}} \rho_1(\vec{r}_1)\rho_1(\vec{r}_2) = \left(1 - \frac{1}{N_{elec}}\right) \rho_1(\vec{r}_1)\rho_1(\vec{r}_2) \quad (17)$$

Sin embargo, dado que ambos electrones tienen carga y spin, existe una probabilidad reducida de encontrar un electrón cerca de otro electrón. Podemos escribir esto formalmente

en términos de un factor de probabilidad condicional $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ que incluya el factor de auto-interacción en (17)

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_1(\vec{r}_1)\rho_1(\vec{r}_2) + \rho_1(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (18)$$

La probabilidad reducida es llamada el *agujero de correlación-intercambio*, y puede ser escrita en términos de ρ_2 y ρ_1 resolviendo 18

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_1(\vec{r}_1)} - \rho_1(\vec{r}_2) \quad (19)$$

El coeficiente de correlación-intercambio representa la probabilidad reducida de encontrar al electrón 2 a una posición \vec{r}_2 dado que el electrón 1 está localizado en \vec{r}_1 . La parte de intercambio de h_{xc} es llamada el *agujero de Fermi*, mientras que la correlación dinámica da lugar al *agujero de Coulomb*.

La energía de intercambio en la teoría Hartree-Fock es una función no-local, es decir, el agujero de intercambio HF está delocalizado sobre el sistema completo (o al menos una gran parte de él). Para un sistema diatómico, por ejemplo, el agujero de intercambio está delocalizado sobre ambos núcleos. Cuando la correlación electrónica se añade de manera explícita, la correlación izquierda-derecha sirve en gran medida para cancelar la naturaleza delocalizada del agujero de intercambio HF. El funcional de intercambio en DFT, por otro lado, es local, es decir, la cancelación del agujero de intercambio delocalizado HF por una correlación izquierda-derecha en aproximaciones de función de onda deben ser inherentes en el funcional, y esta es la diferencia principal entre las definiciones de intercambio y correlación en descripciones de función de onda y funcional de la densidad actual.

2.5 Funcionales de correlación e intercambio

El funcional de correlación e intercambio es la llave para la correcta aplicación del DFT. Es por ello que el desarrollo de funcionales cada vez más exactos ha sido y es un campo

de investigación de suma importancia dentro de la física computacional. La diferencia entre varios métodos de DFT es la elección de esa forma para el funcional.

Puede probarse que el potencial de correlación-intercambio es un funcional único, válido para todos los sistemas, pero una forma funcional explícita de este potencial ha sido elusiva, excepto para casos especiales tales como gases de electrones uniformes.

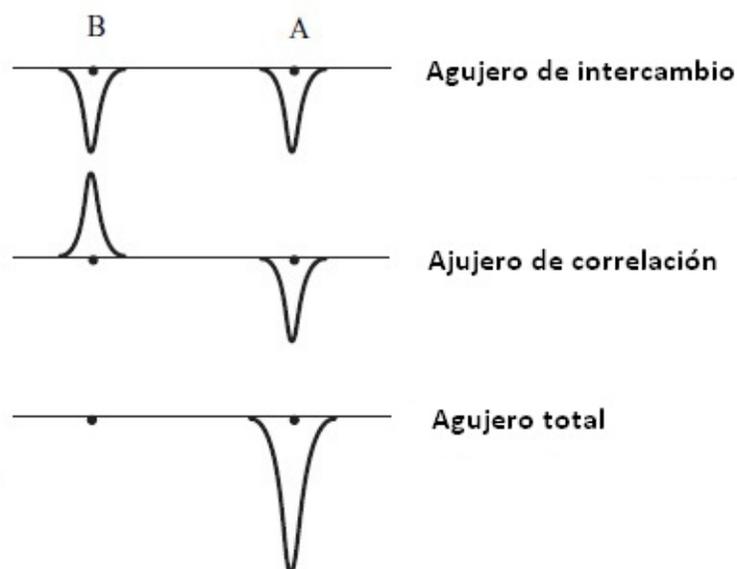


Figura 8. Ilustración de los agujeros de correlación e intercambio para la molécula de H_2 al límite de disociación, con el electrón de referencia localizado cerca del núcleo A y el eje vertical representando la probabilidad.

Es posible, sin embargo, derivar un número de propiedades que el funcional exacto debería tener, siendo algunas de las más importantes (Perdev *et al.*, 2004):

- El funcional de energía debería ser libre de auto-interacción, esto es, la energía de intercambio para un sistema de un electrón, tal como el átomo de hidrógeno, debería cancelar exactamente la energía de Coulomb, y la energía de correlación debe ser cero.
- Cuando la densidad se vuelve constante, el resultado para el gas uniforme de electrones debería ser recuperado.
- La escala de coordenadas de la energía de intercambio debe ser lineal (Levy y Perdev,

1985a)

$$\begin{aligned}\rho_\lambda(x, y, z) &= \lambda^3 \rho(\lambda x, \lambda y, \lambda z) \\ E_x[\rho_\lambda] &= \lambda E_x[\rho]\end{aligned}\tag{20}$$

- Ninguna ley directa de escala aplica para la energía de correlación, pero escalar las coordenadas del electrón por un factor mayor a 1 debe incrementar la magnitud de la correlación (y viceversa) (Levy y Perdew, 1985a). En el límite inferior de densidad, el escalado se vuelve lineal, como la energía de intercambio

$$-E_c[\rho_\lambda] > -\lambda E_c[\rho]; \lambda > 1\tag{21}$$

- A medida que el parámetro de escala tiende a infinito, la energía de correlación para un sistema finito se aproxima a una constante negativa.
- La condición *Lieb-Oxford* pone un límite superior para la energía de correlación-intercambio relativo a la energía de intercambio por *Aproximación de Densidad Local* (LDA) (Lieb y Oxford, 1981)

$$E_x[\rho] \geq E_{xc}[\rho] \geq 2.277 E_x^{LDA}[\rho]\tag{22}$$

- El potencial de intercambio debe mostrar un comportamiento asintótico $-r^{-1}$ a medida que $r \rightarrow \infty$ (Leeuwen y Baerends, 1994). Más aún, el potencial de correlación-intercambio es discontinuo como una función del número de electrones, por una cantidad correspondiente a la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica (Perdew *et al.*, 1982).
- El potencial de correlación debe mostrar un comportamiento asintótico $-1/2\alpha r^{-4}$, con α siendo la polarizabilidad del sistema $N_{elec} - 1$.

La diferencia en el comportamiento al escalamiento (puntos tercero y cuarto) es un fuerte argumento para separar los funcionales correspondientes de correlación e intercambio pero, por otro lado, implica una tarea difícil obtener el componente de correlación para cancelar exactamente el componente de intercambio de rango largo.

Los funcionales de correlación-intercambio tienen, en analogía con otros métodos empíricos, una forma matemática conteniendo parámetros. Existen dos filosofías principales para asignar valores a estos parámetros, ya sea requiriendo que el funcional cumpla los criterios anteriores (o una conveniente selección de ellos), o ajustando los parámetros a datos experimentales, aunque en la práctica una combinación de ambos enfoques es usada con frecuencia. La calidad de los funcionales de correlación-intercambio será finalmente establecida comparando el desempeño con experimentos o cálculos de mecánica de ondas de alto nivel. Tales estudios de calibración, sin embargo, sólo evalúan la calidad para la selección escogida de sistemas y propiedades. Se ha encontrado realmente que los "mejores" funcionales dependen del sistema y propiedades, algunos siendo buenos para sistemas moleculares, otros para sistemas delocalizados (periódicos), y otros de nuevo para propiedades tales como energías de excitación o cambios químicos de NMR (Resonancia magnética nuclear). Por ahora, no existen claros métodos "estándar", como en teoría *ab initio* tradicional, aunque métodos híbridos como los que se discuten más adelante tienen usualmente un buen desempeño. Dado que la DFT es un área activa de investigación, nuevos y mejorados funcionales probablemente emergerán. Debe notarse que muchos de los funcionales propuestos nunca han pasado la etapa de investigación y no están disponibles en programas de uso común.

Algunos de las aproximaciones utilizadas en la investigación se describen a continuación.

2.5.1 Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA) es la manera más sencilla para calcular el coeficiente de correlación e intercambio. Se basa en la suposición de

que la densidad $\rho_0(\vec{r})$ casi no varía con la posición (su derivada con respecto al tiempo es aproximadamente cero), por lo que se puede igualar ésta a la densidad de un sistema de un gas de electrones uniforme e ideal del que se conoce el funcional de correlación e intercambio ϵ_{xc} . A partir de aquel se deriva fácilmente que el potencial de correlación e intercambio se puede separar en una parte de intercambio que puede derivarse exactamente y fácilmente del sistema (25) y otra de correlación, que se puede obtener mediante estimaciones numéricas.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})\epsilon_c[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (23)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (24)$$

$$e_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r^{\frac{1}{3}}). \quad (25)$$

A pesar de la simplicidad del LDA, éste puede dar buenos resultados para ciertos sistemas, como por ejemplo metales. Provee además buenas constantes de red y las distancias de enlace generalmente concuerdan muy bien con los datos experimentales. La principal desventaja del LDA es que sobreestima el enlace y falla completamente, incluso cualitativamente, al intentar describir sistemas fuertemente correlacionados, como por ejemplo los óxidos magnéticos.

2.5.2 Aproximación de gradiente generalizado

En contraste con LDA, la aproximación de gradiente generalizado (*General Gradient Approximation*, CGA) supone que el funcional de correlación e intercambio no es un efecto meramente local, es decir, no depende exclusivamente de un valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. El GGA introduce en su fórmula las variaciones de la densidad con la posición, es decir, el gradiente de la densidad. Se trata en este sentido de una aproximación semilocal. De esta manera, el funcional GGA se expresa como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{R}))d\vec{r}. \quad (26)$$

Los funcionales GGA también se pueden separar en una parte correspondiente a la correlación y otra al intercambio, por lo que se pueden obtener combinaciones de partes.

En general, los funcionales GGA sobreestiman las distancias de enlace aún más que los LDA, aunque a cambio dan ciertas energías de enlace más ajustadas a las experimentales.

2.6 Pseudopotenciales

El estudio de sistemas con muchos electrones genera un elevado costo computacional. Es por ello que en los algoritmos para la simulación de procesos químicos se suelen obviar las descripciones de los electrones en el interior del átomo, los cuales casi no son afectados por los cambios en el entorno del átomo debido a la fuerte atracción entre los electrones del *core* y el núcleo atómico. Así, el efecto de este último junto con el de los electrones de *core* se expresan en la forma de un potencial efectivo. Con esto se disminuye la extensión del grupo de funciones base.

Esta aproximación fué propuesta por Fermi y Hellmann de manera independiente en los años 30 del siglo XX, desarrollada de forma efectiva en los 80's con potenciales que conservan la norma y en los 90's con pseudopotenciales ultrasuaves y el método proyector de ondas planas. Recapitulando, una aproximación común consiste en definir un radio de core, Ω_c , y resolver la ecuación de Schrödinger esférico-radial para un átomo en su configuración de referencia obteniendo las funciones de onda radiales o de Bessel:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \Psi_{nl}(r) + V_{sc} \Psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \Psi_{nl}(r) \quad (27)$$

Dentro de dicho radio Ω_c las funciones de onda Ψ_{nl} son sustituidas por pseudofunciones de onda $\tilde{\Psi}_{nl}$, con el requisito de que la nueva pseudofunción sea igual a la original en la región en el exterior de Ω_c . La característica de dichas $\tilde{\Psi}_{nl}$ es que esas funciones no presentan nodos. Cabe mencionar que los posibles efectos relativistas que se dan especialmente en los electrones de core (por poseer mayor energía cinética) quedan enmascarados dentro de los

pseudopotenciales.

