



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS,
ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE NITRUROS
SEMICONDUCTORES DEL GRUPO V"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

M. EN C. EDMUNDO LÓPEZ APREZA

DIRECTORES DE TESIS

**DR. JESÚS ARRIAGA RODRÍGUEZ
DR. RITO DANIEL OLGUÍN MELO**

No. de CVU: 39951

FEBRERO DE 2011

A Hilda,
a Mónica,
a Sofía

Agradezco a:

- *El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico vía beca, con el contrato No.165404 para mis estudios de Maestría y de Doctorado.*
- *A la Vicerectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP-BUAP) por el apoyo brindado vía los proyectos: VIEP-BUAP II 114-04/EXC/I. VIEP-BUAP 1/I/EXC/05, VIEP-BUAP 01/EXC/06-I.*
- *Mis profesores y al personal del Instituto de Física "Luis Rivera Terrrazas" por el apoyo recibido, y por el espacio físico para la realización de mis estudios.*

Índice general

Abstract	1
Resumen	3
1. Introducción	7
2. Teoría del funcional de la densidad electrónica	13
2.1. Hamiltoniano multielectrónico	13
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	14
2.3. Definición de la energía de correlación e intercambio	17
2.3.1. Ecuaciones de Hartree	17
2.4. Ecuaciones de Hartree-Fock	21
2.5. Interacción de configuraciones	22
2.6. Teoremas fundamentales	26
2.7. Ecuaciones de Kohn-Sham	30
2.7.1. Electrones no interactuantes	30
2.7.2. Electrones interactuantes	31
2.8. Naturaleza y Funcionales para la energía de correlación e intercambio	33
2.8.1. Definiciones	33
2.8.2. La aproximación de la densidad local de espín (L(S)DA)	35
2.8.3. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	37
2.8.4. Expresiones LDA y GGA para el potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$	39
3. Método LAPW	43
3.1. Introducción al método LAPW	43
3.2. Las bases LAPW y sus propiedades	46
3.3. Papel de las energías linealizadas	48

4. Estructura de bandas y densidad de estados	51
4.1. Estructura cristalina	52
4.2. Estructura de bandas	52
4.3. El potencial periódico	56
4.4. Condiciones de frontera de Born-Von Karman.	57
4.5. La superficie de Fermi	58
4.6. Densidad de niveles	60
5. Resultados	63
5.1. Modelo de cálculo	63
5.2. Resultados de las propiedades estructurales de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. .	64
5.2.1. Resultado de nuestro cálculo para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	64
5.2.2. Resultado de nuestro cálculo para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$	71
5.3. Resultados de las propiedades electrónicas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. . .	75
5.3.1. Resultados obtenidos en la literatura para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	75
5.3.2. Resultados obtenidos en la literatura para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$	78
5.3.3. Resultado de nuestro cálculo para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$	80
5.3.4. Resultado de nuestro cálculo para las masas efectivas de los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$	97
5.4. Resultado de nuestro cálculo para los modos fonónicos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$	100
5.4.1. Introducción	100
5.4.2. Fonones congelados	102
6. Conclusiones	107
A. Funcionales LSDA y GGA	111
A.1. Aproximación de la densidad local de espín.	111
A.2. Forma explícita para GGA-PBE	112
B. Publicaciones	115

Índice de figuras

5.1. Variación de las constantes de red del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x . Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea a trazos el ajuste propuesto.	66
5.2. Variación del parámetro interno u del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x . Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto.	67
5.3. Variación de la constante de red c del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x de aluminio. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en este trabajo, la línea continua, el ajuste propuesto y los círculos abiertos los resultados experimentales mostrados en las referencias [67, 68].	70
5.4. Variación de las constantes de red a y c del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x de indio. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto. . .	73
5.5. Variación del parámetro interno u del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x de indios cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto. . . .	74
5.6. Variación de la banda de energía prohibida E_{gap} como función de la concentración x para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en este trabajo, la línea a trazos representa el ajuste lineal (Ley de Vegard) y la línea continua el ajuste cuadrático propuesto en la ecuación (5.4)	81

5.7. Δc y ΔE_{gap} para $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como una función de la composición x Los círculos vacíos representan los datos experimentales mencionados en la referencia [67], los cuadros negros representan los datos calculados en este trabajo, reportados en las Tablas 5.1 y 5.5, la línea sólida representa el ajuste propuesto.	84
5.8. ΔE_{gap} para $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como una función de la composición x Los puntos vacíos representan los datos experimentales, los puntos negros son nuestros datos reportados en la Tabla 5.5, la línea sólida representa el ajuste propuesto.	85
5.9. Estructura de bandas para el compuesto GaN como función de la concentración x	87
5.10. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.25$	88
5.11. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.50$	89
5.12. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.75$	90
5.13. Estructura de bandas para el compuesto AlN como función de la concentración x	91
5.14. Estructura de bandas para el compuesto GaN como función de la concentración x	92
5.15. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.25$	93
5.16. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.50$	94
5.17. Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.75$	95
5.18. Estructura de bandas para el compuesto InN como función de la concentración x	96
5.19. Modos fonónicos en la estructura wurtzita que pueden estudiarse utilizando la aproximación del fonón congelado[120].	103

Índice de cuadros

5.1. Constantes de red en Å y parámetro interno u para GaN, AlN y $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.	65
5.2. Distancia en Å y número de vecinos al catión central (Ga) para GaN, AlN y $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.	68
5.3. Constantes de red en Å y parámetro interno u para GaN, InN y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.	72
5.4. Distancia en Å y número de vecinos al catión central para GaN, InN y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.	75
5.5. Resultados experimentales y teóricos obtenidos de la literatura para el parámetro óptico de curvatura δ del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x de aluminio.	77
5.6. Resultados experimentales y teóricos obtenidos de la literatura para el parámetro óptico de curvatura δ en $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.	79
5.7. Valores calculados para la banda de energía prohibida para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración	80
5.8. Masas efectivas de los electrones y huecos para GaN, AlN y $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. m^* denota la masa efectiva promedio la cual se obtiene de $m^* = [(m_{\Gamma \rightarrow M}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow K}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow A}^\parallel)]^{1/3}$, m^\perp y m^\parallel denotan la dependencia con la dirección paralela o perpendicular al eje z respectivamente. Todos los valores estan dados en unidades de la masa del electrón en reposo m_0 .	99
5.9. Masas efectivas de los electrones y huecos para GaN, InN y $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. m^* denota la masa efectiva promedio la cual se obtiene de $m^* = [(m_{\Gamma \rightarrow M}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow K}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow A}^\parallel)]^{1/3}$, m^\perp y m^\parallel denotan la dependencia con la dirección paralela o perpendicular al eje z respectivamente. Todos los valores estan dados en unidades de la masa del electrón en reposo m_0 .	101
5.10. Tipos de fonones posibles para varias polarizaciones y direcciones de propagación	102

5.11. Frecuencias de los modos fonónicos ópticos en el punto Γ (en cm^{-1}) para los nitruros propuestos en este trabajo.	105
--	-----

Abstract

In this work we have calculated the structural, electronic and optical properties of AlN, GaN, InN and their related alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ as a function of the concentration x .

We considered the III-nitride semiconductors in the wurzite structure. The obtained results show a different behavior when we compared them with the virtual crystal approximation.

We have performed accurate ab initio total energy calculations using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to investigate the structural and electronic properties. Our study was done by using the functional density theory (DFT) with the gradient generalized approximation (GGA) to calculate the correlation-exchange energy part of the total energy. When we compare with experimental data and other available theoretical reports, we found that our calculations show good agreement for the structural and electronic properties of the studied alloys, as well as the related properties for the parent binary compounds.

Resumen

En este trabajo de tesis calculamos las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los compuestos AlN, GaN, InN y sus aleaciones ternarias $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x , realizando para esto el cálculo de energía total por medio de métodos *ab initio*.

Nuestro estudio lo realizamos trabajando en el marco teórico de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para calcular la energía de correlación e intercambio de la energía total, empleando el método de ondas planas aumentadas linearizadas (FP-LAPW).

Para este estudio consideramos los nitruros semiconductores del grupo III en su estructura cristalina wurtzita.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que las propiedades analizadas tienen un comportamiento diferente comparado con la aproximación del cristal virtual.

Hallamos que nuestros cálculos muestran una buena correlación con datos teóricos y experimentales obtenidos en la literatura para las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los compuestos binarios y ternarios propuestos.

Capítulo 1

Introducción

La descripción de las propiedades físicas de los sistemas de muchas partículas interactuando ha sido uno de los retos más importantes de la física del estado sólido durante muchos años. El problema es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, derivar las propiedades físicas de un sistema de muchas partículas. Esto requiere, en principio, la solución de una ecuación diferencial (la ecuación de Schrödinger) de $3N$ variables espaciales, donde N es el número de partículas en el sistema. Para un átomo aislado, el número de electrones es de entre 1 a 100. Incluso las moléculas pequeñas tienen a menudo más de 100 electrones, y para un sólido, N es del orden de 10^{23} . Es claro que un problema de esta magnitud no se puede resolver sin hacer algunas aproximaciones. Sin embargo “resolver” la ecuación de Schrödinger es solamente parte del problema.

El objetivo más importante es entender y predecir las características de los sistemas de muchas partículas y calcular las cantidades medibles en el laboratorio, tales como: la energía de la banda prohibida, los parámetros de red, las constantes elásticas, más que la función de la onda en sí.

Una manera de resolver el problema de un sistema de muchas partículas es construir un hamiltoniano que contenga la propiedad física de interés. Siguiendo esta idea, se han construido una gran cantidad de hamiltonianos, entre los que se utilizan actualmente están por ejemplo: el método de Huckel, el método *tight-binding* o el método BCS, por mencionar algunos. Estos métodos han tenido éxito al explicar algunos fenómenos en la física de estado sólido. Sin embargo, uno siempre busca mejorar los modelos ya existentes con el fin de mejorar los resultados obtenidos.

Una manera sistemática de mejorar el modelo se puede hacer, para sistemas finitos tales como átomos y moléculas, por métodos variacionales o teoría de perturbaciones. El método más simple es el método de Hartree en el cual se considera al sistema como un conjunto de electrones independientes. Para mejorar este modelo se construye una función de onda antisimétrica basada en el producto de Hartree con lo que se obtiene el llamado determinante de Slater. El determinante de Slater es una combinación lineal de todos los posibles productos de Hartree que pueden construirse con un determinado conjunto de orbitales. En el modelo se incluye ahora el término de intercambio entre electrones, siguiendo con la mejora en el modelo se llega al método de interacción de configuraciones (CI). En este método se utiliza una función de onda aproximada con muchos parámetros que son los coeficientes de la expansión de los determinantes de Slater, y se utiliza el principio variacional para minimizar la energía con respecto a estos parámetros. La función de onda hallada de esta manera se aproxima a la función de onda exacta, la cual es solución de la ecuación de Schrödinger.

La desventaja de los métodos mencionados, en su aplicación a sistemas no homogéneos tales como átomos, moléculas, sólidos o superficies es el gran costo de cómputo.

Un formalismo diferente que es exacto y que puede tratar los sistemas mencionados con menos costo de cómputo es el método del funcional de la densidad [1]. El formalismo fue desarrollado en los años 60's por Hohenberg y Kohn [2] y Kohn y Sham [3]. El trabajo de Kohn y Sham en la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**) permite una descripción exacta de los sistemas de muchas partículas interactuando en términos de un sistema de partículas no interactuantes. El potencial efectivo en este sistema de partículas no interactuantes (el sistema de Kohn-Sham) está completamente determinado por la densidad electrónica del sistema de partículas interactuando, y por esta razón, es llamado un funcional de la densidad.

En particular, la energía del estado base del sistema es un funcional de la densidad electrónica. Las expresiones exactas para el funcional de correlación e intercambio no son conocidas debido a la naturaleza misma del problema. No obstante, debido al gran interés en este formalismo, se siguen realizando mejoras en las aproximaciones (LDA, GGA) para modelar esta parte del potencial de interacción entre las partículas. El método de Kohn-Sham ha sido utilizado en la física del estado sólido por cerca de treinta años, pues permite en muchos casos tratamientos exactos de los sistemas moleculares inalcanzables por los métodos mecánico cuánticos tradicionales.

El tema desarrollado en este trabajo de tesis, los nitruros del grupo III-V, fue realizado aplicando el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**), con la aproximación del gradiente generalizado (**GGA**) para el cálculo de la energía de correlación e intercambio de la energía total.

Decidimos estudiar este tipo de sistemas debido a que los nitruros del grupo III se han considerado un sistema prometedor para aplicaciones en dispositivos semiconductores desde finales de la década de los 70's, especialmente para el desarrollo de los diodos emisores de luz en el visible y el ultravioleta (*UV*). El nitruro de aluminio (AlN), el nitruro del galio (GaN) y el nitruro de indio (InN), son los materiales candidatos para usos optoelectrónicos en tales energías debido a que forman un sistema continuo de los compuestos (InGaN y AlGaN) para las cuales las bandas de energía prohibida (E_{gaps}) son directas en la fase hexagonal (wurtzita) y se extienden a partir 6.2 eV para AlN[4], 3.47 eV para GaN[5] y 0.7 eV para InN[6]. Otras características ventajosas incluyen alta estabilidad mecánica, térmica y grandes valores de las constantes elásticas[7, 8, 9].

El primer esfuerzo sistemático de crecer AlN, GaN y InN por deposición de vapor químico o procesos de “*sputtering*” ocurrió en la década de los 70's. En aquella época, los precursores metalorgánicos no contenían In o Al con un alto grado de pureza. Las fuentes de plasma para los radicales de nitrógeno no eran compatibles con los sistemas de MBE y el material del substrato con razonablemente buenas características térmicas o estructurales no estaba disponible para los nitruros. Las películas de InN y GaN tenían grandes concentraciones de electrones libres, probablemente resultado de impurezas de oxígeno y de defectos intrínsecos, y la calidad estructural de las películas de AlN no era bastante buena para usos ópticos o electrónicos.

El desarrollo del MOCVD durante los años 90's condujo a un número de avances notables y mejoras importantes en las características estructurales. Debido a estos avances, durante la segunda mitad de los años 90's se dio una explosiva investigación en los semiconductores que contenían nitrógeno, que ha continuado hasta el presente. Los primeros estudios de GaN y compuestos relacionados generaron escepticismo respecto a si los dispositivos basados en los materiales con densidades tan grandes de defectos podrían ser prácticos. Sin embargo, debido a las mejoras en la tecnología del crecimiento epitaxial, junto con un mejor conocimiento de la relación entre los defectos y el funcionamiento del dispositivo, esas dudas han sido disipadas.

El interés en los nitruros se ha centrado, debido a sus ventajas únicas, en dos áreas de aplicación fundamentales: diodos emisores de luz y electrónica de alta potencia y alta temperatura. Por ejemplo láseres de nitruro y diodos emisores de luz (LED) han logrado tiempos de vida comercialmente atractivos, por ejemplo, 10000 horas[7].

En los materiales con estructura wurtzita la polarización espontánea y piezoeléctrica y las altas velocidades de arrastre del electrón ($2 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$)[10] en GaN se pueden utilizar para fabricar transistores de alta potencia basados en heteroestructuras de AlGaN/GaN. Además, el AlN es un material importante con una variedad de usos tales como capas de barrera pasivas, dispositivos de alta frecuencia de onda acústica, ventanas de alta temperatura y capas ópticas dieléctricas de realce en las estructuras de múltiples capas magnetoópticas[11, 12].

Los artículos de revisión de las técnicas de crecimiento y de las características estructurales, ópticas y eléctricas de los nitruros del grupo III y de sus compuestos han sido presentados por Strite *et. al.*[13, 14]. Una buena descripción del uso de las heteroestructuras basadas en nitruros del grupo III para los emisores UV, alta temperatura y los dispositivos electrónicos de alta potencia se proporciona en las referencias [15] y [16].

En contraste con los semiconductores cúbicos III-V como el GaAs y el InP con estructura zinc-blenda (fase- β), la fase termodinámica más estable de AlN, GaN y InN, es la estructura hexagonal wurtzita (fase- α). Ambas, la fase- α , y la fase metaestable cúbica, fase- β , coexisten. Debido a que las fases de los nitruros del grupo III difieren solamente en la secuencia de apilamiento del nitrógeno y de los átomos metálicos, la coexistencia de fases hexagonales y cúbicas es posible en capas epitaxiales. Este se da por ejemplo debido a las fallas de apilamiento. La estructura cristalina hexagonal de los nitruros del grupo III se puede describir por la longitud a_0 de la base del hexágono básico, la altura c_0 del prisma hexagonal y un parámetro interno u , definido como la longitud del enlace anión-cation a lo largo del eje z . Debido a la diferencia en los radios iónicos de los diversos cationes (Al^{3+} : 0.39 Å, Ga^{3+} : 0.47 Å, In^{3+} : 0.79 Å[17]), el InN, GaN y AlN tienen diferentes constantes de red, diferentes energías de banda prohibida y diferentes energías de enlace[18].

La dirección de crecimiento más común de estos semiconductores hexagonales es normal al plano de la base, en dirección [0001], donde los átomos se arreglan en bicapas que consisten en dos capas hexagonales espaciadas una distancia uc_0 , una para los cationes y la otra para los aniones. Las propiedades de bulto y superficie pueden depender significativamente si la superficie está formada por los átomos de nitrógeno o del metal[19, 20].

En este trabajo de tesis realizamos un estudio basado en cálculo de primeros principios de

la energía total de las propiedades electrónicas, estructurales y ópticas de los compuestos semiconductores ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ (para $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) en su fase cristalina wurtzita, iniciando con el estudio de los compuestos binarios AlN, GaN y InN. Los cálculos realizados están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [2, 3] con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [21] para el cálculo del término de la energía de correlación e intercambio (E_{xc}) de la energía total. En este trabajo de tesis se tratan los electrones *Ga3d* e *In4d* como electrones del “core” mediante el tratamiento de orbitales localizados del modelo, implementado en el paquete de simulación de la Universidad Técnica de Viena, *Wien2k* [22].

Este trabajo de tesis está estructurado de la manera siguiente:

En el Capítulo 2 se plantea el modelo del Hamiltoniano y las aproximaciones realizadas para hallar la solución al problema de un sistema de muchas partículas interactuando (en este caso un sólido cristalino). Primero se plantean las ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock como una primera solución. Así mismo, estas ecuaciones dan paso al modelo de interacción de configuraciones (CI). Estos modelos anteceden a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se hace la revisión de la Teoría del Funcional de la Densidad en la cual se justifica el cálculo de las propiedades de los sólidos a partir del conocimiento de la energía total del sistema. Finalmente en este capítulo se plantea la forma de los potenciales de correlación e intercambio utilizados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En el Capítulo 3 se da una breve revisión del método utilizado para la solución de la ecuación de Schrödinger. Iniciamos la revisión con el método APW y el subsecuente método LAPW y las ventajas del uso de este método para la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico. En el Capítulo 4 se realiza una breve revisión de las principales propiedades electrónicas de un sólido cristalino, tales como la estructura de bandas, la densidad de estados y las condiciones periódicas. En el Capítulo 5 presentamos, junto con nuestros resultados, la revisión de los resultados experimentales y teóricos obtenidos en la literatura, esta revisión se realizó para comparar con los resultados obtenidos en nuestro trabajo para las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas. En el Capítulo 6 damos nuestras conclusiones. Finalmente, en el Apéndice A se da la forma explícita de los funcionales L(S)DA y GGA y en el Apéndice B las publicaciones surgidas de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

Teoría del funcional de la densidad electrónica

El estudio teórico de las propiedades de los sólidos cristalinos requiere de una descripción detallada de sus propiedades electrónicas. Del conocimiento de las propiedades electrónicas podemos obtener información de por ejemplo: propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas, vibracionales, ópticas y térmicas. Las propiedades de los materiales pueden ser determinadas de la ecuación de Schrödinger. Una descripción teórica de las propiedades electrónicas de un sistema específico esta lejos de ser trivial.

Podemos considerar a un sólido cristalino como una colección de partículas pesadas cargadas positivamente (núcleos) y de partículas más ligeras cargadas negativamente (electrones), repetidas periódicamente en tres dimensiones. Si tenemos M núcleos con carga Ze y N electrones, estamos tratando con un problema de $MZ + N$ partículas interactuando. Éste es un problema de muchas partículas, y dado las dimensiones de las partículas debemos utilizar, para su descripción, la mecánica cuántica[23].

2.1. Hamiltoniano multielectrónico

En principio, en la solución Ψ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

está contenida toda la información sobre el sistema, en nuestro caso un sólido cristalino[24]. El problema está en resolver esta ecuación diferencial. Al plantear la forma del operador \hat{H} para un sistema de M_I núcleos (los cuales serán considerados como masas puntuales

con carga Ze) y N electrones,¹

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) + \\ & \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_I \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde \mathbf{R}_I y Z_I son las coordenadas y la carga del I -ésimo núcleo, mientras que \mathbf{r}_i es la coordenada del i -ésimo electrón. Este operador incluye, en el orden dado en la ecuación, los términos correspondientes a la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la energía de interacción electrón-núcleo, la energía de interacción electrón-electrón y por último la energía de interacción núcleo-núcleo. Son precisamente los términos de interacción los que hacen que la ecuación (2.2) no se pueda resolver analíticamente, ya que acopla las coordenadas de todos los pares de partículas. El objetivo es hallar formas de resolver esta ecuación mediante simplificaciones en la estructura misma de la ecuación o del operador \hat{H} .

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para simplificar la ecuación (2.2) realizaremos una primera aproximación utilizando la gran diferencia de masas entre los electrones y los núcleos. Siendo la masa de estos últimos $\approx 10^3$ veces mayor que la de los primeros, podemos suponer que los electrones seguirán instantáneamente la dinámica nuclear, dado que la variación en la escala de tiempo de las posiciones de los núcleos será extremadamente lenta comparada con el movimiento electrónico.

De esta forma resolvemos el problema electrónico a partir de la ecuación electrónica de Schrödinger considerando fijos a los núcleos [1, 24, 25, 26], la ecuación (2.2) se puede escribir como:

$$H_{elec}(\mathbf{R}_I) \psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = \epsilon_{elec}(\mathbf{R}_I) \psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i), \quad (2.3)$$

¹Para simplificar, utilizaremos el sistema de unidades atómicas, el cual se define a partir de:

$$\hbar = 1, m_e = 1, \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

de lo cual podemos expresar la energía en *Hartree*, la distancia en *Bohr* y la masa en múltiplos de la masa del electrón, donde:

$$1 \text{ Hartree} = 27.212 \text{ eV} = 2 \text{ Rydberg}, 1 \text{ Bohr} = 0.5292 \text{ \AA}, m_e = 1.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

donde el hamiltoniano electrónico, H_{elec} , se escribe como:

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \quad (2.4)$$

Podemos ver que tanto la función de onda ψ como los autovalores de energía, ϵ_{elec} , dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares. La función de onda total del sistema será un producto de las funciones de onda electrónica y nuclear,

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})\phi(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.5)$$

aquí las funciones ϕ son las soluciones de la ecuación de Schrödinger nuclear

$$\left[\sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 + \sum_I \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \epsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_I\}) \right) \right] \phi = E\phi. \quad (2.6)$$

La energía electrónica ϵ_{elec} actúa como un potencial que depende de las posiciones de los núcleos.

Veamos cuales son las condiciones para que esta aproximación, llamada aproximación de Born-Oppenheimer, sea válida. Primero, reemplacemos la función de onda total (2.5) en el hamiltoniano completo (2.2).

$$H\psi\phi = E\psi\phi \quad (2.7)$$

$$\sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2\psi\phi + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi\phi + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee})\psi\phi = E\psi\phi$$

Recordando que la función de onda electrónica ψ depende paramétricamente de las coordenadas nucleares y de las coordenadas electrónicas, entonces los dos primeros términos de la ecuación anterior se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi\phi &= \phi \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi \\ \sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2\psi\phi &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}(\nabla_I^2\psi)\phi + \underbrace{\sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I}\nabla_I\psi \cdot \nabla_I\phi}_{\alpha} + \underbrace{\sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}(\nabla_I^2\phi)\psi}_{\beta} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Como una primera aproximación supongamos que podemos despreciar los términos denotados con α y β , entonces la ecuación (2.7) queda expresada de la siguiente forma,

$$\phi \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi + \phi \sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2\psi + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee})\psi\phi = E\psi\phi. \quad (2.9)$$

Dividiendo por ϕ y agrupando,

$$\sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \psi + \left(\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} \right) \psi + V_{nn} \psi = E \psi. \quad (2.10)$$

Teniendo en cuenta (2.3) y (2.4),

$$\sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \psi + \epsilon_{elec} \psi + V_{nn} \psi = E \psi, \quad (2.11)$$

al multiplicar por ϕ y dividir por ψ tenemos (2.6), de esta forma hemos separado el movimiento nuclear del electrónico. La aproximación será viable dependiendo de que tan pequeños sean los términos α y β en (2.8). Podríamos ver el efecto de estos términos utilizando teoría de perturbaciones si consideramos a los términos α y β como una perturbación al hamiltoniano de la ecuación (2.9).

Consideremos la corrección para el término α a primer orden:

$$\begin{aligned} E_\alpha^{(1)} &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \int \psi^* \phi^* \nabla_I \psi \cdot \nabla_I \phi \, d\tau_N d\tau_e \\ &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \phi^* \nabla_I \phi \cdot \left[\int \psi^* \nabla_I \psi \, d\tau_e \right] d\tau_N \\ &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \phi^* \nabla_I \phi \cdot \left[\nabla_I \int \psi^* \psi \, d\tau_e \right] d\tau_N \\ &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \phi^* \nabla_I \phi \cdot \left[\nabla_I \int |\psi|^2 d\tau_e \right] d\tau_N = 0 \end{aligned}$$

ya que la función de onda está normalizada.

La corrección a segundo orden para una perturbación H' es:

$$E_\alpha^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \psi \phi | H' | \psi_i \phi_j \rangle|^2}{E_0 - E_{ij}}$$

donde $\psi \phi$ es la función de onda total para el estado base. $\psi_i \phi_j$ es la función de onda total para cualquier otro estado excitado, con excitación electrónica i y excitación nuclear j y E_0 y E_{ij} son las energías correspondientes. En la suma anterior, para la corrección a segundo

orden de α , hay un término en el numerador de la forma:

$$\begin{aligned}
& \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \int \psi^* \phi^* \nabla_I \psi \cdot \nabla_I \phi \, d\tau_N d\tau_e \\
&= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \phi^* \nabla_I \phi_j \cdot \left[\int \psi^* \nabla_I \psi_i \, d\tau_e \right] d\tau_N \\
&= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{M_I} \int \phi^* \nabla_I \phi_j \cdot \left[\nabla_I \int \psi^* \psi_i \, d\tau_e \right] d\tau_N = 0
\end{aligned}$$

que se anula debido a la ortogonalidad de las funciones de onda electrónicas ya que pertenecen a distintos niveles energéticos.

Así las contribuciones a primer y segundo orden del término α son nulas y de esta manera justificamos el haber despreciado este término.

Con respecto al término β , tenemos para la corrección a primer orden,

$$\begin{aligned}
E_\beta^{(1)} &= \sum_{I=1}^M -\frac{1}{2M_I} \int \int \psi^* \phi^* \nabla_I^2 \psi \phi \, d\tau_N d\tau_e \\
&= \sum_{I=1}^M \frac{1}{M_I} \int |\phi|^2 \left[-\int \psi^* \frac{\nabla_I^2}{2} \psi \, d\tau_e \right] d\tau_N,
\end{aligned}$$

este término corresponde al valor esperado de la energía cinética de los electrones debido al movimiento de los núcleos, promediada en todas las posibles configuraciones nucleares, este valor debe ser pequeño debido a la poca amplitud en los movimientos vibracionales junto con el hecho de que en la suma el cociente $1/M_I$ es del orden de 10^{-19} y por lo tanto su contribución puede ser despreciada con respecto a la energía total.

2.3. Definición de la energía de correlación e intercambio

2.3.1. Ecuaciones de Hartree

A partir de la aproximación anterior debemos resolver el problema electrónico planteado por las ecuaciones (2.3) y (2.4). El término de interacción electrón-electrón acopla todas las coordenadas electrónicas y es por lo tanto imposible separar las variables ². Utilizaremos las aproximaciones de la química cuántica[27] para obtener una definición de la energía de correlación e intercambio.

Veamos la forma que tendrían las soluciones al problema de no existir el término de

²Este término de interacción es el que da origen a la energía de correlación e intercambio.

interacción entre los electrones. El hamiltoniano electrónico, ecuación (2.4), lo podríamos escribir como la suma de hamiltonianos de una partícula (denotaremos en adelante a H_{elec} como H),

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.12)$$

la función de onda del sistema electrónico sería un producto de funciones de onda de un electrón,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.13)$$

Estos orbitales ψ_i , serían soluciones de la ecuación de un electrón $\hat{h}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$. En la construcción de las configuraciones electrónicas podemos introducir el carácter fermiónico de los electrones al construir la función de onda ψ , llenando los orbitales a lo más con dos electrones por estado energético. La densidad electrónica estará dada por la probabilidad de hallar un electrón cualquiera en \mathbf{r} , o mejor dicho la suma de probabilidades de la forma,

$$\begin{aligned} P_1 &= \int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int \cdots \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_3^*(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N^*(\mathbf{r}_N) \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \\ &\quad \psi_N(\mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \int |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 \int |\psi_3(\mathbf{r}_3)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots \int |\psi_N(\mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_N \\ &= |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2, \end{aligned} \quad (2.14)$$

que en este caso corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón 1 en \mathbf{r}_1 . Sumando para todos los electrones tenemos,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2. \quad (2.15)$$

Debemos hacer una aproximación que conserve la separación en hamiltonianos de una sola partícula y además incluya de un modo promedio la interacción electrón-electrón modificando \hat{h} tal que,

$$\hat{h}'_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{j=1 \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.16)$$

El último término representa la interacción electrostática entre el electrón i con la densidad de carga creada por el resto de los electrones; nótese que la suma corre sobre $j \neq i$ para

evitar la autointeracción. Además de ser razonable, es la mejor solución variacional para la ecuación (2.7) teniendo la función de onda representada por un producto de la forma (2.13).

Calculemos el valor esperado del hamiltoniano electrónico (2.4) para esta función de onda. Haciendo uso de la notación de Dirac, tendremos entonces,

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_i \left\langle \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \right. \\
&\quad \left. \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \right\rangle + \sum_i \sum_I \left\langle \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \left| \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right| \right. \\
&\quad \left. \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left\langle \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \right. \\
&\quad \left. \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \right\rangle. \tag{2.17}
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que en el elemento i -ésimo de cada suma únicamente actúa el operador sobre las coordenadas del i -ésimo electrón, entonces obtenemos,

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_i \langle \psi_i(\mathbf{r}_i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i(\mathbf{r}_i) \rangle + \sum_i \sum_I \int \frac{Z_I |\psi(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r}_i \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \tag{2.18}
\end{aligned}$$

Para minimizar este funcional del conjunto $\{\psi(\mathbf{r}_i)\}$ con respecto a cada uno de los elementos, construimos el sistema de ecuaciones de Euler-Lagrange, con la restricción,

$$\sum_i \sum_j \lambda_{ij} (\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}) = 0, \tag{2.19}$$

que asegura que el conjunto de orbitales es ortonormal. Los λ_{ij} son los multiplicadores indeterminados. Aplicando el método variacional³ a la ecuación (2.18) con la restricción impuesta por la ecuación (2.19), obtenemos la i -ésima ecuación de Euler-Lagrange,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \right\} \psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}_i) = 0. \tag{2.20}$$

³ver, por ejemplo, las referencias [27, 28, 29].

Por medio de una transformación unitaria⁴ es siempre posible transformar este conjunto de ecuaciones de forma tal que podamos diagonalizar la matriz de los λ_{ij} , y así obtener,

$$\underbrace{\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \right\}}_{\hat{h}'_i} \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.21)$$

que es justamente la ecuación de autovalores del hamiltoniano electrónico (2.16). La expresión para la energía total de (2.17) es,

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \quad (2.22)$$

donde hemos restado el último término debido a que en la suma de autovalores este se cuenta dos veces. Las ecuaciones (2.21) y (2.22) son las ecuaciones de Hartree para el cálculo de energías de átomos. El conjunto de ecuaciones (2.22) deben ser resueltas en un modo iterativo, debido a los orbitales que intervienen en el término de interacción electrónica del hamiltoniano, hasta lograr que la energía o alguna otra propiedad física elegida no cambie hasta un valor dado entre dos iteraciones sucesivas. Este proceso se denomina autoconsistencia. Hasta ahora las aproximaciones que hemos realizado para llegar a este conjunto de ecuaciones (junto a la de Born-Oppenheimer) fue considerar a la función de onda del conjunto de electrones interactuantes como un producto de funciones de onda de un electrón; en esta elección hicimos dos aproximaciones:

1. No tuvimos en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Nuestra función de onda no es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de 2 electrones, y de momento hemos ignorado el efecto del intercambio entre los electrones.
2. El producto de funciones de onda de un electrón es válido solamente para un sistema de electrones independientes. Hemos despreciado la correlación entre los electrones que lejos de ser independientes interactúan mediante un potencial coulombico. A pesar de haber tenido en cuenta en forma promediada esta interacción, nuestro hamiltoniano (2.17) no contiene explícitamente las coordenadas de los demás electrones.

El error en la energía de Hartree con respecto a la energía real del sistema se denomina energía de correlación e intercambio (E_{xc}).

⁴ver [27]

Un punto que hemos omitido es que, es necesario desarrollar los orbitales en un conjunto de funciones base. Esta base debe en principio ser un conjunto completo, pero en la práctica es imposible trabajar con bases de dimensión infinita, por lo cual el conjunto no es completo.⁵

2.4. Ecuaciones de Hartree-Fock

Para lograr una función de onda antisimétrica basada en el producto de Hartree se construye el llamado determinante de Slater,

$$|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_3)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix},$$

donde el intercambio de las coordenadas de dos electrones equivale al intercambio de filas del determinante, lo que ocasiona un cambio de signo, por lo que la función de onda así definida es antisimétrica con respecto al intercambio de un par de electrones. El determinante de Slater es una combinación lineal de todos los posibles productos de Hartree que pueden construirse con un determinado conjunto de orbitales. Construimos el determinante de Slater con el conjunto de orbitales de espín de un electrón. Los orbitales de espín se construyen como el producto de un orbital espacial y una función de espín,

$$\varphi_1(\mathbf{x}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\alpha(s_i), \varphi_2(\mathbf{x}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\beta(s_i), \dots, \quad (2.23)$$

donde s_i es la coordenada de espín correspondiente a la partícula i y hacemos uso del vector \mathbf{x}_i , $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$, lo cual indica que ambos electrones ocupan el mismo orbital espacial ψ_i pero uno tiene un espín α y el otro espín β .

De la misma forma que para las ecuaciones de Hartree, obtendremos el conjunto de ecuaciones canónicas de Hartree-Fock de un electrón

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(x_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} dx_j - \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(x_j)\varphi_i(x_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} dx_j \right\} \varphi_i(x_i) = \epsilon_i \varphi_i(x_i) \quad (2.24)$$

⁵La elección de la base se plantea en el siguiente capítulo.

siendo la energía total,

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_j \int \int \frac{|\varphi_j(x_j)|^2 |\varphi_i(x_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} dx_j dx_i \quad (2.25)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_j \int \int \frac{\varphi_j^*(x_j) \varphi_j(x_j) \varphi_i^*(x_i) \varphi_i(x_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} dx_j dx_i.$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock que acabamos de describir son ecuaciones de campo autoconsistentes como las de Hartree y deben ser resueltas por un método iterativo. Las ecuaciones de Hartree-Fock incluyen el término de intercambio; notemos que el término extra en el hamiltoniano de (2.24) con respecto al de (2.21) tiene signo negativo y por lo tanto esta energía de intercambio será negativa. Además, en la suma del tercer término de (2.24), a diferencia de (2.21) no excluimos el término $i = j$ ya que se cancela exactamente con el término correspondiente en la parte de intercambio. Las ecuaciones de Hartree-Fock están libres de autointeracción. Notemos que a diferencia de la función de onda $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_3)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N)\rangle$, el determinante de Slater se anula si dos partículas tienen las mismas coordenadas espaciales y de espín, sin embargo si dos electrones difieren en su coordenada de espín pero tienen la misma coordenada espacial nada evita que estén en el mismo punto del espacio. Esta parte, que es necesario considerar y que hará a la energía más negativa aún, es la parte de correlación entre partículas. Sin embargo nuestra función de onda a pesar de ser un producto antisimétrico (determinante de Slater) todavía no es una función de onda de N-electrones.

2.5. Interacción de configuraciones

El procedimiento de Hartree-Fock produce un conjunto $\{\varphi_i\}$ de $2K$ orbitales de espín. El estado base de Hartree-Fock,

$$|\Psi_0\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_a\varphi_b\dots\varphi_N\rangle, \quad (2.26)$$

es la mejor aproximación al estado base (en el sentido variacional), de la forma de un determinante. Sin embargo, es claro que solamente es uno de los muchos determinantes que se podrían formar de los $2K > N$ orbitales de espín. El número de combinaciones de $2K$ objetos tomando N a la vez está dado por el coeficiente binomial,

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}. \quad (2.27)$$

Éste es igual al número de diversos determinantes que uno puede formar de N electrones y de $2K$ orbitales de espín; el estado base de Hartree-Fock es sólo uno de éstos. Una manera conveniente de describir estos otros determinantes es considerar el estado base de Hartree-Fock (2.26) como un estado de referencia y clasificar los otros posibles determinantes por cómo se diferencian del estado de referencia. Es decir, indicando cuales orbitales de espín, ocupados o desocupados del conjunto χ_a en (2.26), se ha sustituido por el orbital virtual o de la partícula de espín del conjunto φ_r . Estos otros determinantes se pueden tomar para representar aproximadamente los estados excitados del sistema o pueden ser utilizados en la combinación lineal con $|\Psi_0\rangle$ para una descripción más exacta del estado base o de cualquier estado excitado del sistema.