2.6.1 Pseudopotenciales que conservan la norma

Los potenciales que conservan la norma (*norm conserving pseudopotentials*) desarrollados por Hamann y colaboradores (1979) cumplían lo siguiente:

- Para un átomo dado, sus pseudofunciones de onda $\tilde{\Psi}_{nl}$ y sus funciones de onda parciales incluyendo todos los electrones, *all-electron*, Ψ_{nl} tienen que concluir más allá del radio Ω_c

$$\Psi_{nl}(r) = \tilde{\Psi}_{nl}(r) \quad \forall r > \Omega_c \quad (28)$$

- Los valores propios y la primera derivada logarítmica de las funciones parciales tienen que estar en consonancia con las *all-electron*.
- La norma se conserva entre las pseudofunciones de onda parciales y las *all-electron*. Es decir, se proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución *all-electron*

$$4\pi \int \Omega_{c0} |\Psi_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int \Omega_{c0} |\tilde{\Psi}_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (29)$$

En general, los pseudopotenciales que conservan la norma funcionan bien para todos los elementos excepto aquellos con orbitales de valencia muy localizados, como sucede en el primer periodo o los metales de transición 3d, donde el pseudopotencial sólo eleva el máximo de la función de onda de valencia y no la mejora en absoluto.

2.6.2 Pseudopotenciales ultrasuaves

Los potenciales ultrasuaves (*ultrasoft*) surgieron como respuesta a las carencias de los pseudopotenciales que conservan la norma y fueron presentados por Vanderbilt en 1990. La base

radica en eliminar la condición de conservación de la norma, con lo que las pseudofunciones de onda no están normalizadas y no se tiene una densidad electrónica completa. Es por ello que se fuerza a incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción más pobre que con los pseudopotenciales conservantes de la norma, el hecho que reduzca el número de funciones de base entre un 60% y 80% compensa el mayor esfuerzo computacional que puede requerir el incluir dichos operadores de aumento de carga.

2.7 Autoconsistencia

El método DFT consiste pues en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en forma iterativa para determinar el valor del funcional de energía del estado base y la función de onda que minimiza el funcional. Así la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de eigenvalores que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz Hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas.

En la figura 9 se muestran de manera simplificada los pasos del método DFT con aproximación de pseudopotencial para determinar la energía total de un sistema de forma autoconsistente.

Primero se escogen las posiciones atómicas iniciales y se construye el potencial iónico. En el caso de ondas planas se elige una energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base. Se calcula una densidad electrónica inicial, para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica. Se comparan las densidades electrónicas inicial y final: Si la densidad no es la misma se toma el valor final de la densidad para volver a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. El proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida de las ecuaciones no varía con respecto a la anteriormente obtenida.

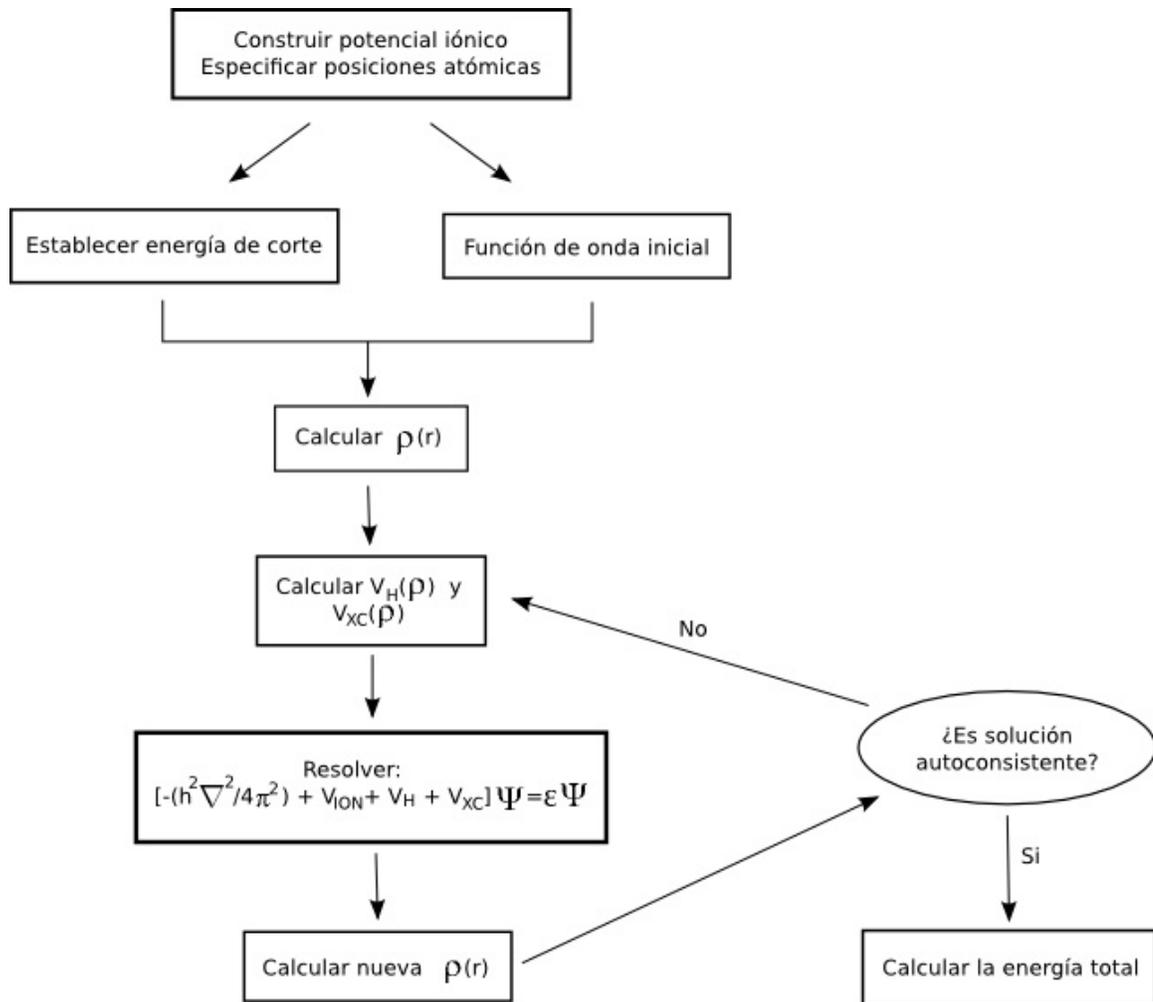


Figura 9. Diagrama de flujo del ciclo de autoconsistencia para el cálculo de energía total mediante el método DFT

2.8 Superficies

El estudio de las superficies de los sólidos se realiza mediante un modelo llamado *slab* (*corte*, en inglés). Este modelo se construye a partir de la celda unidad, aumentando ésta en la dirección del plano que se quiera estudiar, creando así un vacío, el cual tiene que ser lo suficientemente grande para evitar interacciones entre un *slab* y su réplica en la dirección del vacío.

Normalmente los metales y sólidos covalentes necesitan menos vacío, y los compuestos iónicos más, debido a que sus interacciones pueden ser importantes a distancias intermedias. Un

vacío de 10 \AA es un valor razonable para cualquier sistema.

El modelo *slab* implica tener una serie de capas atómicas suficientes para que se tenga una correcta descripción de las propiedades electrónicas tanto de la superficie como del bulto.

Hay dos maneras de construir un modelo *slab*: simétrico o no simétrico. Un *slab* simétrico es aquel donde ambos lados del *slab* son modelos de superficie, y por tanto, se dejan relajar cuando se estudian las interacciones superficiales, mientras que las capas internas se fijan para simular el bulto de material.

Un *slab* no simétrico sólo tiene un lado que represente la superficie, y por el otro se fija para representar el bulto. El modelo simétrico necesita el doble de capas que el no simétrico para una representación equivalente, por lo que se utiliza el segundo en estudios regulares de superficies. El modelo simétrico, sin embargo, es útil si se quieren estudiar posibles interacciones vía substrato entre dos especies absorbidas en diferentes superficies del *slab*.

los modelos *slab* tienen ciertas limitaciones: Pueden ser inadecuados para estudiar partículas dispersas en un soporte constituidas por cientos de átomos agregados. Estas partículas soportadas son catalizadores habituales, y presentan defectos en su estructura cristalina, tales como lados y esquinas, que son precisamente más activos que los átomos en estructuras regulares.

No obstante, presentan ciertas ventajas:

- Describen perfectamente los materiales con superficies perfectas, obtenidos mediante cortes cristalinos en condiciones controladas.
- Se requiere una celda pequeña que describe perfectamente la naturaleza extendida de la superficie gracias al uso del teorema de Bloch. Esto se traduce en un bajo costo computacional.
- Permite el estudio de propiedades no locales, tales como el nivel de Fermi y constantes elásticas del material, así como efectos de recubrimiento y valores de la energía de adsorción independientemente de su tamaño.

- Aún a pesar de su limitación para estudiar agregados en catálisis, se pueden usar como modelos indicativos de la reactividad en las caras de dichos agregados, al igual que se usan los modelos *slab* con escalones (*step*) para estudiar la reactividad de los lados de los agregados. Sin embargo, los resultados obtenidos deben tratarse con cautela.

2.9 Densidad de estados

Cada punto k de la zona de Brillouin presenta un número finito de estados o niveles energéticos. La evolución de dichos niveles a través de todos los puntos k forma las bandas de energía, que se presentan mediante diagramas de bandas a través de un camino de puntos k . El número de bandas permitidas aumenta al aumentar en número de átomos del sistema. Cuando tratamos con sistemas con un número muy elevado de átomos, como los sólidos o materia condensada, las bandas son tan numerosas que dejan de ser discretas y forman una banda continua de estados permitidos. Normalmente se distinguen dos bandas: la banda de valencia, formada por los estados ocupados por debajo del nivel de Fermi (E_f), el último nivel ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO), y la banda de conducción, formada por los estados no ocupados.

Los diagramas de bandas pueden llegar a ser muy complicados de interpretar, y una representación alternativa se ofrece a través de la densidad de estados (*Density of States*, DOS). La DOS se obtiene calculando el número de estados posibles para un determinado nivel de energía, incluyendo todos los estados en todos los puntos k de la zona de Brillouin y dividiéndolos por el volumen de la celda de Brillouin. Esto se hace para diferenciales de energía y se representan los valores de DOS frente a los rangos de energía para tener el típico espectro de densidad de estados, como el mostrado en la figura 10 (Yu y F., 2005).

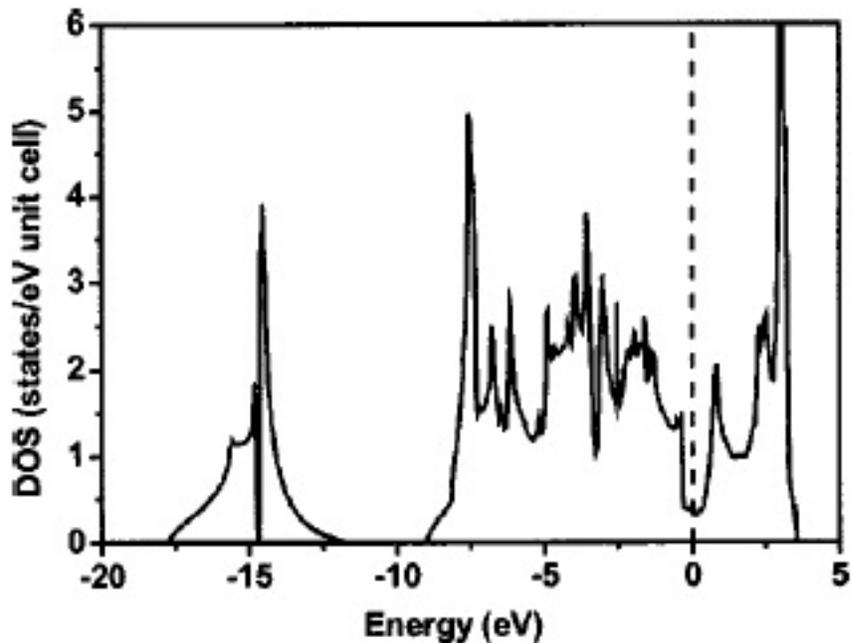


Figura 10. Densidad de estados (DOS) calculada para el PtN_2 . El nivel de Fermi está a 0 eV

Matemáticamente, la DOS es el número de electrones asociado a cada nivel energético, ϵ_n^k , para un sistema de capas cerradas:

$$n(\epsilon) = 2 \sum_{n,k} \delta(\epsilon - \epsilon_n^k) \quad (30)$$

donde δ corresponde a la función delta de Dirac. Debido al número infinito de puntos k en la zona de Brillouin, la sumatoria de puntos k se puede expresar como una integral:

$$n(\epsilon) = 2 \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_n^k) dk. \quad (31)$$

Cuando se estudia un sistema de capas abiertas el desarrollo es el mismo pero con dos DOS, una para los estados α y otra para los β , teniendo cada estado una ocupación de uno en vez de dos.

La DOS es un instrumento útil sobretodo desde el punto de vista cualitativo para entender la estructura electrónica de un sólido. Especialmente útil es la DOS proyectada o local

(*Projected DOS*, pDOS; *Localized DOS*, lDOS), donde los diferentes estados que conforman la DOS se asocian a los distintos átomos constituyentes del sistema. En cierto modo, la DOS es como un diagrama energético de orbitales moleculares del sólido. Con la pDOS se pueden ver qué electrones y de qué átomos conforman un determinado nivel.

Capítulo 3

Crecimiento en bulto

Antes de modelar el crecimiento del FeN sobre el GaN, se realizaron cálculos de los materiales por separado, en bulto. El objetivo principal era encontrar los parámetros óptimos para realizar los cálculos, tales como la energía de corte y probar que los pseudopotenciales que usamos describían correctamente los materiales que queríamos estudiar. También nos ayudó para familiarizarnos con el programa Quantum ESPRESSO (Giannozzi *et al.*, 2009), a fin de evitar errores al modelar el crecimiento de los materiales en conjunto. Se abordó el problema desde el punto de vista de la teoría del Funcional de Densidad, explicada anteriormente, utilizando aproximación de ondas planas y pseudopotenciales.

Se trabajó con el código PWscf (Plane-Wave Self Consistent Field). Tanto Quantum Espresso como el código PWscf se encuentran disponibles de manera libre bajo una licencia GNU General Public License.

Los archivos de entrada para el programa ejecutable pw.x se encuentran descritos en el apéndice.

3.1 Nitruro de Galio (wurtzita)

Al calcular la energía de una celda de GaN se empezó por minimizar el parámetro a para la celda hexagonal del GaN (wurtzita). Se tomaron valores en el rango 2.66-3.71 Å, es decir, alrededor del valor reportado en la literatura de 3.189 Å (Michael *et al.*, 2001). Después, se hizo un procedimiento similar para minimizar el valor de la relación c/a , tomando valores de entre 1.53 y 1.73 (alrededor del 1.62 reportado). Después, con este resultado se minimizaba de nuevo el parámetro a .

Las figuras 11.a y 11.b muestran las gráficas de la energía contra el parámetro a y c/a ,

respectivamente. La figura 12 muestra una gráfica de la energía contra volumen realizada a partir de los valores obtenidos. El tratamiento de los datos y las gráficas se realizaron con el programa Origin® 8.

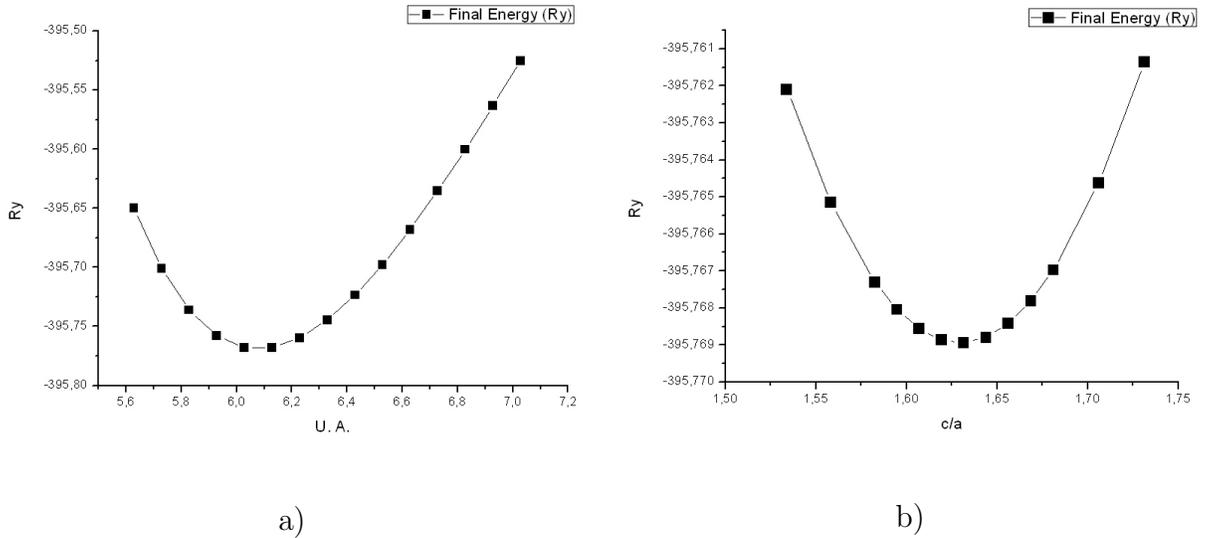


Figura 11. Wurtzita GaN: a) Energía total (Ry) vs. parámetro a (U.A.) b) Energía total (Ry) vs. parámetro c/a (U.A.)

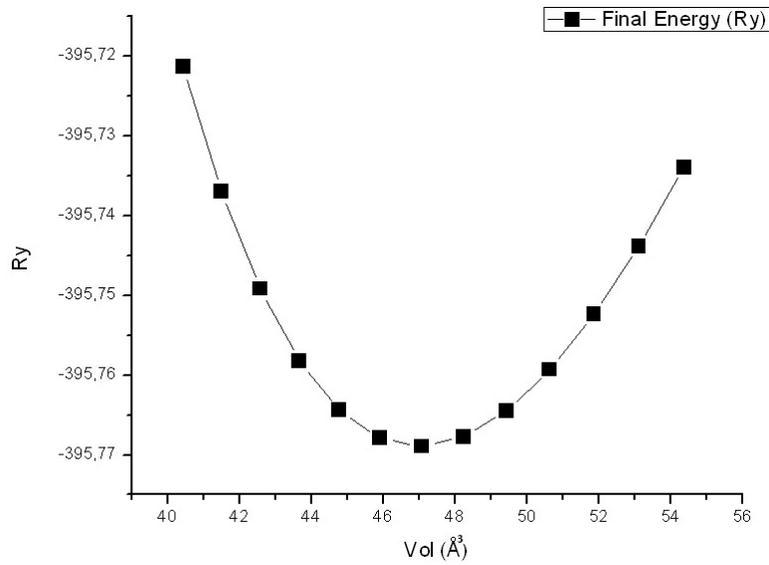


Figura 12. Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. Volúmen (Å³)

3.1.1 Parámetros de corte

Las ondas planas forman una base infinita, ortogonal y completa. Por tanto, cuando desarrollamos la función de ondas planas debemos imponer en la práctica un límite al número de ondas utilizadas. Se toman solamente las ondas planas cuya energía cinética sea menor que un cierto valor E_{pw} , que llamaremos energía de corte (*cutoff*). Eso quiere decir que en el espacio recíproco sólo tomamos los vectores que quedan dentro de una esfera de radio

$$G_{max} = E_{pw}^{1/2} \quad (32)$$

El *cutoff* se elige de forma que estemos bien convergidos y tiene la ventaja de que tenemos la misma resolución espacial en cada punto y para cada configuración, además de poder mejorarla con incrementar sistemáticamente el *cutoff* hasta haber alcanzado la convergencia.

Para encontrar la energía de corte mínima para alcanzar estabilidad se calculó la energía total con diferentes valores para el parámetro `ecutwfc` (y por tanto del parámetro `ecutrho`, igual a ocho veces `ecutwfc`). Los resultados se grafican en la figura 13.

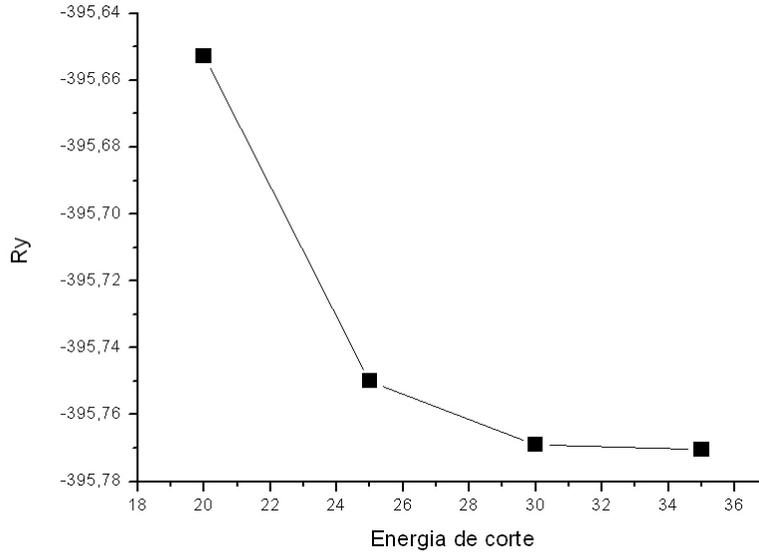


Figura 13. Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry)

3.1.2 Puntos especiales en la primera Zona de Brillouin

Como se mencionó en el capítulo anterior, el subconjunto de vectores de onda \mathbf{k} de la celda de Wigner-Seitz es infinito, y por tanto en la práctica lo que se hace es tomar solo un número suficiente de puntos k para conseguir convergencia para un observador sensible, como la energía.

Lo que se busca es determinados puntos relacionados con la simetría de la red, llamados puntos especiales, tales que utilizando dichos puntos se pueda aproximar bastante bien el resultado de la densidad de carga

$$n(\vec{r}) = \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{FBZ} n_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3\vec{k} \quad (33)$$

en donde al pasar al espacio recíproco la integral de volúmen se convierte en una sumatoria sobre los vectores de la red recíproca.

Se han introducido diferentes tipos de puntos especiales en la Zona de Brillouin desde que se empezó a trabajar con dicha zona en 1928 (Strutt, 1928; Bloch, 1928). Después del trabajo de Bouckaert y colaboradores (Bouckaert *et al.*, 1936) de las propiedades de simetría de las funciones de onda en cristales, el concepto de puntos de alta simetría en la zona adquirió gran popularidad, y es todavía uno de los conceptos básicos en la Física del Estado sólido.

Luego, a medida que surgía mayor interés por las propiedades termodinámicas y ópticas de los sólidos, el concepto de densidad electrónica y fonónica de estados llegó a ser relevante y se introdujeron puntos críticos por Van Hove (Hove, 1953), que fueron estudiados en más detalle por Phillips (Hove, 1953). Posteriormente, un buen intento de hallar estos puntos fué hecho por Baldereschi (Baldereshi, 1973), que calculó un punto de valor principal (*mean-value point*) en la Zona de Brillouin. Este punto tenía la característica de que el valor de cualquier función de onda periódica en él era una excelente aproximación al valor promedio de la misma función en toda la Zona de Brillouin, y venía dado por la simetría del cristal.

Posteriormente, Chadi y Cohen, en un primer trabajo (Chadi y Cohen, 1973a), calcularon la densidad de carga del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ usando una suma ponderada sobre unos pocos puntos de simetría que llamaron "puntos representativos", con la que obtuvieron buenos resultados. Ampliando este procedimiento, en un trabajo posterior (Chadi y Cohen, 1973b), presentaron varios conjuntos de puntos especiales en la primera Zona de Brillouin a partir de los cuales el promedio en esa zona de una función periódica del vector de onda (por ejemplo, la energía o la densidad de carga) podían determinarse de forma simple y bastante exacta una vez especificados los valores de la función en dichos puntos.