Un determinante excitado es uno en el cual un electrón, que ocupó φ_a en el estado base de Hartree-Fock (2.26), se ha promovido a un orbital virtual de espín φ_r ,

$$|\Psi_a^r\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_r\varphi_b\dots\varphi_N\rangle. \quad (2.28)$$

Un determinante doblemente excitado, es uno en el cual los electrones se han excitado de φ_a y φ_b a φ_r y φ_s ,

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_r\varphi_s\dots\varphi_N\rangle. \quad (2.29)$$

Todos los $\binom{2K}{N}$ determinantes se pueden clasificar como del estado base de Hartree-Fock o sencillo, doble, triple, cuádruple \dots , N -tuple estados excitados. La importancia de estos determinantes como representaciones aproximadas de los estados verdaderos del sistema disminuye, en un cierto sentido, en el orden mencionado. Aunque los determinantes excitados no son representaciones exactas de los estados excitados del sistema, son importantes como funciones base del sistema de N -electrones.

Consideremos entonces el conjunto de determinantes excitados como el conjunto de funciones base de un sistema de N -electrones. Supongamos que tenemos un conjunto completo de funciones $\varphi_i(x)$. Cualquier función $\Phi(x_1)$ de una sola variable se puede entonces representar exactamente como,

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \varphi_i(x_1), \quad (2.30)$$

donde a_i es un coeficiente de la representación. Podemos representar una función de dos variables $\Phi(x_1, x_2)$ de una manera análoga si pensamos en x_2 fijo, entonces podemos expresar $\Phi(x_1, x_2)$ como,

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \varphi_i(x_1), \quad (2.31)$$

donde los coeficientes de la representación son ahora funciones de x_2 . Siendo $a_i(x_2)$ una función de una sola variable, entonces se puede expresar el conjunto entero φ_i como,

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \varphi_j(x_2), \quad (2.32)$$

sustituyendo este resultado en (2.27) da,

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2). \quad (2.33)$$

Si además requerimos que Φ sea antisimétrica, es decir,

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1), \quad (2.34)$$

entonces $b_{ij} = -b_{ji}$ y $b_{ii} = 0$, de donde,

$$\begin{aligned} \Phi(x_1, x_2) &= \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) - \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)] \\ &= \sum_{i<j} 2^{1/2} b_{ij} |\varphi_i \varphi_j\rangle. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Así una función antisimétrica arbitraria de dos variables se puede representar exactamente en términos de todos los determinantes únicos formados de un conjunto completo de funciones de una variables $\varphi_i(x)$. Esta discusión se puede extender a más de dos variables, de tal manera que la función de onda exacta para el estado base y los estados excitados de nuestro problema de N-electrones pueda ser escrita como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater formados de un conjunto completo de los orbitales de espín φ_i .

Puesto que todos los determinantes posibles se pueden escribir con referencia al determinante de Hartree-Fock, podemos entonces escribir la función de onda exacta para cualquier estado del sistema como,

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.36)$$

donde al sumar sobre $a < b$, queremos decir sumar sobre toda a y sobre toda b mayor que a (es decir, sobre todos los únicos pares de orbitales ocupados de espín). De manera similar, sumar sobre $r < s$ significa sumar sobre todos los únicos pares de orbitales virtuales de espín. Así, todas las representaciones doblemente excitadas se incluyen en la expansión. La situación es análoga para un triple y más altos estados excitados. Así, el sistema infinito de determinantes de N-electrones $|\Psi_i\rangle = |\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots$ es un conjunto completo

para la representación de cualquier función de onda de N-electrones. Las energías exactas del estado base y de los estados excitados del sistema son los valores propios de la matriz hamiltoniana (es decir, la matriz con elementos $\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle$ formados del conjunto completo $|\Psi_i\rangle$).

El procedimiento antes desarrollado para la solución completa al problema de muchos electrones no se puede implementar en la práctica debido a que no podemos manejar bases infinitas.

Si trabajamos con un sistema finito de orbitales de espín $\{\varphi_i | i = 1, 2, 3, \dots, 2K\}$, entonces los $\binom{2K}{N}$ determinantes formados de esos orbitales de espín no forman una base completa para un sistema de N-electrones. Sin embargo, diagonalizando la matriz hamiltoniana finita formada de este sistema de determinantes conduce a las soluciones que son exactas dentro del subespacio de un electrón por los 2K orbitales de espín o, equivalente, dentro del subespacio de N-electrones por los $\binom{2K}{N}$ determinantes.

El autovalor de menor energía de esta matriz será la energía total del sistema multi-electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer. Recordemos que el conjunto de orbitales que deben usarse es infinito y por lo tanto es infinito también el conjunto de determinantes. El método descrito se conoce como interacción de configuraciones, llamaremos a la energía así obtenida E_{CI} .

Igual que para sistemas relativamente pequeños y una base mínima fija, el número de determinantes que se deben incluir en un cálculo completo de CI es extremadamente grande. En la práctica uno trunca la representación de la CI total y solamente se usa una pequeña fracción de los posibles $\binom{2K}{N}$ determinantes.

Podemos agrupar nuestras definiciones de la energía de correlación e intercambio de la siguiente manera:

$$E_{xc} \equiv E_{CI} - E_H \quad (2.37)$$

$$E_x \equiv E_{HF} - E_H, \quad E_c \equiv E_{CI} - E_{HF} \quad (2.38)$$

La función de onda CI contiene el término de correlación e intercambio en forma completa, la diferencia con la energía de Hartree (E_H) nos da la energía de correlación e intercambio (E_{xc}). Esta energía puede ser separada en: energía de correlación (E_c), que es la diferencia entre la energía de la interacción de configuraciones CI (E_{CI}) y la energía de Hartree-Fock (E_{HF}); y energía de intercambio (E_x) que es la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía de Hartree. Hemos llegado de esta manera a una definición de la energía de correlación e intercambio que nos permitirá introducirnos más fácilmente en los conceptos de la teoría del funcional de la densidad.

2.6. Teoremas fundamentales

Hemos centrado nuestra discusión sobre la estructura electrónica en las características de la función de onda. Los tratamientos son más exactos en la medida de las aproximaciones que demos a la construcción de la función de onda. En cuanto a las observables, únicamente hemos hablado de la energía y la densidad electrónica; ambas se pueden construir a partir de la función de onda. Supongamos que conocemos la función de onda correcta ψ para el sistema multielectrónico, la energía electrónica total podría escribirse como un funcional de esta función de onda,

$$E[\psi] = T[\psi] + V[\psi] + E_H[\psi] + E_{xc}[\psi], \quad (2.39)$$

donde,

$$T[\psi] = \langle \psi | \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi \rangle, \quad (2.40)$$

$$V[\psi] = \langle \psi | \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} | \psi \rangle, \quad (2.41)$$

$$E_H[\psi] + E_{xc}[\psi] = \langle \psi | \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi \rangle. \quad (2.42)$$

Hemos dividido las interacciones electrón-electrón en una parte que llamamos energía de Hartree (E_H) que contiene la interacción electrostática clásica; y una parte que llamamos de correlación e intercambio que contiene la interacción de carácter cuántico entre los electrones. Como se puede observar en el valor esperado de la energía, ecuación (2.39), están involucrados operadores de uno o dos electrones y por lo tanto no parece ser necesaria la función de onda completa para evaluar la energía. El término de interacción con los núcleos contiene una suma de operadores de un electrón y el de interacción entre electrones contiene una suma de operadores de dos partículas. Para calcular estos términos basta conocer promedios de la función de onda sobre las configuraciones de los demás electrones. Construiremos primero la densidad electrónica a partir de Ψ . En forma semejante a lo que vimos en las ecuaciones (2.14) y (2.15), la densidad electrónica en un punto es la suma de las probabilidades de encontrar a cada uno de los electrones en ese punto independientemente

de la posición de los demás,

$$\begin{aligned}
n_r &= \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\
&\quad + \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\
&\quad \cdots + \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N-1}, \quad (2.43)
\end{aligned}$$

donde tenemos N términos. Podemos intercambiar las coordenadas de un par de electrones teniendo en cuenta que al realizar este cambio hay un cambio de signo y convertirá a cualquiera de las integrales de la ecuación anterior en una integral igual a la primera, por lo tanto,

$$\begin{aligned}
n_r &= N \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\
&= N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.44)
\end{aligned}$$

Veamos ahora la forma del valor esperado de la ec. (2.41). Usando la notación $v(\mathbf{r}) = \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \sum_i v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= \sum_i \int \cdots \int v(\mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_i \dots d\mathbf{r}_N \\
&= N \int \cdots \int v(\mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \\
&= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Como puede observarse, el funcional de energía potencial $V[\Psi]$, es sólo un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, es decir $V[n(\mathbf{r})]$. De la misma manera podemos expresar el funcional de la energía de Hartree si tenemos en cuenta que se trata de la interacción electrostática clásica de la densidad de carga $n(\mathbf{r})$. Esta energía es $E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int v_{elec}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, donde v_{elec} es el potencial electrostático generado por esta densidad: $v_{elec}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$, y el factor $\frac{1}{2}$ tiene en cuenta que se ha contado la interacción dos veces, por lo tanto la expresión del funcional de Hartree en términos de la densidad electrónica es:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.46)$$

Si podemos hallar una expresión para $T[\Psi]$ y $E_{xc}[\Psi]$ en términos de $n(\mathbf{r})$ entonces podemos escribir la energía total como un funcional de la densidad electrónica, donde observamos que la densidad electrónica es únicamente función de las coordenadas espaciales. Para un

número dado de electrones el único término del hamiltoniano electrónico que depende de la naturaleza del sistema es la energía potencial de interacción con los núcleos $v(\mathbf{r})$. Una vez establecida su forma, el hamiltoniano está completamente determinado y por lo tanto también lo están la función de onda, la densidad electrónica y la energía total. La función de onda, la densidad electrónica y la energía total son entonces funcionales del potencial nuclear. Para poder escribir la energía total como un funcional de la densidad electrónica, la relación debe ser biunívoca, la densidad electrónica debe poder determinar el potencial y por lo tanto la energía y la función de onda. Por otro lado si existiera una densidad electrónica (única) que pudiera provenir de más de un potencial sería imposible saber a cuál de ellos corresponde y por lo tanto sería imposible conocer la energía total.

La relación biunívoca $n(\mathbf{r}) \iff v(\mathbf{r})$ fue demostrada por P. Hohenberg y W. Kohn [2], y expresada en el siguiente teorema:

Teorema 1. *El potencial nuclear $v(\mathbf{r})$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ salvo una constante aditiva. El potencial es por lo tanto un funcional de la densidad electrónica.*

Demostración. La prueba clásica de este teorema procede de la reducción al absurdo. Asumamos que existe otro potencial $v'(\mathbf{r})$ que da lugar a la misma densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Denotemos las funciones de onda, hamiltonianos y energías correspondientes a v y v' como Ψ , Ψ' , H , H' y E , E' . La función de onda correspondiente al potencial v' , Ψ' debe ser distinta de la Ψ ya que son autofunciones de diferentes hamiltonianos, a menos que v' y v difieran sólo en una constante aditiva $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = C$. Debido a que Ψ no es autofunción de H' según el principio variacional,

$$E' = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + v' - v | \Psi \rangle, \quad (2.47)$$

de forma tal que,

$$\begin{aligned} E' &< \langle \Psi | H + v' - v | \Psi \rangle \\ &< \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | v' - v | \Psi \rangle \\ &< E + \langle \Psi | v' - v | \Psi \rangle \\ &< E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

De la misma manera,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + v - v' | \Psi' \rangle \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned}
E &< \langle \Psi' | H' + v - v' | \Psi' \rangle \\
&< \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | v - v' | \Psi' \rangle \\
&< E' + \langle \Psi' | v - v' | \Psi' \rangle \\
&< E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Sumando (2.48) y (2.50) nos lleva a la conclusión errónea de que,

$$E' + E < E + E',$$

por lo tanto nuestra hipótesis de que tanto v como v' originaban la misma densidad es falsa. La densidad electrónica determina unívocamente al potencial ya que dos potenciales distintos no pueden dar lugar a la misma densidad. Dado que el potencial determina al hamiltoniano y por lo tanto a la energía, la densidad electrónica determina la energía y podemos escribir,

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})], \tag{2.51}$$

donde $F[n]$ es un funcional universal que contiene la energía cinética y la energía de interacción electrónica,

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \tag{2.52}$$

este funcional puede ser definido como el valor esperado,

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle, \tag{2.53}$$

y es un funcional de la densidad debido a que la función de onda es un funcional de la densidad. En la definición (2.53) no interviene el potencial $v(\mathbf{r})$ y por lo tanto este funcional es válido para cualquier potencial y número de partículas.

El segundo teorema es una reformulación del principio variacional para las densidades electrónicas.

Teorema 2. *Para una densidad de prueba $n'(\mathbf{r})$, tal que $n'(\mathbf{r}) > 0$ y $\int n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ se cumple que,*

$$E \leq E[n'(\mathbf{r})], \tag{2.54}$$

donde $E[n'(\mathbf{r})]$ es el funcional (2.51) y E es la energía correcta del sistema.

Demostración. Notemos que n' determina un potencial \tilde{v} y con esto un hamiltoniano \tilde{H} y una función de onda $\tilde{\Psi}$. Sea H el hamiltoniano del potencial v , con la energía correcta E , dado que $\tilde{\Psi}$ no es autofunción de H tenemos que,

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E, \quad (2.55)$$

ahora, el valor esperado de H es el funcional de energía evaluado en la densidad correspondiente,

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \int v(\mathbf{r}) \tilde{n} d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] = E[\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (2.56)$$

y por lo tanto $E \leq E[\tilde{n}(\mathbf{r})]$. Es posible mediante las técnicas de cálculo variacional encontrar la energía de un sistema minimizando el funcional (2.51).

En la aplicación del principio variacional a (2.54) podría utilizarse en principio cualquier densidad de prueba, pero en la demostración hemos asumido que a esta densidad de prueba le corresponde algún potencial y por lo tanto viene de alguna función de onda. A esta condición se la denomina v -representabilidad. Es posible reducir el problema de la v -representabilidad a su condición necesaria de N-representabilidad, una condición que es satisfecha por cualquier densidad razonable. Una densidad $n(\mathbf{r})$ es N-representable si cumple las condiciones siguientes:

$$n(\mathbf{r}) > 0, \int n(\mathbf{r}) = N, \int |\nabla n(\mathbf{r})| d\mathbf{r} < \infty. \quad (2.57)$$

2.7. Ecuaciones de Kohn-Sham

En la sección anterior sentamos los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad en la forma de dos teoremas sobre la naturaleza universal del funcional $F[n]$ y la reformulación del principio variacional en términos de la densidad electrónica. Sin embargo el interés práctico de estos teoremas es escaso, dado que desconocemos la forma del funcional (2.52). De los tres términos que componen el funcional ignoramos la forma de la parte de energía cinética, $T[n]$, y de la parte de correlación e intercambio, $E_{xc}[n]$. En esta sección desarrollaremos una aproximación para el funcional de energía cinética que dará lugar a las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham.

2.7.1. Electrones no interactuantes

Para un sistema de electrones no interactuantes en un potencial externo con hamiltoniano $H = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v(\mathbf{r}_i)$, el valor esperado de la energía es,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle. \quad (2.58)$$

En este caso es posible calcular la función de onda exacta Ψ teniendo en cuenta su anti-simetría a partir del determinante de Slater $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N)|$. Los orbitales para construir el determinante son las soluciones de la ecuación de Schrödinger de un electrón,

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(\mathbf{r})\right\}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.59)$$

De aquí la energía exacta y la densidad electrónica son:

$$E = \sum_{\text{ocupados}} \epsilon_i, \quad (2.60)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{ocupados}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Aplicando la teoría del funcional de la densidad a este sistema, la energía total puede escribirse como un funcional,

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.61)$$

donde $T_s[n]$ es el funcional universal de energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$. Si ahora minimizamos este funcional con la restricción $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ tenemos la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (2.62)$$

donde μ es un multiplicador indeterminado que introdujimos por la restricción antes mencionada.

2.7.2. Electrones interactuantes

Regresemos ahora a nuestro problema original de electrones interactuantes y escribamos el funcional $F[n]$ como,

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.63)$$

donde $T_s[n]$ es el funcional de energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$. Definimos el funcional de la energía de correlación e intercambio de acuerdo a esta ecuación de forma tal que incluya la parte de correlación e intercambio de la energía cinética. El funcional de energía para el sistema de electrones interactuantes será,

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.64)$$

donde hemos usado la expresión para $E_H[n]$ de (2.46). Al minimizar este funcional respecto a $n(\mathbf{r})$ con la restricción del número de electrones igual a N obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange siguiente,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'}_{v_{eff}} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (2.65)$$

La ecuación anterior es idéntica a la (2.62) para un gas de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ con la misma densidad electrónica que la del gas interactuante. Si construimos, entonces, un conjunto de orbitales en base a la ecuación de Schrödinger de una partícula,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.66)$$

podemos calcular el valor del funcional de la energía cinética a partir de la energía total de este gas no interactuante de la misma densidad:

$$\begin{aligned} E_i &= \sum_{ocupados} \epsilon_i = \langle \Psi | \sum_i -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Psi \rangle + \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.67)$$

restando,

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \sum_{ocupados} \epsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_{ocupados} \epsilon_i - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

donde hemos definido,

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.69)$$

La energía total del sistema interactuante se obtiene reemplazando (2.68) en (2.64),

$$E[n] = \sum_{ocupados} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.70)$$

Para aproximar el funcional desconocido de la energía cinética hemos utilizado el de un sistema no interactuante. Dado que este sistema no interactuante tiene la misma densidad que el sistema interactuante, y que el funcional $T_s[n]$ es universal a partir de la aplicación del teorema 1, nos es posible calcular el valor de $T_s[n]$ para el sistema interactuante.

Resumiendo, hemos introducido un conjunto de ecuaciones autoconsistentes, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.71)$$

Donde la densidad electrónica se calcula a partir del conjunto de orbitales ocupados como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{ocupados}} |\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad (2.72)$$

y la energía electrónica total se calcula a partir de la ecuación (2.70).

La incorporación de las ecuaciones de Kohn-Sham permite el cálculo exacto de la mayor parte de la energía cinética ($T_s[n]$) a expensas de complicar el problema variacional introduciendo el conjunto de orbitales de Kohn-Sham. El problema del desconocimiento del funcional $F[n]$ se ha concentrado ahora en el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[n]$, que incluye también la energía cinética de correlación. Tanto el conjunto de orbitales como sus correspondientes autovalores son un artificio matemático para el cálculo de la energía cinética y carecen de sentido físico. Una observación importante que se puede hacer a esta formulación de las ecuaciones de Kohn-Sham es que pueden existir sistemas interactuantes cuya densidad electrónica es distinta a la de cualquier sistema no interactuante. En otras palabras, puede que no sea posible encontrar un sistema no interactuante con la misma densidad electrónica que un sistema interactuante. En estos casos se deben encontrar un conjunto de orbitales y ocupaciones que minimice la energía total del sistema interactuante, esto equivale a incluir estados excitados del sistema no interactuante en la generación de la densidad electrónica.

2.8. Naturaleza y Funcionales para la energía de correlación e intercambio

2.8.1. Definiciones

El funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[n]$, puede ser representado como una suma de términos independientes correspondientes a correlación e intercambio:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.73)$$

La energía de intercambio se define, dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica, como,

$$E_x[n] = \langle \Phi | V_{ee} | \Phi \rangle - E_H[n], \quad (2.74)$$

donde Φ es la función de onda del sistema no interactuante que tiene la misma densidad del sistema del cual tratamos en la sección anterior y V_{ee} es el término de interacción interelectrónica. Dado que Φ es un determinante de Slater, $E_x[n]$ es igual al término de intercambio de Hartree-Fock entre los orbitales del sistema no interactuante. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los orbitales de *KS* son distintos de los de *HF*. Notemos que,

$$\langle \Phi | T + V_{ee} | \Phi \rangle = T_s[n] + E_H[n] + E_x[n], \quad (2.75)$$

y por lo tanto en el caso que tengamos un único electrón cuando $V_{ee} = 0$, tenemos que $E_x[n] = -E_H[n]$. Es decir, el funcional exacto de intercambio cancela la autointeracción del funcional de Hartree, tal como teníamos en el caso de Hartree-Fock. El funcional de correlación contiene todo aquello que aún queda en $F[n]$ y que no hemos tenido en cuenta. Recordando que,

$$F[n] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.76)$$

donde Ψ es la función de onda exacta del sistema interactuante, definimos el funcional de correlación como,

$$\begin{aligned} E_c[n] &= F[n] - \{T_s[n] + E_H[n] + E_x[n]\} \\ &= \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Phi | T + V_{ee} | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Dado que Ψ es la función de onda exacta que minimiza el valor esperado de la energía,

$$\langle \Psi | T + V_{ee} + v(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.78)$$

y la función de onda del sistema interactuante difiere de la función de onda exacta,

$$\langle \Psi | T + V_{ee} + v(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \leq \langle \Phi | T + V_{ee} + v(\mathbf{r}) | \Phi \rangle, \quad (2.79)$$

y ya que ambas generan la misma densidad, el término de interacción con el potencial externo es idéntico y por lo tanto,

$$\langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \leq \langle \Phi | T + V_{ee} | \Phi \rangle, \quad (2.80)$$

de donde usando (2.77), vemos que la energía de correlación resulta negativa

$$E_c \leq 0. \quad (2.81)$$

La contribución de la energía cinética al funcional de correlación es,

$$T[n] - T_s[n] = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \Phi | T | \Phi \rangle. \quad (2.82)$$

La función de onda Φ exacta para el sistema no interactuante minimiza el valor esperado,

$$\langle \Phi | T + v(\mathbf{r}) | \Phi \rangle = \langle \Phi | T | \Phi \rangle + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dr, \quad (2.83)$$

y como Ψ es una función distinta pero genera la misma densidad,

$$\langle \Phi | T + v(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \leq \langle \Psi | T + v_r | \Psi \rangle,$$

$$\langle \Phi | T | \Phi \rangle \leq \langle \Psi | T | \Psi \rangle, \quad (2.84)$$

por lo tanto,

$$T_c[n] = T[n] - T_s[n] \geq 0. \quad (2.85)$$

La energía de correlación contiene una contribución positiva debida a la energía de correlación cinética y un término negativo (mayor en valor absoluto) debido a la energía potencial de correlación. Estas definiciones de energía de correlación e intercambio conservan la naturaleza de aquellas usualmente utilizadas en la química cuántica pero difieren cuantitativamente como hemos podido observar. Por lo tanto, no es posible comparar los valores numéricos de estas energías entre la DFT y HF u otros métodos correlacionados. Finalmente, notemos que la teoría del funcional de la densidad es el método más ampliamente usado hoy día para el cálculo de la densidad electrónica. Donde la cantidad crucial en el formalismo de Kohn-Sham es la energía de correlación e intercambio que es expresada como un funcional de la densidad, $E_{xc}[n]$.

En las siguientes secciones veremos las aproximaciones para los funcionales: la densidad local (LDA) y ejemplos de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Como vimos en las secciones anteriores, en el formalismo de Kohn-Sham, se realizan dos aproximaciones: la primera, las ecuaciones se reducen para tratar al sistema como partículas independientes, y es una manera de resolver el problema de muchos cuerpos interactuando; la segunda, y quizá la más importante, la separación explícita de la energía cinética y de los términos de largo alcance de Hartree. La parte restante, el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[n]$ puede ser aproximado razonablemente como un funcional local o casi local de la densidad. Aunque el funcional exacto $E_{xc}[n]$ puede ser muy complejo, el avance ha sido significativo con las aproximaciones hechas hasta ahora.

2.8.2. La aproximación de la densidad local de espín (L(S)DA)

En el trabajo original[2], Kohn y Sham señalaron que los sólidos pueden ser considerados como cercanos al límite del gas electrónico homogéneo. En este límite se sabe que los

efectos de correlación e intercambio son locales, y de ahí que se propone la aproximación de la densidad local (LDA), (o más generalmente, la aproximación de densidad local de espín (L(S)DA)), en la cual la energía de correlación e intercambio es simplemente una integral sobre todo el espacio, donde se asume que la densidad de energía de correlación e intercambio en cada punto es la misma que en un gas electrónico homogéneo,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{L(S)DA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Donde se asume que el eje de cuantización del espín es el mismo en todos los puntos en el espacio. La L(S)DA puede formularse en términos de cualquiera de las dos densidades de espín $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$, o de la densidad total y una fracción de la polarización de espín $\zeta(\mathbf{r})$,

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}. \quad (2.87)$$

Para sistemas no polarizados, la LDA se encuentra simplemente poniendo $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$, de donde el funcional $E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]$ es universal. La única información necesaria es la energía de correlación e intercambio del gas homogéneo como una función de la densidad. La energía de intercambio del gas homogéneo se da por una fórmula analítica simple[30], y la energía de correlación se ha calculado con gran exactitud utilizando el método Monte Carlo[31].

La razón para la aproximación local es que para las densidades típicas de los sólidos, el rango del alcance de los efectos de la correlación e intercambio es bastante corta. Sin embargo, esto no está justificado por una expansión formal en función de algún parámetro pequeño, y se debe probar hasta que punto funciona para aplicaciones reales. Se espera que sea mejor para los sólidos con una densidad cercana a la del gas homogéneo (como un electrón casi libre en un metal) y falle para el caso del gas no homogéneo, como los átomos, donde la densidad debe ir continuamente a cero fuera del átomo.

Entre los errores comunes de esta formulación está el término de la autointeracción, este término en la aproximación de Hartree-Fock se cancela exactamente por la interacción de intercambio. Sin embargo, en la aproximación local, para el intercambio, la cancelación es sólo aproximada y permanecen términos de la misma interacción que son despreciables en el gas homogéneo, pero son grandes en sistemas confinados como los átomos. No obstante, incluso en el mismo gas inhomogéneo, la L(S)DA trabaja notablemente bien.

El éxito de la L(S)DA la ha hecho útil, y ha estimulado las ideas por construir mejores funcionales, tales como el GGA.

2.8.3. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

El éxito de la L(S)DA ha llevado al desarrollo de varias aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) con una marcada mejora sobre la L(S)DA para muchos casos. Las correcciones GGA proporcionan la exactitud requerida por la Teoría del Funcional de la Densidad y son ampliamente utilizadas tanto por la comunidad física como por la comunidad química. En esta sección describimos brevemente algunas de las ideas físicas que son los fundamentos para la construcción de GGA.

El primer paso, más allá de la aproximación local, es un funcional proporcional o dependiente de la magnitud del gradiente de la densidad $|\nabla n^\sigma|$, así como el valor n en cada punto. Tal aproximación es “la aproximación de la expansión del gradiente” (GEA). La cual se sugirió en el artículo original de Kohn y Sham, y estudiada por F. Herman *et al.*[32]. Los primeros términos de la expansión de la energía de correlación e intercambio son conocidos[33]. Sin embargo, la GEA no lleva a la consecuente mejora sobre la L(S)DA. El problema básico es que el gradiente de la densidad en los materiales reales es más grandes que la expansión analizada.

El término “la aproximación del gradiente generalizado (GGA)” denota una variedad de maneras propuesta que modifican la forma de los anteriores gradientes, de tal forma que se preservan las propiedades deseadas.

Es conveniente definir el funcional como una forma generalizado de (2.86) [34],

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots)], \end{aligned} \quad (2.88)$$

donde F_{xc} es adimensional y $\epsilon_x^{hom}(n)$ es la energía de intercambio del gas no polarizado[30].

Para el intercambio, existe una relación de escalamiento de espín,

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]], \quad (2.89)$$

donde $E_x[n]$ es la energía de intercambio para un sistema no polarizado de densidad $n(\mathbf{r})$. Así, para el intercambio necesitamos considerar únicamente el espín no polarizado $F_x(n, |\nabla n|)$. Es conveniente trabajar con gradientes de densidad adimensionales de m -ésimo orden reducidos que puede definirse como,

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}}, \quad (2.90)$$

donde $k_F = 3\pi^2 n^{1/3}$, s_m es proporcional al m -ésimo orden de la variación fraccionaria de la densidad, normalizada a la distancia media entre los electrones r_s . La expresión explícita

para los primeros gradientes puede escribirse como,

$$s_1 = s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3}r_s}. \quad (2.91)$$

Las expresiones de los primeros términos en la expansión de F_x han sido calculadas analíticamente [33, 34],

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (2.92)$$

Se han propuesto varias formas de $F_x(n, s)$, para $s = s_1$. Éstas pueden ilustrarse por tres formas ampliamente usadas, la de Becke (B88) [35], la de Perdew y Wang (PW91) [36], y la de Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) [37]. La mayoría de las aproximaciones para F_x están entre B88 y PBE. Uno puede dividir entonces el GGA en dos regiones: (i) para s pequeño ($0 < s \leq 3$) y (ii) para s grande ($s > 3$). En la región (i) que es la más relevante para la mayoría de las aplicaciones en física, los diversos F_x tienen formas casi idénticas, la cual es la razón de que diversos GGA proporcionen resultados semejantes para muchos sistemas convencionales con contribuciones pequeñas del gradiente de densidad. Pero lo más importante es que se observa que para $F_x \geq 1$, todos los GGA conducen a una energía de intercambio menor que la de LDA.

El hecho de que diversas condiciones físicas conduzcan a comportamientos muy diversos de F_x en la región (ii) refleja no solamente la carencia del conocimiento de las regiones del gradiente de densidad, sino también una dificultad inherente de la extensión del gradiente de densidad en esta región. Incluso si una forma de GGA da de alguna manera, el resultado esperado para cierta característica física de un sistema, mientras que otras fallan en el mismo, no está garantizado que tal descripción es superior para otras características en las cuales diversas condiciones físicas prevalezcan. La correlación es más difícil de hacer en términos de un funcional, pero su contribución a la energía total es mucho más pequeña que el intercambio. Los primeros términos de la expansión del gradiente para grandes densidades han sido determinados por Ma y Brueckner[38] para dar,

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(n)}{\epsilon_x^{LDA}(n)}(1 - 0,21951s_1^2 + \dots). \quad (2.93)$$

Para los términos de mayor orden en el gradiente de la densidad, la magnitud de la energía de correlación disminuye y desaparece como $s_1 \rightarrow \infty$. Esta disminución puede ser entendida cualitativamente cuando estos términos son asociados con potenciales muy bien confinados que reducen el efecto de las interacciones comparados con los términos del electrón independiente. Hoy día hay muchos funcionales GGA que se usan en los cálculos cuantitativos, sobre todo en la química. La mayoría de los otros funcionales tienen parámetros para ajustar a los datos moleculares.

2.8.4. Expresiones LDA y GGA para el potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$

El potencial puede expresarse directamente para los funcionales LDA y GGA, ecs. (2.86) y (2.88)⁶, en términos de funciones (no de funcionales) de la densidad local de cada espín $n(\mathbf{r}, \sigma)$, y sus gradientes en el punto \mathbf{r} . En la LDA, la forma es muy simple,

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \partial n(\mathbf{r}, \sigma), \quad (2.94)$$

tal que el potencial,

$$V_{xc}^{\sigma} = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma}, \quad (2.95)$$

involucra solamente derivadas ordinarias de $\epsilon_{xc}^{hom}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow})$. Aquí el subíndice \mathbf{r}, σ dice que las cantidades en los corchetes se evalúan para $n^{\sigma} = n(\mathbf{r}, \sigma)$. La LDA intercambia términos que son particularmente simples, donde $\epsilon_x^{hom}(n^{\sigma})$ se escala a $(n^{\sigma})^{1/3}$ de la siguiente forma,

$$V_x^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{4}{3} \epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r}, \sigma)). \quad (2.96)$$

El potencial de correlación depende de la forma asumida para la densidad. En la GGA uno puede identificar el potencial encontrando el cambio $\delta E_{xc}[\mathbf{n}]$ a orden lineal en $\delta \mathbf{n}$ y $\delta \nabla \mathbf{n} = \nabla \delta \mathbf{n}$,

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \partial n(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.97)$$

Podría considerarse que el término entre corchetes es el potencial; sin embargo, este no tiene la forma de un potencial local debido al último término que es un operador diferencial. Hay tres aproximaciones para manejar el último término. La primera es encontrar un potencial local $V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$ por integración parcial del último término entre corchetes para obtener

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} - \nabla \left(n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right) \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \quad (2.98)$$

Ésta es la forma usada normalmente; sin embargo, tiene la desventaja que requiere derivadas de más alto orden para la densidad, lo que puede llevar a dificultades numéricas. Por ejemplo, cerca del núcleo o en las regiones exteriores de los átomos donde la densidad varía rápidamente o es muy pequeña. Una segunda aproximación es usar la forma del operador (2.97) directamente, modificando las ecuaciones de Kohn-Sham[39]. Usando el hecho de que puede escribirse la densidad en términos de la función de onda ψ , los elementos de

⁶Las formas explícitas son dadas en el apéndice A

matriz del operador pueden escribirse como (por simplicidad omitimos las variables \mathbf{r} y σ),

$$\begin{aligned} \langle \psi_j | \hat{V}_{xc} | \psi_i \rangle = & \int [\tilde{V}_{xc} \psi_j^* \psi_i + \psi_j^* \mathbf{V}_{xc} \cdot \nabla \psi_i \\ & + (\mathbf{V}_{xc} \cdot \nabla \psi_j^*) \psi_i] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.99)$$

donde $\tilde{V}_{xc} = \epsilon_{xc} + n(\partial\epsilon_{xc}/\partial\mathbf{n})$ y $V_{xc} = n(\partial\epsilon_{xc}/\partial\nabla\mathbf{n})$. Esta forma es numéricamente más estable; sin embargo, requiere la inclusión del operador vectorial adicional en la ecuación de Kohn-Sham que puede aumentar significativamente el costo computacional; por ejemplo, en la transformada de Fourier se requieren cuatro ondas planas en lugar de una.

Finalmente, una aproximación diferente propuesta por White y Bird [40], es la de tratar estrictamente a E_{xc} como una función de la densidad; los términos del gradiente son definidos por una definición operacional en términos de la densidad. Entonces (2.97) puede escribirse usando la regla de la cadena como,

$$\begin{aligned} \delta E_{xc}[n] = & \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \\ & + \sum_{\sigma} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \frac{\partial \nabla n(\mathbf{r}')}{\partial n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}, \sigma), \end{aligned} \quad (2.100)$$

donde $(\delta \nabla n(\mathbf{r}') / \delta n(\mathbf{r}))$ denota una derivada funcional (qué es independiente del espín). Por ejemplo, en una red, la densidad para cada espín se da sólo para puntos en la red $n(\mathbf{r}_m)$ y el gradiente $\delta n(\mathbf{r}_m)$ es determinado de la densidad por una fórmula de la forma,

$$\nabla n(\mathbf{r}_m) = \sum_{m'} \mathbf{C}_{m-m'} n(\mathbf{r}_{m'}), \quad (2.101)$$

tal que,

$$\frac{\delta \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\delta n(\mathbf{r}_{m'})} \rightarrow \frac{\partial \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\partial n(\mathbf{r}_{m'})} = \mathbf{C}_{m-m'}. \quad (2.102)$$

(Note que cada $C_m = \{C_m^x, C_m^y, C_m^z\}$ es un vector en el espacio las coordenadas). En un método de diferencias finitas, el coeficiente C_m es distinto de cero en algún rango finito; en el método de la transformada de Fourier C_m notemos que,

$$\delta n(\mathbf{r}_m) = \sum_{\mathbf{G}} i\mathbf{G} n(\mathbf{G}) e^{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{G}, m'} i\mathbf{G} e^{\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})} n(\mathbf{r}_{m'}). \quad (2.103)$$

Finalmente, variando $n(\mathbf{r}_m, \sigma)$ en la expresión para E_{xc} y usando la regla de la cadena se llega a,

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}_m) = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} \right]_{r_m, \sigma} + \sum_{m'} \left[n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial |\nabla n|} \frac{\partial \nabla n}{\partial |\nabla n|} \right]_{r_{m'}, \sigma} \mathbf{C}_{m'-m}. \quad (2.104)$$

Esta forma reduce los problemas numéricos asociados con la ec.(2.98) sin un operador vectorial como en (2.99). Notese que $V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}_m)$ es una función no local de $n(\mathbf{r}_{m'}, \sigma)$, su forma depende de la manera en que se calcula la derivada. Ésta es una ventaja real en los cálculos porque asegura la consistencia entre E_{xc} y V_{xc} . El método puede extenderse a otras bases especificando la derivada en la base apropiada.

Capítulo 3

Método LAPW

3.1. Introducción al método LAPW

El método de ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW) es una modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) de Slater. Slater, en su publicación[41], desarrolla el método APW estableciendo claramente la esencia del método y su motivación: cerca del núcleo atómico el potencial y sus funciones de onda son semejantes a las de un átomo, varían significativamente pero son aproximadamente esféricas. Por el contrario, entre los átomos, el potencial es constante y las funciones de onda son ondas planas. De acuerdo a este planteamiento se divide el espacio en dos regiones: para cada átomo se utiliza una esfera de radio R_α llamada esfera de *muffin-tin*; la parte restante es la región intersticial, del mismo modo se usan diferentes bases en esas dos regiones: soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas que no deben estar traslapadas y ondas planas en la región intersticial.

Una onda plana aumentada (APW) se define entonces de la manera siguiente:

$$\phi = \begin{cases} \sum_{I=1}^M \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I, \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_m^l(r) & \mathbf{r} \in S, \end{cases} \quad (3.1)$$

donde \mathbf{G} , \mathbf{k} y \mathbf{r} tienen su significado usual, V es el volumen de la celda unitaria, Y_m^l son los armónicos esféricos, A_{lm}^α y E son parámetros indeterminados, u_l^α es la solución de la parte radial de la ecuación de Schrödinger de un átomo libre α :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0. \quad (3.2)$$

La motivación de Slater por la elección de esas funciones fue el notar que las ondas planas son las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un potencial constante, mientras las funciones radiales son soluciones en un potencial esférico, siempre que E_l sea igual al eigenvalor. Esta aproximación es aceptable, y de hecho la aproximación muffin-tin (MT) aún se usa en los códigos APW. El punto a considerar es que la representación definida por la ecuación (3.1) no está garantizada para que sea continua en la frontera esférica. En consecuencia se necesita imponer ciertas limitaciones. En el método APW, esto se hace definiendo los coeficientes A_{lm} en términos de los coeficientes $c_{\mathbf{G}}$ a través de la representación en armónicos esféricos de las ondas planas. El coeficiente de cada componente lm se iguala en la frontera esférica. Así tenemos que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{V} u_l(\mathbf{R})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (3.3)$$

donde el origen se toma en el centro de la esfera de radio R y j_l es la función de Bessel de orden l . De esta manera los coeficientes A_{lm} están completamente determinados por los coeficientes de la onda plana, $c_{\mathbf{G}}$, y los parámetros de energía E_l . Estos son los coeficientes variacionales en el método APW.

Las funciones individuales, las cuales están etiquetadas por \mathbf{G} y que consisten sólo de ondas planas en los intersticios, se igualan a las funciones radiales en la superficie de la esfera, estas son las ondas planas aumentadas, o APW. Si se toma E_l como un parámetro fijo en lugar de un coeficiente variacional, el método APW facilitará la cantidad de las ondas planas aumentadas (APW) a usarse como una base. Esto resultará como en una ecuación secular estándar. La solución a esta ecuación secular producirá entonces las bandas de energía y las funciones de onda.

Este no es un esquema práctico debido a que las ondas planas aumentadas (APW) son soluciones de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas, pero solamente en la energía E_l ; careciendo de libertad variacional para permitir cambios en la función de onda tales como desviación de la banda de energía desde su referencia. De acuerdo a esto, E_l debe ser un conjunto de valores igual a la banda de energía, esto significa que las bandas de energía (en un punto fijo \mathbf{k}) no se pueden obtener de una simple diagonalización. Es necesario entonces calcular el determinante secular como una función de la energía y determinar sus raíces –un procedimiento computacional muy costoso, particularmente para puntos \mathbf{k} arbitrarios, donde la dimensión de la ecuación secular no se puede reducir usando simetría. Otra dificultad con el método APW es que es difícil extender su uso a un potencial cristalino general, más allá del nivel de la aproximación de muffin-tin modificada (potencial

general en los intersticios, solo potencial esférico dentro de las esferas). Esto es porque la variación óptima elegida para E_l no es más grande que el conjunto dado para E_l para la banda de energía en este caso.

En particular, diferentes bandas en general tendrán diferentes orbitales dentro de la esfera (p. e. d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Sin embargo, en un potencial no esférico esos orbitales experimentarán diferentes potenciales efectivos, y esa diferencia da el promedio esférico usado para determinar la función radial. Otra dificultad con el método APW es el llamado problema asintótico, el cual consiste en lo siguiente, en la ecuación (3.3) para el coeficiente conjugado, A_{lm}^* , $u_l(\mathbf{R})$ aparece en el denominador. En general, existen valores de los parámetros de energía E_l , para la cual u_l se anula en la frontera esférica. En estas energías las funciones de ondas planas y las funciones radiales estarán desacopladas. En la vecindad de esta asíntota la relación entre los coeficientes A_{lm} y $c_{\mathbf{G}}$ y el determinante secular varía de un modo significativo lo que lleva a una dificultad numérica cuando las bandas ocurren cerca de una asíntota. Adicionalmente, se debe tener cuidado en la vecindad de una asíntota para asegurar que los eigenvalores se cuenten correctamente.

En los años 70's se propusieron modificaciones al método APW con el objetivo de evitar dificultades. Bross[42] propuso un método APW modificado en el cual las funciones radiales multiples, elegidas por tener la misma derivada logarítmica, se igualan a las ondas planas con la condición de que su valor y su primera derivada sean continuas. Esta aproximación, la cual tiene una gran similitud con el método LAPW, permite determinar todas las bandas de energía con una sola diagonalización. Koelling[43] propuso un método alternativo, pero relacionado, en el cual se usan dos funciones radiales, una teniendo valor cero en la frontera esférica y la otra derivada cero. Estas funciones se obtienen resolviendo la ecuación radial, sujeta a las condiciones de frontera, se igualan a las ondas planas para obtener la continuidad de las funciones base y sus primeras derivadas. Una dificultad con esta aproximación es que, en general, la imposición de las condiciones de frontera sobre el radio de la esfera resultan en que las funciones base son una mezcla de soluciones regulares e irregulares, es decir, no pueden satisfacer las condiciones de frontera físicas en los núcleos. Sin embargo, Koelling mostró que estas bases mejoran la convergencia para las bandas d . Para otros, como el procedimiento de Bross, el problema asintótico no ocurre. Andersen[44] extendió el trabajo de Koelling proponiendo un método en el cual las funciones base y sus derivadas se hacen continuas al igualar a una función radial en una E_l fija más su derivada respecto a E_l . Esta elección resuelve los problemas con el método APW discutido al inicio, también provee un método de estructura de bandas fle-

xible y exacto, es decir el método LAPW. Como era de esperarse, los primeros cálculos con LAPW se realizaron dentro de la aproximación *MT* y se usó un potencial modelo. Sin embargo, siguiendo muy de cerca a este modelo, se desarrollaron códigos de cálculos autoconsistentes en capas y en el volumen, y cálculos de potencial generalizado (no *MT* u otras aproximaciones para la densidad de carga o potencial) por ejemplo los cálculos realizados por Hamann[45] y Wimmer[46]. Fue durante este tiempo que el poder y la exactitud del método quedó demostrado. Esto estableció al método LAPW como el método elegido para los cálculos de estructura electrónica exacta para materiales que contienen átomos de metales de transición.

3.2. Las bases LAPW y sus propiedades

En el método LAPW, las funciones base dentro de las esferas son combinaciones lineales de funciones radiales $u_l Y_{lm}(r)$ y sus derivadas respecto de la energía. Las u_l se definen exactamente como en el método APW visto anteriormente, con una E_l fija. La derivada de la energía, $\dot{u}_l Y_{lm}(r)$, satisface,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r). \quad (3.4)$$

Estas funciones se igualan a los valores y derivadas de las ondas planas sobre la esfera. Las ondas planas aumentadas, de esta forma, son las funciones base LAPW o las LAPW. En términos de esta base, las funciones de onda son,

$$\varphi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r \in I, \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S. \end{cases} \quad (3.5)$$

B_{lm} son los coeficientes para las derivadas de la energía, análogas a las A_{lm} . Las LAPW son justamente ondas planas en los intersticios, como en el método APW. Dentro de las esferas las LAPW tienen más libertad variacional que las APW. Esto es porque si E_l difiere ligeramente de la energía de la banda, ε , una combinación lineal, producirá la función radial APW construida en la energía de la banda,

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2), \quad (3.6)$$

con $O((\varepsilon - E_l)^2)$ denotamos términos cuadráticos en esta diferencia de energías. Para un conjunto de ondas planas convergente (infinito) y un potencial muffin-tin, el método APW

produce exactamente la función de onda correcta. En este caso, al ir al método LAPW este introduce errores del orden de $(\varepsilon - E_l)^2$ en la función de onda; esto con el principio variacional produce errores del orden de $(\varepsilon - E_l)^4$ en la banda de energía.

Entonces, debido al valor elevado en el orden de magnitud de este error, y a que la diferencia entre las energías, ε y E_l es muy pequeña, las LAPW forman un conjunto base apropiado sobre una región de energía relativamente grande, de manera que todas las bandas de valencia pueden tratarse con un conjunto único de E_l .

En el método LAPW las bandas de energía (en un punto \mathbf{k} dado) se obtienen exactamente con una sola diagonalización, mientras que en el método APW es necesaria una diagonalización para cada banda. En general, si $u_l(R)$ es cero (es decir, en la asíntota), ambas, la derivada radial y $u_l(r)$ no serán cero, debido a que no hay un problema asíntótico en el método LAPW, la limitación adicional (derivadas continuas), asegura que las ondas planas y los sectores locales no se desacoplan. Esto significa que no hay dificultad en el tratamiento de potenciales no esféricos dentro de la esfera. Aunque el valor óptimo de E_l no es conocido *a priori*, la flexibilidad surge de u_l permitiendo una solución exacta. Sin embargo existe un costo que hay que pagar por la flexibilidad adicional de las bases LAPW, el cual surge del requerimiento de que las funciones base tengan derivadas continuas. Es decir, se requieren grandes energías de corte para construir las ondas planas para alcanzar de esta manera un nivel dado de convergencia. Este requerimiento se puede entender al considerar un estado que está muy localizado dentro de la esfera. La función de onda está compuesta de una combinación lineal de u_l y \dot{u}_l en la esfera y ondas planas fuera de esta. La eficiencia de la solución para tal estado está determinada por la función de onda en la esfera. Esto significa que la eficiencia está determinada por la combinación lineal de las ondas planas fuera de la esfera y la condición de continuidad de la derivada radial de la función de onda en ese valor. Por otro lado, igualar el valor solamente como en el método APW es mucho menos demandante. Para $l = 0$, este se puede hacer con una sola onda plana, $G = 0$. El otro límite es una banda de electrón casi libre, en este caso las primeras componentes de Fourier G contribuyen poco a la energía en un cálculo APW, y de acuerdo a esto, las bases pueden ser pequeñas. En el método LAPW, sin embargo, las derivadas llevan en el denominador un factor G , y los errores en las derivadas de las ondas planas sobre las esferas producen errores en el valor de la función de onda afuera. Takeda y Kubler[47] propusieron una generalización del método APW el cual es equivalente al método LAPW estándar, desafortunadamente, el uso de derivadas de mayor orden hace que el método converja más lentamente con respecto al método de onda plana estándar en

LAPW, dando como resultado que el método no se haya usado. Singh[48] modificó esta aproximación para evitar la condición de continuidad de derivadas de mayor orden sumando orbitales locales construidos especialmente para las bases y así permitir la relajación de la linealización sin un incremento en la energía de corte de las ondas planas. Esto sugiere la posibilidad de evitar la convergencia lenta del método LAPW relativo al método APW usando una construcción similar.

3.3. Papel de las energías linealizadas

Podemos incluir en forma directa E_l en el método LAPW, ya que el método se deriva del método APW, y se reduce a él cuando E_l es igual a la energía, ε , de la banda. Además, los errores en la función de onda (y la densidad de carga) son del orden $O(\varepsilon - E_l)^2$ y los errores en la energía de las bandas son $O(\varepsilon - E_l)^4$ [49]. Entonces, se necesita simplificar al conjunto de las E_l cerca de los centros de las bandas de interés para asegurar un resultado razonable y se pueda en realidad optimizar el elegido, calculando los valores apropiados de la densidad de estados y sabiendo el orden de los errores para optimizar la E_l (dependiendo sobre si el objetivo es minimizar el error ε o φ). Alternativamente, uno puede calcular la energía total para alguna elección adecuada de E_l y seleccionar el conjunto que tenga la menor energía. Desafortunadamente, esta estrategia no se puede generalizar debido a la presencia de los estados del “core” de alta energía y a los estados extendidos (también conocidos como estados de “semicore”) en muchos elementos.

Como mencionamos, las funciones aumentadas, $u_l Y_{lm}$ y $\dot{u}_l Y_{lm}$ son ortogonales a los estado del “core”. Desafortunadamente esta condición no se satisface completamente, excepto en el caso trivial cuando no hay estados del “core” con la misma l . Como resultado, puede haber una componente del estado del “core” de alta energía contenida en las funciones de onda de la banda de valencia. Los efectos para los estados extendidos del “core” en el método LAPW son muy importantes. En el caso extremo, cuando hay demasiado traslape entre las LAPW y los estados del “core”, aparece en el espectro un falso estado (conocido como banda fantasma) el cual se halla por encima del eigenvalor correcto del estado del “core” y la mayoría de las veces en la parte de valencia del espectro. Esto se debe a que las funciones radiales con E_l no satisfacen la representación de la función de onda de “semicore” de manera adecuada. Sin embargo, las bandas fantasma son fácilmente identificables, pues tienen muy poca dispersión, y tienen carácter l del estado del “core”. Sin embargo cuando aparecen, impiden que el cálculo se realice correctamente sin la modificación de la E_l . Hay dos opciones para la eliminación de las bandas fantasmas del espectro, a saber:

poner el parámetro de energía en la energía del estado del “core” o aumentar el parámetro de energía a la siguiente asíntota (donde $u_l(R) = 0$). Ambas opciones eliminan los estados fantasma del espectro pero introducen errores que pueden afectar los resultados de un cálculo. La primera opción proporciona más grados de libertad variacional para las bandas fantasmas, las cuales se mueven fuera del espectro de valencia hacia su lugar en el “core”. Desafortunadamente, esto priva a las bandas de valencia de libertad variacional. Con la segunda opción, la banda fantasma es eliminada sin reducir de manera drástica los grados de libertad variacional, desafortunadamente, los estados de valencia son cada vez menos ortonormales a los estados del “core” cuando el parámetro de energía crece por encima de él. La mejor solución será hacer el radio de la esfera tan grande como sea posible, consistente con la estructura, y si la banda fantasma se mantiene, mover E_l lo suficiente, moviendo la banda fantasma por encima de la energía de Fermi.

Los dos requisitos principales para la base en la cuál representaremos los eigenestados del hamiltoniano son que: la base no debe forzar la solución y debe ser eficiente, es decir, P en la representación,

$$\phi = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b, \quad (3.7)$$

debe ser tan pequeño como sea posible. Además, es preferible que las funciones base sean matemáticamente simples ya que esto hace de la programación un trabajo más fácil. Una base que es simple es la de ondas planas. Sabemos que cualquier función propia $\phi_{\mathbf{k}}^n$ de un hamiltoniano periódico se puede expresar en esta base por medio de un conjunto infinito de coeficientes: $c_{\mathbf{G}}^{n,\mathbf{k}}$:

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{n,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.8)$$

Esto se compara con la formulación general en la ecuación anterior, donde m es para (n, \mathbf{k}) y p para $\mathbf{k} + \mathbf{G}$. Una función base para $\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ (o \mathbf{G}) es:

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{G}\rangle = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.9)$$

Note que esta base depende de \mathbf{k} , todos los eigenestados $\psi_{\mathbf{k}}^n$ que tienen la misma \mathbf{k} pero distinta n serán expresados en la base con este valor particular de \mathbf{k} . Para los eigenestados con otro \mathbf{k} , se tiene que usar una nueva base con un diferente \mathbf{k} .

En la práctica no podemos trabajar con una base infinita y debemos limitarla (P en la ecuación 3.7). Para las ondas planas, esto se hace limitando el sistema para todo \mathbf{k} con $K \leq K_{max}$. Esto corresponde a una esfera con radio K_{max} centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores de la red recíproca que están dentro de esta esfera se toman

en el conjunto base. En vez de K_{max} , a menudo se especifica la energía del electrón libre que corresponde a K_{max} , a la cual se le llama *energía de corte*:

$$E_{cut} = \frac{\hbar K_{max}^2}{2m_e} \quad (3.10)$$

Notese que tenemos la condición de ortogonalidad de las ondas planas:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{K}_1 | \mathbf{K}_2 \rangle &= \int e^{i(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \delta(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Capítulo 4

Estructura de bandas y densidad de estados

Debido a que los iones en un cristal perfecto están distribuidos en un arreglo periódico regular, consideramos el problema de un electrón en un potencial $U(r)$ con la periodicidad de la red. Puesto que la escala de la periodicidad del potencial $U(10^{-8} \text{ cm})$ es del tamaño de una longitud de onda típica de De Broglie de un electrón en el modelo de Sommerfeld de electrón libre, es esencial el uso de la mecánica cuántica tomando en cuenta los efectos de la periodicidad sobre el movimiento electrónico. En el presente capítulo discutiremos las propiedades de los niveles electrónicos que dependen solamente de la periodicidad del potencial, sin tomar en cuenta su forma particular. Enfatizamos que la periodicidad perfecta es una idealización. Los sólidos reales nunca son absolutamente puros, y en la vecindad de las impurezas atómicas, el sólido no es el mismo como lo es en cualquier otro punto del cristal. Es más, hay siempre una ligera probabilidad dependiente de la temperatura de encontrar iones fuera de su lugar que destruyen la simetría translacional perfecta. Finalmente, los iones no están fijos por experimentar continuamente vibraciones térmicas cerca de sus posiciones de equilibrio, éstas imperfecciones son todas de gran importancia. Ellas son, finalmente responsables de que la conductividad eléctrica de los metales no sea infinita. También enfatizamos que el problema de electrones en un potencial periódico no surge solamente en el contexto de metales. Muchas de las conclusiones generales se aplican a todo sólido cristalino, y juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de los aislantes y los semiconductores.

4.1. Estructura cristalina

Para distinguir los cristales del resto de los materiales, uno se basa en el hecho de que los átomos en los cristales están dispuestos según un arreglo periódico. Este arreglo consiste en una unidad estructural, normalmente un grupo de átomos o moléculas, llamada base, que se repite en todo el espacio a intervalos regulares. Se describe entonces la estructura de todos los cristales por una red periódica, a cada nodo de esta red se liga la base[23, 24, 25],

Relación lógica: Red + Base = Estructura.

Ya que la naturaleza particular del objeto repetido no tiene influencia sobre la periodicidad de translación, es posible sustituir a cada base por un punto imaginario llamado nodo. El conjunto de estos nodos es la red de translación de la estructura. La red de translación es la característica más importante de la materia condensada. Al dibujar la red de translación de la estructura debemos tener en cuenta que la elección del sitio del primer punto de la red es libre. Por el contrario, después de esta elección todos los demás nodos de la red se fijan, porque el entorno de cada punto debe ser exactamente el mismo.

Concretándonos a los cristales, existen varias operaciones (elementos de simetría) que describen las repeticiones. La repetición periódica por la que se describe la estructura de los cristales viene representada por un conjunto de traslaciones en las tres direcciones del espacio, de tal forma que el cristal puede considerarse como un ordenamiento en tres dimensiones de bloques idénticos. Cada bloque, de una forma y tamaño determinado, se denomina celda unitaria, su tamaño viene dado por la longitud de sus tres lados (a , b , c) y la forma por el valor de los ángulos entre dichos lados (α , β y γ).

4.2. Estructura de bandas

En una estructura cristalina arbitraria los vectores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 en general pueden tener diferentes longitudes y no necesariamente ser ortogonales, sin embargo, se requiere que no sean coplanares. Consideremos las condiciones de frontera periódicas para un sistema en tres dimensiones. Sea un sistema en la forma de paralelepípedo con aristas $n_1\mathbf{a}_1$, $n_2\mathbf{a}_2$ y $n_3\mathbf{a}_3$. En una traslación paralela a \mathbf{a}_1 , el cristal permanece invariante. Además, las condiciones de frontera periódicas requieren que la pendiente y valor de las funciones de onda sean las mismas en la vecindad del cristal. El grupo de translación contiene $n_1n_2n_3$ distintas translaciones, las cuales pueden escribirse como:

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (4.1)$$

con $0 \leq n_i \leq N_i$. La representación irreducible se escribe como,

$$D^k(\mathbf{t}_n) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n}, \quad (4.2)$$

donde \mathbf{k} es ahora un vector. Cada \mathbf{k} corresponde a cada una de las diferentes representaciones irreducibles del grupo. Estas \mathbf{k} se pueden escribir como combinaciones lineales de números de onda de la red primitiva b_1^* , b_2^* y b_3^* y,

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1^* &= \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2^* &= \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \\ \mathbf{b}_3^* &= \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

tenemos distintas representaciones para N_i enteros consecutivos b_i^* . Así hay tantas representaciones irreducibles dadas en la ecuación como hay operaciones de simetría en el grupo de translación, y estas dan todas las representaciones irreducibles del grupo de translación.

Caracterizamos cada estado electrónico por el número de onda \mathbf{k} correspondiente a la representación irreducible de acuerdo a la cual transformamos,

$$\mathbf{t}_n \psi_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \psi_{\mathbf{k}}, \quad (4.4)$$

y definimos las funciones de Bloch $u_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}$. En términos de ésta, la función de onda es:

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.5)$$

donde $u_{\mathbf{k}}$ tiene la simetría translacional completa de la red. Debemos notar que una representación correspondiente a un número de onda \mathbf{k} es la misma como una representación correspondiente a un número de onda \mathbf{k}' dado por:

$$\mathbf{k}' = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.6)$$

donde los m_i son enteros. La suma de este término extra no modifica el valor de alguna de las representaciones de la ec. (4.2). Así tenemos muchas posibilidades para escoger a \mathbf{k} la cual está asociada con alguna representación dada. El conjunto resultante de \mathbf{k} es la zona de Brillouin en tres dimensiones, y los números de onda en la zona de Brillouin se llaman frecuentemente números de onda reducidos.

Notemos que el conjunto de números de onda $m_1 \mathbf{b}_1^* + m_2 \mathbf{b}_2^* + m_3 \mathbf{b}_3^*$ forman una red en el espacio de número de onda. Llamaremos a ésta la red de números de onda y nos referiremos

a los puntos que la forman como los números de onda de la red. En teoría de difracción es más común hablar de la red recíproca, la cual es la red correspondiente en el espacio recíproco. Los vectores de la red recíproca son $2\pi^{-1}$ veces los vectores de la red de números de onda. Es común en física del estado sólido llamar a la red de números de onda, la red recíproca. Sin embargo, es pertinente para evitar ambigüedades con respecto al factor 2π , usar el término red de números de onda. Los símbolos b_1^* , b_2^* y b_3^* son las translaciones de la red primitiva en la red de números de onda. Es útil dar una descripción ilustrativa de los estados y ver el significado de los múltiples números de onda, los cuales pueden asociarse con un estado dado. Consideraremos un potencial que tenga la simetría de translación completa de la red. Debido a la periodicidad, este potencial se puede representar por una serie de Fourier incluyendo sólo ondas planas con número de onda igual a un número de onda de la red. Los estados electrónicos pueden factorizarse en una función de Bloch, $u_{\mathbf{k}}$, y una onda plana, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, la onda plana, así como la función de Bloch, satisfacen las condiciones de frontera periódicas. Debido a que $u_{\mathbf{k}}$ tiene la periodicidad completa de la red, puede representarse en una serie de Fourier conteniendo únicamente ondas planas. Se deduce que los estados propios pueden representarse en una serie de Fourier conteniendo ondas planas con números de onda \mathbf{k} y con números de onda diferentes de \mathbf{k} para la red de números de onda; estos son justamente los números de onda que generan la representación de acuerdo a la cual se transforma $\psi_{\mathbf{k}}$.

Por consecuencia, si pudieramos medir con precisión el momento del electrón en el estado $\psi_{\mathbf{k}}$, podríamos obtener un valor correspondiente para alguno de esos números de onda. El estado $\psi_{\mathbf{k}}$ no es un eigenestado del momento puesto que los electrones moviéndose en un potencial están continuamente intercambiando momento con la red. La periodicidad no contiene componentes de los valores de todos los momentos, eso corresponde justamente a los números de onda los cuales generan las representación apropiada. Tal descripción es una forma de dar un contenido físico a la ambigüedad en la cual el número de onda está asociado con un estado.

Hemos encontrado que un número de onda \mathbf{k} genera una representación irreducible, y que cualquier número de onda que difiere de \mathbf{k} en un número de onda de la red también producirá, por la ec. (4.2), la misma representación irreducible. Para una representación dada debemos seleccionar el más pequeño de estos conjuntos de números de onda para especificar ésta representación. En términos de la red de números de onda, este dominio al cual llamamos la zona de Brillouin contiene todos los puntos más cercanos a $k = 0$ que algún otro número de onda de la red. Esta zona de Brillouin está formada por planos

bisectando los números de onda de la red. Notemos por ejemplo, que la red de empaquetamiento compacto hexagonal (y la hexagonal) tiene una red de número de onda que es hexagonal y la zona Brillouin correspondiente es un prisma hexagonal recto. Cada estado se caracteriza por un número de onda en la zona de Brillouin. Debemos notar que para un cristal macroscópico, como en el caso de una dimensión, esos números de onda están espacialmente muy cercanos dentro de la zona de Brillouin. Podemos observar que hay tantos k 's (permitidos por las condiciones de frontera periódicas) en la primera zona de Brillouin como celdas primitivas en el cristal. Esto se puede ver fácilmente haciendo notar que el volumen de la zona de Brillouin está construido alrededor de cada red de número de onda, esas zonas llenan justamente el espacio y hay una zona por cada red de número de onda. Similarmente, las celdas primitivas en la red de número de onda llenan el espacio y hay una celda por cada número de onda de la red. Finalmente vemos que hay $N_1 N_2 N_3$ números de onda distintos dentro de la celda primitiva de la red de números de onda, y por lo tanto hay también muchos números de onda permitidos en la zona de Brillouin. Este equilibrio entre el número de estados en la zona de Brillouin y el número de celdas primitivas en el cristal será muy importante cuando consideremos la ocupación de las bandas de estados por los electrones en los cristales reales.

Notemos que aunque hay sólo un número finito de números de onda para los cuales hay estados característicos, hay un número infinito de estados electrónicos. Se deduce que para cada número de onda hay un número infinito de estados. A fin de especificar únicamente un estado, entonces, nosotros no especificamos solamente su número de onda, sino un número de estados de cada número de onda adecuado al incremento de la energía. Justamente, como en una dimensión, llamamos al estado de menor energía, para un número de onda dado, el estado de la primera banda. Los estados cercanos a este, pero por arriba de él, que tienen el mismo número de onda están en la segunda banda, y así sucesivamente, únicamente especificamos cada estado al dar su número de onda y su banda indicada. Cada estado de hecho tiene una energía bien definida. Especificamos las energías en la n -ésima banda por la función $E_n(\mathbf{k})$. Recordando que $E_n(\mathbf{k})$ es una función cuasi-continua del número de onda para cada banda. En un cristal grande, con los números de onda permitidos por las condiciones de frontera periódicas espacialmente muy cercanos, la función sería continuamente muy cercana. Este conjunto de funciones $E_n(\mathbf{k})$ es llamado la estructura de bandas de energía en cuestión.

4.3. El potencial periódico

El problema de electrones en un sólido es, en principio, un problema de muchos electrones, además el hamiltoniano total del sólido no sólo contiene los potenciales de un solo electrón describiendo la interacción de los electrones con los núcleos atómicos, contiene también un par de potenciales describiendo las interacciones electrón-electrón. En la aproximación de electrón independiente esas interacciones están representadas por un potencial efectivo de un solo electrón $U(\mathbf{r})$. El problema de como escoger el mejor potencial efectivo es demasiado complicado. Debemos entender que todo aquello que detalle la forma que debe tener el potencial efectivo de un solo electrón, si el cristal es perfectamente periódico, debe cumplir,

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

para todo vector \mathbf{R} de la red de Bravais.

Estamos de esta manera en dirección de examinar las propiedades generales de la ecuación de Schrödinger para un electrón individual,

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi = \varepsilon\psi, \quad (4.8)$$

que resulta del hecho que el potencial U tiene la periodicidad dada en la ec. (4.7). La ecuación de Schrödinger de electrón libre $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$ es un caso especial de la ec. (4.8), un potencial cero sería un ejemplo simple de un 0 período.

Los electrones independientes, cada uno de los cuales obedece la ecuación de Schrödinger de un electrón con un potencial periódico, se conocen como electrones de Bloch (en contraste con los "electrones libres", a los cuales se reducen los electrones de Bloch cuando el potencial periódico es idénticamente cero). Los estados estacionarios de los electrones de Bloch tienen la siguiente propiedad como una consecuencia general de la periodicidad del potencial U :

Teorema de Bloch *Los eigenestados ψ del Hamiltoniano de un electrón $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})$, donde $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ para todo \mathbf{R} en la red de Bravais, deben escogerse en la forma de un onda plana multiplicada por una función que contiene la periodicidad de la red de Bravais,*

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

Donde,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.10)$$

para todo \mathbf{R} en la red de Bravais.

Las ecuaciones anteriores implican que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

El teorema Bloch está algunas veces establecido de esta forma. Los estados propios de H deben ser tomados de manera que con cada ψ haya asociado un vector de onda \mathbf{k} tal que

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}\psi(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

para todo \mathbf{R} de la red de Bravais.

4.4. Condiciones de frontera de Born-Von Karman.

Imponiendo una condición de frontera apropiada sobre las funciones de onda podemos demostrar que el vector de onda \mathbf{K} debe ser real, y concluir en una condición de restricción de valores permitidos de \mathbf{K} . La condición escogida es la generalización natural de la condición de frontera utilizada para la teoría de Sommerfeld del electrón libre en una caja cúbica. Como en ese caso, introducimos el volumen conteniendo los electrones en teoría a través de una condición de frontera de periodicidad macroscópica. A menos que la red de Bravais sea un cubo y L sea un múltiplo entero de la constante de red a , no es conveniente continuar trabajando en un volumen cúbico de lado L . En cambio, es más conveniente trabajar en un volumen equivalente a una celda primitiva de la red de Bravais implícita. Por lo tanto generalizamos las condiciones de frontera periódicas a,

$$\psi(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.13)$$

donde \mathbf{a}_i son los tres vectores primitivos y N_i son todos los enteros de orden $N^{1/3}$, donde $N = N_1N_2N_3$ es el número total de celdas primitivas en el cristal.

Aplicando el teorema de Bloch a la condición de frontera anterior encontramos que,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{iN_i\mathbf{a}_i\cdot\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.14)$$

lo cual requiere que,

$$e^{iN_i\mathbf{a}_i\cdot\mathbf{k}} = 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.15)$$

Cuando \mathbf{k} tiene la forma,

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3, \quad (4.16)$$

requiere que,

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1, \quad (4.17)$$

y en consecuencia debemos tener,

$$x_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \text{ entero.} \quad (4.18)$$

Por lo tanto, la forma general para los vectores de onda de Bloch permitidos es

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \text{ entero.} \quad (4.19)$$

De la ec. (4.19) el volumen $\Delta \mathbf{k}$ del espacio \mathbf{k} por valor permitido de \mathbf{k} es justamente el volumen de un paralelepípedo con lados b_i/N_i ,

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (4.20)$$

Puesto que $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ es el volumen de una celda primitiva de la red recíproca, la ec. (4.20) asegura que el número de vectores de onda permitidos en una celda primitiva de la red recíproca es igual al número de sitios en el cristal.

El volumen de una celda primitiva de la red recíproca es $\frac{(2\pi)^3}{v}$, donde $v = \frac{V}{N}$ es el volumen de una celda primitiva de la red directa, de manera que la ec. (4.20) puede escribirse en la forma alternativa como,

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (4.21)$$

Este es precisamente el resultado encontrado en el caso de electrón libre.

4.5. La superficie de Fermi

El estado base de N electrones libres se construye ocupando todos los niveles k de un solo electrón, con energía $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ menores que ε_f , donde ε_f se determina requiriendo que el número total de niveles de un solo electrón con energía menor a ε_f sea igual al número total de electrones.

El estado base de N electrones de Bloch se construye de forma similar, etiquetados con los números cuánticos n y k , $\varepsilon_n(k)$ no tiene la forma explícita simple para el electrón libre, y k debe estar confinada a una sola celda primitiva de la red recíproca si cada nivel es contado sólo una vez. Cuando el inferior de esos niveles se llena por un número específico de electrones, obtenemos dos tipos de configuraciones totalmente distintas.

1.- Un cierto número de bandas pueden estar completamente llenas, mientras que todas

las otras permanecen vacías. La diferencia en energía entre el nivel superior ocupado y el nivel inferior desocupado (por ejemplo, entre el máximo de bandas ocupadas y el máximo de las bandas vacías) se conoce como la brecha prohibida. Se sabe que sólidos con una brecha prohibida que exceden a $k_B T$ (T cerca de la temperatura ambiente) son aislantes. Si la brecha es comparable a $k_B T$, el sólido es conocido como un semiconductor intrínseco. Debido a que el número de niveles en una banda es igual al número de celdas primitivas en el cristal y a que en cada nivel pueden acomodarse dos electrones (uno por cada espín), una configuración con una brecha puede surgir (aunque no necesariamente) solo si el número de electrones por celda primitiva es par.

2.- Un número de bandas puede estar parcialmente llena. Cuando esto ocurre, la energía de Fermi ε_f , está dentro del rango de energías de una o más bandas. Para cada banda parcialmente llena habrá una superficie en el espacio k , separando los niveles ocupados de los niveles desocupados. El conjunto de todas estas superficies se conoce como la superficie de Fermi, y es la generalización para los electrones de Bloch de la esfera de Fermi de electrón libre. Las partes de la superficie de Fermi que surgen de las bandas individuales parcialmente llenas son conocidas como brechas de la superficie de Fermi. Sabemos que un sólido tiene propiedades metálicas si una superficie de Fermi existe.

Analíticamente, la brecha de la superficie de Fermi en la n -ésima banda es aquella superficie en el espacio k determinada por:

$$\varepsilon_n(k) = \varepsilon_f. \quad (4.22)$$

Así la superficie de Fermi es una superficie de energía constante en el espacio k , tal como la familia de equipotenciales de teoría electrostática son superficies de energía constante en el espacio real.

Puesto que la $\varepsilon_n(k)$ es periódica en la red recíproca, la solución completa, ec. (4.22), para cada n es una superficie en el espacio k con la periodicidad de la red recíproca. Cuando una brecha de la superficie de Fermi se representa por la estructura periódica completa, se dice que está descrita en un esquema de zona repetida. Frecuentemente, sin embargo, es preferible tomar justamente cada brecha de la superficie de Fermi de manera que cada nivel físicamente distinto sea representado por cada punto de la superficie. Esto se consigue representando cada brecha por esa porción de la superficie periódica completa contenida dentro de una sola celda primitiva de la red recíproca. Tal representación se describe como un esquema de zona reducida. La celda primitiva escogida es frecuentemente, la primera zona de Brillouin.

4.6. Densidad de niveles

Debemos frecuentemente calcular cantidades que son sumas sobre los niveles electrónicos de varias propiedades de un solo electrón. Tales cantidades son de la forma,

$$Q = 2 \sum_{n,k} Q_n(k), \quad (4.23)$$

donde para cada n la suma es sobre todos los valores permitidos de \mathbf{k} dando niveles físicamente distintos, es decir, todo \mathbf{k} dado en la forma de la ec. (4.19) incluido en una sola celda primitiva.

En los límites de un cristal macroscópico, los valores permitidos (ec. (4.19)) de \mathbf{k} están muy cercanos y la suma puede ser reemplazada por una integral, puesto que el volumen del espacio \mathbf{k} , por valor permitido de \mathbf{k} (ec. (4.21)), tiene el mismo valor como en el caso de electrón libre. La expresión derivada en el caso de electrón libre permanece válida, y encontramos que,

$$q = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{dk}{(2\pi)^3} Q_n(k), \quad (4.24)$$

donde la integral es sobre una celda primitiva.

Si $Q_n(K)$ depende de n y \mathbf{k} solamente a través de la energía $\varepsilon_n(K)$, entonces por analogía con el caso de electrón libre podemos definir una densidad de niveles por unidad de volumen $g(\varepsilon)$ de manera que q tenga la forma,

$$q = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q(\varepsilon). \quad (4.25)$$

Comparando estas expresiones tenemos que,

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad (4.26)$$

donde $g_n(\varepsilon)$, la densidad de niveles en la n -ésima banda, está dada por,

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)), \quad (4.27)$$

donde la integral es sobre una celda primitiva.

Una representación alternativa de la densidad de niveles puede construirse notando que, como en el caso de electrón libre,

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{V} \times \left(\begin{array}{l} \text{el número de vectores permitidos} \\ \text{en la } n\text{-ésima banda en el rango de} \\ \text{energía de } \varepsilon \text{ a } \varepsilon + d\varepsilon \end{array} \right)$$

El número de vectores de onda permitidos en la n -ésima banda en este rango de energías es justamente el volumen de una celda primitiva en el espacio \mathbf{k} , con $\varepsilon \leq \varepsilon(k) \leq \varepsilon + d\varepsilon$, dividido por el volumen por vector de onda permitido, $\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Así,

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \times \left\{ \begin{array}{l} 1, \varepsilon \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon + d\varepsilon, \\ 0, \text{ en otra forma} \end{array} \right\},$$

dato que $d\varepsilon$ es infinitesimal, esto puede también ser expresado como una integral de superficie. Sea $S_n(\varepsilon)$ la porción de la superficie $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon$ dentro de la celda primitiva, y sea $\delta k(\mathbf{k})$ la distancia perpendicular entre las superficies $S_n(\varepsilon)$ y $S_n(\varepsilon + d\varepsilon)$ en el punto \mathbf{k} , entonces,

$$g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k(k). \quad (4.28)$$

Para encontrar una expresión explícita para $\delta k(k)$ notemos que, puesto que $S_n(\varepsilon)$ es una superficie de energía constante, el gradiente de $\varepsilon_n(k)$, $\nabla \varepsilon_n(k)$, es un vector normal a esa superficie cuya magnitud es equivalente a la razón de cambio de $\varepsilon_n(k)$ en la dirección normal; es decir,

$$\varepsilon + d\varepsilon = \varepsilon + \|\nabla \varepsilon_n(k)\| \delta k(k), \quad (4.29)$$

y puesto que,

$$\delta k(k) = \frac{d\varepsilon}{\|\nabla \varepsilon_n(k)\|}, \quad (4.30)$$

sustituyendo la ec. (4.30) en la ec. (4.28), llegamos a la forma

$$g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{d\varepsilon}{\|\nabla \varepsilon_n(k)\|} \quad (4.31)$$

y tenemos una relación entre la densidad de niveles y la estructura de bandas.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo presentamos nuestros resultados del cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los nitruros semiconductores AlN, GaN, InN y los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x . Hemos considerado cinco valores para la concentración $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$. En todos los casos propuestos hemos considerado únicamente la estructura cristalina de la fase wurzita.

5.1. Modelo de cálculo

Los cálculos se realizaron utilizando la aproximación no relativista FP-LAPW dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La energía de correlación e intercambio de los electrones se describe en la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

Para calcular la convergencia de la energía total representamos las funciones base hasta un radio de corte $R_{MT} * K_{max} = 7 Ry$ para los compuestos binarios y para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$; mientras que para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ utilizamos un radio de corte $R_{MT} * K_{max} = 8 Ry$. Los valores del radio de MT fueron de 1.6 Bohr para N, 1.9 para Al, 2.00 para Ga y 2.33 para In en todos los casos, con esto aseguramos tener la máxima carga dentro de la esfera de MT.

En la estructura wurzita (WZ) los átomos están en un arreglo con las posiciones para el catión (Al, Ga, In) en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ y el N localizado en $(0, 0, u)$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u)$, siendo u el parámetro interno de separación anión-catión.