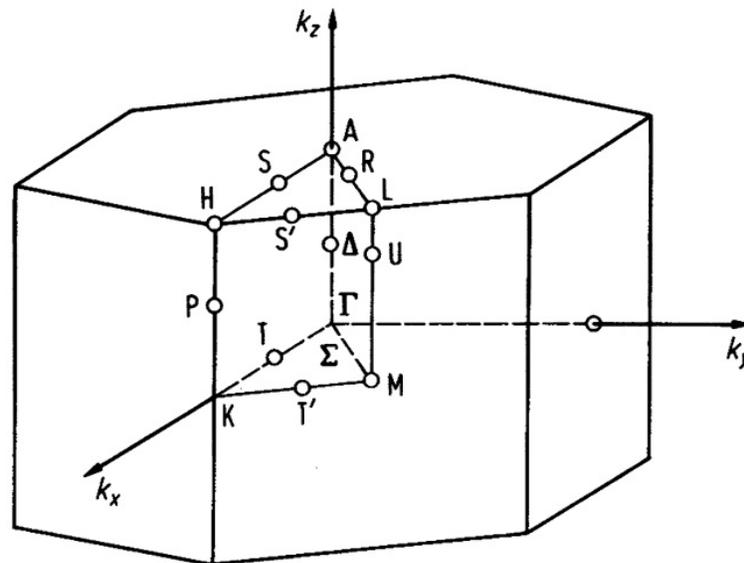


Figura 14. Zona de Brillouin de la celda hexagonal.

Un método alternativo a éste es el de Monkhorst y Pack (Monkhorst y Pack, 1976) (implementado en la paquetería del Quantum ESPRESSO y por tanto el utilizado en este trabajo) donde se prueba la existencia de un conjunto de funciones periódicas $A_m(\mathbf{k})$ que son ortonormales a un conjunto uniformemente espaciado de puntos especiales, y se expanden las funciones que queremos integrar en base a esas A_m . En este método la integración se puede realizar en toda la Zona de Brillouin o sobre porciones específicas de ella. En el caso de los semiconductores y aislantes se facilita aún más este tratamiento, ya que los estados ocupados

corresponden a bandas totalmente llenas, por lo que el número de estados ocupados para cada punto k es el mismo. En este caso la suma puede aproximarse de manera bastante correcta utilizando sólo unos pocos puntos especiales de la FBZ. Además, el conjunto de estos puntos especiales solo necesita incluir puntos de la zona irreducible, ya que los otros puntos están relacionados con éstos por simetrías, y sus valores están relacionados por factores de fase, que pueden calcularse utilizando teoría de grupos. En el caso de los metales, se necesitarán más puntos k ya que se necesita una malla más fina, puesto que la ocupación de los estados puede ir variando de forma casi continua: en un punto puede haber una banda vacía que en el siguiente punto se empieza a llenar.

Para estimar el número mínimo de puntos k a partir del cual se volvía estable el cálculo de la energía total en nuestro trabajo, se tomaron diferentes valores. Los resultados se grafican en la figura 15, mostrando los valores para $nk1$, siendo iguales a $nk2$ y al doble de $nk3$.

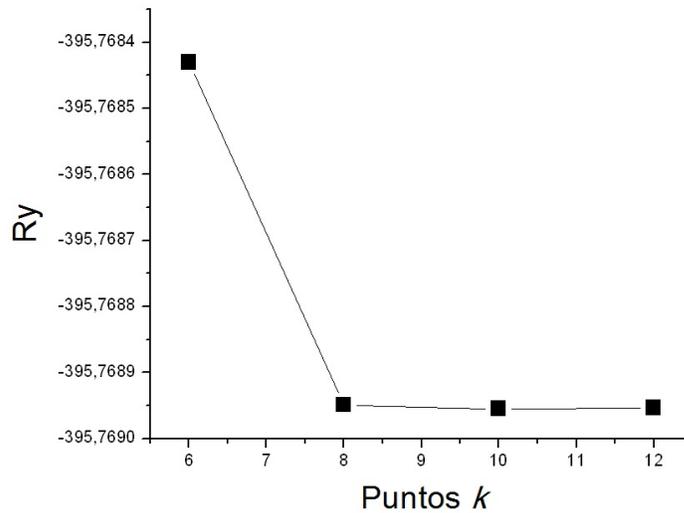
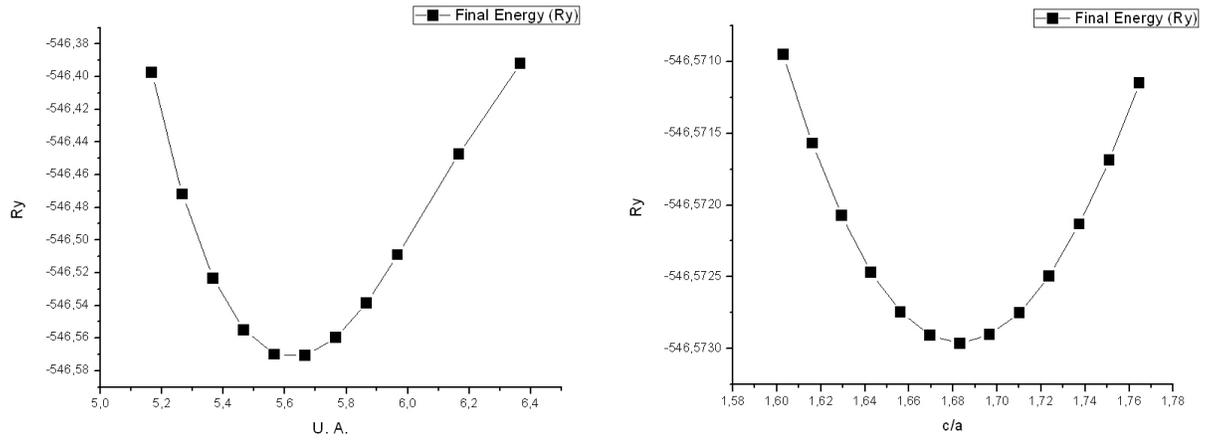


Figura 15. Wurtzita GaN: Energía total (Ry) vs. puntos k

3.2 Nitruro de Hierro (wurtzita)

Una vez que se comprobó que los cálculos se estaban realizando adecuadamente, se realizó el mismo procedimiento para el FeN, seleccionando la estructura wurtzita, debido a que es ese arreglo el que se supone hace posible el crecimiento de FeN sobre el w-GaN. Para el parámetro a se tomaron valores en el rango 2.73-3.36Å.

Las figuras 16 a) y b), 17, 18 a) y b) muestran los resultados obtenidos.



a)

b)

Figura 16. Wurtzita FeN: a) Energía total (Ry) vs. parámetro a (U.A.) b) Energía total (Ry) vs. parámetro c/a

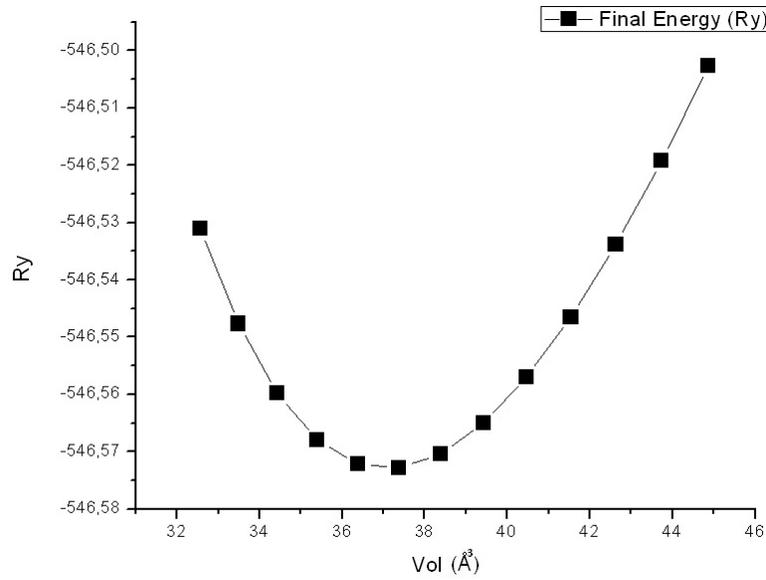
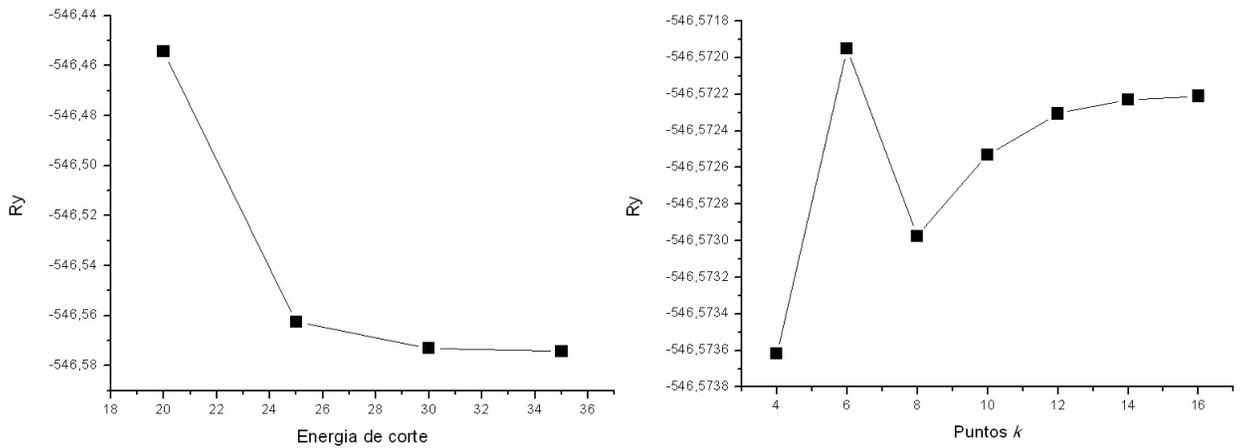


Figura 17. Wurtzita FeN: Energía total (Ry) vs. Volúmen(Å³)



a)

b)

Figura 18. Wurtzita FeN: a) Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry) b) Energía total (Ry) vs. puntos k

3.3 Nitruro de Hierro (zincblenda)

Para el caso del FeN en su fase zincblenda sólo fué necesario minimizar el valor del parámetro a . Además, dado que las posiciones de los átomos en esta estructura se mantienen fijas, no fué necesario correr los cálculos en modo "relax", como se hizo con los anteriores.

Se tomaron valores en el rango $3.57\text{-}4.84\text{\AA}$. Como referencia, el trabajo de Lin Lin *et al.* (2008) concluye que la zincblenda de FeN que sintetizaron tiene un parámetro a en el rango $4.29\text{-}4.34\text{\AA}$.

La gráfica de energía contra volúmen se presenta en la figura 19.

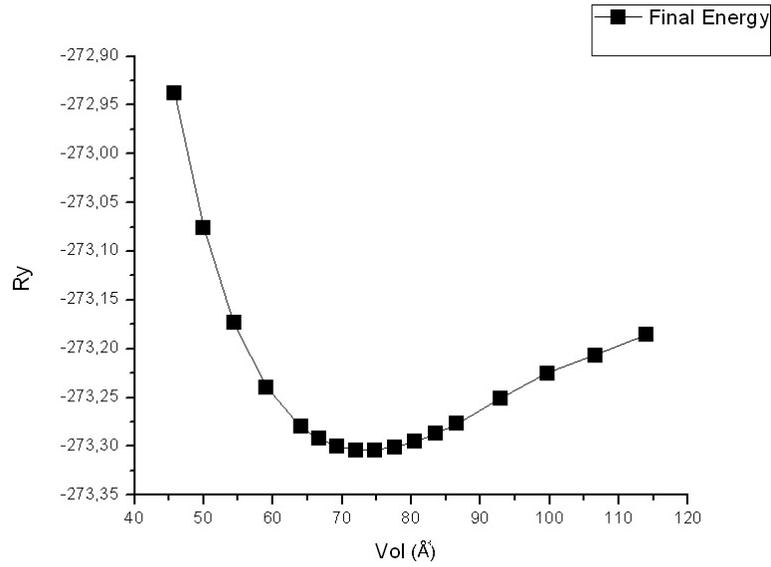


Figura 19. Zincblenda FeN: Energía total (Ry) vs. Volúmen(\AA^3)

Se estimó también el valor mínimo de la energía de corte, así como de puntos k a partir de los cuales se vuelve estable el cálculo de la energía. Las gráficas se muestran en la figura 20.