Iniciamos nuestro estudio optimizando las constantes de red de los compuestos binarios AlN, GaN y InN partiendo de la estructura ideal de la wurzita, es decir, utilizamos la razón

$\frac{c}{a} = 1.633$ y el parámetro interno $u = 0.375$. La optimización de la estructura cristalina la realizamos utilizando un proceso iterativo hasta que la energía total del cálculo convergiera a $\Delta E = 0.01 \text{ mRy}$ como una función de las tres variables V , $\frac{c}{a}$ y u . Para el posterior cálculo de los compuestos ternarios trabajamos de inicio con la celda unitaria optimizada del GaN (4 átomos por celda unitaria), la cual posee, de acuerdo a las Tablas Cristalográficas, el grupo espacial $P6_3mc$. Utilizamos entonces el modelo de la supercelda, que en este estudio es del doble del tamaño de la celda unitaria ($2 \times 2 \times 2$) conteniendo inicialmente 16 átomos de Ga y 16 de N, realizamos entonces las sustituciones de Ga por Al o In para concentraciones de $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 , obteniendo los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Con estas concentraciones optimizamos las constantes de red del cristal en función del mínimo de la energía total, calculada hasta $\Delta E = 0.01 \text{ mRy}$, como una función de las tres variables V , $\frac{c}{a}$ y u para cada una de las nuevas concentraciones. En todos los cálculos hemos considerado a los electrones Ga3d y In4d como electrones del “core”, ya que de acuerdo a su configuración electrónica, las capas Ga3d y In4d están completamente llenas.

5.2. Resultados de las propiedades estructurales de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$

5.2.1. Resultado de nuestro cálculo para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

En la Tabla 5.1 resumimos los resultados obtenidos para las constantes de red y para el parámetro interno u de los compuestos propuestos en este trabajo de tesis, tanto de los compuestos binarios que utilizamos de inicio, así como para los compuestos ternarios, y comparamos con datos experimentales y con otros cálculos que utilizan diversos métodos teóricos.

Tabla 5.1: Constantes de red en Å y parámetro interno u para GaN, AlN y $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

Sistema	Este trabajo	Otros cálculos	Experimental
GaN	a	3.1660 ^f , 3.1890 ^g , 3.2000 ^h 3.1800 ⁱ , 3.1986 ^j , 3.1700 ^k	3.1890 ^a , 3.1892 ^b , 3.1880 ^c 3.1900 ^d , 3.1890 ^l
	c	5.1540 ^f , 5.1850 ^g , 5.2200 ^h 5.1898 ⁱ , 5.2262 ^j , 5.1510 ^k	5.1850 ^a , 5.1850 ^b , 5.1856 ^c 5.1890 ^d , 5.1850 ^l
	u	0.3770 ^f , 0.3768 ^g , 0.3760 ^h 0.3760 ⁱ , 0.3772 ^j , 0.3768 ^k	0.3768 ^a , 0.3770 ^d , 0.3770 ^l
$\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$	a	Ver Ref. [55, 69, 70]	Ver Ref. [67, 68, 62]
	c	Ver Ref. [71, 63]	
	u		
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	a	Ver Ref. [55, 69, 70]	Ver Ref. [67, 68, 62]
	c	Ver Ref. [71, 63]	
	u		
$\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$	a	Ver Ref. [55, 69, 70]	Ver Ref. [67, 68]
	c	Ver Ref. [71, 63]	
	u		
AlN	a	3.0920 ^f , 3.084 ^g , 3.1000 ^h 3.0610 ⁱ , 3.10954 ^j , 3.098 ^k	3.1120 ^a , 3.11 ^d , 3.1106 ^e 3.112 ^l
	c	4.954 ^f , 4.9948 ^g , 5.010 ^h 4.8976 ⁱ , 4.9939 ^j , 4.9599 ^k	4.9820 ^a , 4.98 ^d , 4.9795 ^e 4.982 ^l
	u	0.3821 ^f , 0.3814 ^g , 0.3800 ^h 0.3820 ⁱ , 0.3819 ^j , 0.3819 ^k	0.3819 ^a , 0.3821 ^d , 0.382 ^l
^a Ref. [13] S. Strite	^g Ref. [56] A. F. Wright	Ref. [67] S. Yoshida	
^b Ref. [51] T. Detchprohm	^h Ref. [57] C. Bungaro	Ref. [68] F. Yun	
^c Ref. [52] M. Leszczynski	ⁱ Ref. [58] J. Serrano	Ref. [62] Kin Man Yu	
^d Ref. [53] H. Schulz	^j Ref. [59] A. Zoroddu	Ref. [69] M. Goano	
^e Ref. [54] M. Tanaka	^k Ref. [60] P. Carrier	Ref. [70] K. Chen	
^f Ref. [55] Z. Dridi	^l Ref. [61] K. E. Miyano	Ref. [71] F. Sökeland Ref. [63] B. V. Robouch	

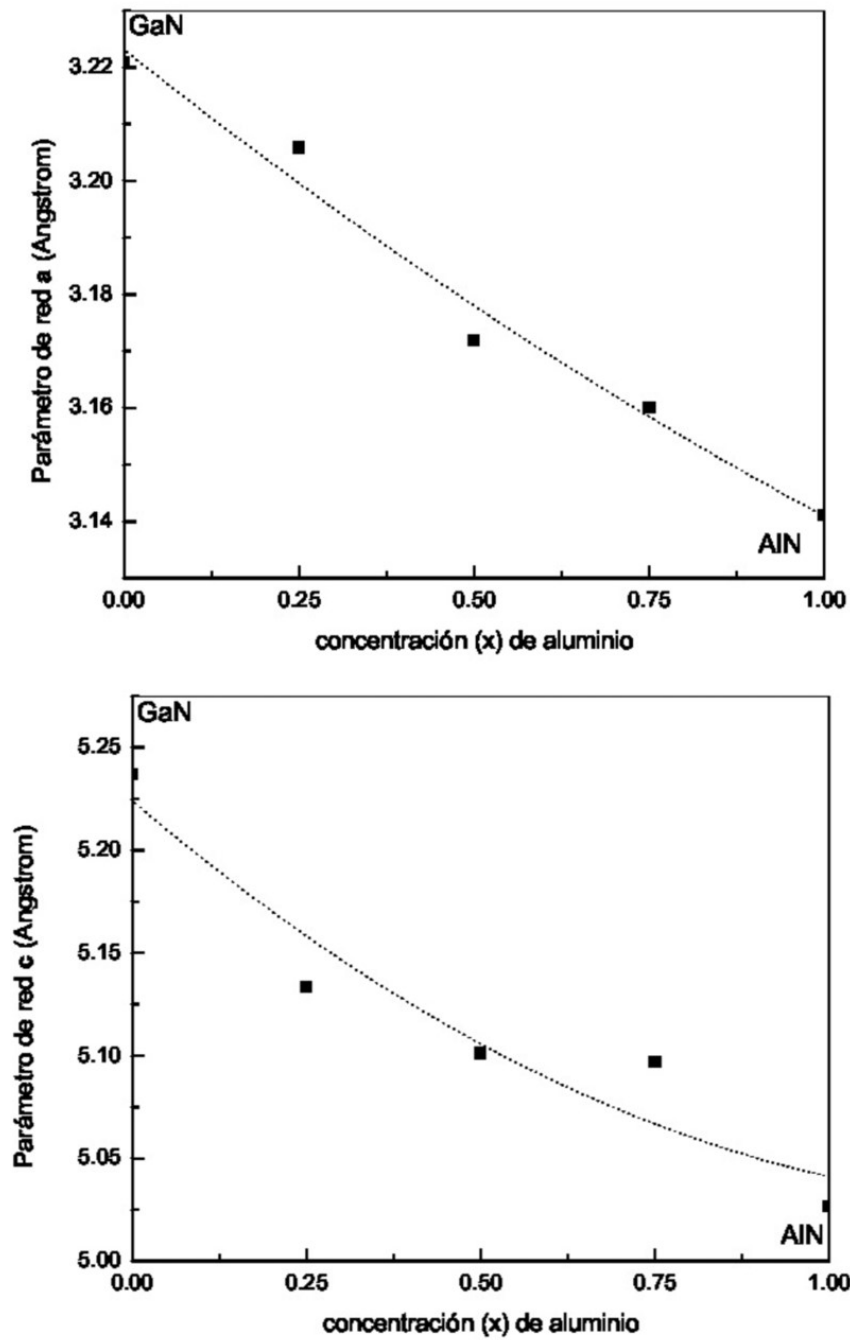


Figura 5.1: Variación de las constantes de red del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x . Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea a trazos el ajuste propuesto.

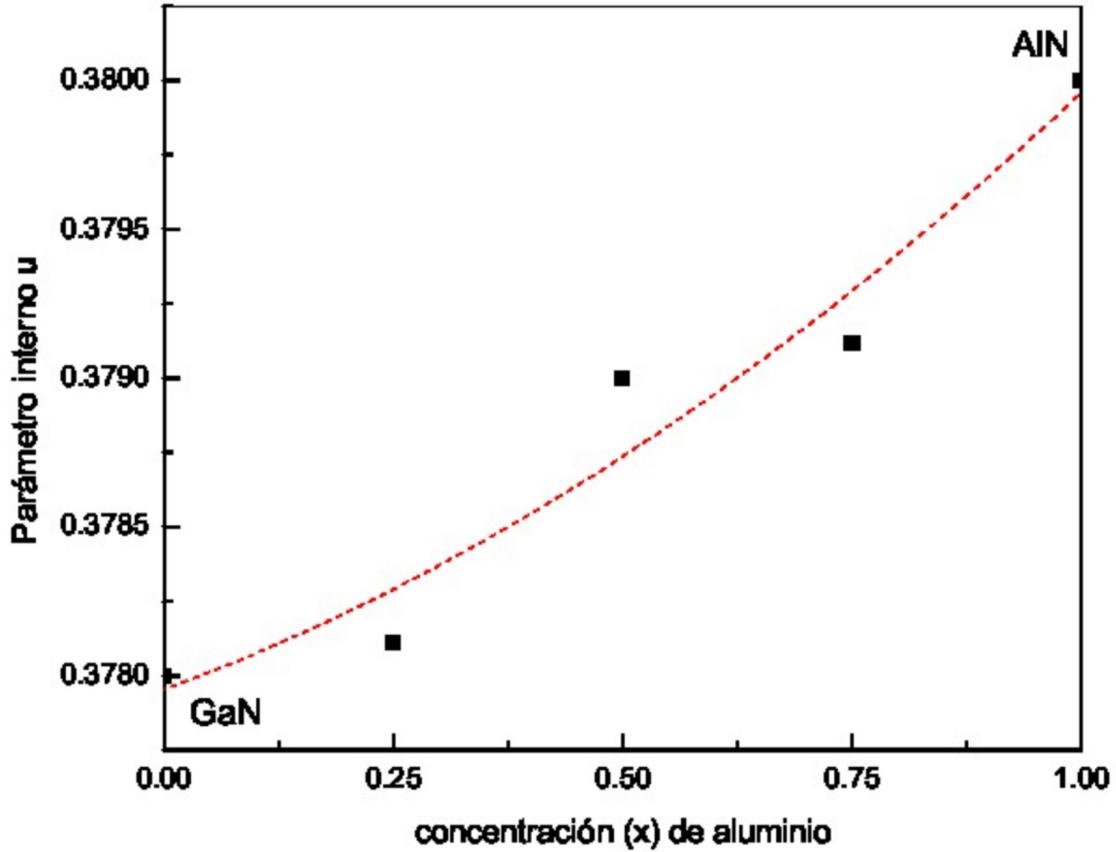


Figura 5.2: Variación del parámetro interno u del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x . Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto.

Los valores para las constantes de red y para el parámetro interno u optimizados, como función de la concentración, los mostramos gráficamente en las Figura 5.1 y 5.2. De estas figuras, podemos observar que ambas constantes, la constante de red a y la constante de red c , decrecen cuando se incrementa la concentración de aluminio, esto debido a la diferencia que existe entre los radios iónicos del Al^{3+} y del Ga^{3+} , los cuales tienen valores de 0.39 Å y 0.47 Å respectivamente. Por lo tanto, debido a que el radio del ión aluminio Al^{3+} es más pequeño, al aumentar la concentración de este, disminuye la distancia entre átomos dando una constante de red menor.

En la Figura 5.2 observamos la variación del parámetro interno u con la concentración. El cálculo de la variación de este importante parámetro con la concentración no había

sido realizado anteriormente, todos los autores de trabajos teóricos, consultados y citados en la Tabla 5.1 utilizan la interpolación de los compuestos binarios para reportar el valor de este parámetro. Sin embargo, experimentalmente, utilizando la técnica EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) se puede investigar la estructura a nivel local de los compuestos, tanto binarios como ternarios, con esta técnica se puede determinar para un elemento particular: la longitud del enlace, la fracción de ocupación y el tipo de vecinos, entonces es posible, en principio, comparar los resultados obtenidos en este trabajo, reportados en la Tabla 5.2, con los resultados experimentales.

Tabla 5.2: Distancia en Å y número de vecinos al catión central (Ga) para GaN, AlN y $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

	átomo	Número	Distancia	átomo	Número	Distancia
GaN	N	3	1.96627	Ga	6	3.22089
	N	1	1.97953	Ga	6	3.21157
promedio			1.9696			3.2162
$\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$	N	3	1.95387	Ga o Al	5	3.16467
	N	1	1.94116	Ga o Al	1	3.16358
promedio			1.95079			3.16449
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	N	3	1.93257	Ga o Al	5	3.13997
	N	1	1.93335	Ga o Al	1	3.13889
promedio			1.93276			3.13979
$\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$	N	3	1.92530	Ga o Al	5	3.13021
	N	1	1.92861	Ga o Al	1	3.12915
promedio			1.92613			3.13003
AlN	N	3	1.91040	Al	6	3.09934
	N	1	1.91269	Al	6	3.14108
promedio			1.91097			3.12021

K. E. Miyano *et. al.*[61] reportan los parámetros estructurales a y c de los compuestos GaN y AlN con valores de 3.189 Å, 5.185 Å, 3.112 Å y 4.982 Å, y el parámetro interno u con valores de 0.377 y 0.382, mientras que utilizando la técnica EXAFS reportan para GaN puro $r_{\text{Ga-N}} = 1.950$ Å y $r_{\text{Ga-Ga}} = 3.171$ Å los valores para las distancias $r_{\text{Ga-Ga}}$ y $r_{\text{Ga-Al}}$, en el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ se muestran en la referencia citada; Kin Man Yu *et. al.*[62] reportan de mediciones experimentales para una concentración de $0 \leq x \leq 0.6$ en

el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ la dependencia en la longitud del enlace con la composición; B. V. Robouch *et. al.*[63] realizan un trabajo teórico usando un modelo de tetraedros para el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ para calcular estas distancias.

Las distancias calculadas, $r_{\text{Ga-N}}$ y $r_{\text{Ga-Al}}$ tomando como catión central al Ga, en este trabajo se reportan en la Tabla 5.2, de los valores reportados se puede observar que hay una muy buena concordancia entre los valores calculados en este trabajo con los resultados experimentales dados en las referencias[61, 62, 63], sobre todo en los compuestos binarios ya que en los compuestos ternarios, nuestro modelo propuesto, unicamente sustituye Al por Ga.

Con respecto al compuesto ternario, los trabajos teóricos toman la aproximación del cristal virtual (VCA) como punto de inicio, ejemplo de ello se encuentra en los trabajos realizados por Z. Dridi *et. al.* [55], M. Goano *et. al.* [69], K. Chen F. *et. al.* [70] y Sökeland *et. al.* [71]. Experimentalmente se ha medido, junto con las propiedades electrónicas, el parámetro c tal como se puede ver en los trabajos realizados por S. Yoshida *et. al.* [67] y F. Yun *et. al.* [68]. En la Figura 5.3 se muestra la comparación de nuestros cálculos para el parámetro de red c con los resultados experimentales reportados en estas referencias. Podemos observar la buena correlación en la tendencia que existe entre ambos resultados ya que la diferencia obtenida entre nuestros cálculos y los datos experimentales es menor a los 0.5 Å, lo cual consideramos una buena aproximación, puesto que los cálculos que utilizan GGA tienden a sobreestimar el valor de la constante de red.

Por otro lado Y. Koide *et. al.* [75], D. K. Wickenden *et. al.* [76], K. Itoh *et. al.* [79], a partir de sus resultados experimentales, asumen que el comportamiento de la constante c con la concentración obedece la ley de Vegard, esto lo podemos atribuir a que estos autores trabajan en un pequeño rango de concentraciones, menor que 0.35 ($x \leq 0.35$), rango en el cual es difícil notar la no linealidad del parámetro de red c . Así mismo, de las figuras 5.1 y 5.2 se puede observar claramente que no existe una relación lineal entre los parámetros de red y el parámetro u , con la concentración, es decir, no siguen la ley de Vegard. Para calcular la desviación de la ley de Vegard, los resultados mostrados en las Figuras 5.1 y 5.2 son ajustados a las expresiones siguientes:

$$a(x) = xa_A + (1-x)a_B - \epsilon_a x(1-x), \quad (5.1)$$

$$c(x) = xc_A + (1-x)c_B - \epsilon_c x(1-x), \quad (5.2)$$

$$u(x) = xu_A + (1-x)u_B - \epsilon_u x(1-x), \quad (5.3)$$

donde $a(x)$, $c(x)$ y $u(x)$ corresponden a las constantes de red del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $a_{A,B}$, $c_{A,B}$ y $u_{A,B}$ son las constantes de red de los compuestos binarios

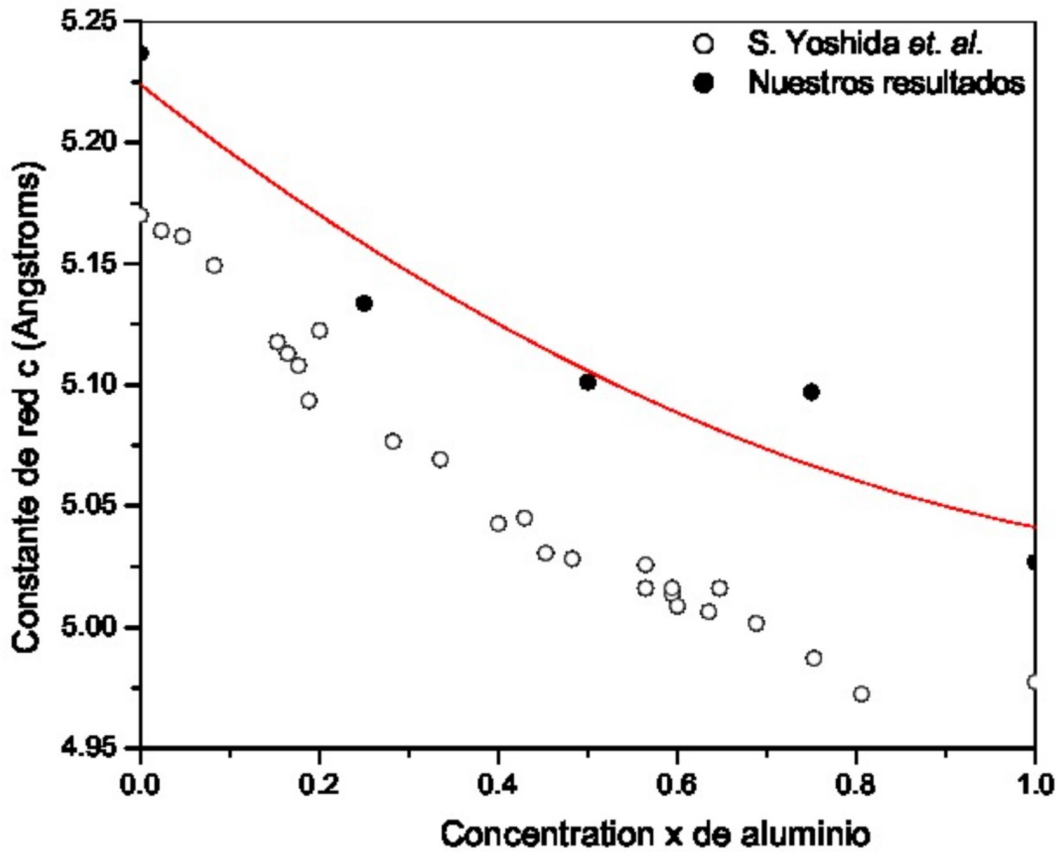


Figura 5.3: Variación de la constante de red c del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x de aluminio. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en este trabajo, la línea continua, el ajuste propuesto y los círculos abiertos los resultados experimentales mostrados en las referencias [67, 68].

optimizadas ($A=\text{AlN}$ y $B=\text{GaN}$) y ϵ_a , ϵ_c y ϵ_u son los parámetros de desviación respectivos. Ajustando los resultados de la Tabla 5.1, mostrados en las Figuras 5.1 y 5.2 a las ecuaciones (5.1) a (5.3) obtenemos los resultados para las desviaciones de el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$: $\epsilon_a = 0.0113 \text{ \AA}$, $\epsilon_c = 0.1179 \text{ \AA}$ y $\epsilon_u = 0.0011$.

De estos resultados podemos observar que tanto para las constantes de red a y c como para el parámetro interno, u , la desviación es positiva, correspondiendo a una curvatura positiva.

5.2.2. Resultado de nuestro cálculo para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

En la Tabla 5.3 resumimos los resultados de nuestro trabajo de la optimización de las constantes de red para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ y comparamos con datos experimentales y cálculos obtenidos en la literatura. Cabe mencionar que en la revisión que realizamos en la literatura, por ejemplo, en las referencias [8, 13, 50], los cuales son artículos de revisión, se reportan muy pocos resultados experimentales para el parámetro interno u del semiconductor InN . Como primera conclusión notemos que los parámetros a y c aumentan al incrementar la composición de indio, esto debido a la diferencia en los radios iónicos, el radio iónico del In^{3+} tiene un valor de 0.76 Å el cual es mayor que el radio iónico del Ga^{3+} . Los resultados de nuestros cálculos los mostramos en la Figura 5.4 para los parámetros de red y en la Figura 5.5 para el parámetro interno u . De estas figuras se observa de manera más clara la no linealidad en la relación entre parámetros y concentración. Cuando ajustamos los resultados mostrados en las Figuras 5.4 y 5.5 a las mismas expresiones que para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, (ec. (5.1) a (5.3)), ahora con $\text{A}=\text{InN}$ y $\text{B}=\text{GaN}$, obtenemos para el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$: $\epsilon_a = -0.1445$ Å, $\epsilon_c = -0.1884$ Å y $\epsilon_u = 0.0001$. Podemos observar que para las constantes de red ambos parámetros de desviación son negativos, mientras que para el parámetro interno u la desviación es positiva, aunque su valor es muy pequeño. Es decir la concavidad es hacia arriba para los parámetros estructurales, mientras que es opuesta para el parámetro u .

T. Miyajima *et. al.*[64] de mediciones experimentales para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con concentraciones $x \leq 0.21$, utilizando la técnica EXAFS, reportan los valores para las distancias entre átomos $d_{\text{In-Ga}}$ y $d_{\text{In-In}}$ de 3.22-3.30 Å y 3.25-3.30 Å respectivamente, y también la distancia $d_{\text{In-N}}$ la cual está entre 1.85-2.21 Å. En nuestro caso obtenemos que los valores para las distancias $d_{\text{In-Ga}}$, $d_{\text{In-In}}$ y $d_{\text{In-N}}$ para $0 \leq x \leq 0.25$ están en el rango 3.216-3.322 Å y 1.969-2.034 Å respectivamente; T. Miyajima *et. al.*[65] utilizando la técnica EXAFS miden la distancia $d_{\text{In-In}}$ y $d_{\text{In-N}}$ reportando los valores de $d_{\text{In-N}} = 2.15$ Å y $d_{\text{In-In}} = 3.53$ Å, también reportan los valores para los parámetros de red de $a = 3.536$ y $c = 5.701$ Å respectivamente, de nuestros resultados obtenemos que la distancia $d_{\text{In-N}}$ y $d_{\text{In-In}}$ son de 2.162 Å y 3.531 Å respectivamente; Y. Nanishi *et. al.*[83] trabajando con el compuesto InN y utilizando la técnica EXAFS miden la distancia entre In-In y In-N reportando los valores de $d_{\text{In-N}} = 2.14$ y $d_{\text{In-In}} = 3.53$ Å. En la tabla 5.4 reportamos las distintas distancias calculadas en este trabajo, tomando como átomo central al Ga.

El compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ también ha sido estudiado por diversos grupos, Z. Dri-

Tabla 5.3: Constantes de red en Å y parámetro interno u para GaN, InN y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

Sistema		Este trabajo	Otros cálculos			Experimental	
GaN	a	3.22089	3.1660 ^j	3.189 ^k	3.2000 ^l	3.1890 ^a	3.1892 ^b
			3.1800 ^m	3.1986 ⁿ	3.17 ^o	3.1880 ^c	3.19 ^d
	c	5.23685	5.1540 ^j	5.185 ^k	5.2200 ^l	5.1850 ^a	5.185 ^b
			5.1898 ^m	5.2262 ⁿ	5.151 ^o	5.18561 ^c	5.189 ^d
	u	0.37800	0.3770 ^j	0.3768 ^k	0.3760 ^l	0.3768 ^a	0.377 ^d
0.3760 ^m			0.3772 ⁿ	0.3768 ^o			
Ga ₇₅ In ₂₅ N	a	3.32980	Ver [55, 74]			Ver [72]	
	c	5.39875					
	u	0.37905					
Ga ₅₀ In ₅₀ N	a	3.41285	Ver [55, 74]			Ver [73]	
	c	5.52567					
	u	0.37918					
Ga ₂₅ In ₇₅ N	a	3.49695	Ver [55, 74]				
	c	5.63328					
	u	0.37964					
InN	a	3.54403	3.520 ^j	3.501 ^k	3.480 ^l	3.5365 ^e	3.5378 ^f
			3.525 ^m	3.614 ⁿ	3.546 ^o	3.548 ^g	3.540 ^h
	c	5.72285	5.675 ^j	5.669 ^k	5.64 ^l	5.7039 ^e	5.7033 ^f
			5.68583 ^m	5.8836 ⁿ	7162 ^o	5.76 ^g	5.705 ^h
	u	0.38061	0.3799 ^j	0.3784 ^k	0.378 ^l		
		0.379 ^m	0.37929 ⁿ	0.379 ^o			

^aRef. [13] S. Strite^hRef. [82] K. Kubota

Ref. [55] Z. Dridi

^bRef. [51] T. Detchprohm

Ref. [72] S. Nakamura

^cRef. [52] M. Leszczynski^kRef. [56] A. F. Wright

Ref. [73] Zhu Xue-Liang

^dRef. [53] H. Schulz^lRef. [57] C. Bungaro

Ref. [74] M. Ferhat

^eRef. [6] V. Yu. Davydov^mRef. [58] J. Serrano^fRef. [80] W. PaszkowiczⁿRef. [59] A. Zoroddu^gRef. [81] T. L. Tansley^oRef. [60] P. Carrier

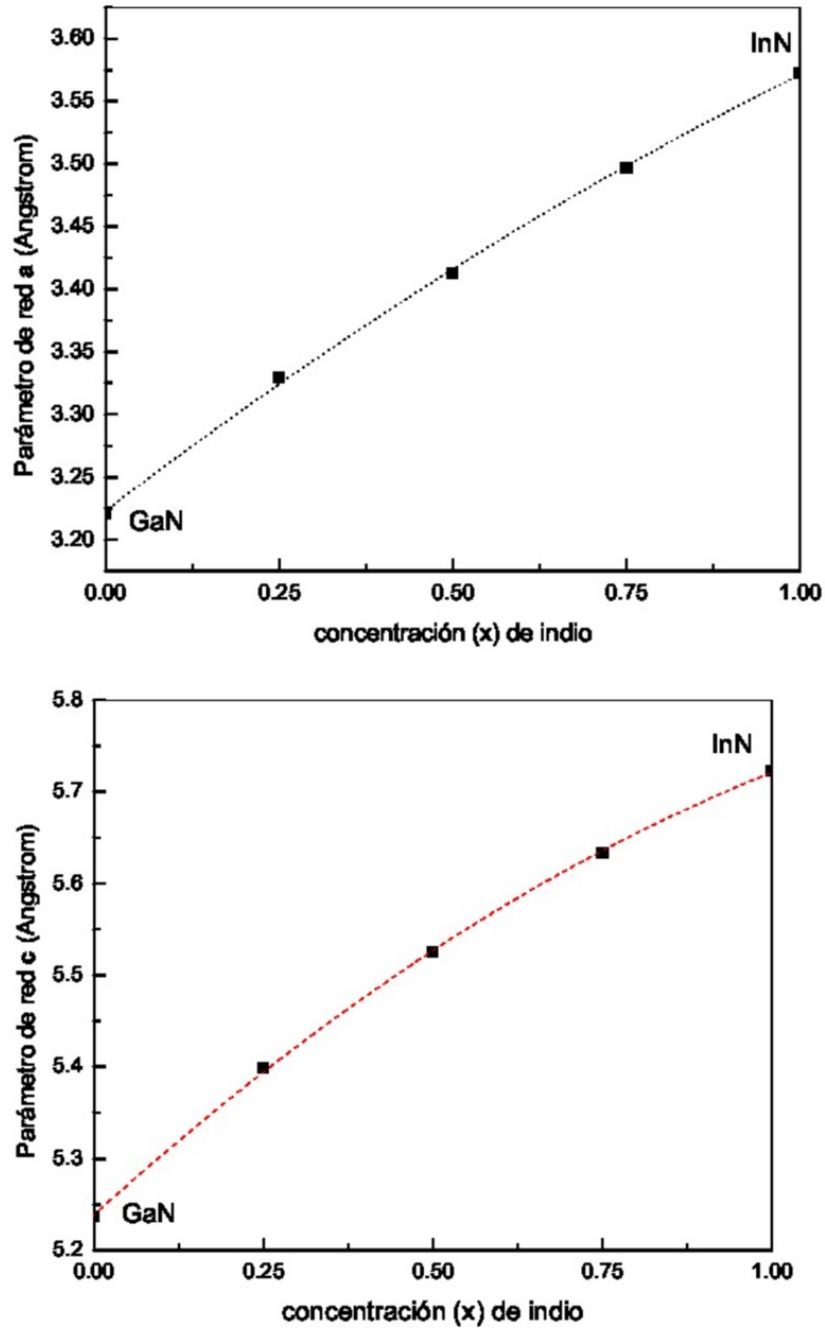


Figura 5.4: Variación de las constantes de red a y c del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x de indio. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto.

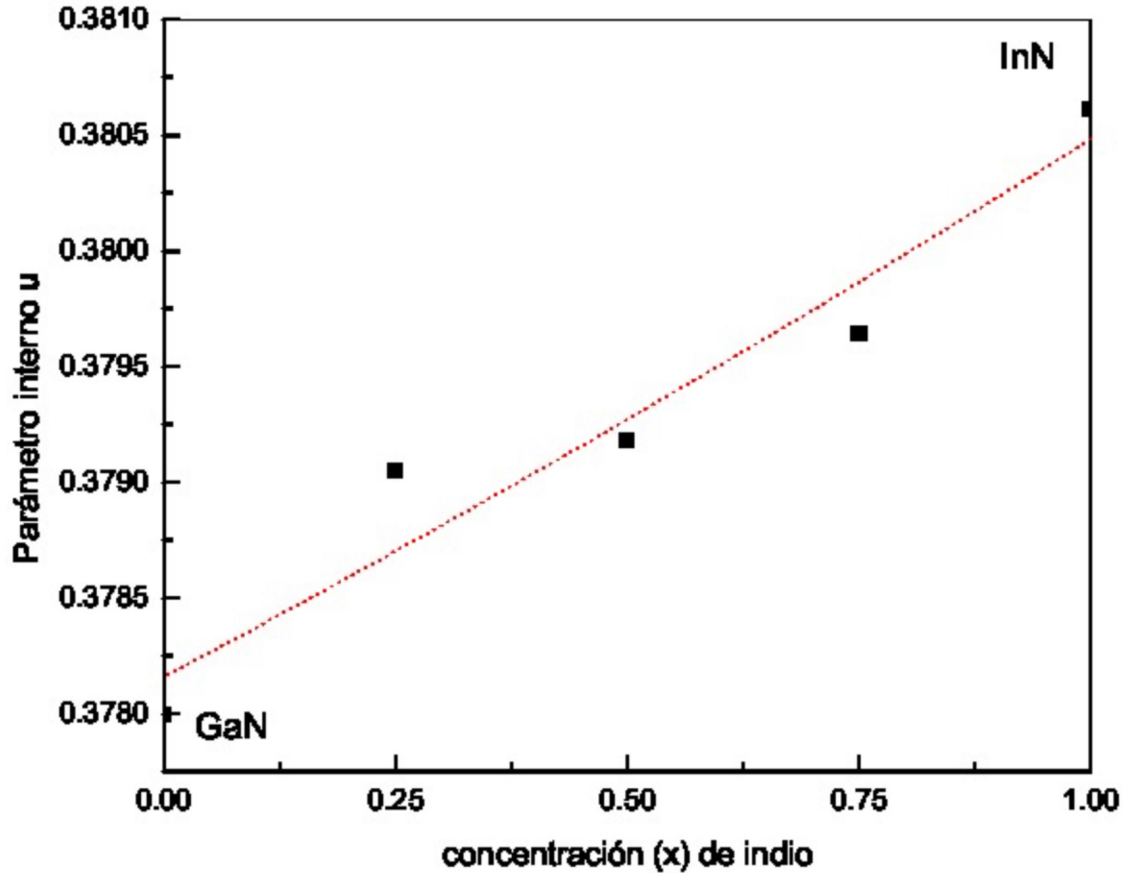


Figura 5.5: Variación del parámetro interno u del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración x de indios cuadros negros representan los valores obtenidos en nuestros cálculos y la línea el ajuste propuesto.

di *et. al.*[55] usando FP-LAPW con LDA y la aproximación de cristal virtual; J. Serrano *et. al.*[58] trabajan dentro de la DFT con LDA para la cual usan la forma de Ceperley-Alder para la energía de correlación e intercambio; A. Zoroddu *et. al.*[59] usando primeros principios dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad utilizando pseudopotenciales ultrasuaves en ambos métodos utilizan LDA y GGA; P. Carrier *et. al.*[60] usando ondas planas, pseudopotenciales y el método LAPW con LDA; M. Goano *et. al.*[69] usando pseudopotenciales y la aproximación del cristal virtual; y C. Stampfl *et. al.*[84] usando DFT con LDA y la aproximación de gradiente generalizado de Perdew *et. al.*. Sin embargo debido al uso de diversos métodos teóricos y a la poca información experimental, no se ha establecido una única tendencia en los resultados para los parámetros estructurales como

Tabla 5.4: Distancia en Å y número de vecinos al catión central para GaN, InN y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

	átomo	Número	Distancia	átomo	Número	Distancia
GaN	N	3	1.96627	Ga	6	3.22089
	N	1	1.97953	Ga	6	3.21157
promedio			1.9696			3.2162
$\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	N	3	2.03032	Ga o In	6	3.31398
	N	1	2.04640	Ga o In	6	3.32980
promedio			2.03434			3.32189
$\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$	N	3	2.08043	Ga o In	6	3.39349
	N	1	2.09522	Ga o In	6	3.41285
promedio			2.08413			3.40317
$\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$	N	3	2.12977	Ga o In	6	3.46549
	N	1	2.13862	Ga o In	6	3.49695
promedio			2.13198			3.48122
InN	N	3	2.15721	Ga o In	6	3.51774
	N	1	2.17817	Ga	6	3.54403
promedio			2.16245			3.53088

función de la concentración para este compuesto.

5.3. Resultados de las propiedades electrónicas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

Antes de presentar nuestros resultados, realicemos una breve revisión de los resultados experimentales y teóricos obtenidos en la literatura.

5.3.1. Resultados obtenidos en la literatura para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

La preparación experimental del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ fue realizada a finales de los 70's por Hagan *et. al.* [85] y también por Baranov *et. al.* [86]. Para este compuesto, varios grupos han medido, entre otras propiedades la constante de red c , el parámetro óptico de curvatura δ (optical bowing factor), el cual mide la desviación respecto de la linealidad;

y la variación de la banda de energía prohibida (E_{gap}) como función de la concentración. Por ejemplo, S. Yoshida *et. al.* [67], midieron la constante de red c y la variación del gap energético en un rango para la concentración de $0 \leq x \leq 1$ usando muestras crecidas por la técnica MBE. Comparando nuestros resultados con los de este autor observamos una buena correlación en todo el rango de concentración para la constante de red c . Sin embargo, esto no sucede para la variación de la banda de energía prohibida (E_{gap}), aunque nuestros cálculos muestran la misma tendencia que los resultados experimentales hasta una concentración de $x = 0.7$. S. Yoshida *et. al.* no dan un valor exacto para δ , sugiriendo solamente que el valor debe ser pequeño. Y. Koide *et. al.* [75] reportan un parámetro $\delta = 1$, en un rango $0 \leq x \leq 0.4$ usando muestras crecidas por la técnica MOVPE. Este grupo también sugiere que la variación del parámetro c con la concentración sigue la ley de Vegard, es decir, el comportamiento es lineal. D. K. Wickenden *et. al.* [76] reportan un valor de $\delta = -0.8$ en un rango de $0 \leq x \leq 0.4$ usando muestras crecidas por la técnica MOCVD, sus resultados confirman que los parámetros de red cumplen con la ley de Vegard. El grupo de F. Yun *et. al.* [68] reporta la variación del gap en función de la concentración en todo el rango de concentración $0 < x < 1$, dando un valor positivo para δ cercano a 1. Comparando los resultados obtenidos por este grupo con los nuestros, vemos que es en este caso, donde nuestros resultados muestran una mejor correlación en cuanto a la variación de la banda de energía prohibida (E_{gap}) como función de la concentración. Estos autores sugieren también que las constantes de red tienen una desviación de la ley de Vegard. K. Itoh *et. al.* [79] asumen que el parámetro de red obedece la ley de Vegard y reportan la variación de la banda de energía prohibida (E_{gap}) en función de la concentración en el rango $0 < x < 0.3$ dando un valor para δ positivo y cercano a 1. T. Takeuchi *et. al.* [88] reportan, de sus datos experimentales, un valor para δ de 0.25 para una concentración entre $0 \leq x \leq 0.25$, mientras que M. A. Khan *et. al.* [87] con base a sus resultados sugieren también un valor pequeño para δ . Estos autores reportan que en su trabajo cubrieron un rango, para la concentración, entre $0 \leq x \leq 1$ usando muestras crecidas por la técnica MOCVD, aunque en la gráfica correspondiente para la banda de energía prohibida (E_{gap}) como función de la concentración solo se observan valores para la concentración de hasta 0.5

Con respecto a la parte teórica encontramos diversos resultados empleando distintos métodos. Z. Dridi *et. al.* [55] utilizando primeros principios con LDA optimizan las constantes de red de los compuestos binarios y para el cálculo de los compuestos ternarios utilizan Ley de Vegard, reportando un valor de $\delta = 0.71$; A. F. Wright *et. al.* [56] trabajan dentro del

marco DFT-LDA, sus cálculos fueron realizados usando el método de pseudopotenciales y ondas planas (PWPP), reportando un valor de $\delta = 0.53$; M. Goano *et. al.* [69] usando el método de potenciales semiempíricos y la interpolación de los parámetros de los compuestos binarios (utilizando nuevamente ley de Vegard) que toman directamente de resultados experimentales, reportan un valor para $\delta = 0.069$; K. Chen *et. al.* [70] utilizando dinámica molecular y DFT-LDA reportan un $\delta = 0.026$; S. K. Pugh *et. al.* [89] utilizando el método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ reportan un valor cercano a cero, trabajan los compuestos ternarios utilizando Ley de Vegard.

Estos valores, obtenidos en la literatura, los mostramos en la Tabla 5.3 donde reportamos también el valor obtenido en este trabajo.

Tabla 5.5: Resultados experimentales y teóricos obtenidos de la literatura para el parámetro óptico de curvatura δ del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ como función de la concentración x de aluminio.

Método	δ [eV]	Método	δ [eV]
Exp. ^a	≈ 0	Teo. ^g	0.710
Exp. ^b	1	Teo. ^h	0.0690
Exp. ^c	≈ 1	Teo. ⁱ	1.4000
Exp. ^d	≈ 0	Teo. ^j	≈ 0
Exp. ^e	≈ 1	Teo. ^k	≈ 0
Exp. ^f	1	Teo. ^l	0.0775
Exp. ^m	1.4		

^a Ref. [67] S. Yoshida	^g Ref. [55] Z. Dridi
^b Ref. [68] F. Yun	^h Ref. [69] M. Goano
^c Ref. [75] K. Koide	ⁱ Ref. [70] K. Chen
^d Ref. [87] M. A. Khan	^j Ref. [76] Wickenden
^e Ref. [88] T. Takeuchi	^k Ref. [89] S. K. Pugh
^f Ref. [90] O. Ambacher	^l Valor calculado en este trabajo.
^m Ref. [8] W. Walukiewicz	

De los resultados mencionados anteriormente podemos observar que:

- Los resultados donde se cubre todo el rango de concentraciones, tanto teórica como experimentalmente, es con los cuales los resultados obtenidos en nuestro trabajo

concuerdan mejor.

- Para aquellos trabajos donde solo se cubre un rango en la concentración $x \leq 0.4$, podemos asumir que el comportamiento es lineal.
- Los resultados obtenidos no dependen del método utilizado para el crecimiento de las muestras.

5.3.2. Resultados obtenidos en la literatura para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

El grupo de P. Ruterana *et. al.* [96] reportan los primeros resultados de este compuesto ternario, a finales de los 80's, crecido con un alto grado de ordenamiento sobre zafiro en dirección (0001) utilizando la técnica MOCVD; T. Takeuchi *et. al.* [88] usando muestras crecidas con la técnica MOVPE sobre sustratos de zafiro en dirección [0001] reportan un valor de 3.2 para δ trabajando en un rango de concentración $x \leq 0.20$. Ellos argumentan que debido a la tensión biaxial ejercida, debida a la diferencia en los parámetros de red del sustrato y la muestra, el valor de δ debe ser menor para una estructura relajada. S. Nakamura *et. al.* [91] crecen muestras de este material utilizando la técnica MOCVD en un rango de concentraciones entre $0 \leq x \leq 0.4$, reportando un $\delta = 1$, para su ajuste utilizan el valor de $E_{gap}(\text{InN}) = 1.95$ eV; M. D. McCluskey *et. al.* [92] experimentalmente hallan un valor para el parámetro δ de 3.8 a temperatura ambiente, esto para concentraciones $x \leq 0.125$, para su ajuste utilizan el valor de $E_{gap}(\text{InN}) = 1.8$ eV. C. Wetzal *et. al.* [93] usando muestras crecidas por MOVPE sobre sustratos de zafiro en dirección (0001) reportan un valor de $\delta = 0.9$ para una concentración $x \leq 0.2$, para su ajuste utilizan el valor de $E_{gap}(\text{InN}) = 1.89$ eV. J. Wu *et. al.* [95] en el rango $0 \leq x \leq 0.5$ de concentración encuentran un valor para δ de aproximadamente 1.4 eV., las muestras que utilizan para ello fueron crecidas en sustratos de zafiro utilizando la técnica MBE; S. Pereira *et. al.* [77] trabajando con el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con $x \leq 0.25$ predicen un comportamiento lineal para la variación del gap energético con la concentración dentro del rango de concentraciones que manejan, también sugieren, de la extrapolación de sus resultados, que el valor para el gap de energía del compuesto In_xN es menor del valor 1.89 que se había tomado como referencia, J. Wu *et. al.* [78] experimentalmente reportan un valor para $\delta = 1.4$ trabajando con el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con $x \leq 0.5$.

Teóricamente C. Caetano *et. al.* [94] reportan un valor para δ de 1.44 utilizando primeros principios y GQCA para el compuesto libre de tensiones (unstrained); Z. Dridi *et. al.*

Tabla 5.6: Resultados experimentales y teóricos obtenidos de la literatura para el parámetro óptico de curvatura δ en $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

Método	δ [eV]	Método	δ [eV]
Exp. ^a	2.50	Teo. ^g	1.70
Exp. ^b	3.20	Teo. ^h	0.1677
Exp. ^c	1.00	Teo. ⁱ	1.05
Exp. ^d	3.5	Teo. ^j	1.44
Exp. ^e	2.6	Teo. ^k	0.9990
Exp. ^f	1.4	Exp. ^l	1.70
Exp. ^l	1.4		

^a Ref. [6] Davydov	^g Ref. [55] Z. Dridi
^b Ref. [88] T. Takeuchi	^h Ref. [56] A. F. Wright
^c Ref. [91] S. Nakamura	ⁱ Ref. [69] M. Goano
^d Ref. [92] M. McCluskey	^j Ref. [94] C. Caetano
^e Ref. [93] C. Wetzel	^k Este trabajo.
^f Ref. [95] J. Wu	^l Ref. [8] W. Walukiewicz
^o Ref. [77] S. Pereira	ⁿ Ref. [78] J. Wu

[55] utilizando primeros principios DFT-LDA reportan un valor para δ de 1.7 usando la aproximación del cristal virtual (VCA); M. Goano *et. al.* [69] utilizando un método semiempírico y pseudopotenciales junto con la interpolación de los parámetros de los compuestos binarios los cuales toman directamente de resultados experimentales reportan un valor para $\delta = 0.1677$; A. F. Wright *et. al.* [56] reportan un $\delta = 1.02$ utilizando el método de primeros principios y una base de ondas planas, trabajando en la estructura zinc-blenda, argumentando que debido a la poca diferencia entre las energías del estado base para ambas estructuras deberían tener un comportamiento similar en esta propiedad electrónica.

Como podemos observar de la revisión realizada, los autores, en su ajuste, utilizan valores desde 1.8 a 1.95 eV para el E_{gap} del InN, además. El rango de concentraciones que trabajan es diverso, desde 0.12 hasta 0.5, razón por la cual, los valores de δ resultan muy dispersos. Con respecto a los resultados teóricos observamos la misma tendencia para todas las aproximaciones realizadas y métodos empleados. Los valores obtenidos de la revisión, los mostramos en la Tabla 5.4, junto con el resultado obtenido en este trabajo.

5.3.3. Resultado de nuestro cálculo para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

Los valores obtenidos de nuestros cálculos para la variación del gap de energía como una función de la concentración los resumimos en la Tabla 5.5 y los mostramos esquemáticamente en la Figura 5.6.

Tabla 5.7: Valores calculados para la banda de energía prohibida para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como función de la concentración

Compuesto	$E_{gap}(\text{eV})$	Compuesto	$E_{gap}(\text{eV})$
GaN	1.76876	GaN	1.76876
$\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$	2.31993	$\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	1.08846
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	2.83000	$\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$	0.87077
$\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$	3.51193	$\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$	0.48981
AlN	4.02731	InN	0.29933

Se observa de la Figura 5.6 que el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ sigue una relación casi lineal, mientras que el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ es evidente que se aleja de la relación lineal. Los resultados para ambas gráficas los ajustamos a una función cuadrática de la siguiente forma:

$$E_g(x) = xE_{g,AN} + (1-x)E_{g,GaN} - \delta x(1-x), \quad (5.4)$$

donde $E_g(x)$ es el valor de la energía de banda prohibida del compuesto ternario $\text{A}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{In}$), $E_{g,AN}$ es el valor de la energía de banda prohibida para AlN o InN y $E_{g,GaN}$ es el valor de la energía de banda prohibida del GaN, δ es el coeficiente del término cuadrático. Al sustituir los valores de la Tabla 5.5 en la ecuación (5.4) obtenemos que el valor del parámetro $\delta = 0.0775$ para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\delta = 0.9990$ para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

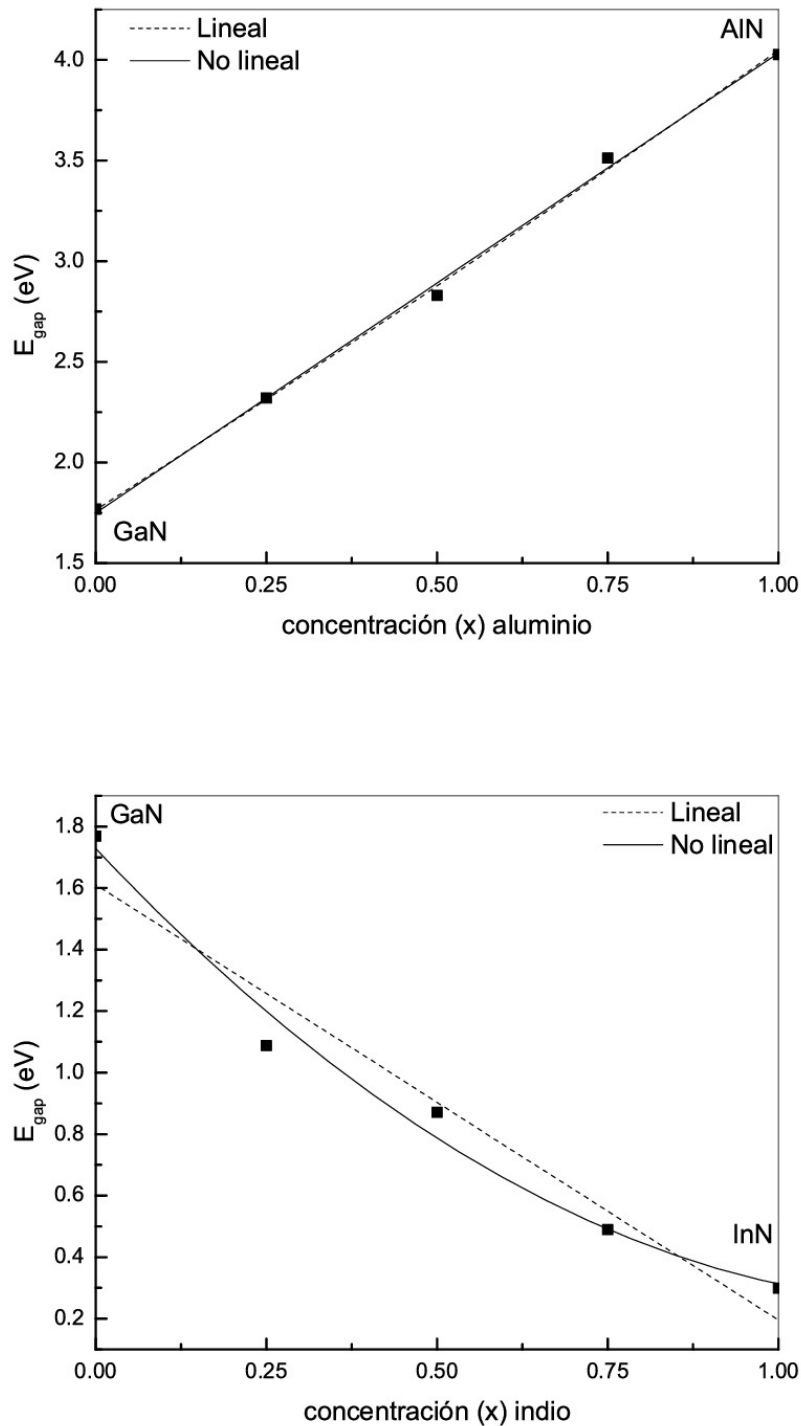


Figura 5.6: Variación de la banda de energía prohibida E_{gap} como función de la concentración x para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Los cuadros negros representan los valores obtenidos en este trabajo, la línea a trazos representa el ajuste lineal (Ley de Vegard) y la línea continua el ajuste cuadrático propuesto en la ecuación (5.4)

De los cálculos realizados y las referencias citadas podemos concluir lo siguiente:

- En el crecimiento de las muestras se emplearon diversos métodos de crecimiento tales como MBE, MOCVD, MOVPE, con los cuales se obtiene muestras de alta calidad cristalina y con los diversos métodos utilizados los resultados obtenidos muestran la misma tendencia tanto en las constantes de red como en las propiedades electrónicas.
- Nuestros resultados de los cálculos para los compuestos binarios son acordes con los resultados experimentales y con los resultados teóricos, lo que nos permitió abordar el problema de los compuestos ternarios. Generando para su estudio una supercelda siguiendo el mismo proceso utilizado en los compuestos binarios.
- Los resultados obtenidos para las constantes de red, en especial para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, tomando como referencia los valores obtenidos para el parámetro c , nos muestra que entre nuestros cálculos y los valores experimentales reportados en la referencia[67] la correlación es buena en todo el rango de concentraciones. Esto nos permite asegurar que nuestros cálculos fueron realizados de manera correcta para los compuestos ternarios.
- El valor de los parámetros de desviación para las constantes de red son positivos así como el parámetro interno u para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, lo que concuerda con resultados experimentales y teóricos. Por otro lado, para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ el parámetro de desviación para u es positivo mientras que el parámetro de desviación para las constantes de red son ambos negativos.
- Se reporta en nuestro trabajo por primera vez el parámetro interno u . En los trabajos teóricos realizados por otros autores no se reporta este valor y experimentalmente este parámetro se mide indirectamente utilizando la técnica *EXAFS*, de donde observamos la buena correlación que existe entre ambos valores.
- De los resultados experimentales, sin diferencia en la manera en que fueran crecidas las muestras (MBE, MOCVD, MOVPE), todas ellas se crecen sobre sustratos de zafiro en dirección $[0001]$ y la mayoría de los trabajos se centra en un limitado intervalo de concentraciones ($0 \leq x \leq 0.5$), es por esto que se hallan diversos valores para δ . Sin embargo, los experimentos en donde se realiza todo el barrido en la concentración, es con los cuales nuestros resultados reproducen de manera mas acertada la tendencia de los parámetros c y δ .

- El valor $\delta = 0,0775$ para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ se encuentra en el intervalo de la mayoría de los valores reportados tanto teóricos como experimentales que reportamos en la Tabla 5.3
- Para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ el parámetro δ es igual a 0.9990. En el trabajo de C. Caetano [94] se muestra la optimización, que a nuestro criterio sería la más completa, como primer paso realiza estadística para hallar todas las posibles configuraciones y seguidamente utiliza primeros principios. En cuanto a las distintas configuraciones realizadas, no reporta variaciones en el parámetro u (tal vez debido a la posterior relajación de la estructura es que halla una relación lineal para los parámetros de red). En cuanto al trabajo teórico la mayoría de los autores siguen la ley de Vegard para hallar el valor del parámetro u , en especial los que utilizan pseudopotenciales.

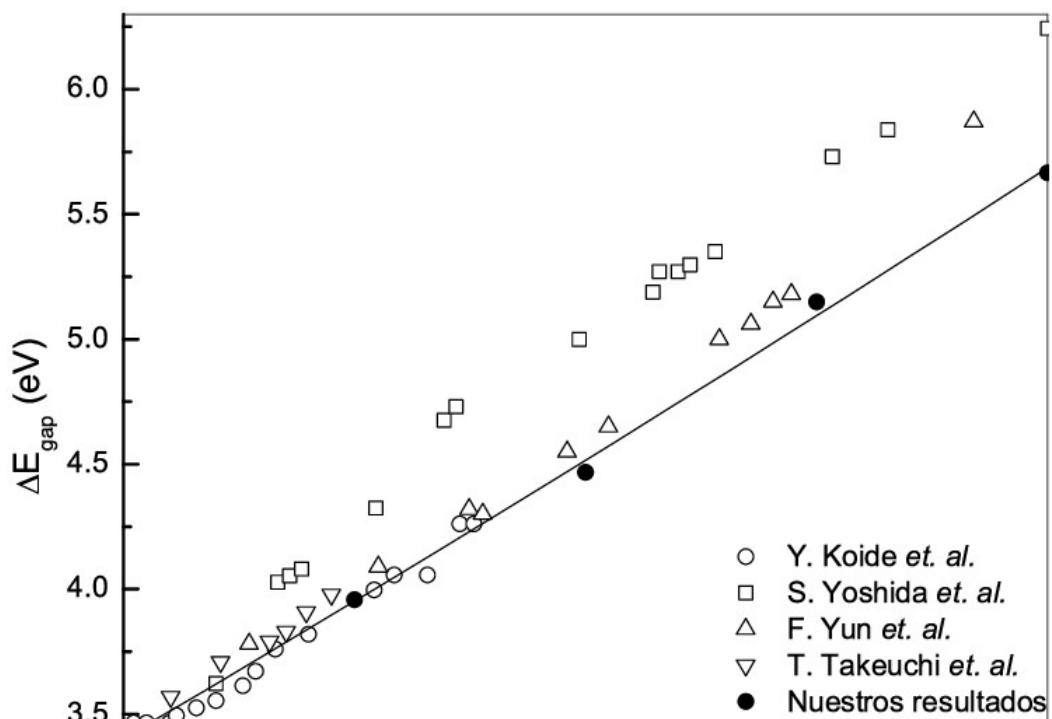
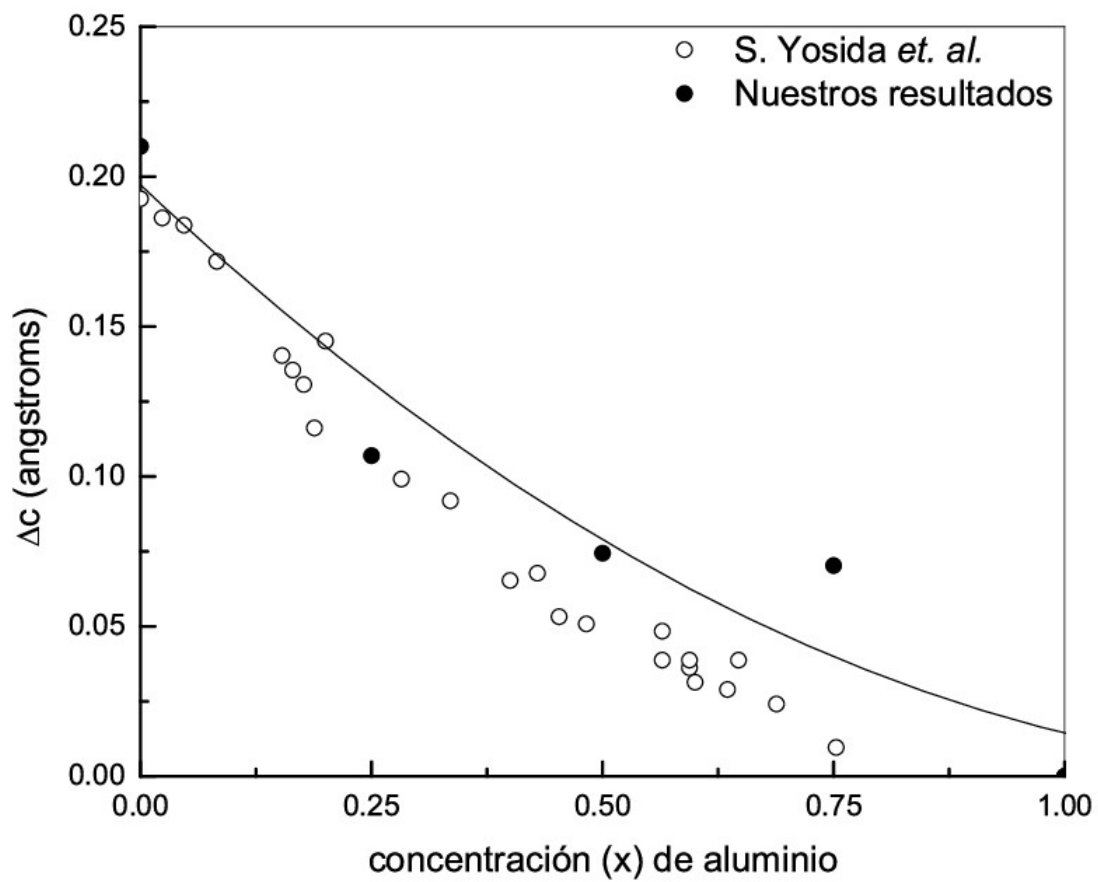
En la Figura 5.7 mostramos una comparación entre los valores obtenidos en este trabajo y los resultados experimentales obtenidos para el parámetro de red c y la banda de energía prohibida (E_{gap}) para el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ reportada por Yoshida *et. al.*[67].

De las Figura 5.7 correspondientes al compuesto ternario $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ se observa que los resultados obtenidos de nuestros cálculos reproducen de excelente forma los resultados de estas dos cantidades medidas experimentalmente.

En el caso del compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, Figura 5.8, los datos experimentales para la banda de energía prohibida (E_{gap}), muestran una desviación de la tendencia obtenida en este trabajo, esto lo podríamos atribuir al rango de composición en los respectivos trabajos experimentales ($0 \leq x \leq 0.5$), y al hecho de que el valor de la banda de energía prohibida (E_{gap}) del InN que tomaron para sus ajustes difiere significativamente del valor aceptado para el gap de energía, que se encuentra entre 0.7 y 0.8 eV[6]. Esta es la razón de la gran diferencia en los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados para el valor de δ tanto experimental como teóricamente.

Así mismo, después de realizar la optimización de las constantes de red y del parámetro interno u , y de calcular la variación de la banda de energía prohibida con la concentración, calculamos la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas correspondientes a los compuestos binarios y ternarios propuestos. Nuestras observaciones de la variación que existe en la banda de energía prohibida como función de la concentración, $E_{gap}(x)$, se resume en las siguientes líneas.

- En el caso del compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, Figuras 5.9–5.13, se observan tres



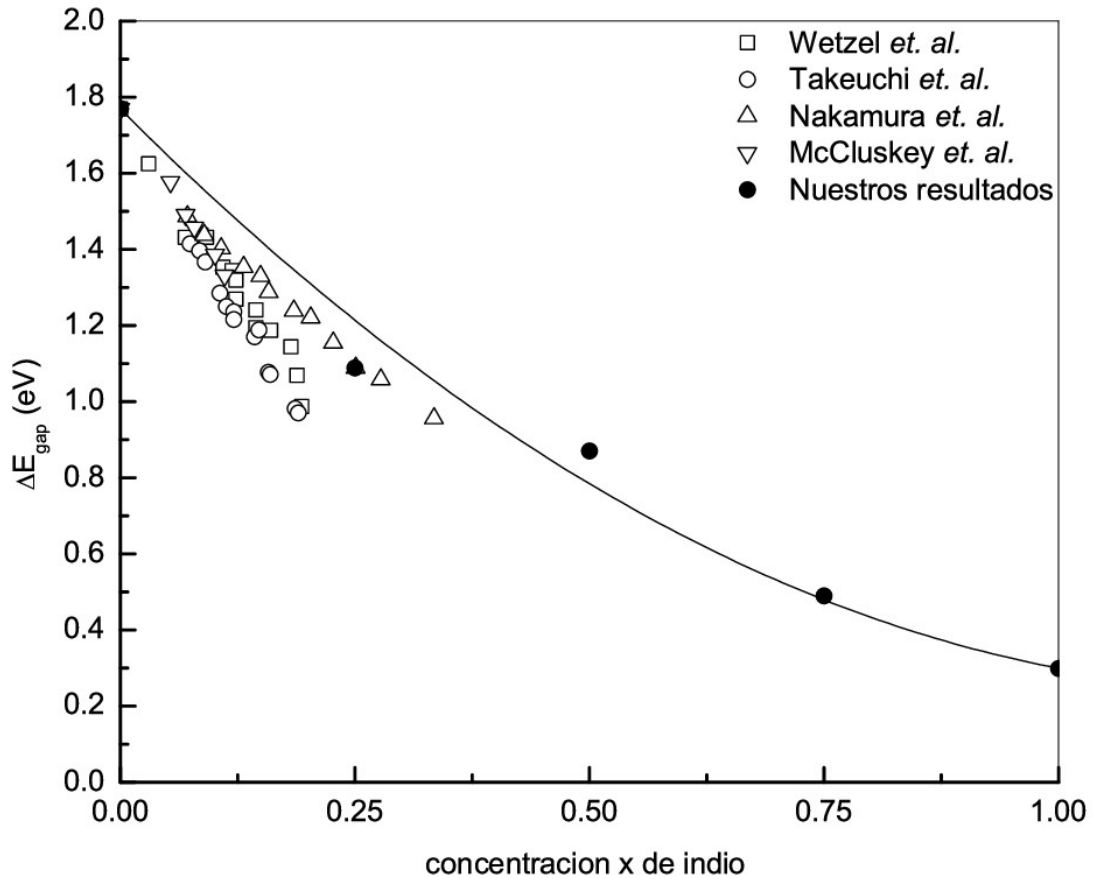


Figura 5.8: ΔE_{gap} para $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como una función de la composición x . Los puntos vacíos representan los datos experimentales, los puntos negros son nuestros datos reportados en la Tabla 5.5, la línea sólida representa el ajuste propuesto.

regiones energéticas claramente definidas, a saber:

1. La banda de valencia de baja energía, alrededor de -12.0 eV, disminuye al incrementar la concentración de aluminio.
2. En base a las Figuras 5.9 a 5.13, podemos observar que alrededor del nivel de Fermi, la banda de valencia y las dos primeras bandas de conducción no presentan cambios significativos cuando se varía la concentración. Los cambios se observan en las bandas de conducción de más alta energía.
3. Con referencia a las Figuras 5.9 a 5.13, no se observa inversión en el orden de las bandas en el punto Γ .

4. Los compuestos AlN y GaN tienen el mismo ordenamiento en las bandas y este orden es el que se mantiene en el compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.
- En el caso $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ observamos las siguientes tres regiones claramente definidas.
 1. Tomando como referencia las Figuras 5.14 a 5.18 podemos observar la aparición de la banda de valencia de baja energía en la región de -14.0 a -15.0 eV.
 2. Como en el caso de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, para $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, se observa que no existe inversión en el orden de las bandas en el punto Γ , como se muestra en las Figuras 5.14 a 5.18.
 3. En el caso de la banda de valencia alrededor del nivel de Fermi y de las dos primeras bandas de conducción no se observan cambios significativos cuando se varía la concentración, los cambios se observan en las bandas de conducción de mayor energía y de las bandas valencia de baja energía. El ancho de la banda de valencia disminuye al incrementar la concentración de indio

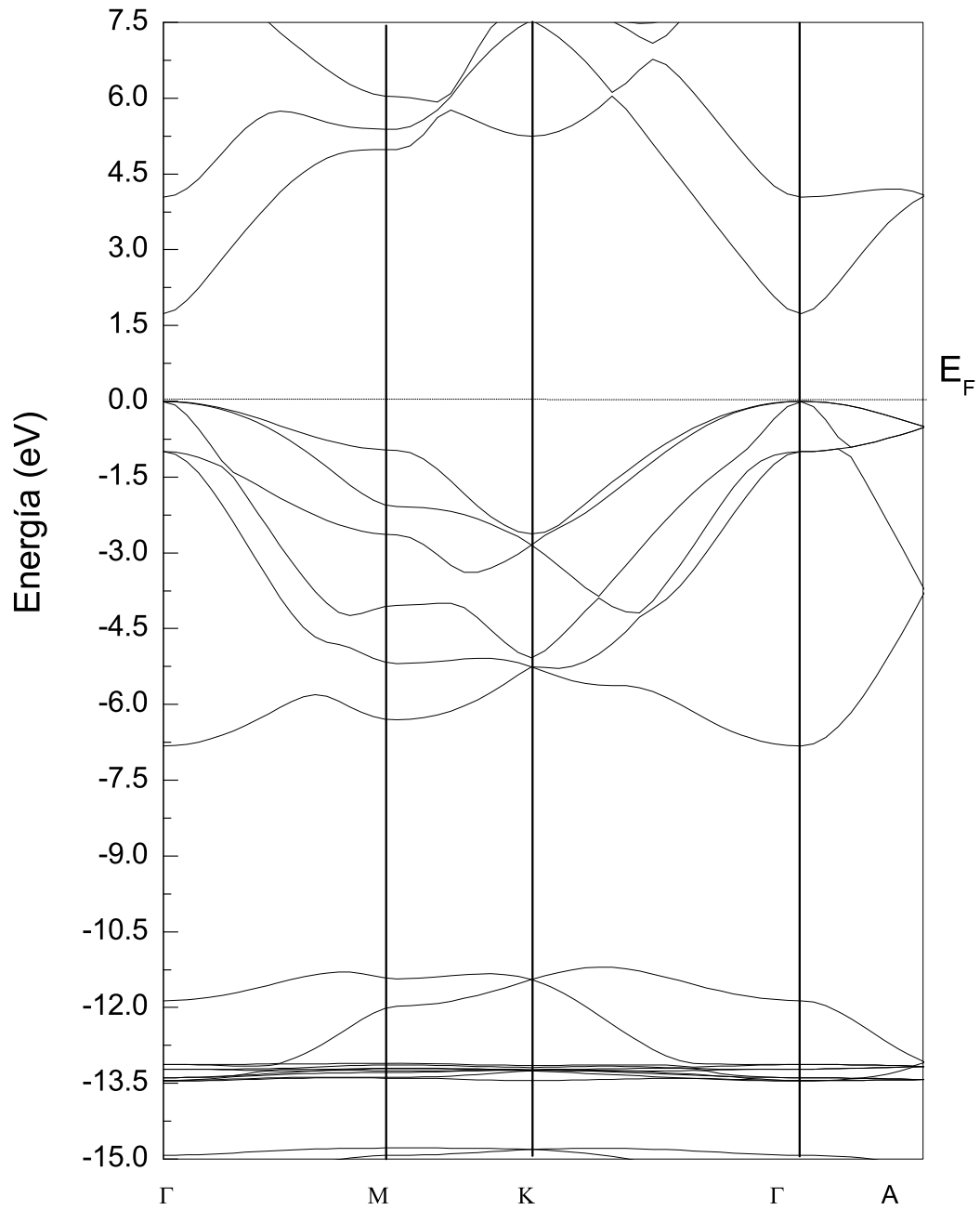


Figura 5.9: Estructura de bandas para el compuesto GaN como función de la concentración x .

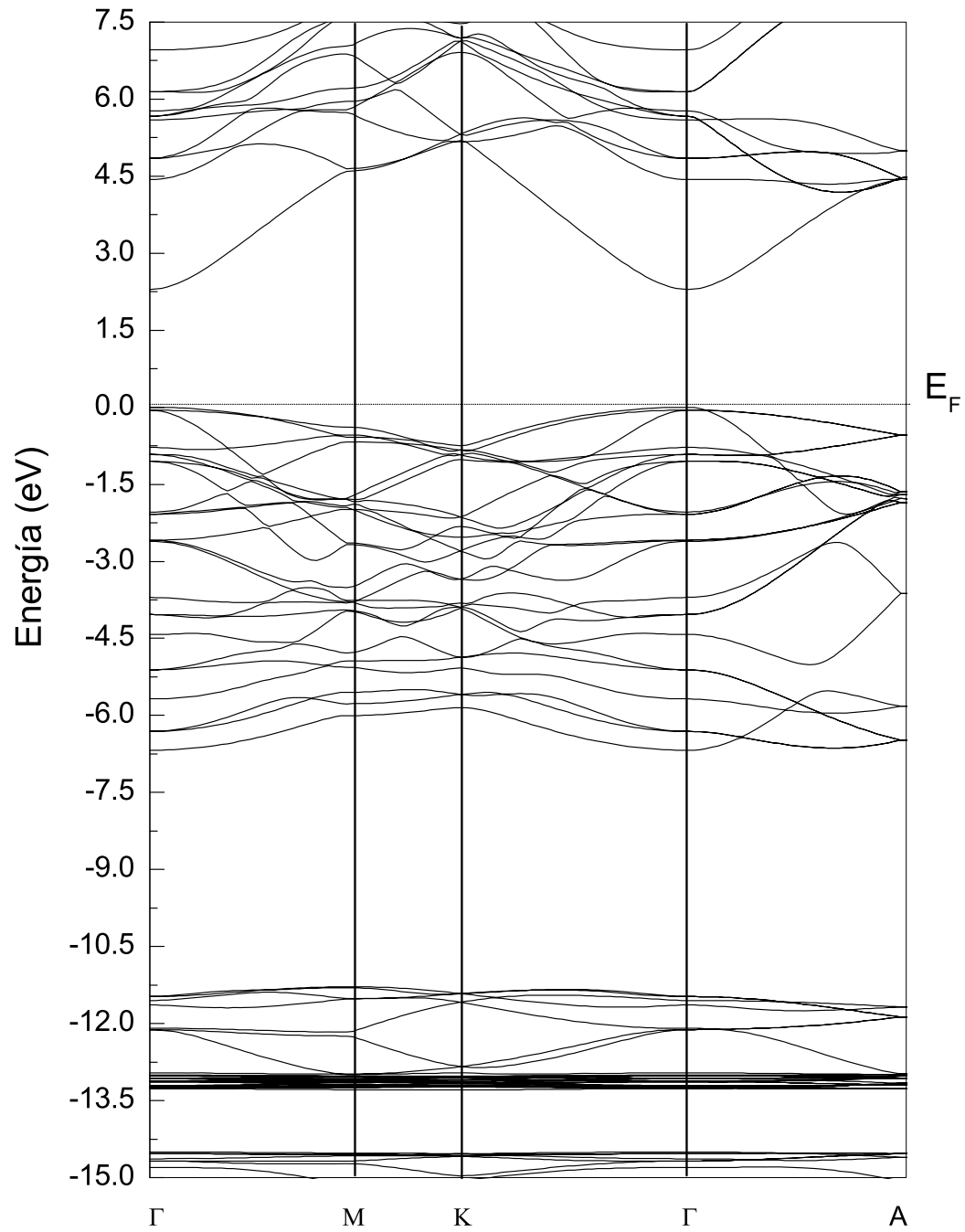


Figura 5.10: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.25$.

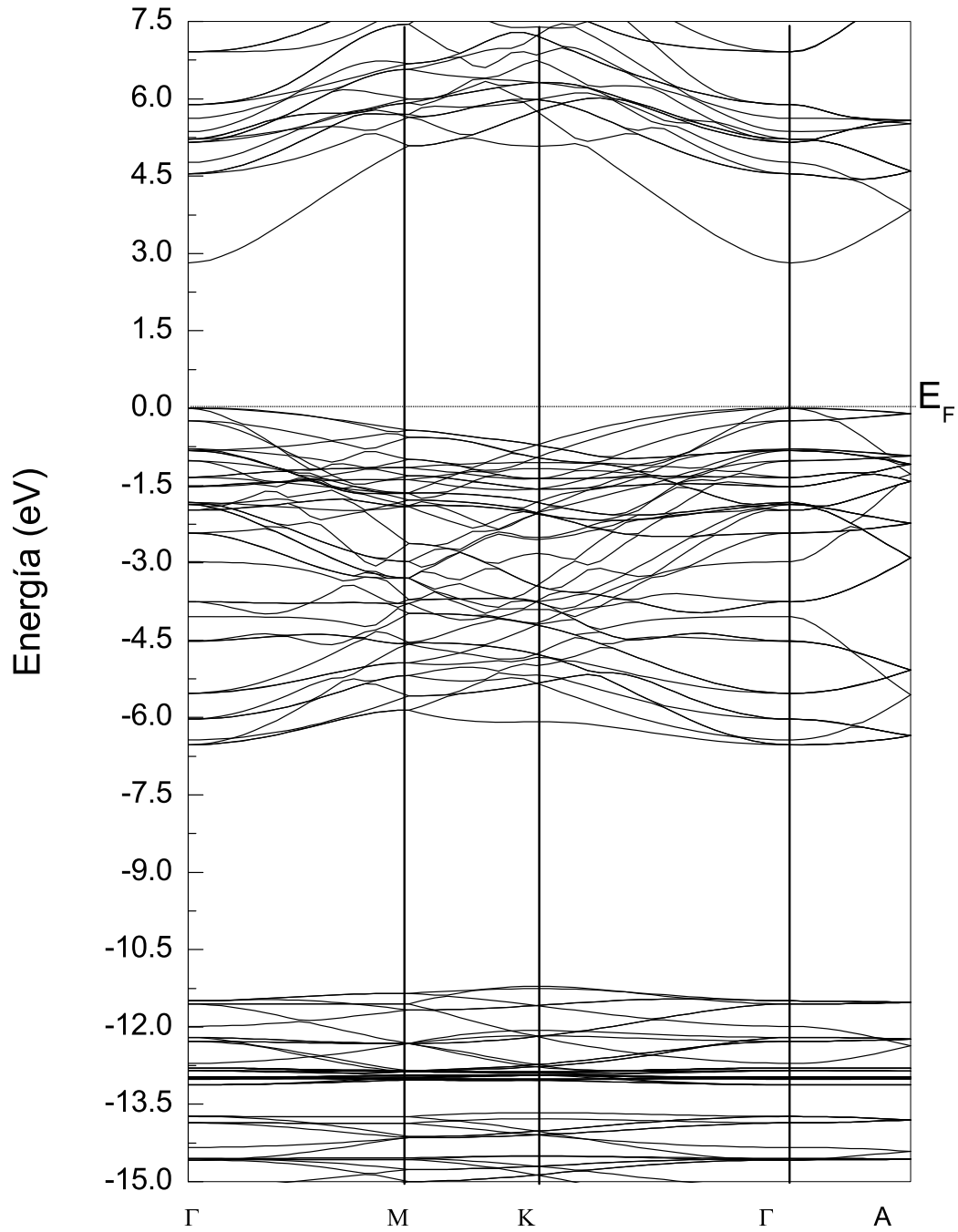


Figura 5.11: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.50$.