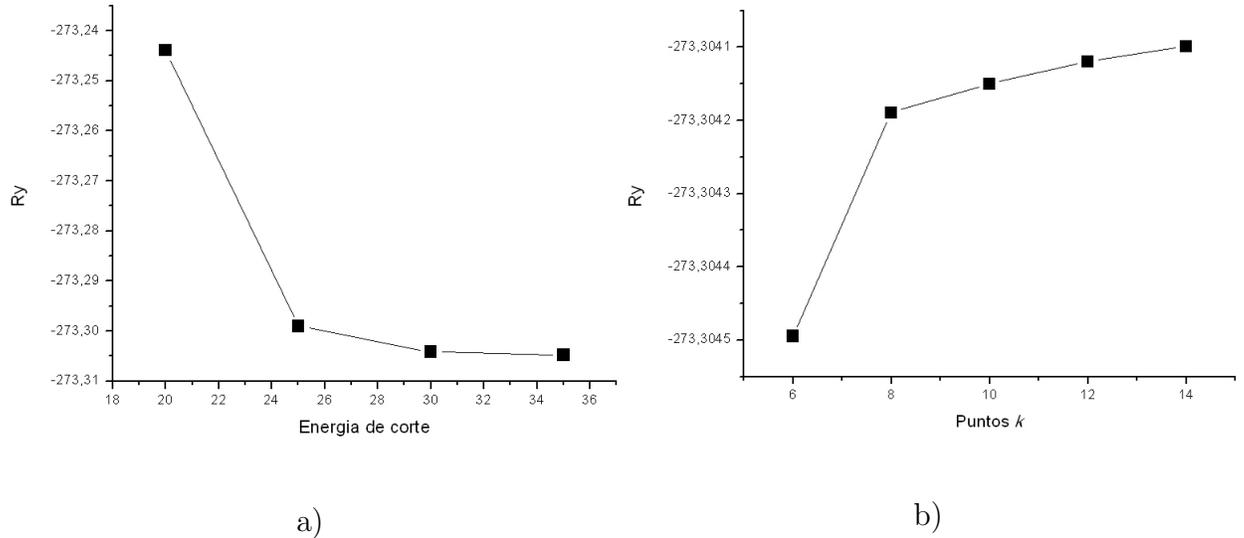


Figura 20. Zincblenda FeN: a) Energía total (Ry) vs. Energía de corte (Ry) b) Energía total (Ry) vs. puntos k

En la figura 21 se muestran las energías tanto para la zincblenda como para la wurtzita de FeN, mostrando valores muy cercanos, ligeramente menor para el caso de la primera, consistente con la estructura más favorable reportada en la literatura.

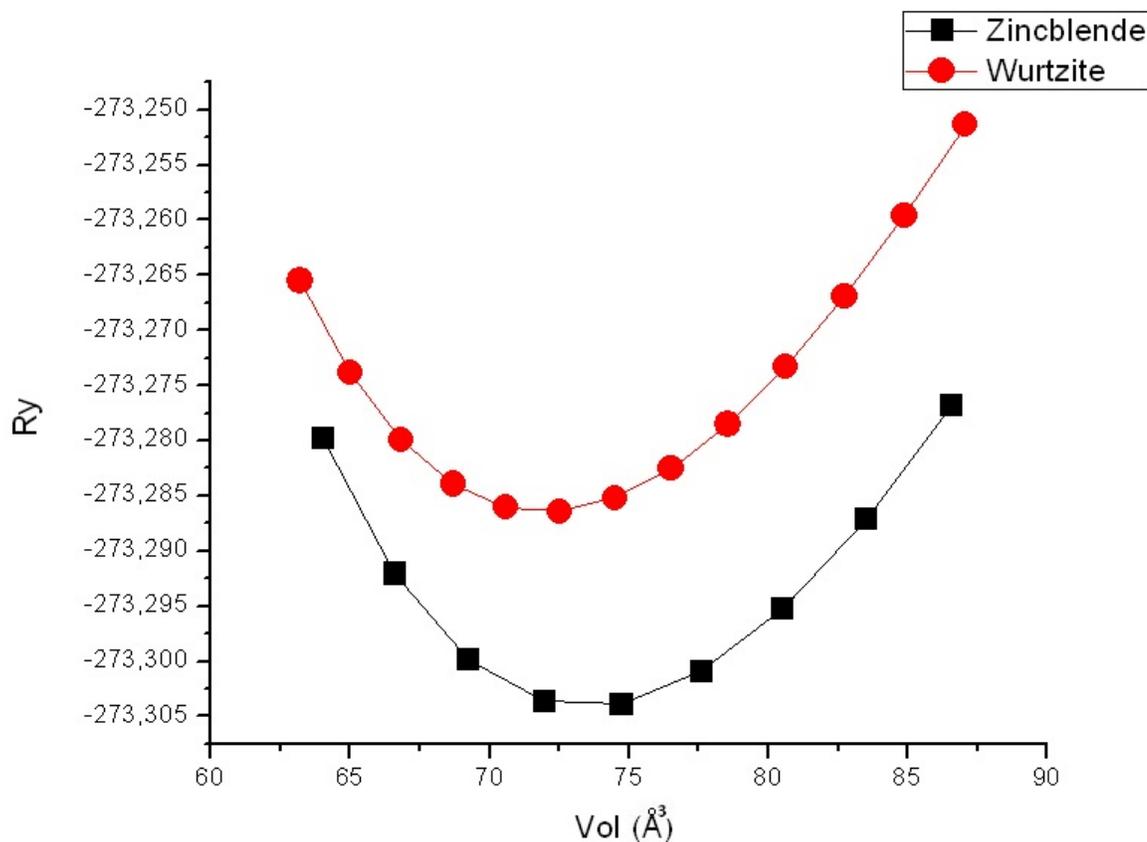


Figura 21. Energía total (Ry) para FeN zincblende y wurtzita

3.4 Resumen cálculos en bulto

La tabla 2 muestra los valores que se obtuvieron en los cálculos antes descritos para la minimización de los diferentes parámetros para el cálculo de energía:

- Dimensión a (unidades atómicas)
- Dimensión c/a (para las wurtzitas, unidades atómicas)
- Energía de corte mínima (`ecutwfc`) a partir de la cual se estabiliza el cálculo de energía
- Puntos k mínimos a partir de los cuales se estabiliza el cálculo de energía (x, y, z)

Tabla 2. Resultados de la minimización de los parámetros para cálculos de energía en wurtzita de GaN (w-GaN), wurtzita de FeN (w-FeN) y zincblenda de FeN (FeN)

Parámetro	Compuesto		
	w-GaN	w-FeN	FeN
a	6.08 u.a.	5.56 u.a.	7.92 u.a.
a reportado	6.02 u.a.	n/a u.a.	8.15 u.a.
c/a	1.62 u.a.	1.68 u.a.	n/a
c/a reportado	1.62 u.a.	n/a u.a.	n/a
<code>ecutwfc</code>	30 Ry	30 Ry	30 Ry
Puntos k	8 8 4	14 14 7	8 8 8

Capítulo 4

Crecimiento de superficies

4.1 Método

Una vez que se realizaron con éxito los cálculos para los materiales en bulto, se procedió a calcular la energía para sistemas de superficies. Primero, se consideró un sistema con tres capas de w-GaN únicamente, según el modelo de *slab* asimétrico, el cual se fijaba teóricamente a hidrógenos en la parte inferior.

Se construyó una supercelda hexagonal de dimensiones $c=26.02\text{\AA}$ y $a=6.38\text{\AA}$. Con respecto a ella se colocaron los átomos siguiendo el patrón de la celda unidad del GaN, teniendo ésta como parámetros $c=5.16\text{\AA}$ y $a=3.19\text{\AA}$. Así, el vacío entre un *slab* y su réplica en la dirección del vacío al inicio fué de 19.14\AA , la cuál es suficientemente grande según se discutió con anterioridad.

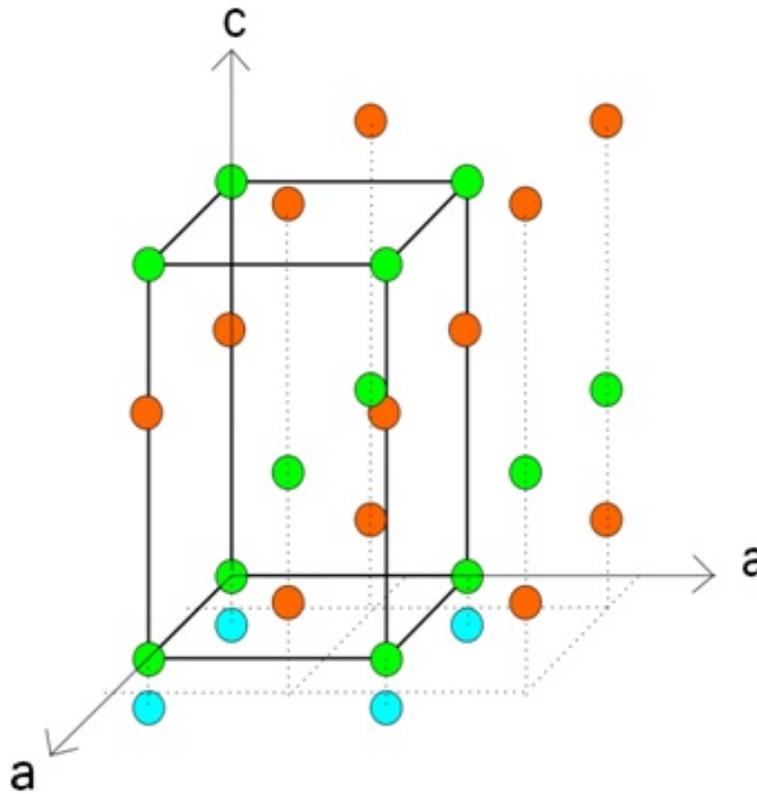


Figura 22. Posiciones iniciales para los átomos del *slab* de GaN

Después, se realizó otra simulación, esta vez añadiendo una capa de FeN sobre la superficie de GaN; se intentaron también simulaciones con dos capas de FeN, y después con tres. La supercelda considerada fué de las mismas dimensiones que la utilizada para los cálculos de GaN, por lo que al añadir capas de FeN el vacío entre un *slab* y otro disminuía. Sin embargo, este seguía siendo suficiente debido a que cada capa de FeN sumaba sólo 2.58\AA al grosor del *slab*.

Según el modelo de crecimiento en la dirección (0001) del GaN, el sintetizado por Lin Lin *et al.* (2008), los átomos de Ga en la parte superior del GaN son los que se unen a los N del FeN de la capa que se agregaba, como se muestra en la figura 23, tomada de su artículo.

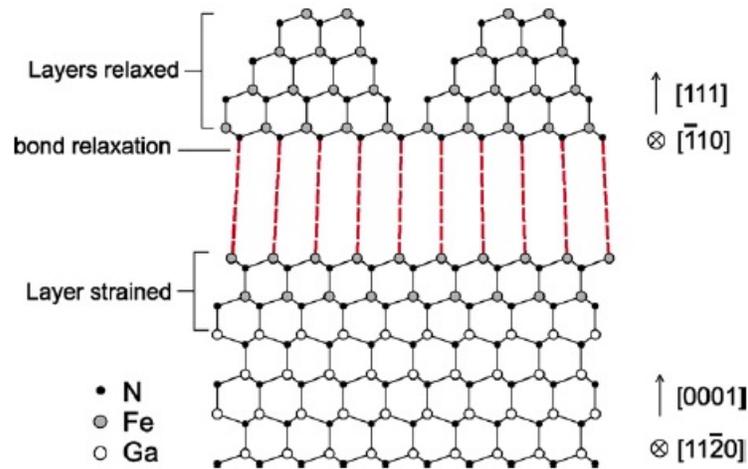


Figura 23. Modelo estructural publicado por Lin *et al* de FeN(111)/GaN(0001) en una vista de lado mostrando relación epitaxial de FeN(111) a Ga-polar w-GaN(0001). La topografía sugerida es sólo cualitativa.

4.2 Discusión de resultados

Se hicieron corridas para calcular la energía de sistemas con una, dos y tres capas de FeN. Sin embargo, sólo en el caso de una capa se consiguió la convergencia. En el caso de dos y tres capas de FeN se encontró que después de varios ciclos de relajación atómica, el sistema no correspondía a la formación del nitruro de hierro: la formación de FeN sobre GaN no es favorable para más de una capa. Se encontró que los átomos de nitrógeno trataban de difundirse hacia la superficie, mientras que los átomos de Fe formaban alguna fase de este metal. Es por esto que no se continuó la relajación de estos dos sistemas. Los resultados son los que se muestran en este capítulo.