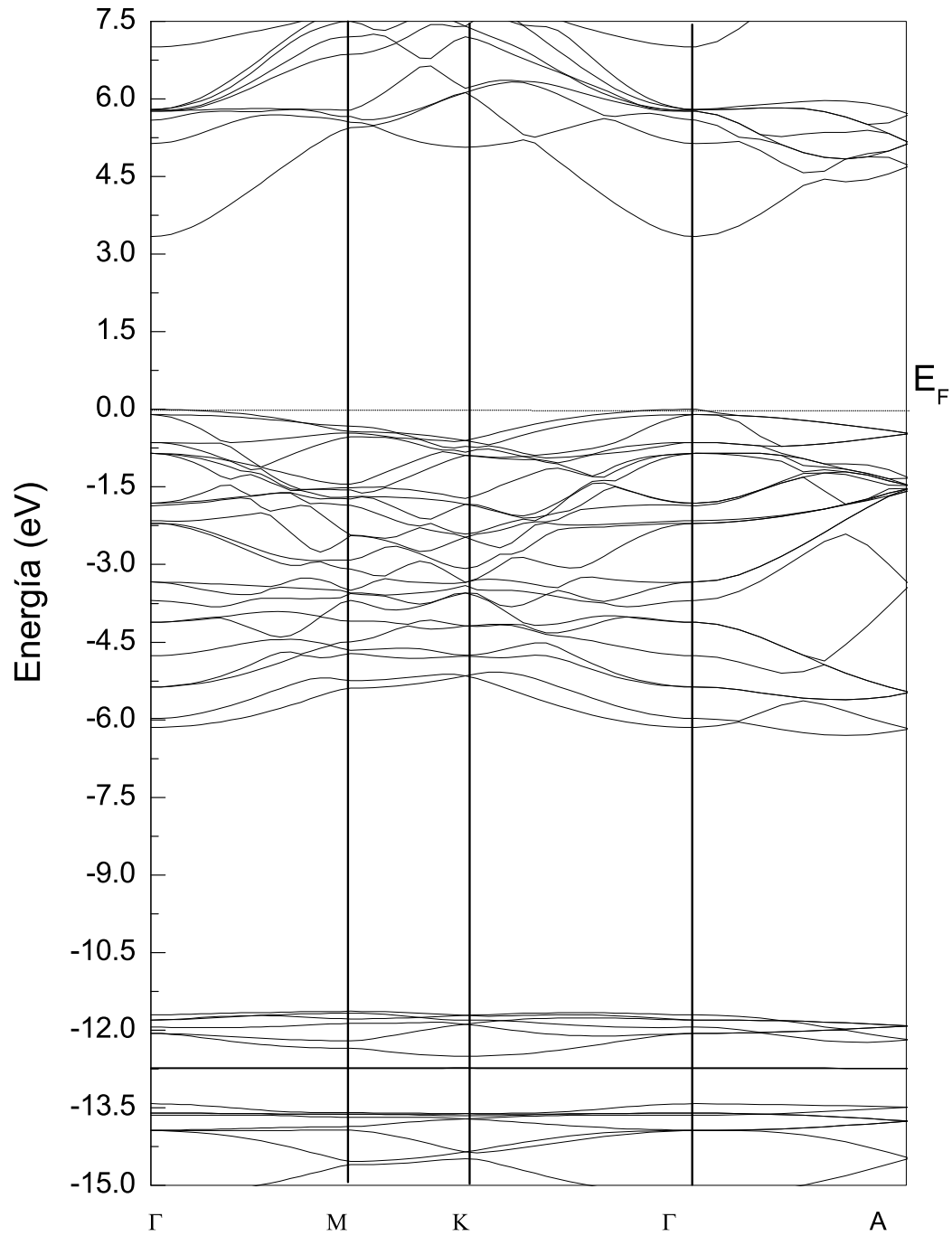


Figura 5.12: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.75$.

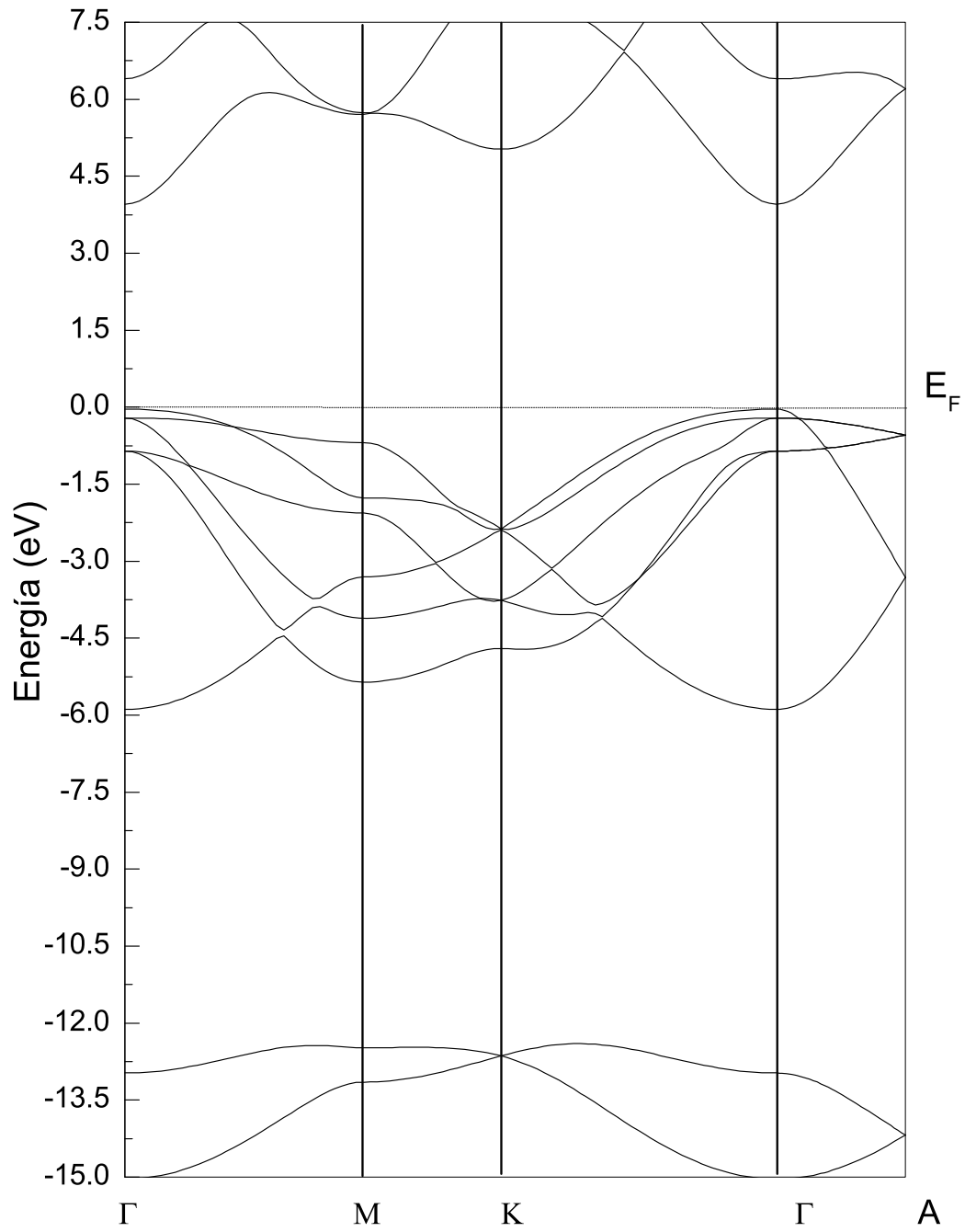


Figura 5.13: Estructura de bandas para el compuesto AlN como función de la concentración x .

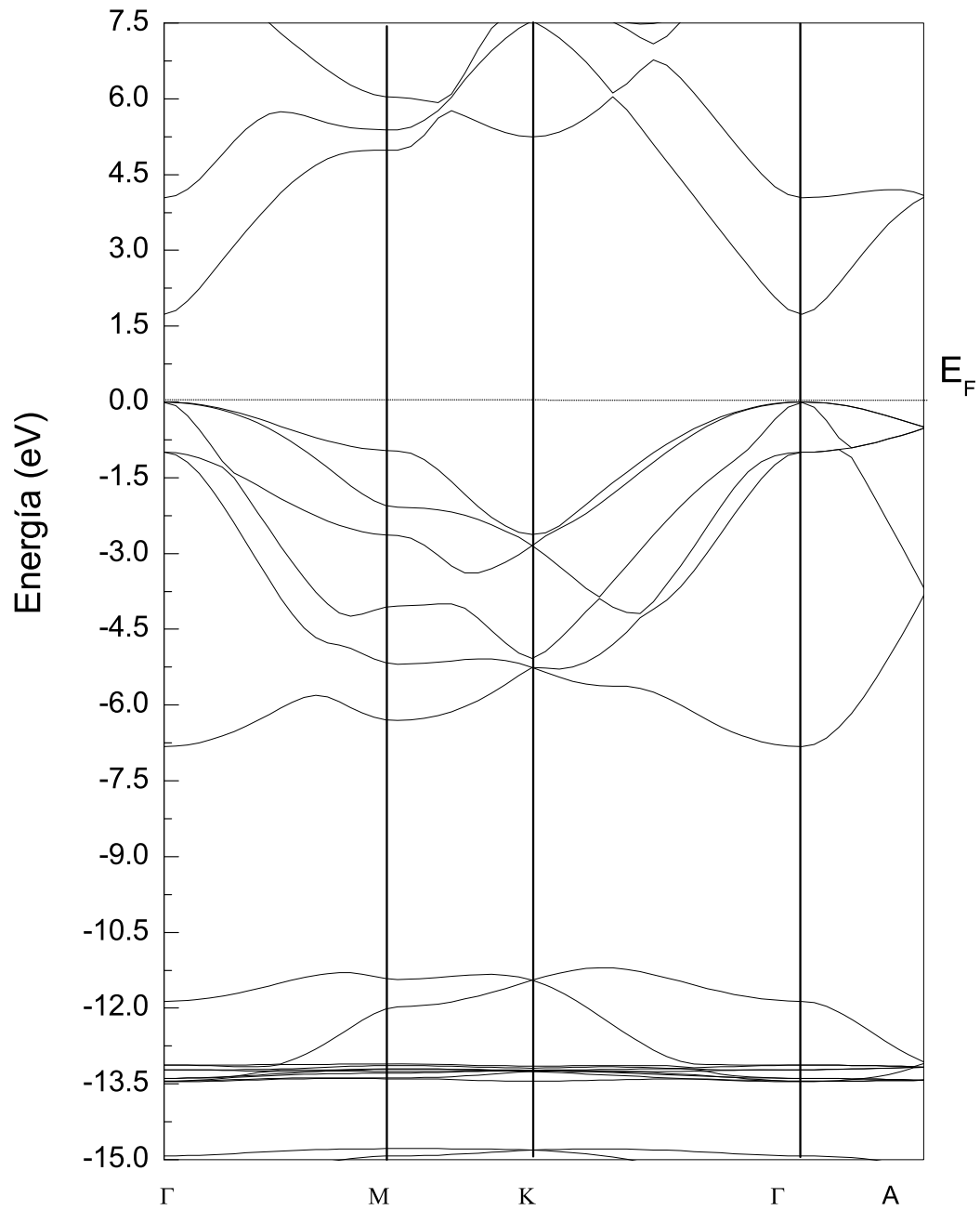


Figura 5.14: Estructura de bandas para el compuesto GaN como función de la concentración x .

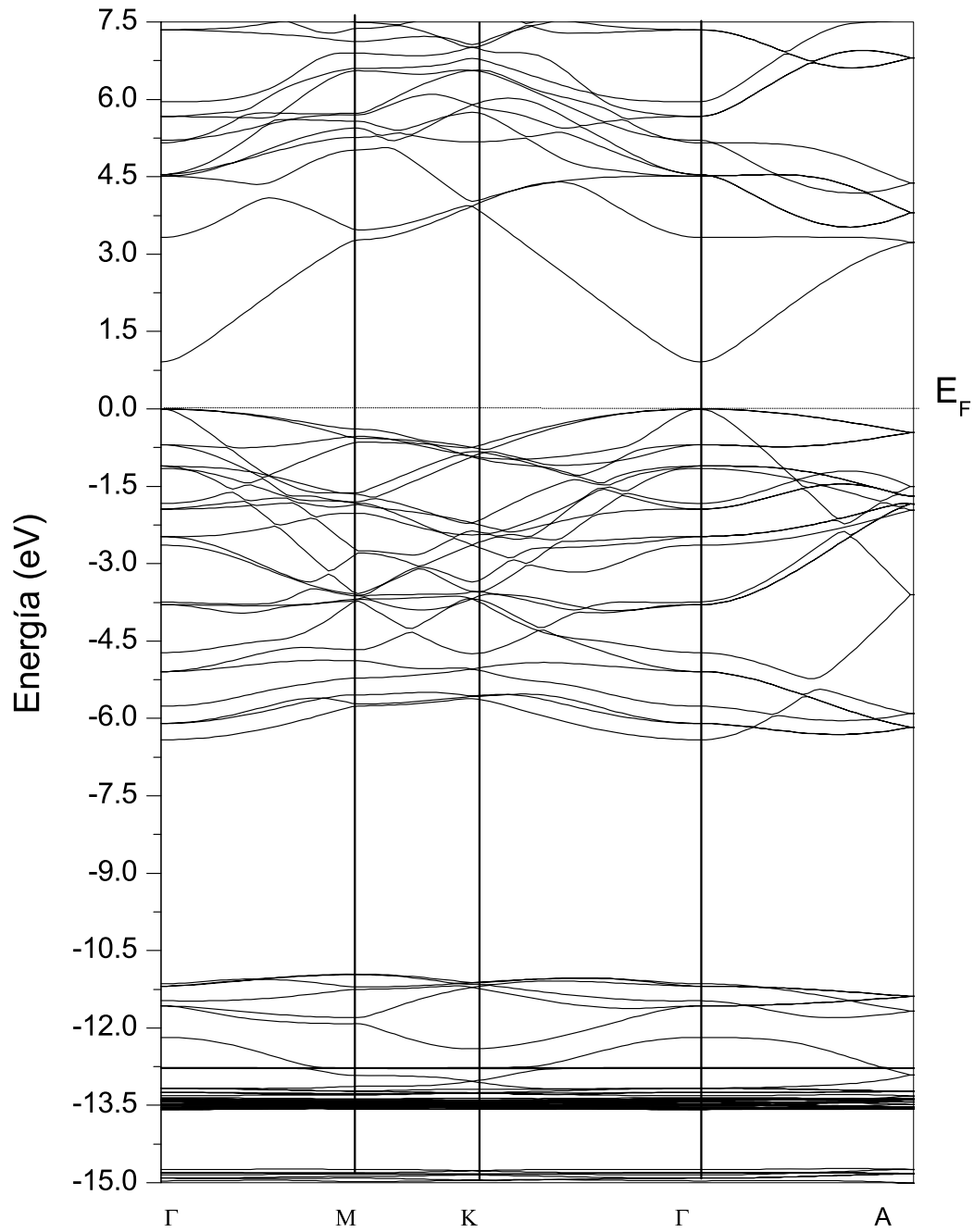


Figura 5.15: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.25$.

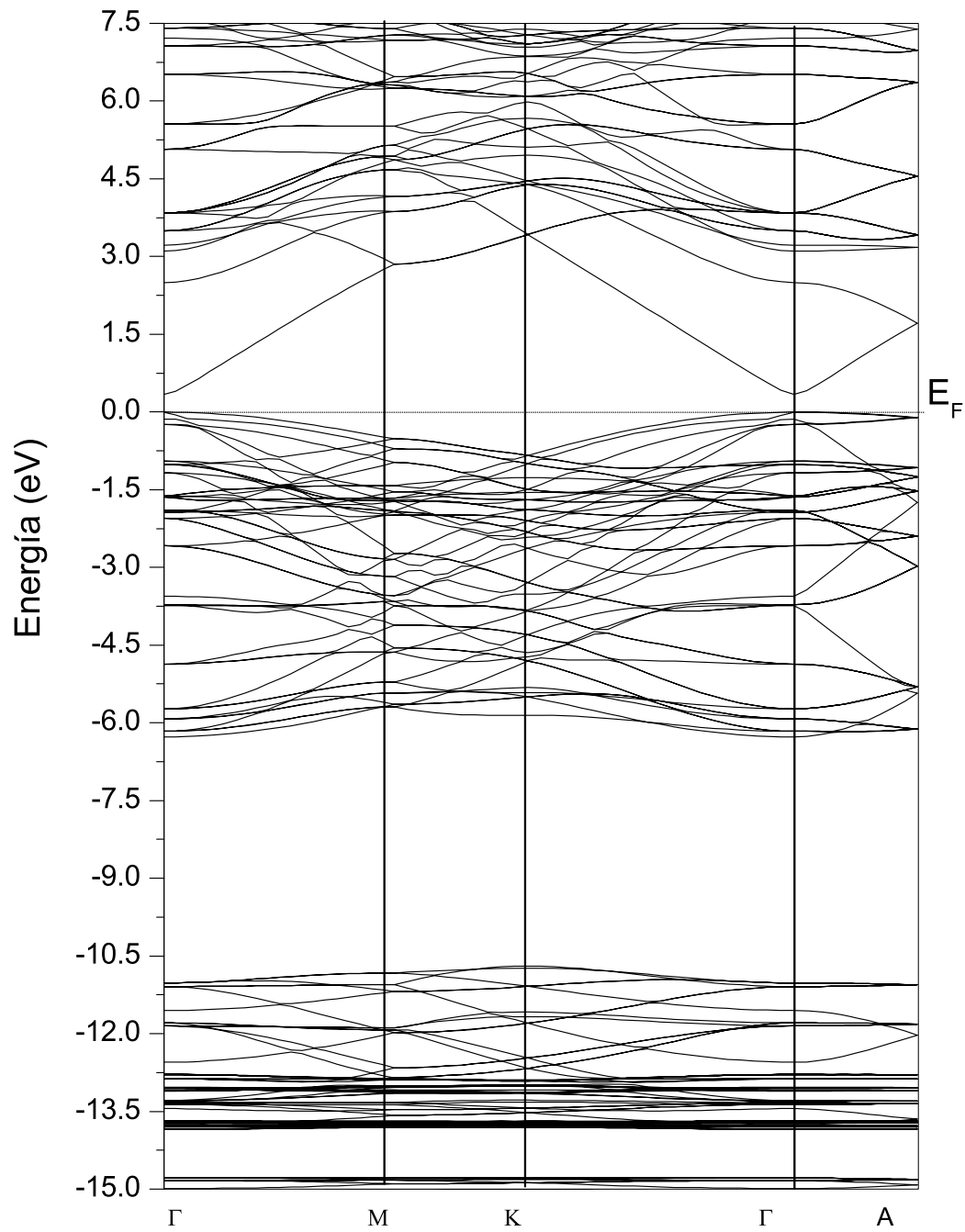


Figura 5.16: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.50$.

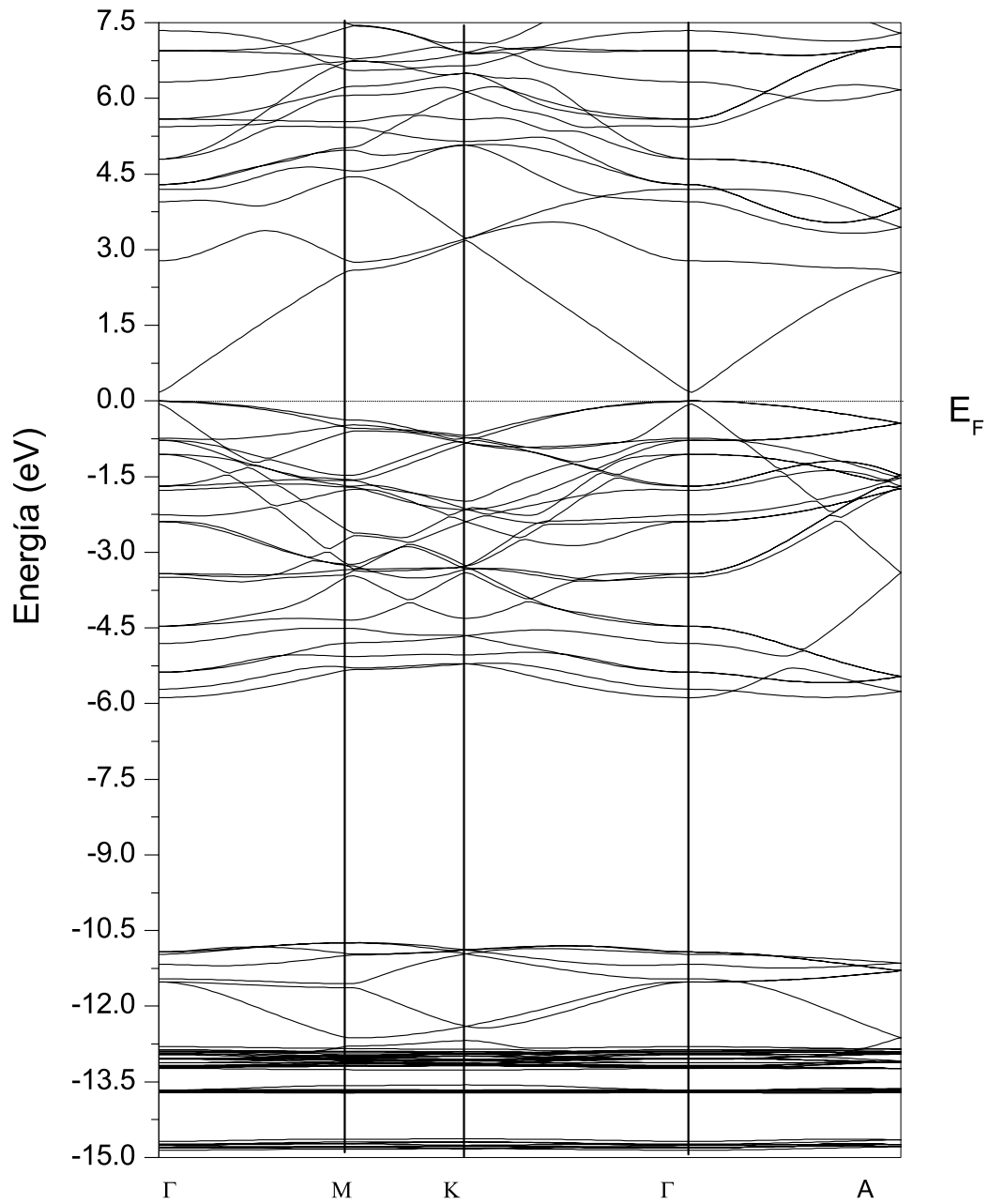


Figura 5.17: Estructura de bandas para el compuesto ternario $\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$ como función de la concentración, para el caso $x=0.75$.

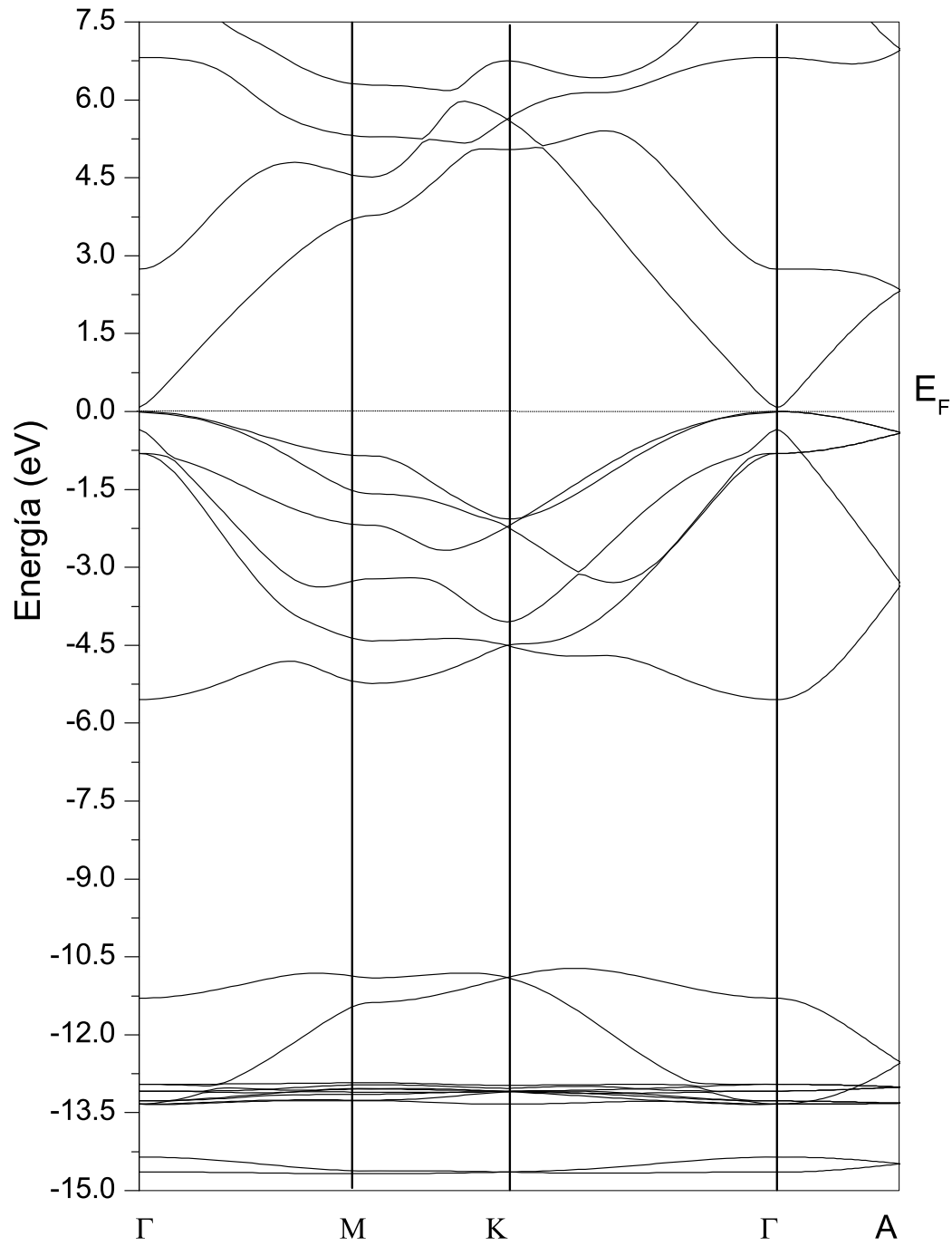


Figura 5.18: Estructura de bandas para el compuesto InN como función de la concentración x .

5.3.4. Resultado de nuestro cálculo para las masas efectivas de los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

La información de los fenómenos ópticos y de transporte requieren el análisis de sólo una pequeña región del espacio \mathbf{k} . Estos fenómenos son gobernados por la estructura de bandas en la cercanía del centro de la zona de Brillouin. Para nuestro estudio tomamos puntos muy cercanos alrededor del máximo de la banda de valencia (MBV) y en el mínimo de la banda de conducción (MBC), en el punto Γ . Debido a esta consideración, la dispersión de la banda energética puede aproximarse por la relación

$$E_c(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\mathbf{k}^2}{2m_c^*}, \quad (5.5)$$

donde m_c^* es la masa efectiva del electrón alrededor de MBC. Para calcular la masa efectiva de los electrones y huecos, los resultados mostrados en las Figuras 5.12 a 5.21 correspondientes a la estructura de bandas de los compuestos binarios y ternarios planteados en este trabajo, fueron ajustados a la curva dada por la ecuación 5.5 alrededor del punto Γ . La masa efectiva de los electrones y huecos se calculó en las direcciones Γ -M, Γ -K y Γ -A. Los valores obtenidos para los compuestos binarios y ternarios se muestran en las Tablas 5.6 y 5.7 donde m^\perp y m^\parallel denotan la masa efectiva del electrón y hueco calculadas con respecto del eje k_z .

Al realizar la revisión en la literatura sobre las masas efectivas correspondientes, observamos que la mayoría de los trabajos experimentales centran su estudio en el GaN. Estos valores medidos abarcan un rango de resultados entre 0.18 y 0.24 m_0 para m_e y 0.6 hasta 2.2 m_0 para m_h , donde m_0 es la masa del electrón en reposo, m_e es la masa efectiva del electrón y m_h la masa efectiva del hueco.

I. Vurgaftman[9] reporta para la masa efectiva del electrón en GaN $m^\parallel = 0.20 m_0$ y $m^\perp = 0.20 m_0$; en AlN $m^\parallel = 0.30 m_0$ y $m^\perp = 0.32 m_0$ y en InN $m^\parallel = 0.07 m_0$ y $m^\perp = 0.07 m_0$. P. Carrier *et. al*[60] usando el método de estructura de bandas incluida la corrección a la energía de la banda prohibida reportan para la masa efectiva electrón en AlN, $m^\parallel = 0.32 m_0$ y $m^\perp = 0.33 m_0$ y para la masa efectiva del hueco, $m^\parallel = 0.28 m_0$ y $m^\perp = 4.35 m_0$; para la masa efectiva del electrón en GaN $m^\parallel = 0.20 m_0$ y $m^\perp = 0.22 m_0$, y para la masa efectiva del hueco $m^\parallel = 2.04 m_0$ y $m^\perp = 2.39 m_0$; finalmente para la masa efectiva del electrón en InN $m^\parallel = 0.06 m_0$, y $m^\perp = 0.07 m_0$ y para la masa efectiva del hueco $m^\parallel = 2.09 m_0$ y $m^\perp = 2.14 m_0$. J. Wu *et. al*[95] reportan una masa efectiva para el InN de 0.07 m_0 . P. Perlin *et. al*[97] de mediciones de efecto Hall determinan que la masa efectiva del

GaN es $m^* = 0.22 \pm 0.02 m_0$; Y. J. Wang *et. al*[98] experimentalmente hallan que la masa efectiva del electrón en GaN es de $m^* = 0.23 m_0$. J. S. Im *et. al*[99] experimentalmente hallan que la masa del hueco para GaN es $m_h = 2.2 \pm 0.2 m_0$. S. K. O'Leary *et. al.*[101] usando el método de Monte Carlo hallan que la masa efectiva para GaN es $m^* = 0.2 m_0$ y para InN, $m^* = 0.11 m_0$. S. Elhamri *et. al*[100] experimentalmente hallan la masa efectiva del electrón para GaN reportando el valor de $m^* = 0.18 \pm 0.02 m_0$. Y. C. Yeo *et. al*[102] usando el método empírico de pseudopotenciales, reportan la masa efectiva del electrón para GaN, $m^{\parallel} = 0.19 m_0$ y $m^{\perp} = 0.17 m_0$. J. D. Albrecht *et. al.*[103] usando el método de Monte Carlo hallan una masa efectiva de $m^* = 0.31$ para el AlN. Brian E. Foutza *et. al.*[104] usando el método de Monte Carlo calculan las masas efectivas del electrón de AlN, GaN y InN, reportando los valores de $m^* = 0.48$, $m^* = 0.20$ y $m^* = 0.11$ respectivamente. D. Fritsch *et. al*[105] usando el método empírico de pseudopotenciales hallan la masa efectiva del electrón y la masa efectiva del hueco para InN reportando los valores: $m^{\parallel} = 0.072 m_0$ y $m^{\perp} = 0.068 m_0$, $m^{\parallel} = 2.566 m_0$ y $m^{\perp} = 2.967 m_0$ respectivamente. T. Y. Lin *et. al*[107] de mediciones experimentales reportan que la masa efectiva del electrón para GaN es $m^* = 0.24 \pm 0.02 m_0$. A. Saxler *et. al*[106] hallan que la masa efectiva del electrón para GaN es de $0.215 \pm 0.006 m_0$. A. Kasic *et. al* de mediciones de efecto Hall reportan un valor para la masa efectiva de InN de $0.14 m_0$.

Comparando los resultados obtenidos en nuestro trabajo con los hallados en la literatura podemos observar que:

- Dentro de la parte experimental, el compuesto más estudiado ha sido el GaN, razón por la cual existe una basta cantidad de resultados tanto teóricos como experimentales.
- Los valores experimentales para el GaN oscilan entre 0.18 y $0.24 m_0$ para la masa efectiva del electrón. Nosotros reportamos un valor de $0.17 m_0$ para la masa efectiva del electrón, para la masa del hueco el valor encontrado en este trabajo está dentro de los valores hallados experimentalmente.
- Con respecto a los valores obtenidos en este trabajo, comparados con las referencias correspondientes a la parte teórica, nuestros resultados estan en el mismo rango de valores que los reportados por los otros autores.
- No existen valores reportados para las masas efectivas en los compuestos ternarios con las cuales podamos hacer una comparación, por lo cual, los valores obtenidos

en este trabajo para las masas efectivas en los compuestos ternarios son el primer reporte de estos valores.

Tabla 5.8: Masas efectivas de los electrones y huecos para GaN, AlN y $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. m^* denota la masa efectiva promedio la cual se obtiene de $m^* = [(m_{\Gamma \rightarrow M}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow K}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow A}^\parallel)]^{1/3}$, m^\perp y m^\parallel denotan la dependencia con la dirección paralela o perpendicular al eje z respectivamente. Todos los valores estan dados en unidades de la masa del electrón en reposo m_0 .

Sistema		Valores calculados en este trabajo		Otros Resultados			
		m_e	m_h	m_e			m_h
GaN	m^\perp	0.1491	2.1072	0.20 ^a	0.22 ^b	0.17 ⁱ	2.39 ^b
	m^\parallel	0.1803	2.1048	0.20 ^a	0.20 ^b	0.19 ⁱ	2.04 ^b
	m^*	0.1692	2.1412	0.22 ^d	0.23 ^e	0.2 ^g	2.2 ^f
				0.18 ^h	0.2 ^k	0.24 ^m	
				0.215 ⁿ			
$\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$	m^\perp	0.2020	3.1232				
	m^\parallel	0.1958	0.1741				
	m^*	0.2000	1.1969				
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	m^\perp	0.2330	2.3039				
	m^\parallel	0.2411	0.5345				
	m^*	0.2427	1.2961				
$\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$	m^\perp	0.2682	3.5247				
	m^\parallel	0.2913	0.9325				
	m^*	0.2749	1.4743				
AlN	m^\perp	0.3012	4.3243	0.32 ^a	0.33 ^b	0.28 ^b	4.35 ^b
	m^\parallel	0.2847	0.2427	0.30 ^a	0.32 ^b		
	m^*	0.2956	1.6528	0.31 ^j	0.48 ^k		

^a Ref. [9] Experimental

^b Ref. [60] Teórico

^d Ref. [97] Experimental

^e Ref. [98] Experimental

^f Ref. [99] Experimental

^g Ref. [101] Teórico

^h Ref. [100] Experimental

ⁱ Ref. [102] Teórico

^j Ref. [103] Teórico

^k Ref. [104] Teórico

^m Ref. [107] Experimental

ⁿ Ref. [106] Teórico

5.4. Resultado de nuestro cálculo para los modos fonónicos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

5.4.1. Introducción

Los cristales con estructura cristalina wurtzita forman una clase importante de semiconductores que han sido estudiado durante varios años utilizando diversas técnicas tanto experimentales como teóricas. La relativa simplicidad de la estructura wurtzita, el gran número de materiales que tienen esta simetría, y la relación muy cercana con materiales con estructura zinc-blenda son los factores principales que hacen atractiva la investigación de estos cristales.

Los cristales con estructura cristalina wurtzita exhiben una de las estructuras uniaxiales más simples y por lo tanto forman una clase importante de materiales para ser analizados por espectroscopía Raman. Puesto que la estructura cristalina wurtzita pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4), con dos unidades por celda primitiva, la teoría de grupos[109, 110, 111] predice los siguientes modos fonónicos para la red: una rama A_1 en el cual el fonón es Raman activo y se polariza en la dirección z , el cual es activo infrarrojo. Una rama E_1 en el cual el fonón se polariza en el plano xy y se puede observar en el infrarrojo el cual también es Raman activo; Dos ramas E_2 que son Raman activo; y dos modos silenciosos B_1 .

La frecuencia de un fonón óptico que es activo infrarrojo está dividido en una componente longitudinal (LO) y una componente transversal (TO) debido al campo eléctrico macroscópico asociado al fonón longitudinal. Este campo eléctrico sirve para fijar la constante de fuerza del fonón de tal modo que eleva la frecuencia del modo LO sobre el modo TO. En cristales cúbicos, como aquellos con estructura cristalina zinc-blenda (ZB), este desdoblamiento LO-TO es muy grande y el espectro Raman a primer orden consiste de dos fonones, uno longitudinal y uno transversal. La situación es más complicada en cristales uniaxiales, ya que es necesario considerar simultáneamente dos fuerzas independientes: las fuerzas electrostáticas de largo alcance responsables del desdoblamiento transversal-longitudinal, y las fuerzas interatómicas de corto alcance que exhiben la anisotropía de las constantes de fuerza, y que requieren seguir los fonones de las reglas de selección de la teoría grupos.

Debemos precisar que, en los cristales uniaxiales, existen diversas notaciones para especi-

5.4. Resultado de nuestro cálculo para los modos fonónicos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.101

Tabla 5.9: Masas efectivas de los electrones y huecos para GaN, InN y $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. m^* denota la masa efectiva promedio la cual se obtiene de $m^* = [(m_{\Gamma \rightarrow M}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow K}^\perp)(m_{\Gamma \rightarrow A}^\parallel)]^{1/3}$, m^\perp y m^\parallel denotan la dependencia con la dirección paralela o perpendicular al eje z respectivamente. Todos los valores estan dados en unidades de la masa del electrón en reposo m_0 .