La energía de Fermi calculada para el sistema FeN/w-GaN(0001) fué: 2.75 eV. La magnetización por átomo de hierro en la celda resultó 3.0225 Bohr mag/cell.

4.2.1 Posiciones atómicas

La figura 24 muestra las posiciones finales calculadas para los átomos dentro del sistema. La imagen fué hecha utilizando el software de visualización de estructuras cristalinas y

moleculares XCrySDen (Kokalj, 1999).

Como se mencionó, los enlaces químicos en el lado inferior del w-GaN fueron llenados con átomos de hidrógeno. Podemos ver que las moléculas de FeN se acomodan sobre la superficie del w-GaN siguiendo la misma estructura que aquella de la wurzita. Los átomos de nitrógeno del nitruro de hierro están enlazados a los átomos de galio de la capa superior del nitruro de galio mientras que los átomos de hierro quedan en la parte de arriba del sistema.

Los problemas de convergencia encontrados en el cálculo de sistemas de dos y tres monocapas de FeN los pensamos debidos a que los átomos de hierro de la segunda monocapa de nitruro de hierro considerados en el archivo de entrada tendían a acercarse a los átomos del mismo elemento de la capa inferior y no con los nitrógenos del nitruro. Creemos que esto tiene que ver con la naturaleza magnética del Fe, que favorece la formación de Fe metálico más que la del nitruro.

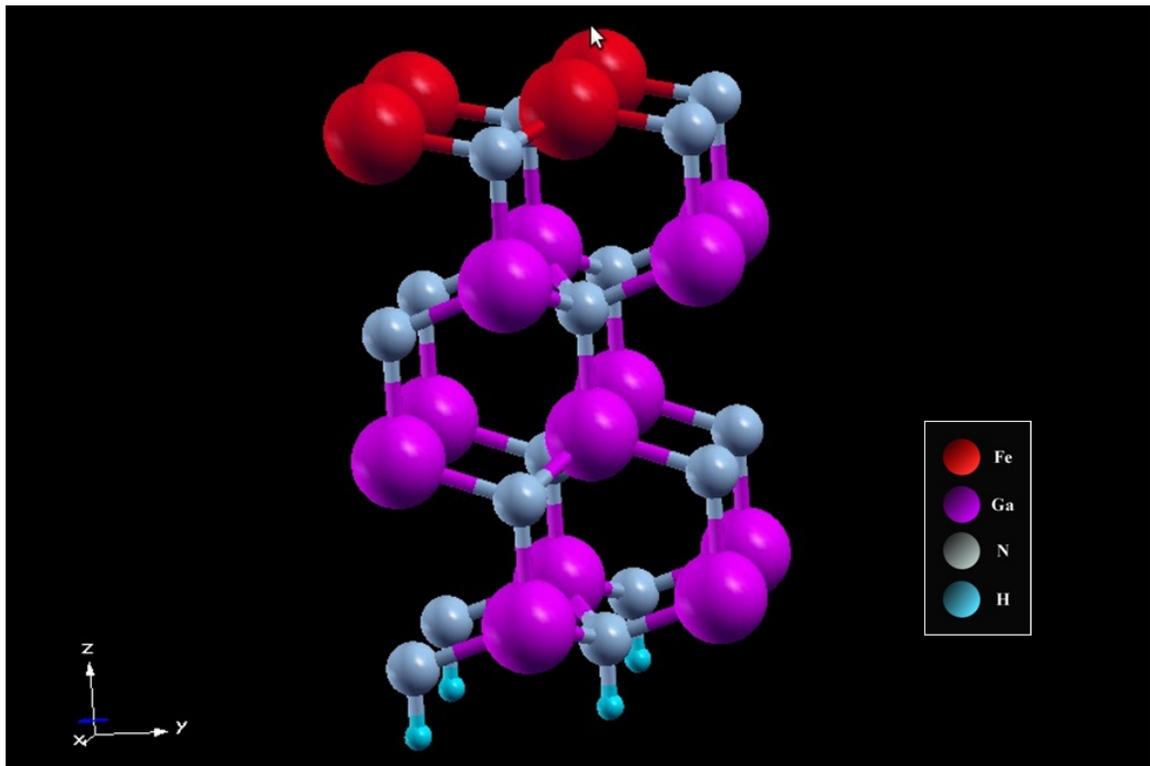


Figura 24. Posiciones finales para los átomos del sistema FeN/w-GaN(0001)

Se observó que en la simulación los átomos de Fe tendían a relajarse hacia las capas de GaN, disminuyendo con ello el grosor del *slab*, del valor de entrada 9.73\AA a un valor final de 9.39\AA , para una capa de FeN.

Los átomos de Fe quedaron unos respecto de otros a una distancia en la dirección a de 3.19\AA , prácticamente la misma que la reportada para la wurtzita de GaN.

La capa de FeN se encuentra a una distancia de 2.02\AA de la capa superior de GaN, medida esta distancia desde el átomo de N en el FeN hasta el átomo de Ga en el GaN. En tanto que la separación entre las dos capas de GaN superiores es de $1,97\text{\AA}$, esto es, las moléculas del FeN respetan la distancia en la dirección (0001) para la estructura del GaN.

4.2.2 Densidad de Estados (DOS)

Se calculó la densidad de estados (*density of states*, DOS) para el sistema de GaN con una capa de FeN. los resultados se muestran en la figura 25, con el nivel de Fermi ajustado a $E=0\text{eV}$.

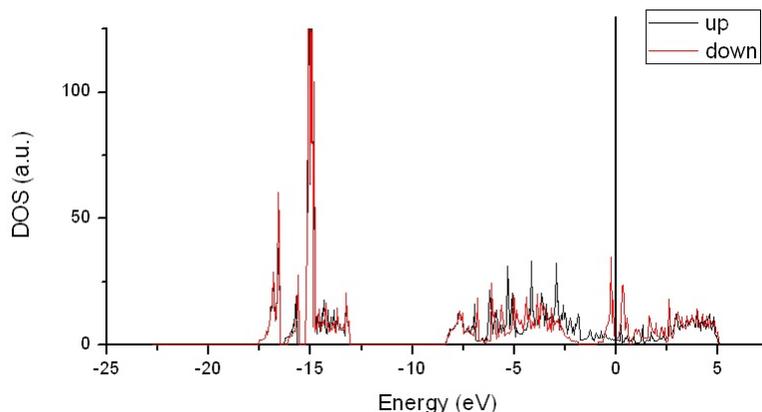


Figura 25. DOS para el sistema FeN/w-GaN(0001)

En la figura 26 se amplía una sección de la gráfica para apreciar mejor como aparecen dos picos para estados *down* alrededor del nivel de Fermi, en contraste con los estados *up* que casi no aparecen en esa zonal, mientras que observamos varios hacia la izquierda del

nivel de Fermi, sugiriendo una polarización por *spin* del material.

Se puede comparar esto con la DOS para el Fe puro (bcc), mostrados en la figura 27. En este caso la asimetría entre estados *up* y *down* es también evidente, aunque aquí no se encuentra una concentración de estados *down* centrada alrededor del nivel de Fermi, lo cual es más consistente con un material ferromagnético, como el Fe.

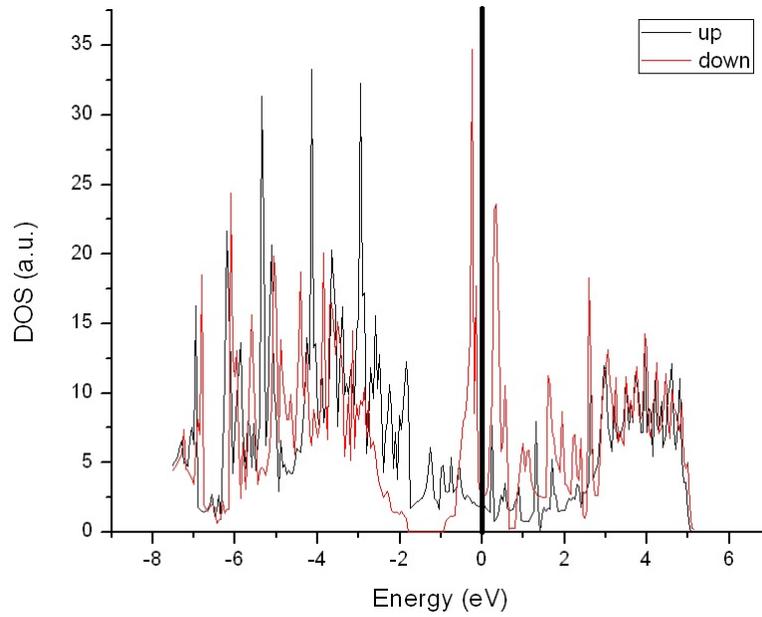


Figura 26. DOS para el sistema FeN/w-GaN(0001) (zoom alrededor de $E=0\text{eV}$)

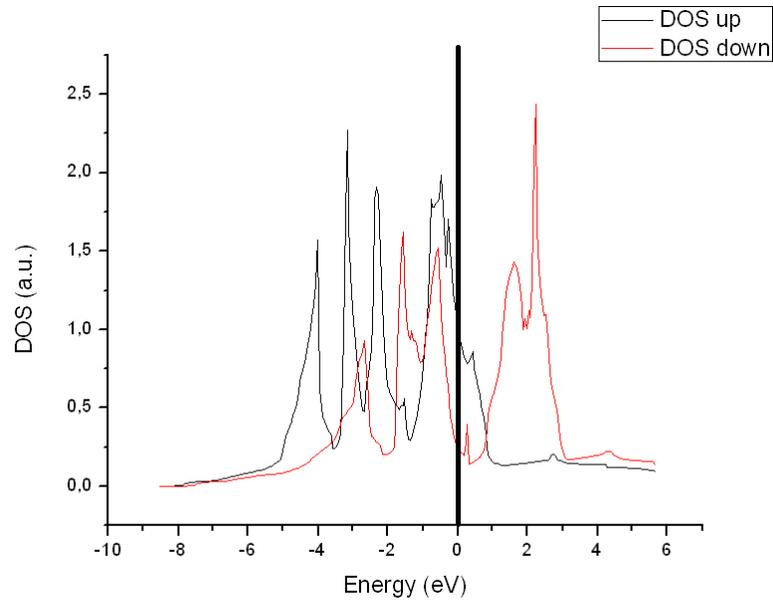


Figura 27. DOS para el Fe bcc

Para el caso del w-GaN se calculó también la DOS, y como se puede ver en la gráfica 28 no aparecen picos a partir del nivel de Fermi ($E=0$), lo de esperar en un material con gap de 3.4eV, por lo que se asume que la principal contribución a los DOS en el sistema FeN/w-GaN(0001) viene del Fe.

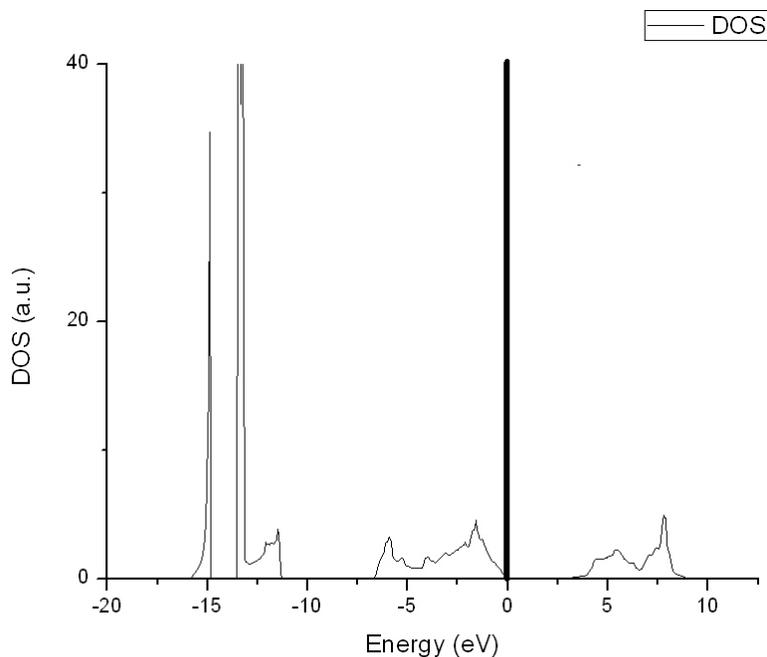


Figura 28. DOS para el w-GaN

4.2.3 Densidad de estados proyectados (pDOS)

El cálculo de la densidad de estados proyectados (*projected density of states*, pDOS) sobre un orbital d centrado en un átomo de hierro, para el sistema FeN/w-GaN(0001) muestra un comportamiento para los estados *up* y *down* similar al observado con la densidad de estados total.