Sistema		Valores calculados en este trabajo		Otros Resultados			
		m_e	m_h	m_e			m_h
GaN	m^\perp	0.1491	2.1072	0.20 ^a	0.22 ^b	0.17 ⁱ	2.39 ^b
	m^\parallel	0.1803	2.1048	0.20 ^a	0.20 ^b	0.19 ⁱ	2.04 ^b
	m^*	0.1692	2.1412	0.22 ^d	0.23 ^e	0.2 ^g	2.2 ^f
				0.18 ^h	0.2 ^k	0.24 ^m	
				0.215 ⁿ			
$\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	m^\perp	0.1069	2.5409				
	m^\parallel	0.0968	2.4447				
	m^*	0.1035	2.4953				
$\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}\text{N}$	m^\perp	0.1182	2.7958				
	m^\parallel	0.0921	2.6116				
	m^*	0.1025	2.8371				
$\text{Ga}_{25}\text{In}_{75}\text{N}$	m^\perp	0.0717	2.0304				
	m^\parallel	0.0623	2.1486				
	m^*	0.0781	2.2179				
InN	m^\perp	0.1299	1.9096	0.07 ^a	0.7 ^b	0.78 ^l	2.14,2.967 ^l
	m^\parallel	0.0892	2.2051	0.07 ^a	0.6 ^b	0.72 ^l	2.09,2.566 ^l
	m^*	0.1146	2.0301	0.07 ^c	0.11 ^g	0.11 ^k ,0.14 ^c	

^a Ref. [9] Experimental

^b Ref. [60] Teórico

^c Ref. [108] Experimental

^d Ref. [97] Experimental

^e Ref. [98] Experimental

^f Ref. [99] Experimental

^g Ref. [101] Teórico

^h Ref. [100] Experimental

ⁱ Ref. [102] Teórico

^j Ref. [103] Teórico

^k Ref. [104] Teórico

^l Ref. [105] Teórico

^m Ref. [107] Experimental

ⁿ Ref. [106] Teórico

ficar el tipo de fonón bajo discusión, lo que ha resultado en una cierta confusión.

El primer problema es el uso de las notaciones paralelo (\parallel) y perpendicular (\perp) que se utilizan para indicar la propagación y la polarización del fonón. En nuestro trabajo, adoptamos la notación en la cual \parallel indica un fonón que se polariza a lo largo del eje óptico. Esto es necesariamente un fonón A_1 en la estructura wurtzita. Perpendicular (\perp) se refiere a un fonón polarizado en el plano perpendicular al eje óptico y es por lo tanto un fonón E_1 en la estructura wurtzita.

Si la dirección de la propagación del fonón está a lo largo del eje x , y , o z (donde el eje de z coincide con el eje óptico), sólo fonones longitudinal puro y transversales puro se observan en la dispersión Raman. La Tabla 5.8 enumera varios fonones que se pueden observar para cada una de las direcciones de propagación y cada una de las polarizaciones.

Tabla 5.10: Tipos de fonones posibles para varias polarizaciones y direcciones de propagación

fonón	polarización			
	$x(E_1)$	$y(E_1)$	$z(A_1)$	
propagación	x	LO^\perp	TO^\perp	TO^\parallel
	y	TO^\perp	LO^\perp	TO^\parallel
	z	TO^\perp	TO^\perp	LO^\parallel

5.4.2. Fonones congelados

Las frecuencias de los modos fonónicos seleccionados pueden ser calculadas de la diferencia de energía producidas por desplazamientos finitos de algunos átomos en un cristal periódico en equilibrio. El primer de tales cálculos, llamado fonón congelado (*frozen phonon*), fue realizado a principios de los años 80's[112]). Un cálculo de fonón congelado para las vibraciones de la red se limita al uso del centro de la zona de Brillouin. Los fonones del centro de la zona de Brillouin se deben caracterizar lo mejor posible ya que pueden ser Raman o activos infrarrojo. La principal ventaja de la aproximación del fonón congelado es que no requiere ningún código de cómputo especializado, como lo hace la DFPT (Density Functional Perturbation Theory). Esta técnica de hecho, se puede implementar directamente usando cualquier código estándar de cálculo de la energía y de la fuerza total. La idea central en la aproximación del fonón congelado es mantener el centro de masa fijo, con

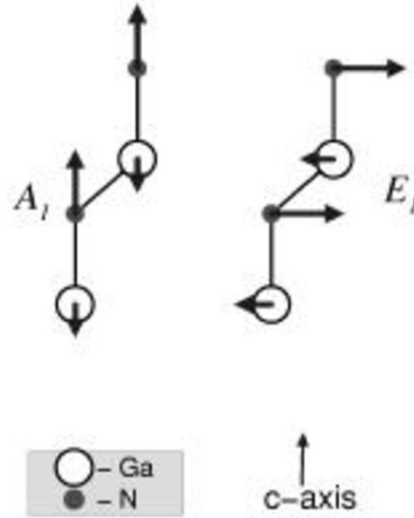


Figura 5.19: Modos fonónicos en la estructura wurtzita que pueden estudiarse utilizando la aproximación del fonón congelado[120].

una relación tal como $\delta M_{\text{catión}} + \gamma M_{\text{anión}} = 0$, garantizamos que si se mueve un catión en δ se sabe cuanto deben moverse los aniones.

En esta aproximación, los desplazamientos deben ser tales que se garantice la aproximación parabólica de la banda de energía. en nuestro caso hemos utilizado una perturbación del orden de 0.001 *au* para los desplazamientos.

Entonces, después de un cálculo del mínimo de la energía total en función del cambio de la distancia a primer vecino (*u*) se halla la frecuencia del fonón. La aproximación utilizada es la armónica:

$$E_{\text{tot}}(u) = E_0 + E_1u + E_2u^2 + \dots = \mu\omega^2, \quad (5.6)$$

donde μ es la masa reducida y ω la frecuencia buscada.

En el caso de la estructura hexagonal, en la aproximación del fonón congelado sólo se pueden calcular los modos A_1 y E_1 , mostrados en la Figura 5.20, ver ref.[120].

Utilizamos la aproximación del “fonón congelado” para calcular las frecuencias ópticas del fonón en el centro de la zona de Brillouin (BZ). Los cálculos de la energía total se realizaron siguiendo el modelo de cálculo utilizado durante el trabajo. Las frecuencias del fonón se derivan de la evaluación de la energía total en función de los desplazamientos atómicos, donde el resto de parámetros relacionados con los cálculos se mantienen fijos. Se eligen los radios de las esferas de muffin-tin de modo tal que estas esferas no se traslapen cuando se

realizan los desplazamientos.

En la Tabla 5.9 mostramos los resultados de nuestros cálculos y los valores hallados en la literatura, y que pueden resumirse como sigue:

I. Gorczyca *et. al.*[113] realizaron cálculos de primeros principios con la aproximación LDA (FP-LMTO) calculan para AlN en estructura wurtzita los modos fonónicos $A_1 = 629$, y $E_1 = 649$ y para GaN $A_1=537$ y $E_1=555$ todos en cm^{-1} utilizando la aproximación de fonón congelado; K. Karch *et. al.*[121] basado en un cálculo de primeros principios en el marco de DFT con LDA usando ondas planas y pseudopotenciales hallan para AlN los valores de $A_1=619$ y $E_1=677$ en cm^{-1} . M. R. Aouas *et. al.*[114] en su estudio teórico que incluye otras fases cristalinas además de la wurtzita, basados en el potencial de Buckingham, reportan para GaN los modos $A_1=545$ y $E_1=565$ en cm^{-1} ; L. Shi *et. al.*[118] por medio de mediciones Raman hallan para GaN los modos fonónicos $A_1(LO)=735$ y $E_1(LO)=743$ en cm^{-1} ; J. M. Zhang *et. al.* [120] reportan de resultados experimentales dos posibles valores para ambos modos fonónicos de GaN ya que trabajan con isótopos de Ga (Ga^{14} y Ga^{15}) $A_1(TO)=533.5$ y $E_1(TO)=560$ con Ga^{14} y $A_1(TO)=518.8$ y $E_1(TO)=544.2$ con Ga^{15} en cm^{-1} . V. Yu. Davydov *et. al.*[119] presentan resultados de dispersión Raman para AlN y GaN y resultados teóricos basados en un modelo fenomenológico simple para AlN $A_1=613.8$ y $E_1=673.4$ experimental y $A_1=615$ y $E_1=673$ teórico y $A_1=533.8$ y $E_1=560.2$ experimental y $A_1=546$ y $E_1=554$ teórico para GaN en cm^{-1} . V. Yu. Davydov *et. al.* [122] utilizando dispersión Raman y reflexión IR estudiaron el InN hexagonal hallando los siguientes modos fonónicos $A_1(TO)=447$ y $E_1(TO)=476$ en cm^{-1} ; A. Kasic *et. al.*[108] por dispersión Raman y espectroscopía IR hallan para InN que $E_1(TO)=477$ y $A_1(LO)=590$ en cm^{-1} ; G. Kaczmarczyk *et. al.*[125] de resultados experimentales y cálculos reportan para InN $E_1(TO)=490$ y $A_1(TO)=440$ experimental y $E_1(TO)=493$ y $A_1(TO)=443$ en cm^{-1} ; T. Inushima *et. al.*[126] crecen monocristales de InN y usan IR y Raman para observar los modos $A_1(TO)=480$, $A_1(LO)=580$, $E_1(TO)=476$, $E_1(LO)=570$ todos en cm^{-1} ; J. S. Dyck *et. al.*[127] reportan de estudios de micro-Raman los modos fonónicos para InN de $A_1(TO)=445$, $E_1(TO)=472$. H. Grille *et. al.*[117] estudian con un método basado en el modelo MREI y un modelo de ión rígido las frecuencias del fonón como función de la concentración x para las estructuras zinc-blenda y wurtzita; C. Bungaro *et. al.*[115] realizan un estudio teórico de los modos fonónicos del compuesto ternario $Ga_{1-x}Al_xN$ basado en IFC (*ab initio interatomic force constants*); SeGi Yu *et. al.*[116] utilizan el modelo MREI para calcular las frecuencias de los modos fonónicos en los compuestos ternarios $AB_{1-x}C_x$ en todo el rango de concentraciones; M. Holtz *et. al.*[123] por espectroscopía

5.4. Resultado de nuestro cálculo para los modos fonónicos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.105

Tabla 5.11: Frecuencias de los modos fonónicos ópticos en el punto Γ (en cm^{-1}) para los nitruros propuestos en este trabajo.

	Modo	Este trabajo	Otros cálculos			Experimental		
GaN	A_1	516	537 ^a	545 ^b		533.8 ^d	533.5 ^e	
	E_1		555 ^a	565 ^b		560.2 ^d	560 ^e	
$\text{Ga}_{75}\text{Al}_{25}\text{N}$	A_1	529	ver Ref. [115, 116, 117]			ver Ref. [123, 124]		
	E_1							
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	A_1	538	ver Ref. [115, 116, 117]			ver Ref. [123, 124]		
	E_1							
$\text{Ga}_{25}\text{Al}_{75}\text{N}$	A_1	548	ver Ref. [115, 116, 117]			ver Ref. [123, 124]		
	E_1							
AlN	A_1	565	649 ^a	615 ^d	619 ^f	613.8 ^d		
	E_1		629 ^a	673 ^d	677 ^f	673.4 ^d		
$\text{Ga}_{75}\text{In}_{25}\text{N}$	A_1	507	ver Ref. [116, 117]					
	E_1							
$\text{Ga}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$	A_1	491	ver Ref. [116, 117]					
	E_1							
$\text{Ga}_{25}\text{In}_{25}\text{N}$	A_1	475	ver Ref. [116, 117]					
	E_1							
InN	A_1	466	443 ⁱ			447 ^g	590 ^h	440 ⁱ
	E_1		493 ⁱ			476 ^g	477 ^h	490 ⁱ
	A_1					480 ^j	445 ^k	
	E_1					476 ^j	472 ^k	
	^a Ref. [113]		ⁱ Ref. [125]					
	^b Ref. [114]		^j Ref. [126]					
	^c Ref. [118]		^k Ref. [127]					
	^d Ref. [119]		Ref. [115]					
	^e Ref. [120]		Ref. [116]					
	^f Ref. [121]		Ref. [117]					
	^g Ref. [122]		Ref. [123]					
	^h Ref. [108]		Ref. [124]					

Raman reportan los modos $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$ para todo el rango de concentraciones de el compuesto ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$; V. Yu. Davydov *et. al.*[124] reportan de estudios de dispersión Raman de primer y segundo orden la dependencia de las frecuencias de todos los fonones ópticos Raman permitidos como función de la concentración de Al en todo el rango de composición.

De los datos mostrados, podemos observar que:

- Nuestros resultados muestran la misma tendencia con los reportados en la literatura tanto en la parte teórica como experimental, lo que permite asegurar que el modelo *frozen phonon* puede reproducir esta propiedad estudiada sin un costo computacional excesivo.
- Para los compuestos binarios GaN y InN observamos que nuestros resultados están en el mismo rango que los otros resultados teóricos y experimentales.
- Los resultados experimentales correspondientes a las estructuras ternarias son para concentraciones cercanas a las propuestas en este trabajo, por lo que no se puede realizar una comparación directa, sin embargo podemos observar que los resultados obtenidos en este trabajo de tesis están en el rango de los valores calculados por otros autores.

Capítulo 6

Conclusiones

Los parámetros estructurales para los compuestos ternarios de la forma $A_{1-x}B_xN$, por lo general, se expresan como una interpolación de los parámetros de los compuestos binarios (aproximación del cristal virtual) y muchas de sus propiedades se supone que siguen una relación lineal con la concentración x . Es decir, se asume que la ley de Vegard es válida. De los resultados obtenidos en este trabajo, podemos observar que los parámetros estructurales, electrónicos y ópticos guardan una relación que difiere de la ley de Vegard. Los resultados reportados en la Tabla 5.1 que corresponden al compuesto ternario $Ga_{1-x}Al_xN$ muestran un decremento no lineal en las constantes de red a y c cuando se incrementa la concentración de aluminio, de manera análoga los resultados reportados en la Tabla 5.2 correspondiente al compuesto ternario $Ga_{1-x}In_xN$ muestran un incremento no lineal en las constantes de red a y c cuando se incrementa la concentración de indio, del mismo modo sucede en el comportamiento del parámetro interno u , su comportamiento dista de la dependencia lineal con la concentración para ambos compuestos.

Podemos concluir entonces como primer punto que, los parámetros estructurales de los compuestos ternarios $Ga_{1-x}Al_xN$ y $Ga_{1-x}In_xN$ no cumplen con la aproximación del cristal virtual.

Los resultados de nuestros cálculos, realizados para los compuestos binarios, son acordes con los resultados experimentales y con otros resultados teóricos, esta concordancia en los resultados nos permitió entonces abordar el problema de los compuestos ternarios, utilizando en nuestro estudio el método de la supercelda, para dicho estudio, seguimos el mismo procedimiento utilizado que en los compuestos binarios.

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo de la constante de red para los compuestos ternarios, en especial para el compuesto $Ga_{1-x}Al_xN$, y tomando como referencia los va-

lores experimentales obtenidos para el parámetro c , nos muestran que entre los cálculos realizados y los valores experimentales reportados la correlación es buena en todo el rango de concentraciones, lo que nos permite asegurar que nuestros cálculos fueron realizados de manera correcta para los compuestos ternarios.

El valor de los parámetros de desviación para las constantes de red son positivos como también para el parámetro interno u del compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, lo que concuerda con los resultados experimentales donde se trabaja el rango completo de concentraciones, mientras que hay una diferencia con aquellos donde se trabaja solo una parte del rango de concentraciones. Esto lo podemos atribuir a que en un pequeño rango de concentraciones, es difícil notar la no linealidad; mientras que con los valores teóricos existe una diferencia debido al hecho de que muchos autores utilizan la aproximación de cristal virtual. De la misma forma, para el compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, el parámetro de desviación para u es positivo y el parámetro de desviación para las constantes de red son ambos negativos.

Se reporta en nuestro trabajo la variación del parámetro interno u con la concentración x para los compuestos ternarios $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Los trabajos teóricos siguen la ley de Vegard para hallar el valor del parámetro u , en especial los que utilizan pseudopotenciales, en los trabajos teóricos realizados por otros autores no se reporta este valor y experimentalmente es posible conocerlo utilizando la técnica EXAFS, el conocer este valor es crucial en el estudio posterior de los modos fonónicos en estos compuestos.

Con respecto a la estructura de bandas se observa que en el caso del compuesto ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se tienen tres regiones energéticas claramente definidas. La banda de valencia de baja energía, alrededor de -12 eV, disminuye al incrementar la concentración de aluminio. Alrededor del nivel de Fermi la banda de valencia y las dos primeras bandas de conducción no presentan cambios significativos cuando se varía la concentración, los cambios se observan en las bandas de conducción de más alta energía. Los compuestos AlN y GaN tienen el mismo ordenamiento en las bandas y este orden es el que se mantiene en la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

En el caso $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se observan tres regiones claramente definidas. Se observa la aparición de la banda de valencia de baja energía en la región de -14 a -15 eV.

Como en el caso de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se observa que no existe inversión en el orden de las bandas. En el caso de la banda de valencia alrededor del nivel de Fermi y de las dos primeras bandas de conducción no se observan cambios significativos cuando se varía la concentración, los cambios se observan en las bandas de conducción de mayor energía y de las bandas

valencia de baja energía. El ancho de la banda de valencia disminuye al incrementar la concentración de indio.

Con respecto a las propiedades electrónicas, para la aleación $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, los resultados donde se cubre todo el rango de concentraciones tanto teórica como experimentalmente es con los cuales los resultados obtenidos en nuestro trabajo concuerdan mejor. Para aquellos trabajos donde solo se cubre un rango en la concentración $x \leq 0.4$, se asume que el comportamiento es lineal. Del mismo modo que para la variación en las propiedades estructurales, los resultados obtenidos son independientes del método utilizado para el crecimiento de las muestras.

Para la aleación $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, de la revisión realizada observamos que en la mayoría de los trabajos experimentales, los autores para su ajuste utilizan valores desde 1.8 a 1.95 eV para el E_{gap} del InN junto con que el rango de concentraciones en que trabajan es diverso, desde $x \leq 0.12$ hasta $x \leq 0.5$. Es por esto que los valores de δ resultan tan dispersos. De la misma forma, en los resultados teóricos observamos una tendencia semejante, debido a las distintas aproximaciones realizadas y métodos empleados.

De los resultados experimentales, indistintamente de la manera que se crecen las muestras (MBE, MOCVD, MOVPE) todas ellas se crecen sobre sustratos de zafiro en dirección [0001], debido a esto, experimentalmente se pueden medir simultáneamente, tanto la constante de red c como las propiedades electrónicas en especial el parámetro δ cuando se varía la concentración x . Es con estos autores, que trabajaron en todo el rango de concentraciones, con los que nuestros resultados concuerdan de mejor manera. En otros trabajos experimentales donde se concentra en un limitado intervalo de concentraciones ($0 \leq x \leq 0.5$) se hallan diversos valores para δ . Sin embargo, para los experimentos en donde se realiza todo el barrido en la concentración, nuestros resultados reproducen de manera más acertada la tendencia de los parámetros c y δ . El valor $\delta = 0.07754$ para la aleación $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ se encuentra en el intervalo de la mayoría de los valores reportados tanto teóricos como experimentales que reportamos en la tabla correspondiente. Para la aleación $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ el parámetro δ es igual a 0.9990.

Comparando los resultados obtenidos en nuestro trabajo con los hallados en la literatura para las masas efectivas de electrones y huecos para GaN, AlN, InN y sus aleaciones podemos observar que los valores experimentales para el GaN oscilan entre 0.18 y 0.24 m_0 para la masa efectiva del electrón, mientras que nosotros reportamos un valor de 0.17 m_0 para este valor, para la masa efectiva del hueco el valor encontrado en este trabajo está

dentro de los valores hallados experimentalmente. Con respecto a la parte teórica, nuestros resultados están en el mismo rango que los reportados por los otros autores, y no existen valores reportados para las masas efectivas en las aleaciones ternarias.

Con respecto a los modos fonónicos nuestros resultados muestran la misma tendencia con los reportados en la literatura tanto en la parte teórica como experimental. Para los compuestos binarios GaN y InN podemos observar que nuestros resultados están en el mismo rango que los otros resultados teóricos y experimentales.

Los resultados obtenidos en la literatura para las estructuras ternarias corresponden a concentraciones cercanas a las propuestas en este trabajo, de las cuales observamos que aunque no sean las mismas concentraciones, nuestros resultados reproducen la misma tendencia que los valores experimentales.

Apéndice A

Funcionales LSDA y GGA

En este apéndice se dan las formas representativas para la energía y el potencial de correlación e intercambio en las aproximaciones L(S)DA y GGA. Las formas dadas aquí se eligen porque se utilizan extensamente y son relativamente simples.

A.1. Aproximación de la densidad local de espín.

La aproximación de la densidad local se basa en las expresiones exactas para la energía de intercambio, y varias aproximaciones y ajustes numéricos a la energía de correlación para el gas homogéneo. Las primeras funciones eran las fórmulas de interpolación de Wigner, y la forma de Hedin-Lundqvist; el último se deriva de la teoría de perturbación de muchos cuerpos. Cálculos de Monte Carlo (QMC) de Ceperley y Alder[31], y un trabajo más reciente[128, ?, ?] proporciona esencialmente resultados exactos para los casos sin polarizar y completamente polarizados. Estos resultados han sido ajustados a las formas analíticas para $\epsilon_c(r_s)$, donde r_s es el radio de una esfera conteniendo un electrón en promedio, conduciendo a dos funcionales ampliamente usados debido a Perdew y a Zunger (PZ)[?] y Vosko, Wilkes, y Nusiar (VWN)[?], los cuales son cuantitativamente muy similares. Ambos funcionales asumen una forma de interpolación para la fracción de polarización del espín, y Ortiz y Balone[128] reportan que sus cálculos de QMC en la polarización intermedia se describen mejor con la forma de VWN en todos los casos, el potencial de correlación es dado por

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (\text{A.1})$$

1. Hedin-Lundqvist (HL).

$$\epsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \text{Log}\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right], \quad (\text{A.2})$$

donde $A = 21$, $C = 0,045$ y $x = \frac{r_s}{A}$, el potencial de correlación es

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \text{Log}\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{C}{2} \left[(1+x^3)n\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right], \quad (\text{A.4})$$

donde $C = 0,045$, $x = \frac{r_s}{A}$ y $A = 21$

$$V_c(r_s) = -\frac{C}{2} \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (\text{A.5})$$

2. Perdew-Zunger (PZ)[?]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{PZ}(r_s) &= -0,0480 + 0,0311n(r_s) - m0,0116r_s + 0,0020r_s n(r_s), \quad r_s \leq 1 \quad (\text{A.6}) \\ &= -0,1423/(1 + 1,9529\sqrt{r_s}) + M0,3334r_s \quad r_s, \geq 1 \end{aligned}$$

La expresión para V_c^{PZ} no se da aquí ya que es muy larga, pero es directa. Para la fracción de polarización de espín, la interpolación para ϵ_c^{PZ} se asume que tiene la misma forma de la función de intercambio.

3. Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN)[?]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{VWN}(r_s) &= \frac{Ac^2}{2} \left[\text{Log}\left[\frac{y^2}{Y(y)}\right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2y+b} \right. \\ &\quad \left. - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left\{ \text{Log}\left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)}\right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2y+b} \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

donde $y = r_s^{1/2}$, $Y(y) = y^2 + by + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $y_0 = 0,10498$, $b = 3,72744$, $c = 12,93532$ y $A = 0,0621814$ el potencial correspondiente puede ser obtenido de la ecuación A.1 con

$$r_s \frac{d\epsilon_c^{VWN}}{dr_s} = A \frac{e^2}{2} \frac{c(y - y_0) - by_0y}{(y - y_0)(y^2 + by + c)} \quad (\text{A.8})$$

A.2. Forma explícita para GGA-PBE

Hay muchas y diversas formas para las aproximaciones del gradiente; sin embargo, la forma de PBE es probablemente el funcional GGA más simple. Por lo tanto lo damos como ejemplo explícito. El funcional PBE para el intercambio es dado por una forma simple para el aumento en el factor F_x . La forma se elige con $F_x(0) = 1$ (tal que la aproximación local está recuperada) y $F_x \rightarrow \text{constante}$ para s grande,

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa) \quad (\text{A.9})$$

donde $\kappa = 0,804$ se elige para satisfacer el límite de Lieb-Oxford. El valor de $\mu = 0,21951$ se elige para recuperar la forma lineal de la aproximación local, es decir se elige para cancelar el término de la correlación. Esto puede parecer extraño, pero se hace por conveniencia con los cálculos de Monte Carlo. Esta opción viola la expansión en s dado en la ecuación 1.92, con el análisis razonado de un mejor ajuste en el funcional completo. La forma para la correlación es expresada como la correlación local más un término aditivo los cuáles dependen de los gradientes y de la polarización de espín. La forma elegida que satisface las condiciones es

$$E_c^{GGA-PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s \zeta, t)], \quad (\text{A.10})$$

donde $\zeta = (n^\uparrow - n^\downarrow)/n$ es la polarización de espín, r_s es el valor local del parámetro de la densidad, y t es un gradiente sin dimensiones $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF} n)$. Aquí $\phi = ((1 + s\zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$ y t es escalado por vector de onda de apantallamiento k_{TF} en lugar de k . La forma final es

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \text{Log}\left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4}\right) \quad (\text{A.11})$$

donde el factor e^2/a_0 , con a_0 el radio de Bohr, está en unidades atómicas. La función A es dada como

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{\left(\frac{-\epsilon_c^{hom}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}}\right)} - 1 \right]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

Apéndice B

Publicaciones

En este apéndice se anexan las publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis.

Superficies y Vacío 17(1), 21-26, marzo de 2004

©Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío

Cálculo de primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V

E. López, I. Arriaga
Instituto de Física, BUAP, 72000, Puebla, Pue.

D. Olguín
Depto. de Física, CINVESTAV-IPN, A. P. 14740, México 07300, México D. F.
(Recibido 12 de diciembre de 2003; Aceptado 10 de febrero de 2004)

Utilizando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), calculamos las propiedades electrónicas de los nitruros AlN, GaN, InN en su estructura zinc-blenda (ZB) y wurzita (WZ), comparamos con datos teóricos y experimentales obtenidos en la literatura.

Palabras clave: Estructura electrónica de bandas; Cálculos *ab initio*; nitruros

Within the Density Functional Theory (DFT) framework, including the generalized gradient approach (GGA) to the exchange-correlation part of the total energy, we have calculated the electronic properties of the nitrides AlN, GaN and InN in the zinc-blende (ZB) and wurzite (WZ) crystal structure. We compare our results with theoretical and experimental data obtained in the literature.

Keywords: Electronic band structure; Ab initio calculations; Nitrides

1. Introducción

Los nitruros III-V están siendo objeto de estudio debido a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos semiconductores en las regiones de las longitudes de onda del azul y el ultravioleta, de la misma manera que anteriormente han sido estudiados los compuestos basados en As y P en las longitudes de onda del infrarrojo, rojo y verde. Los nitruros, GaN, AlN y InN presentan dos tipos de estructura, wurzita (WZ) y zinc-blenda (ZB), experimentalmente se encuentra que la fase wurzita es la estructura cristalina más estable de estos compuestos. Estos sistemas tienen un ancho de banda de energía prohibida en el rango que va de 0.8 eV para el InN, 3.4 eV para el GaN y 6.2 para el AlN. Esta es una de las razones por la que estos nitruros III-V pueden ser utilizados en dispositivos ópticos que activen los rangos de la longitud de onda desde el rojo hasta el ultravioleta. [1]

El nitruro de aluminio es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia (alrededor de 6.2 eV en su estructura wurzita) se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad (punto de fusión \approx 3000°C.) y su excelente conductividad térmica. El AlN cristaliza en los dos tipos de estructura, hexagonal (wurzita) con un grupo espacial $P6_3mc$, el AlN (en su estructura wurzita) es el único semiconductor del grupo III-V basado en Al que tiene una banda de energía prohibida directa en el tipo de estructura wurzita. La estructura zinc-blenda ha sido reportada como meta estable y el valor calculado del parámetro de red $a = 4.37$ Å que es el único dato accesible [2].

Así mismo el nitruro de galio, GaN, es un miembro de esta familia de semiconductores del grupo III-V el cual ha sido investigado intensivamente, el valor más aceptado de

su banda de energía prohibida es de 3.5 eV, habiéndose encontrado como un candidato promisorio en tecnología de semiconductores. Existe un amplio interés en el nitruro de galio hexagonal por su aplicación en LEDs y detectores en el azul y ultravioleta, debido a su notable estabilidad térmica y química, también es conveniente para su aplicación en ambientes extremos tales como altas temperaturas [3].

Las propiedades físicas del nitruro de indio, InN, no son lo bastante bien conocidas, principalmente porque es muy difícil su preparación debido a su baja estabilidad térmica. Las técnicas de preparación existentes no han permitido preparar capas epitaxiales con una baja concentración de portadores. Aunado a esto, el parámetro importante, la banda de energía prohibida E_g , no ha sido establecida satisfactoriamente, se han reportado diversos valores para E_g que van desde 2.0 eV hasta 0.8 eV [4, 5].

En este trabajo presentamos, mediante un cálculo de energía total, un estudio de las propiedades electrónicas de los nitruros del grupo III-V. En la sección 2 presentamos brevemente el modelo de cálculo utilizado y en la sección 3 presentamos nuestros resultados y conclusiones.

2. Método

Los cálculos están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [6, 7, 8] con la aproximación *GGA* para el cálculo del término de correlación e intercambio (E_{xc}) de la energía total implementados en el paquete de simulación de la Universidad Técnica de Viena FP-LAPW [9]. En nuestro estudio los electrones Ga3d e In4d son tratados como electrones de valencia mediante el tratamiento de orbitales localizados del modelo [9].

En la estructura zinc-blenda (ZB) los átomos están en un arreglo FCC con las posiciones para el catión (Al, Ga, In)

Superficies y Vacío 17(1), 21-26, marzo de 2004

©Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío

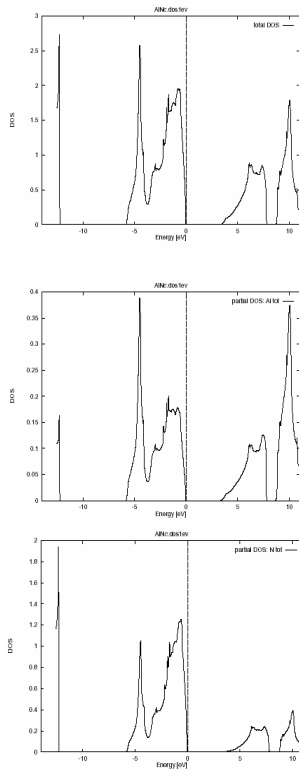


Figura 1. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del AlN, calculados en la estructura ZB.

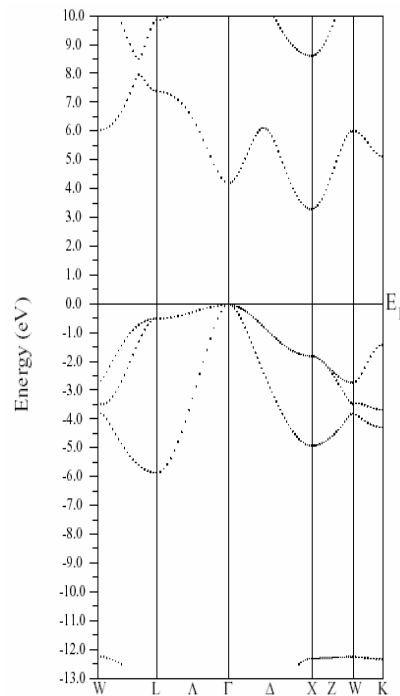


Figura 2. Estructura de bandas de AlN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

en $(0, 0, 0)$ y el N localizado en $(1/4, 1/4, 1/4)$. En la estructura wurtzita (WZ) el parámetro u , que es el desplazamiento relativo entre anión y catión a lo largo del eje c , se fija en 0.381 para AlN, 0.377 para GaN y 0.381 para InN. Las posiciones de los átomos en la estructura WZ son: para el catión en $(0, 0, 0)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$ y el N en $(0, 0, u)$ y $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$. Las constantes de red utilizadas para nuestros cálculos son las reportadas experimentalmente, ya que las constantes obtenidas por optimización numérica difieren significativamente de los resultados experimentales. Los parámetros de red utilizados son los reportados en [11], el parámetro interno u ha sido optimizado en nuestro cálculo. Los parámetros de red en Å para los compuestos en la estructura ZB AlN $a = 4.37$, GaN $a = 4.50$, InN $a = 4.98$; y para los compuestos en la estructura WZ AlN $a = 3.11$, $c = 4.98$; GaN $a = 3.189$, $c = 5.185$; InN $a = 3.57$, $c = 5.725$. Los cálculos fueron hechos utilizando la aproximación relativista FP-LAPW dentro del marco de la DFT. La energía de correlación e intercambio

de los electrones es descrita en la aproximación del gradiente generalizado (Perdew-Burque-Ernzerhof). En este modelo las funciones de onda se representan como una combinación lineal de armónicos esféricos dentro de esferas, que re-presentan los sitios atómicos (esferas de muffin-tin (MT)) y un desarrollo en serie de Fourier para la región intersticial. En las esferas MT la representación del potencial no esférico, y de la densidad de carga fue realizado hasta $l = 10$ para todos los casos. Para calcular la convergencia de la energía total representamos las funciones base hasta un radio de corte $R_{MT} * K_{max} = 8$. Los valores del radio de MT son 1.7 Bohr para el N en todos los casos. En la estructura ZB hemos usado el valor de 1.87 para el Al, 1.95 para Ga y 2.37 para In, en la estructura WZ usamos el valor de 1.81 para Al, 1.975 para Ga y 2.40 para In.

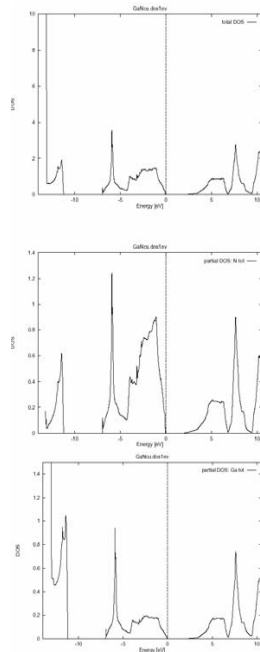


Figura 3. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del GaN calculados en la estructura ZB.

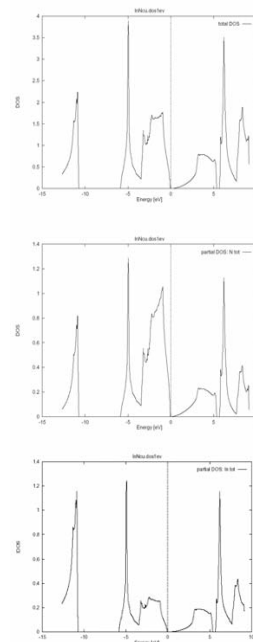


Figura 5. Densidad de estados total y densidad de estados parcial para el InN de la estructura ZB.

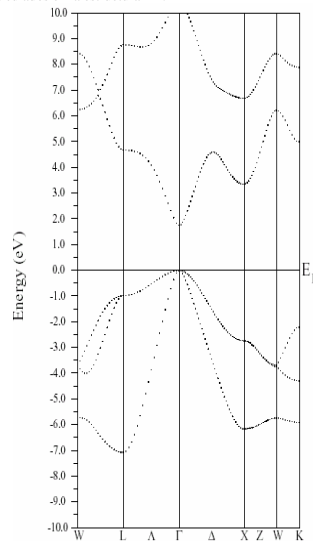


Figura 4. Estructura de bandas de GaN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

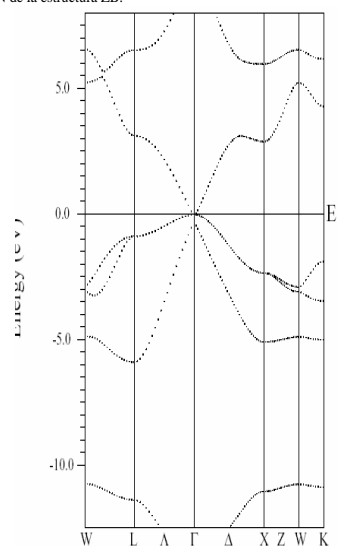


Figura 6. Estructura de bandas de InN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

Superficies y Vacío 17(1), 21-26, marzo de 2004

©Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío

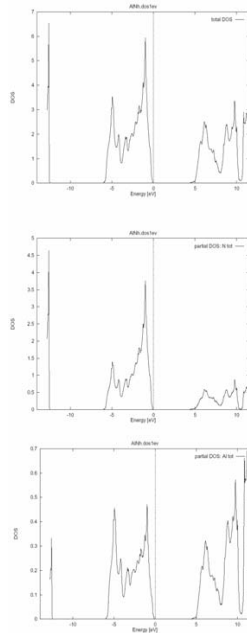


Figura 7. Densidad de estados total y densidad de estados parcial para el AlN de la estructura WZ.

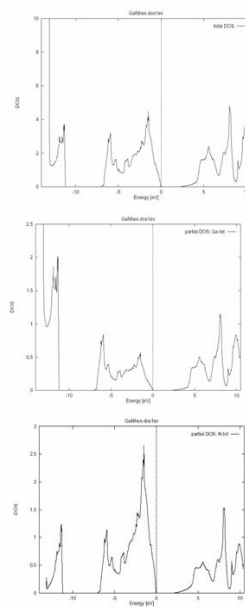


Figura 9. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del GaN de la estructura WZ.

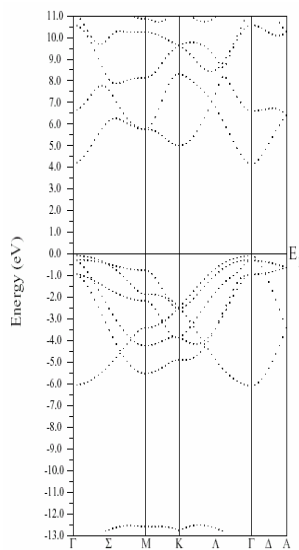


Figura 8. Estructura de bandas de AlN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

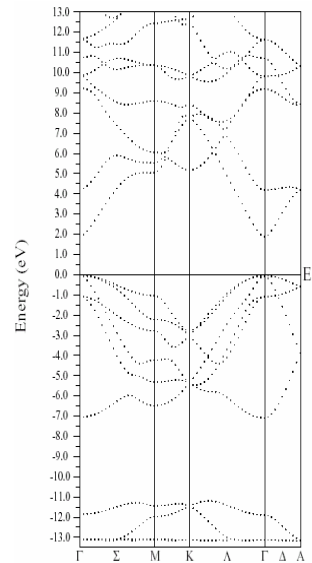


Figura 10. Estructura de bandas de GaN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

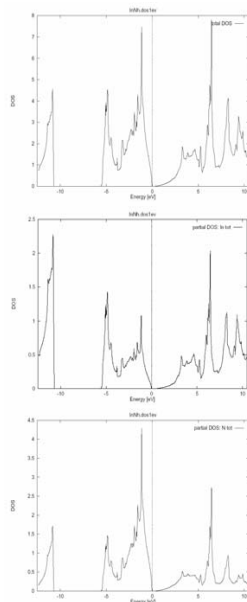


Figura 11. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del InN de la estructura WZ.