Se puede observar en la figura 29 que hay una concentración de estados *down* alrededor del nivel de Fermi, mientras que los estados *up* se concentran aproximadamente 3eV a la izquierda, es decir, el material está polarizado por spin. Es un sistema magnético con magnetización. Esto indica que el material es un mitad-metal (*half-metal*), exhibiendo comportamientos metálicos y semiconductores, lo cual tendría un potencial uso en espintrónica. Una vez más, al comparar el material con el Fe bcc (figura 30) se observa que en este caso no se da una concentración de estados ni *up* ni *down* en el nivel de Fermi, además de mostrar asimetría entre ellos, esto en acuerdo con lo que se espera de un material ferromagnético.

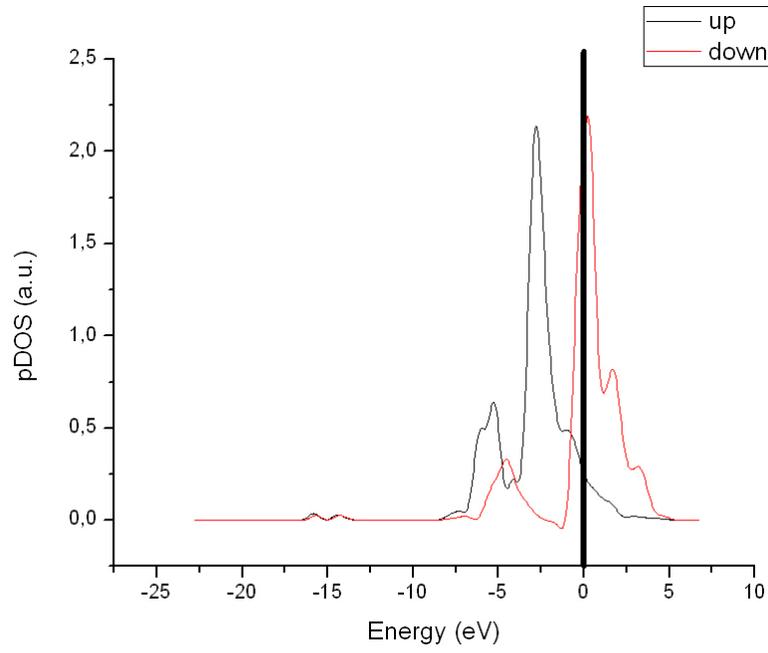


Figura 29. pDOS para el sistema FeN/w-GaN(0001)

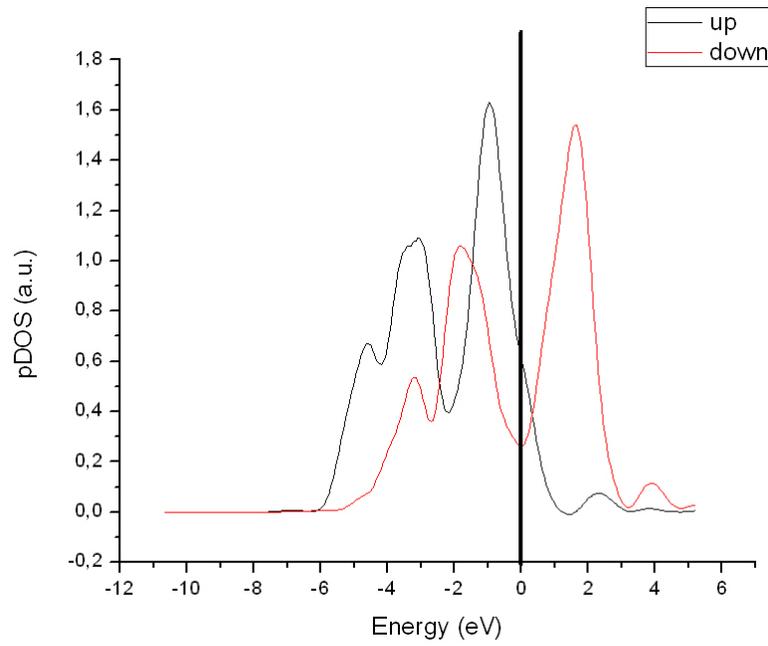


Figura 30. pDOS para el Fe bcc ($E=0\text{eV}$)

Capítulo 5

Conclusiones

Se modeló GaN en su fase wurtzita, así como también FeN, tanto en su fase wurtzita como zincblenda. Los resultados en cuanto a valores estructurales obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura, encontrándose un buen acuerdo con ellos, mostrando en general que las simulaciones fueron exitosas, además de mostrar también que la fase zincblenda del FeN más favorable que la fase wurtzita. Así también se consiguió simular el crecimiento de FeN sobre w-GaN. Los cálculos realizados muestran que la estructura propuesta por Lin Lin *et al.* (2008) para el material que obtuvieron en laboratorio es consistente con la estructura más favorable del sistema FeN/w-GaN(0001), al menos para una monocapa de FeN.

Se encontró que el sistema posee características magnéticas, con magnetización por cada átomo de hierro en la celda de 3.0225 Bohr mag/cell. La energía de Fermi calculada para el sistema FeN/w-GaN(0001) fué: 2.75 eV. Se calcularon además densidades de estados totales y parciales que permitieron observar mejor el comportamiento de los electrones en las bandas de energía y entender mejor el origen de las características magnéticas del sistema, que se encontró vienen principalmente de los átomos de Fe en el material.

La experiencia que se obtenga con las técnicas de crecimiento de zincblenda de FeN sobre wurtzita de GaN podría facilitar el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos que aprovechen las propiedades propias de ese sistema, además de que sugiere la posibilidad de realizar lo mismo con diferentes materiales donde la diferencia de estructuras cristalinas sea considerada un impedimento para el crecimiento de un material sobre el otro.

Referencias Bibliográficas

- Alivov, Y. I., Nostrand, V., Look, D. C., Chukichev, M. V., y Ataev, D. M. (2003). Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes. *App. Phys. Lett.*, **83**: 2943–2945.
- Amano, H., Sawaki, N., y Akasaki, I. (1985). Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, **48**(5): 353–355.
- Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., y Akasaki, I. (1989). P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Jap. J. App. Phys.*, **28**(12): L2112–L2114.
- Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*. Harcourt, Orlando, Florida.
- Baldereshi, A. (1973). Mean-value point in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B*, **7**(12): 5212–5215.
- Beeke, A. D. (2005). Real-space post-Hartree-Fock correlation models. *J. Chem. Phys.*, **122**(6): 0641011–0641016.
- Bloch, F. (1928). Uber die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, **52**: 555–600.
- Bouckaert, L. P., Smoluchowski, R., y Wigner, E. (1936). Theory of Brillouin Zones and symmetry properties of wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, **50**(1): 58–67.
- Chadi, D. J. y Cohen, M. L. (1973a). Electronic structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{CD}_x\text{Te}$ alloys and charge-density calculations using representative k points. *Phys. Rev. B*, **7**(2): 692–699.
- Chadi, D. J. y Cohen, M. L. (1973b). Special points in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B*, **8**(12): 5747–5753.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- Gaines, J. M., Petroff, P. M., Kroemer, H., Simes, R. J., Geels, R. S., y English, J. H. (1988). Molecular-beam epitaxy growth of tilted GaAs/AlAs superlattices by deposition of fractional monolayers on vicinal (001) substrates. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**(4): 1378–1381.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gertsman, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smugunov, A., Umari, P., y Wentzocovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**(39): 395502.

- Gritsenko, O. V., Schippen, P. R. T., y Baerends, E. J. (1997). Exchange and correlation energy in density functional theory: Comparison of accurate density functional theory quantities with traditional Hartree-Fock based ones and generalized gradient approximations for the molecules Li_2 , N_2 , F_2 . *J. Chem. Phys.*, **107**(13): 5007–5015.
- Hehre, W. J., Radom, L., Pople, J. A., y v. R. Schleyer, P. (1986). *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley-Interscience, New York.
- Helgaker, T., Jørgensen, P., y Olsen, J. (2000). *Molecular electronic structure Theory*. John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **136**(3): 864–871.
- Hove, L. V. (1953). The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys. Rev.*, **89**(6): 1189–1193.
- Hui, P. y Zhang, Y.-W. (2012). GaN/ZnO superlattice nanowires as photocatalyst for hydrogen generation: A first-principles study on electronic and magnetic properties. *Nano Energy*, **1**: 488–493.
- Humpreys, C. (2009). Recuperado de: <http://www.laflecha.net/canales/ciencia/noticias/el-nitruro-de-galio-podria-revolucionar-la-iluminacion-a-corto-plazo>.
- Jack, M. A. y Jordan, J. R. (1984). The impact of custom and semi-custom integrated circuits on measurement system design. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **17**: 841–851.
- Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- Kim, T. K. y Takahashi, M. (1972). New magnetic material having ultrahigh magnetic moment. *Appl. Phys. Lett.*, **20**(12): 492–494.
- Kohn, W. y Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, **140**(4): 1133–1138.
- Kokalj, A. (1999). XCrySDen: A new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graph. Mod.*, **17**(3): 176–179.
- Kong, Y. (2000). Electronic structure and magnetism of equiatomic FeN. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**: 4161–4173.
- Leeuwen, R. V. y Baerends, E. J. (1994). Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **49**(4): 2421–2431.
- Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the n-representability problem. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **76**(12): 6062–6065.
- Levy, M. (1982). Electron densities in search of hamiltonians. *Phys. Rev. A*, **26**(3): 1201–1208.

- Levy, M. y Perdew, J. P. (1985a). Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, **32**(4): 2010–2021.
- Levy, M. y Perdew, J. P. (1985b). *Density functional method in physics*. Springer, New York.
- Lieb, E. (1982). *Physics as natural philosophy*. MIT, Cambridge.
- Lieb, E. (1983). Density functionals for Coulomb systems. *Int. J. Quant. Chem.*, **24**(3): 243–277.
- Lieb, E. H. y Oxford, S. (1981). Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *Int. J. Quant. Chem.*, **19**(3): 427–439.
- Lin, W., Pak, J., Ingram, D. C., y Smith, R. (2008). Molecular beam epitaxial growth of zinc-blende FeN(111) on wurtzite GaN(0001). *J. Alloys Compd.*, **463**: 257–262.
- Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basics Theory and Practical Methods*. Oxford University, Cambridge.
- Matar, S. F., Demaseau, G., y Siberchicot, B. (1990). Magnetic particles derived from iron nitride. *IEEE Trans. Magn.*, **26**(1): 60–62.
- McWeeny, R. (1992). *Methods of molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York, segundo edición.
- Michael, E. L., Rumyantsev, S. L., y Shur, M. S. (2001). *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Academic Press, New York.
- Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-Zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13**: 5188–5192.
- Parr, R. G. y Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University, New York.
- Perdev, J. P., Tao, J., Staroverov, V. N., y Scuseria, G. E. (2004). Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *J. Chem. Phys.*, **120**(15): 6898–6911.
- Perdew, J. P., Parr, R. G., y Jr, J. L. B. (1982). Density-Functional Theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, **49**: 1691–1694.
- Przybylinska, H., Bonanni, A., Wolos, A., Kiecana, M., Sawicki, M., Dietl, T., Malissa, H., Simbrunner, C., Wegscheider, M., Sitter, H., Rumpf, K., Granitzer, P., Krenn, H., y Jantsch, W. (2006). Magnetic properties of a new spintronic material: GaN:Fe. *Mat. Sci. and Eng. B*, **126**: 222–225.
- Rogers, D. J., Teherani, F. H., Yasan, A., Minder, K., Kung, P., y Razeghi, M. (2006). Electroluminescence at 375 nm from a ZnO/GaN:Mg/c-Al₂O₃. *App. Phys. Lett.*, **88**(14): 1419181–1419183.

- Simons, J. (1991). An experimental chemist's guide to ab initio quantum chemistry. *J. Phys. Chem.*, **95**(3): 1017–1029.
- Simons, J. y Nichols, J. (1997). *Quantum Mechanics in Chemistry*. Oxford University, USA.
- Song, T., Choung, J. W., Park, J. G., Rogers, J. A., y Paik, U. (2008). Surface ploarity and shape-controlled synthesis of ZnO nanostructures of GaN thin films based on catalyst-free metalorganic vapor phase epitaxy. *Adv. Mat.*, **20**(23): 4464–4469.
- Strutt, M. J. O. (1928). Eigenschwingungen einer saite mit sinusförmiger massenverteilung. *Ann. Phys.*, **390**(2): 129–136.
- Szabo, A. y Ostlund, N. S. (1982). *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan, New York, New York.
- Woochul, K., Kang, H. J., Noh, S. K., Song, J., y Kim, C. S. (2007). Magnetic and structural properties of Fe ion-implanted GaN. *J. Magnetism. and Magn. Mat.*, (316): e199–e202.
- Yu, R. y F., Z. X. (2005). Platinum nitride with fluorite structure. *App. Phys. Lett.*, **86**(12): 1219131–1219133.
- Yuda, H., Hayakawa, S., Hasegawa, S., y Asahi, H. (2009). Growth and characterization of fe nanostructures on gan. *App. Sci. Surf.*, **256**: 1069–1072.
- Zhou, H. L., Chua, S. J., Pan, H., Lin, J. Y., Feng, Y. P., Wang, L. S., Liu, W., Zang, K. Y., y Tripathy, S. (2007a). Structural properties of ZnO grown on GaN/sapphire templates. *Electrochem. and Sol-Stat. Lett.*, **10**(3): H98–H100.
- Zhou, H. L., Chua, S. J., Pan, H., Zhu, Y. W., Osipowicz, T., Liu, W., Zang, K. Y., Feng, Y., y Sow, C. H. (2007b). Morphology controllable ZnO growth on facet-controlled epitaxial lateral overgrown GaN/sapphire templates. *J. Phys. Chem. C*, **17**(111): 6405–6410.

Anexo A

Archivos de entrada

En este apéndice se presentan los archivos de entrada para el programa PW.X. Los valores indicados con X se fueron variando durante los cálculos.

Para el GaN

```
&control
calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
nstep=200
prefix='ga',
tprnfor = .true.
pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',
outdir = '/home/daniel/tesism/output',
/
&system
ibrav= 4, celldm(1) =X.XXXXXXX, celldm(3)=X.XXXXXXX, nat=4, ntyp=2,
ecutwfc =XX.0,ecutrho=XXX.0,
nspin=1
occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',
degauss=0.04
/
&electrons
electron_maxstep=200
mixing_mode = 'plain'
```

```

mixing_beta = 0.1

/

&ions

upscale=10

/

ATOMIC_SPECIES

Ga 69.723 ga_pbe.van

N 14.000 n_pbe.van

ATOMIC_POSITIONS crystal

Ga 0.000000 0.000000 0.622088

N 0.322222 0.666666 0.497678

Ga 0.322222 0.666666 0.124410

N 0.000000 0.000000 0.000000

K_POINTS automatic

X X X 0 0 0

Para el FeN en fase wurtzita

&control

calculation = 'relax'

restart_mode='from_*scratch',

nstep=200

prefix='fe',

tprnfor = .true.

pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',

outdir = '/home/daniel/tesism/output',

/

&system

```

```

ibrav= 4, celldm(1) =X.XXXXXXX, celldm(3)=X.XXXXXX, nat=4, ntyp=2,
ecutwfc =XX.0,ecutrho=XXX.0,
nspin=2, starting_magnetization(1)=0.8
occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',
degauss=0.04
/
&electrons
electron_maxstep=200
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
/
&ions
upscale=10
/
ATOMIC_SPECIES
Fe 55.845 Fe.pbe-sp-van_mit.UPF
N 14.000 n_pbe.van
ATOMIC_POSITIONS crystal
Fe 0.000000 0.000000 0.622088
N 0.322222 0.666666 0.497678
Fe 0.322222 0.666666 0.124410
N 0.000000 0.000000 0.000000
K_POINTS automatic
X X X 0 0 0

```

Para el FeN en fase zincblenda

```
&control
```

```

calculation = 'scf'

restart_mode='from_scratch',

nstep=200

prefix='fe',

tprnfor = .true.

pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',

outdir = '/home/daniel/tesism/output',

/

&system

ibrav= 2, celldm(1) =X.XXXXXXX, nat=2, ntyp=2,

ecutwfc =XX.0,ecutrho=XXX.0,

nspin=2, starting_magnetization(1)=0.8

occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',

degauss=0.04

/

&electrons

electron_maxstep=200

mixing_mode = 'plain'

mixing_beta = 0.1

/

&ions

upscale=10

/

ATOMIC_SPECIES

Fe 55.845 Fe.pbe-sp-van_mit.UPF

N 14.000 n_pbe.van

ATOMIC_POSITIONS crystal

```

```

Fe    0.250000  0.250000  0.250000
N     0.000000  0.000000  0.000000

K_POINTS automatic
XX XX XX 0 0 0

```

Para la superficie de GaN

```

&control

calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
nstep=200
prefix='GaN2',
tprnfor = .true.
pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',
outdir = '/home/daniel/tesism/output',
/
&system

ibrav=4, celldm(1) =12.05645695, celldm(3)=4.07893743,
nat=24, ntyp= 3,
ecutwfc =30.0,ecutrho=240.0,
occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',
degauss=0.04
/
&electrons

electron_maxstep=200
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
/

```

```

&ions
upscale=10
/
ATOMIC_SPECIES
Ga 69.723 ga_pbe.van
N 14.000 n_pbe.van
H 1.000 h125.mt.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ga 0.166667000 0.333333000 0.223146400
Ga 0.166667000 0.833333000 0.223146400
Ga 0.666667000 0.333333000 0.223146400
Ga 0.666667000 0.833333000 0.223146400
N 0.000000000 0.000000000 0.200700000
N 0.000000000 0.500000000 0.200700000
N 0.500000000 0.000000000 0.200700000
N 0.500000000 0.500000000 0.200700000
Ga 0.000000000 0.000000000 0.125000000
Ga 0.000000000 0.500000000 0.125000000
Ga 0.500000000 0.000000000 0.125000000
Ga 0.500000000 0.500000000 0.120000000
N 0.166667000 0.333333000 0.099746400
N 0.166667000 0.833333000 0.099746400
N 0.666667000 0.333333000 0.099746400
N 0.666667000 0.833333000 0.099746400
Ga 0.166667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.166667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.666667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0

```

```

Ga 0.666667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
N 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.000000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
H 0.000000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.000000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
K_POINTS automatic
6 6 1 0 0 0

```

Para la superficie de FeN sobre GaN

```

&control
calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
nstep=200
prefix='GaNFeN',
tprnfor = .true.
pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',
outdir = '/home/daniel/tesism/output',
/
&system
ibrav=4, celldm(1) =12.05645695, celldm(3)=4.07893743,
nat=32, ntyp= 4,
ecutwfc =30.0,ecutrho=240.0,
nspin=2, starting_magnetization(1)=0.8

```

```

occupations='smearing', smearing='methfessel-paxton',
degauss=0.04
/
&electrons
electron_maxstep=200
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
/
&ions
upscale=10
/
ATOMIC_SPECIES
Fe 55.845 Fe.pbe-sp-van_mit.UPF
Ga 69.723 ga.pbe.van
N 14.000 n.pbe.van
H 1.000 newh.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Fe 0.000000000 0.000000000 0.333000000
Fe 0.000000000 0.500000000 0.333000000
Fe 0.500000000 0.000000000 0.333000000
Fe 0.500000000 0.500000000 0.333000000
N 0.166667000 0.333333000 0.298146400
N 0.166667000 0.833333000 0.298146400
N 0.666667000 0.333333000 0.298146400
N 0.666667000 0.833333000 0.298146400
Ga 0.166667000 0.333333000 0.223146400
Ga 0.166667000 0.833333000 0.223146400

```

Ga 0.666667000 0.333333000 0.223146400
Ga 0.666667000 0.833333000 0.223146400
N 0.000000000 0.000000000 0.200700000
N 0.000000000 0.500000000 0.200700000
N 0.500000000 0.000000000 0.200700000
N 0.500000000 0.500000000 0.200700000
Ga 0.000000000 0.000000000 0.125000000
Ga 0.000000000 0.500000000 0.125000000
Ga 0.500000000 0.000000000 0.125000000
Ga 0.500000000 0.500000000 0.120000000
N 0.166667000 0.333333000 0.099746400
N 0.166667000 0.833333000 0.099746400
N 0.666667000 0.333333000 0.099746400
N 0.666667000 0.833333000 0.099746400
Ga 0.166667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.166667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.666667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.666667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
N 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.000000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
H 0.000000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.000000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
K_POINTS automatic

6 6 1 0 0 0

Cálculo para una superficie de FeN en modo nscf

&control

calculation = 'nscf'

nstep=200

prefix='GaNFeNscf',

tprnfor = .true.

pseudo_dir = '/home/daniel/tesism/pseudo/',

outdir = '/home/daniel/tesism/output',

/

&system

ibrav=4, celldm(1) =12.05645695, celldm(3)=4.07893743,

nat=36, ntyp= 4,

ecutwfc =30.0,ecutrho=240.0,

nspin=2, starting_magnetization(1)=0.8

occupations='tetrahedra'

/

&electrons

electron_maxstep=200

mixing_mode = 'plain'

mixing_beta = 0.1

/

&ions

upscale=10

/

ATOMIC_SPECIES

Fe 55.845 Fe.pbe-sp-van_mit.UPF

Ga 69.723 ga_pbe.van

N 14.000 n_pbe.van

H 1.000 newh.UPF

ATOMIC_POSITIONS crystal

Fe 0.000158443 -0.000158443 0.319954743

Fe 0.000158443 0.500316885 0.319954743

Fe 0.499683115 -0.000158443 0.319954743

Fe 0.500000000 0.500000000 0.319921339

N 0.166467863 0.333233431 0.304511440

N 0.166667000 0.833333000 0.304443959

N 0.666766569 0.333233431 0.304511440

N 0.666766569 0.833532137 0.304511440

Ga 0.166728491 0.333363746 0.226556592

Ga 0.166667000 0.833333000 0.226490372

Ga 0.666636254 0.333363746 0.226556592

Ga 0.666636254 0.833271509 0.226556592

N -0.000017726 0.000017726 0.200244097

N -0.000017726 0.499964547 0.200244097

N 0.500035453 0.000017726 0.200244097

N 0.500000000 0.500000000 0.200221671

Ga 0.000005603 -0.000005603 0.124426220

Ga 0.000005603 0.500011205 0.124426220

Ga 0.499988795 -0.000005603 0.124426220

Ga 0.500000000 0.500000000 0.124364142

N 0.166705860 0.333352430 0.098764602

N 0.166667000 0.833333000 0.098751906

```

N 0.666647570 0.333352430 0.098764602
N 0.666647570 0.833294140 0.098764602
Ga 0.166667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.166667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.666667000 0.333333000 0.023008400 0 0 0
Ga 0.666667000 0.833333000 0.023008400 0 0 0
N 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.000000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
N 0.500000000 0.500000000 0.000000000 0 0 0
H 0.000000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.000000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.000000000 -0.041050192 0 0 0
H 0.500000000 0.500000000 -0.041050192 0 0 0
K_POINTS automatic
12 12 1 0 0 0

```

Cálculo para la densidad de estados.

```

&inputpp
outdir='/home/daniel/tesism/output'
prefix='GaNFeNscf'
fildos='ganfendos.dos',
Emin=-20.0, Emax=20.0, DeltaE=0.05
/

```

Cálculo para la densidad de estados proyectados.

```

&inputpp

```

```
outdir='/home/daniel/tesism/output'  
prefix='GaNFeNscf'  
Emin=-20.0, Emax=20.0, DeltaE=0.05  
ngauss=1, degauss=0.04  
/
```