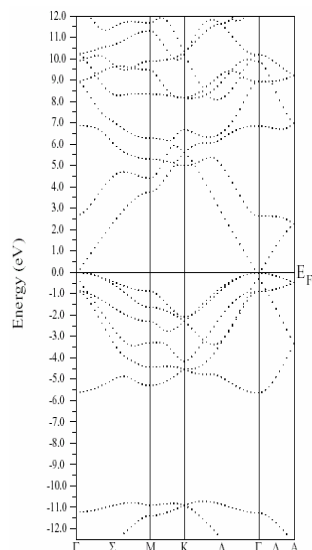


Figura 12. Estructura de bandas de InN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

3. Resultados y Conclusiones

En la tabla 1 mostramos una compilación de los parámetros de red de los compuestos estudiados. En las Figuras 1 - 12 mostramos los resultados del cálculo para la estructura electrónica de bandas y la densidad de estados total y parcial. Nuestros resultados los podemos resumir de la siguiente forma: Para el caso de AlN cúbico la banda de energía prohibida es indirecta y en el caso de hexagonal la banda de energía prohibida es directa, como lo reportan los resultados experimentales. La densidad de estados en ambos casos es muy parecida. Para el GaN se observa que en ambos casos la banda de energía prohibida es directa, así mismo se observa un gran parecido entre la densidad de estados parcial y la total. En el caso del InN, en la gráfica de la estructura electrónica de bandas, no se observa claramente el valor de la banda de energía prohibida, el valor de esta lo tomamos del cálculo de la densidad de estados, para este material existe aún una controversia sobre el valor de la banda de energía prohibida. Los resultados del cálculo son muy parecidos a otros cálculos *ab initio* pero difieren significativamente de los valores experimentales reportados. Como sabemos, en el marco de la DFT el valor de la banda de energía prohibida es subestimada. Sin embargo se pueden hacer mejores predicciones haciendo las correcciones adecuadas utilizando entre otras, una aproximación como la GW (función de Green y potencial coulombiano).

En conclusión, mediante un cálculo de energía total utilizando el método de ondas planas aumentadas, en su versión de potencial total, hemos reproducido la estructura electrónica de bandas y densidad de estados de los compuestos nitruros del grupo III-V en acuerdo con cálculos previamente reportados y acorde con la tendencia experimental.

Referencias

- [1] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. & Technol. B.* **10**, 1237 (1992)
- [2] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi and P. Ruterana, *New Journal of Physics.* **4**, 64.1 (2002)
- [3] A. Mahmood, L. Enrique Sansores and S. Muhl, *Superficies y vacío.* **9**, 259 (1999)
- [4] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Yoshiti Saito and Yasushi Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002)
- [5] Bechstedt F., Furthmüller, *Journal of Crystal Growth.* **246**, 315 (2002)
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992)
- [7] Reiner M. Dreizler and João da Providencia, *Density Functional Methods in Physics, (NATO ASI Series, Series B: Physics.* **123** (1983)
- [8] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Review Modern Physics.* **61**, 689 (1989)
- [9] *Wien97 User's Guide*, 1999, Vienna Austria.
- [10] Kwiseon Kim, Walter R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1994)
- [11] W. J. Fan, *J. Appl Phys.* **79** (1996)
- [12] H. Okumura, *Solid-State Electronics.* **41**, 201 (1997)

Superficies y Vacío 17(1), 21-26, marzo de 2004

©Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío

[13] A. F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B. **50**, 2159 (1994); **51**, 7866 (1995)
[14] Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, Phys. Rev. B. **46**, 10086 (1992).

[15] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B. **50**, 1502(1994).
[16] S. Bloom, J. Phys. Chem. Solids. **32**, 2027 (1971).

Ab initio calculation of structural and electronic properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys

E. López-Apreza^a, J. Arriaga^a, and D. Olguín^b

^aInstituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, 72570, México.

^bDepartamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,
Apartado Postal 14740, México, 07300, D.F., México.

Recibido el 25 de febrero de 2010; aceptado el 5 de mayo de 2010

Using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA), we calculated the structural and electronic properties of wurtzite AlN, GaN, InN, and their related alloys, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. We have performed accurate *ab initio* total energy calculations using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to investigate their structural and electronic properties. We found that in both alloys the fundamental parameters do not follow Vegard's law. The lattice parameters, a , c , and u , for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy are found to exhibit positive bowing parameters, while for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ there is a negative bowing for the a and c parameters and a positive bowing for the internal parameter, u . We calculated as well the nearest neighbor and next nearest neighbor distances, as a function of the concentration, and we obtained a good agreement with experimental results. Furthermore, we found that for both alloys, the band gap does not follow the Vegard law. As a by-product of our electronic band structure calculations, the effective masses of the binary compounds and their alloys were calculated. All the calculated properties show good agreement with most of the previously reported results. Finally, using the frozen phonon approach, the $A_1(TO)$ mode for the different systems studied in this work was calculated. Our calculations show good agreement with experimental values reported for the binary compounds. For the ternary alloys, our calculations reproduce experimental values for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ as well as theoretical predictions for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Keywords: *Ab initio* calculations; nitride semiconductor alloys.

Calculamos las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos AlN, GaN, InN y sus aleaciones ternarias $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Para el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales hemos realizado cálculos de energía total usando el método de ondas planas generalizadas. En nuestro estudio hallamos que los parámetros fundamentales de estas aleaciones no obedecen la ley de Vegard. Encontramos que para la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, los parámetros de red a , c y u muestran un parámetro de arqueo positivo. Para la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sus parámetros a y c muestran un parámetro de arqueo negativo, mientras que su parámetro interno u posee un parámetro de arqueo positivo. Calculamos también las distancias a primeros y segundos vecinos de las aleaciones, las cuales se comparan muy bien con resultados experimentales. Encontramos que para ambas aleaciones la brecha de energía prohibida, como función de la composición, no muestra un comportamiento lineal. Adicionalmente a los cálculos de estructura electrónica, calculamos también las masas efectivas tanto para los compuestos binarios como para las aleaciones. Mostramos que las propiedades calculadas en este trabajo muestran un buen acuerdo con la mayoría de los resultados reportados anteriormente. Finalmente, usando la aproximación del "fonón congelado", calculamos el modo $A_1(TO)$ para todos los sistemas estudiados. Nuestros resultados muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales reportados para los compuestos binarios. Para las aleaciones, nuestros cálculos reproducen tanto los resultados experimentales para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ así como las predicciones teóricas de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Descriptores: Cálculos *Ab initio*; aleaciones de nitruros.

PACS: 71.15.Mb; 71.20.Nr; 71.20.-b

1. Introduction

The III-Nitride semiconductors have attracted much attention over recent years because of their potential applications in technological devices. This is due mainly to the fact that the energy gap can be tuned over a wide spectral range from the visible to the ultraviolet regime of the electromagnetic spectrum. Although the zincblende and wurtzite structures are present in the GaN, AlN, and InN semiconductors, it has been demonstrated experimentally that wurtzite is the most stable structural phase of these compounds. Moreover, due to their high chemical and thermal stability, the III-Nitrides are ideal candidates for applications under extreme conditions such as high temperature applications. In the wurtzite crys-

talline structure the value of the band gap ranges from 0.8 eV for InN [1], 3.4 eV for GaN [2] and 6.2 eV for AlN [3], providing a huge interval of energies for this parameter whenever the concentration forming the alloy is carefully selected. The hexagonal wurtzite structure is extensively utilized because all the III-nitride semiconductors and their alloys exhibit a direct band gap energy, which results in a high emitting performance [4,5]. Due to the remarkable progress in epitaxial growth technology, high quality samples of these compounds can be produced. High-quality wurtzite InN is currently available and its direct band gap energy has been determined to be between 0.7 and 0.8 eV, which is much smaller than the first accepted value of 1.9 eV [1,6]. From a theoretical point of view, many calculations using different

methods have been done to characterize the structural, electronic, and optical properties of these systems; however there is still no agreement in the scientific community concerning the values of certain parameters, since they show significant scattering when we compare the experimental or theoretical results published in the literature.

In this paper, by means of numerical calculations based on first principles, we present a study of the structural and electronic properties of the wurzite structure AlN, GaN, InN semiconductors and their related alloys, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. The analysis was made by calculating the total energy. First, we analyzed the binary compounds, GaN, AlN, and InN, and then their related alloys, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Our calculations were based on the density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) in order to calculate the exchange-correlation term in the total energy. We used the Wien2k simulation package developed by the Vienna University of Technology. In Sec. 2, we describe the model used in this work, while in Sec. 3, we discuss our results and compare them with the data found in the literature. Finally, in Sec. 4, we present our conclusions.

2. Theoretical aspects and computational method

Our calculations were performed within the framework of the density functional theory (DFT) [7], which states that all the ground state properties of a system are functionals of the electron density, and the total energy is expressed in terms of the electron density rather than the wave function. At present, DFT is one of the most accurate methods for calculating the structural and electronic properties of solids. We have used the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the Wien2k code [8]. As most of the first principles methods, LAPW is a procedure used to solve the Khon-Sham set of equations for the density of the ground state, the total energy, and the eigenvalues of a many-electron system. In the present analysis, the exchange-correlation energy of the electrons was treated using the generalized gradient approximation (GGA), in the scheme proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof [9]. To minimize the energy, the Wien2k code divides the unit cell into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin (MT) spheres), and the interstitial region. In the MT spheres, the Khon-Sham orbitals are expanded as a linear product of radial functions and spherical harmonics, and as a plane wave

TABLE I. Structural parameters for the AlN, GaN, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. The lattice parameters a and c are given in Å.

System	Parameter	This Work	Exp. Results	Other Calc.
GaN	a	3.2209	3.1890 ^a , 3.1892 ^b 3.1880 ^f , 3.19 ^g	3.1660 ^a , 3.189 ^d , 3.2 ^e 3.1800 ^h , 3.1986 ⁱ , 3.17 ^j , 3.183 ^k
	c	5.2368	5.1850 ^a , 5.185 ^b 5.18561 ^f , 5.189 ^g	5.1540 ^c , 5.185 ^d , 5.2200 ^e 5.1898 ^h , 5.2262 ⁱ , 5.151 ^j , 5.178 ^k
	u	0.3780	0.3768 ^a , 0.377 ^g	0.3770 ^c , 0.3768 ^d , 0.3760 ^e 0.3760 ^h , 0.3772 ⁱ , 0.3768 ^j
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	a	3.2059	See Ref. 11 and 12	3.163 ^k
	c	5.1338		5.137 ^k
	u	0.3781		
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	a	3.1719	See Ref. 11 and 12	3.139 ^k
	c	5.1012		5.085 ^k
	u	0.3790		
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	a	3.1601		3.098 ^k
	c	5.0870	See Ref. 11 and 12	4.990 ^k
	u	0.3791		
AlN	a	3.1411	3.1120 ^a , 3.11 ^g 3.1106 ^l	3.0920 ^c , 3.084 ^d , 3.1 ^e 3.0610 ^h , 3.10954 ⁱ , 3.098 ^j , 3.076 ^k
	c	5.0268	4.9820 ^a , 4.98 ^g 4.9795 ^l	4.954 ^c , 4.9948 ^d , 5.010 ^e 4.8976 ^h , 4.9939 ⁱ , 4.9599 ^j , 4.935 ^k
	u	0.3805	0.3819 ^a , 0.3821 ^g	0.3821 ^c , 0.3814 ^d , 0.3800 ^e 0.3820 ^h , 0.3819 ⁱ , 0.3819 ^j

^a Ref. 28 S. Strite *et al.*, ^b Ref. 29 T. Detchprohm *et al.*, ^c Ref. 15 Z. Dridi *et al.*, ^d Ref. 33 A.F. Wright *et al.*, ^e Ref. 34 C. Bungaro *et al.*,

^f Ref. 30 M. Leszczynski *et al.*, ^g Ref. 31 H. Schulz *et al.*, ^h Ref. 21 J. Serrano *et al.*, ⁱ Ref. 23 A. Zoroddu *et al.*, ^j Ref. 24 P. Carrier *et al.*,

^k Ref. 16 B.T. Liou *et al.*, ^l Ref. 32 M. Tanaka *et al.*

expansion in the interstitial region. The basis set inside each MT sphere is divided into core and valence subsets. The core states were treated fully relativistically, whereas a scalar scheme was used for the valence states. No spin-orbit splitting was included in our calculations. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density completely confined within the MT spheres. In this work, the valence part was treated as a potential, and was expanded into harmonics up to $l = 10$. We have used MT sphere radii, in a. u., of 1.6 for N, 1.9 for Al, 2.0 for Ga, and 2.33 for In. The self-consistent calculation was considered to converge when the total energy of the system was stable within 10^{-5} Ry. Care was taken to assure the convergence of the total energy in terms of the variational cutoff energy parameter. Furthermore, we have used an appropriate set of k-points to compute the total energy. To calculate the convergence of the total energy we wrote the basis functions up to a cutoff radius of $R_{mt}K_{max} = 7$ Ry for both the binary compounds and the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy and a cutoff radius of $R_{mt}K_{max} = 8$ Ry for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. The chosen values for $R_{mt}K_{max}$ assure the convergence of the total energy up to 10^{-5} Ry in all the studied systems. Then, we minimized the total energy using different sets of k-points in the irreducible part of the Brillouin zone and constructing an appropriate grid mesh in the unit cell according to the Monkhorst-Pack procedure [10]. The number of k-points used was chosen in order to assure convergence within our accuracy criterion (10^{-5} Ry). We used a set of 1000 k-points for GaN, 550 for AlN, 630 for InN, 700 for $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$, and 900 for $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. In the Monkhorst-Pack scheme these set of k-points are equivalent to $12 \times 12 \times 6$, $10 \times 10 \times 5$, $10 \times 10 \times 5$, $10 \times 10 \times 5$, and $11 \times 11 \times 6$ grid mesh, respectively.

In the wurtzite structure, the positions of the atoms inside the unit cell are $(0, 0, 0)$ and $(2/3, 1/3, 1/2)$ for the cation (Al, Ga, or In) and $(0, 0, u)$ and $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$ for the anion N, where u is the internal parameter for the cation-anion separation. We began our study by optimizing the structural parameters for the binary compounds, GaN, AlN, and InN, starting from the ideal wurtzite structure with a ratio $c/a = 1.633$ and $u = 0.375$ for the internal parameter. This optimization was made by an iterative process as a function of the volume V , the c/a ratio, and the internal parameter u , until the total energy converged within 0.01 mRy. To model the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ternary alloys, we used a 32-atom supercell with periodic boundary conditions. This corresponds to a $2 \times 2 \times 2$ supercell which is twice the size of the primitive wurtzite unit cell in all directions: along the basal plane and along the c -axis. We minimized the total energy for different values of the concentration, x (0.25, 0.50, and 0.75), as a function of the three variables mentioned above. The atomic electronic configurations used in our calculations were: Al (Ne, 3p, 3s), Ga (Ar, 3d, 4s, 4p), In (Kr, 4d, 5s, 5p), and N (He, 2s, 2p). The Ga3d and In4d electrons were treated

as valence band states using the local orbital extension of the LAPW method [8].

3. Results and discussion

3.1. Structural parameters for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys

3.1.1. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Table I summarizes our calculated structural parameters and compares them with experimental and theoretical results found in the literature. We observed that the values of the lattice parameters for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy decrease when the Al content is increased. This is due to the fact that the size of the Al atom is smaller than the Ga atom. This is not the case for the internal parameter, u , in which we observe an increase of this parameter when we increase the Al content in the alloy. Figure 1a shows the behavior of the a and c parameters as a function of the Aluminum concentration. We can see from the figure that these parameters show a clear deviation from the linear behavior stated by Vegard's law. The deviation from Vegard's law can be quantified by adjusting the curves in Fig. 1a to the following formula:

$$A(x) = xA_{\text{AlN}} + (1-x)A_{\text{GaN}} - \epsilon_A x(1-x), \quad (1)$$

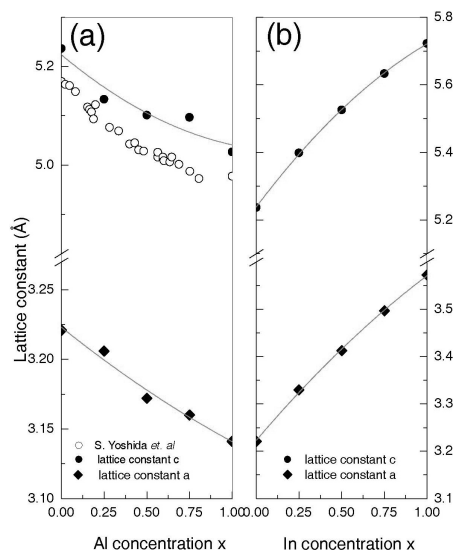


FIGURE 1. (a) Calculated lattice constants a and c for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy as a function of the Aluminium composition, x . Open circles show the experimental results for the lattice parameter c (after S. Yoshida et al. [11]). (b) Calculated lattice constants a and c for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy as a function of the Indium composition, x .

where $A(x)$ stands for the different structural parameters, a , c , and u , of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. A_{AlN} (A_{GaN}) represents the structural parameter of the binary AlN (GaN) compound and ϵ_A is the respective bowing parameter. If we fit our calculated values from Table I to Eq. (1), we obtain the following bowing parameters: $\epsilon_a = 0.016 \text{ \AA}$, $\epsilon_c = 0.119 \text{ \AA}$, and $\epsilon_u = 0.002$. We observe that all these parameters have a positive value, which indicates a downward bowing, being the lattice constant c which possesses the greatest deviation from the linear Vegard's law. This was experimentally reported by S. Yoshida *et al.* [11], and by Yun *et al.* [12]. Other works reported that the lattice parameters follow Vegard's law (see for example Angerer *et al.* [13]). From a theoretical approach, this alloy has only been studied using the virtual crystal approximation (VCA) by M. Goano *et al.* [14], and using first principles calculations by Z. Dridi *et al.* [15]. Furthermore, Liou *et al.* [16] have reported a non-linear behavior of the lattice parameters, although they found an upward bowing.

To compare our results with the available experimental data, we plot in Fig. 1a the calculated value of the c parameter together with the experimental results found in the literature [11]. As we can see, our calculated values follow the tendency shown by the experimental reports. Other examples of experimental studies for this alloy can be found in the works by D.K. Wickenden *et al.* [17], and K. Itoh *et al.* [18].

From our calculations we can obtain the nearest neighbor and the next nearest neighbor distances. Figure 2 compares our calculated distances with the experimental data of Refs. 19 and 20 for the $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloy. The experimental data are obtained from EXAFS (extend X-ray absorption fine structure) measurements. From the EXAFS technique the structure at local level can be investigated. This allows us to know the bond distance, the fraction of occupation, and the type of neighbors for a particular element. Figure 2 shows the good agreement between our calculated nearest and next nearest neighbor distances and the experimental data given in Refs. 19 and 20.

TABLE II. Structural parameters for the GaN, InN and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. The lattice parameters a and c are given in \AA . For completeness we give the values for the GaN compound, already listed in Table I.

System	Parameter	This Work	Exp. Results	Other Calc.
GaN	a	3.2209	3.1890 ^a , 3.1892 ^b 3.1880 ^f , 3.19 ^f	3.1660 ^c , 3.189 ^d , 3.2000 ^e 3.1800 ^h , 3.1986 ⁱ , 3.17 ^j
	c	5.2368	5.1850 ^a , 5.185 ^b 5.18561 ^f , 5.189 ^g	5.1540 ^c , 5.185 ^d , 5.2200 ^e 5.1898 ^h , 5.2262 ⁱ , 5.151 ^j
	u	0.3780	0.3768 ^a , 0.377 ^g	0.3770 ^c , 0.3768 ^d , 0.3760 ^e 0.3760 ^h , 0.3772 ⁱ , 0.3768 ^j
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	a	3.3298		
	c	5.3987		
	u	0.3791		
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	a	3.4128		
	c	5.5257		
	u	0.3792		
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	a	3.4969		
	c	5.6333		
	u	0.3796		
InN	a	3.5440	3.5365 ^k , 3.5378 ^l 3.548 ^m , 3.540 ⁿ	3.520 ^c , 3.501 ^d , 3.480 ^e 3.525 ^h , 3.614 ⁱ , 3.546 ^j
	c	5.7228	5.7039 ^k , 5.7033 ^l 5.76 ^m , 5.705 ⁿ	5.675 ^c , 5.669 ^d , 5.64 ^e 5.68583 ^h , 5.8836 ⁱ , 5.7162 ^j
	u	0.3806		0.3799 ^c , 0.3784 ^d , 0.378 ^e 0.379 ^h , 0.37929 ⁱ , 0.379 ^j

^a Ref. 28 S. Strite *et al.*, ^b Ref. 29 T. Detchprohm *et al.*, ^c Ref. 15 Z. Dridi *et al.*, ^d Ref. 33 A.F. Wright *et al.*, ^e Ref. 34 C. Bungaro *et al.*,

^f Ref. 30 M. Leszczynski *et al.*, ^g Ref. 31 H. Schulz *et al.*, ^h Ref. 21 J. Serrano *et al.*, ⁱ Ref. 23 A. Zoroddu *et al.*, ^j Ref. 24 P. Carrier *et al.*,

^k Ref. 1 P. Yu. Daydov *et al.*, ^l Ref. 35 W. Paszkowicz *et al.*, ^m Ref. 36 T.L. Tansley *et al.*, ⁿ Ref. 37 K. Kubota *et al.*,

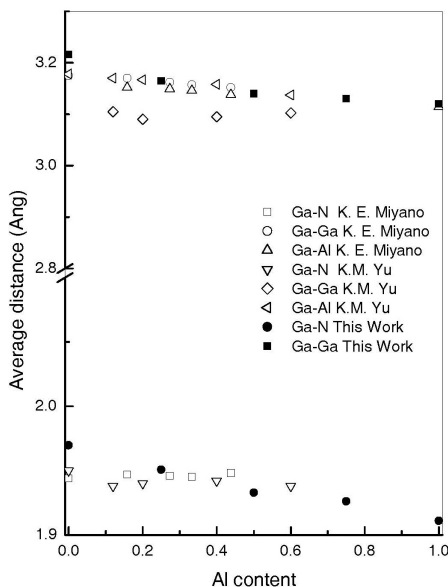


FIGURE 2. Comparison of the calculated and EXAFS data for the nearest and next nearest neighbor distances for $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. The experimental data, represented as empty points, are from Refs. 19 and 20, and the full points represent our calculated values.

3.1.2. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

The recent developments in blue-green optoelectronics are mainly due to the high efficiency luminescence of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures. Despite their importance, several properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys are not fully understood. For example, the optical properties of InN crystals are poorly known since the available growth techniques have not permitted the production of high quality epitaxial layers. Recent improvements in the molecular beam epitaxy (MBE) technique have led to the availability of high quality InN films. Photoluminescence measurements of these films indicate an energy gap around 1 eV or less [1]. The $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy has been studied theoretically by several groups using different methods. M. Goano *et al.* [14] used pseudopotentials to compute the gap through the virtual crystal approximation approach. Z. Dridi *et al.* [15] used LDA FP-LAPW and the virtual crystal approximation approach. J. Serrano *et al.* [21] worked within the framework of the density functional theory (DFT) with the local density approximation (LDA) using the Ceperley-Alder form for the exchange-correlation energy. C. Stampfl *et al.* [22] utilized the DFT, the LDA, and the GGA of Perdew *et al.* for the exchange-correlation functional. A. Zoroddu *et al.* [23] from first principles within the DFT utilized the plane-wave ultrasoft pseudopotential method within both the LDA and the

GGA. P. Carrier *et al.* [24] used plane-wave pseudopotentials and the LAPW method with the LDA.

In Table II we summarize our calculated structural parameters and compare them with some of the representative theoretical and experimental results found in the literature. From our results we can observe that the values of the a and c parameters increase when the In concentration increases. We plot these results in Fig. 1b. As in the previous case, there is not a linear dependence in these two parameters when the In concentration increases. If we adjust these results using Eq. (1), we obtain: $\epsilon_a = -0.140 \text{ \AA}$, $\epsilon_c = -0.188 \text{ \AA}$, and $\epsilon_u = 0.0001$. For this alloy we can observe that the deviation parameters for both a and c have a negative value, which implies an upward bowing as is clearly observed in Fig. 1b. This is not the case for the internal parameter, u , which has a nearly linear dependence with the In concentration as is demonstrated by the value of the bowing parameter, $\epsilon_u = 0.0001$. The simulation results indicate that the c lattice constant has a larger deviation from the linear Vegard's law compared with the lattice constant a .

Figure 3 shows our calculated nearest and next nearest neighbor distances for $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ and compares them with EXAFS measurements reported by T. Miyajima *et al.* [25]. Although the reported data are just for small values of the In-concentration (with the exception of two values for the

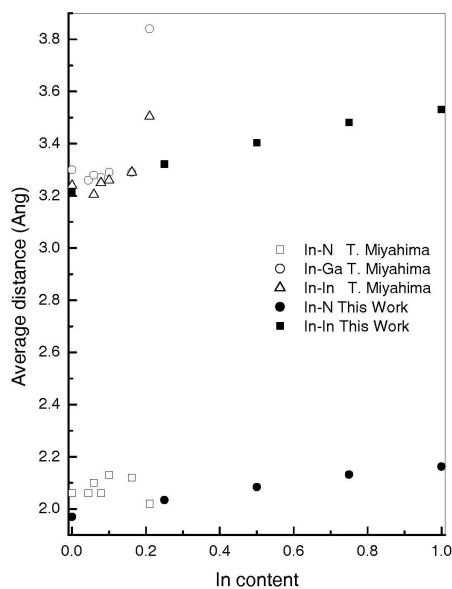


FIGURE 3. Comparison of the calculated and EXAFS data for the nearest and next nearest neighbor distances for $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. The experimental data, represented as empty points, are from Ref. 26, and the full points represent our calculated values.

next nearest neighbor distances at the 20% of the In-concentration), we observe that our calculated values reproduce the experimental data.

T. Miyajima *et al.* [25] reported 3.22–3.30 Å and 3.25–3.30 Å, for the In–Ga and In–In distances respectively, and 1.85–2.21 Å for the In–N distance. In our calculations the values of the bond lengths In–Ga, and In–In for the interval of concentration $0 \leq x \leq 0.25$, are in the interval from 3.216–3.322 Å, whereas the nearest neighbor distance $d_{\text{In-N}}$ is in the interval 1.969–2.034 Å.

In a subsequent work, T. Miyajima *et al.* [26], using the EXAFS technique, measured the In–N and In–In distances in the InN compound and they obtained: $d_{\text{In-N}}=2.15$ Å and $d_{\text{In-In}}=3.53$ Å. Y. Nanishi *et al.* [27], using the EXAFS technique, measured these distances too, and they reported practically the same values ($d_{\text{In-N}}=2.14$ Å and $d_{\text{In-In}}=3.53$ Å). From our calculations, for the InN compound, we obtain the values: $d_{\text{In-N}}=2.162$ Å and $d_{\text{In-In}}=3.531$ Å. Therefore, from this quantitative comparison we observe that our calculations properly reproduce the experimental data.

Finally in Fig. 4, we plot the internal parameter, u , for both alloys as a function of the concentration x . Solid circles (squares) correspond to our results for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$), and solid lines correspond to the fitting using Eq. (1).

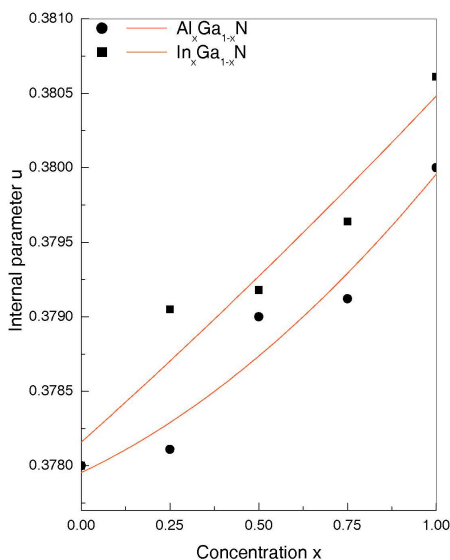


FIGURE 4. Internal parameter u for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys as a function of the Aluminium and Indium composition, x , respectively.

After comparing our calculated structural parameters with the experimental and theoretical results found in the literature for both alloys, we conclude that:

- 1) Our results for the binary compounds are in agreement with the published data, both experimental and theoretical.
- 2) For the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, the structural parameters calculated in this work are in agreement with those reported in Ref. 11. For this alloy, the bowing parameters for a , c , and u , have positive values, indicating a downward bowing. This is in agreement with experimental and theoretical results reported previously.
- 3) For the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, the bowing parameter of the lattice constants a and c has a negative value, while the internal parameter u , has a positive value.
- 4) Our calculated values for the nearest neighbor and next nearest neighbor distances for both alloys are in good agreement with EXAFS data.

3.2. Electronic structure for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys

Before presenting our results of the electronic structure, we provide a summary of some representative theoretical and experimental results reported in the literature.

3.2.1. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Hagan *et al.* [38] and Baranov *et al.* [39] were the first to demonstrate experimentally the existence of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. Many other groups have measured its lattice constant, c , the optical bowing parameter, δ , and the energy gap as a function of the concentration. The magnitude of the optical bowing parameter accounts for the deviation of the band gap from the linear dependence. Using samples obtained by MBE, S. Yoshida *et al.* [11] measured the lattice constant c , and the band gap for the whole interval of concentrations ($0 < x < 1$). Comparing our results for this lattice constant with those reported by this author, there is very good agreement over the entire interval of concentrations. Although our calculated band gap value shows the experimental tendency reported by Yoshida *et al.* [11], we obtain slightly different values as can be seen in Fig. 5. However, other reported values for the band gap are well reproduced in our calculations (see Fig. 5). There are many experimental reports for this system obtained by different techniques and for different values of the concentration. In all these references there is no general agreement as to whether the fundamental parameters, *i.e.* the lattice constants and band gap, follow Vegard's law. Positive, negative, or small values of the optical bowing parameter can be found throughout the literature [2,11,17,18,40,41]. Theoretical results have been reported using the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method [43], the semi-empirical pseudopotentials method [14], *ab initio* LDA, DFT-LDA using molecular dynamics [42], and plane wave pseudopotentials using DFT-LDA [48].

TABLE III. Experimental and calculated values for the optical bowing parameter δ for $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ alloys.

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$							
Method	δ [eV]	Method	δ [eV]	Method	δ [eV]	Method	δ [eV]
Exp. ^a	≈ 0	Exp. ^c	≈ 1	Theo. ^h	0.710	Theo. ^k	0.353
Exp. ^b	1	Exp. ^f	1	Theo. ⁱ	0.080	Theo. ^l	≈ 0
Exp. ^e	≈ 1	Exp. ^g	1.4	Theo. ^j	1.4000	Theo. [*]	0.0775
Exp. ^d	≈ 0						
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$							
Method	δ [eV]	Method	δ [eV]	Method	δ [eV]	Method	δ [eV]
Exp. ^e	3.20	Exp. ^o	3.5	Theo. ^h	1.70	Theo. ^s	1.44
Exp. ^g	1.70	Exp. ^p	2.6	Theo. ⁱ	1.115	Theo. [*]	0.9990
Exp. ^m	2.50	Exp. ^q	1.4	Theo. ^r	0.1677		
Exp. ⁿ	1.00						

^a Ref. 11 S. Yoshida *et al.*, ^b Ref. 12 F. Yun *et al.*, ^c Ref. 78 K. Koide *et al.*, ^d Ref. 40 M.A. Khan *et al.*, ^e Ref. 41 T. Takeuchi *et al.*,

^f Ref. 44 O. Ambacher *et al.*, ^g Ref. 79 W. Walukiewicz *et al.*, ^h Ref. 15 Z. Dridi *et al.*, ⁱ Ref. 14 M. Goano *et al.*, ^j Ref. 42 K. Chen *et al.*,

^k Ref. 80 P. Y-K. Kuo *et al.*, ^l Ref. 43 S. K. Pugh *et al.*, ^m Ref. 1 Davydov *et al.*, ⁿ Ref. 45 S. Nakamura *et al.*, ^o Ref. 46 M. McCluskey *et al.*,

^p Ref. 47 C. Wetzel *et al.*, ^q Ref. 49 J. Wu *et al.*, ^r Ref. 33 A. F. Wright *et al.*, ^s Ref. 48 C. Caetano *et al.*, * Value calculated in this work.

TABLE IV. Band gap energy (in eV) for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys as a function of the concentration, x , obtained in the present work.

System	E_{gap} (eV)
GaN	1.768
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	2.319
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	2.830
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	3.5123
AlN	4.027
GaN	1.768
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	1.088
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	0.871
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	0.489
InN	0.299

3.2.2. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

The first $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy with a high degree of ordering in layers grown on sapphire (0001) using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) were obtained by Ruterana *et al.* [50]. Samples grown using different techniques and different concentrations have been studied, and authors report various values for the optical bowing parameter. Some of the representative results appear in Table III. In that table we summarize the theoretical and experimental results for the optical bowing parameter obtained from the literature for both alloys, together with the values obtained in this work. It can be seen from the table that there is a large discrepancy between the reported experimental and theoretical values. For theoretical calculations, most of the reported values are greater than one and they show a larger scattering in the

numerical values, especially in the case of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy.

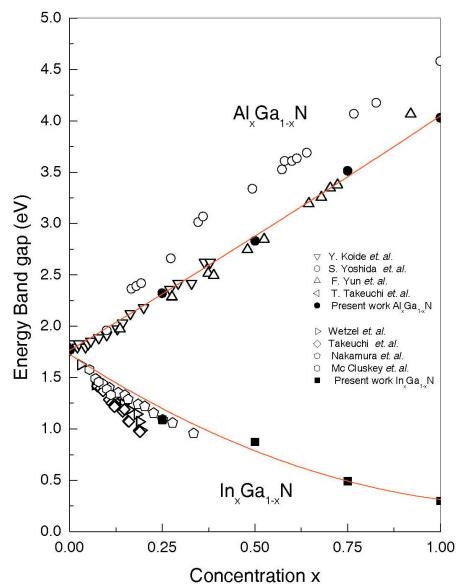


FIGURE 5. Variation of the band gap for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys as a function of the concentration, x . We present the experimental results from Table III and the solid lines represent the proposed adjustment to our results (solid points). For comparison we have rigidly moved downward the experimental data [77].

In Table IV we show the obtained results for the energy gap of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys from our *ab initio* calculations for different values of the concentration, x . These values correspond to 0, 25, 50, 75 and 100 % Al and In substitution. The plots corresponding to these data are displayed in Fig. 5. It can be seen that when the concentration of Al is increased the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy shows a nearly linear dependence. On the other hand, the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy shows a non-linear dependence when we increase the In concentration. For both alloys we fit the gaps obtained by our calculations to a non-linear dependence using the quadratic phenomenological function [51]:

$$E_g(x) = xE_{g,A} + (1-x)E_{g,B} - \delta x(1-x), \quad (2)$$

where $E_{g,A}$ and $E_{g,B}$ correspond to the gap of the AlN (InN) and GaN for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) alloy, and δ is the optical bowing parameter, which accounts for the non-linear behaviour of the band gap as a function of the concentration x . Substituting the values of Table IV into Eq. (2) we found $\delta = 0.3185$ and 0.9990 for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, respectively. The solid lines in Fig. 5 correspond to the non-linear fitting given by Eq. (2). As can be seen from the figure, there is a clear non-linear dependence for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy.

Concerning the electronic structure of these alloys, after comparing our results with those reported in the literature we conclude that:

1. For both alloys, most of the experimental results consider concentrations lower than $x=0.5$. This could account for the scattered values reported for the bowing parameter; however, experiments considering the whole interval of concentrations are better reproduced by our calculations.

2. The obtained value in this work for the bowing parameter ($\delta = 0.3185$) of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy is in agreement with most of the experimental and theoretical results reported previously. Although many authors claim that the dependence on concentration of the band gap for this alloy should be linear ($\delta = 0.0$), it has become more accepted that there is a small deviation in the linear dependence.
3. For the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy the reported results show a large scattering, especially in the experimental data. This has been partially explained in the literature as due to an inaccurate determination of the concentration. The quality of the samples and the measurement technique also play an important role in the determination of the optical bowing parameter. For this alloy, the scattering in the theoretical results reported in the literature is lower. Our calculations determined a value of $\delta = 0.9990$, which is in good agreement with those reported previously.

In Fig. 5 we show a comparison between our results and the experimental results reported for the band gap energy as a function of the concentration for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. It can be seen from the figure that there is excellent agreement between them, especially for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. Most of the experimental data for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy are given for low concentrations of the In impurity. Nevertheless, our theoretical results follow the tendency demonstrated by experimental and theoretical results reported previously.

TABLE V. The electron and hole effective masses for AlN, GaN, InN and their alloys. All values are in units of the free-electron mass m_0 . For a recommended set of values for the binary compounds see Ref. 55.

		Present work			Other results			References
		m_e	m_h		m_e	m_h		
AlN	m^\perp	0.3012	4.3243	0.30 ^a	0.33 ^b	0.33 ^c	4.35 ^c	^a Ref. 55
	m^\parallel	0.2847	0.2427	0.32 ^a	0.32 ^b	0.32 ^c	0.28 ^c	^b Ref. 63
	m^*	0.2956	1.6528	0.31 ^d	0.48 ^e			^c Ref. 24
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	m^\perp	0.2682	3.5247					^d Ref.61
	m^\parallel	0.2913	0.9325					^e Ref. 62
	m^*	0.2749	1.4743					^f Ref. 56
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	m^\perp	0.2330	2.3039					^g Ref. 57
	m^\parallel	0.2411	0.5345					^h Ref. 59
	m^*	0.2427	1.2961					ⁱ Ref. 58
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	m^\perp	0.2020	3.1232					^j Ref. 60
	m^\parallel	0.1958	0.1741					^k Ref. 62
	m^*	0.2000	1.1969					^l Ref. 67
GaN	m^\perp	0.1491	2.1072	0.20 ^a	0.21 ^b	0.22 ^c	0.39 ^c	^m Ref. 68
	m^\parallel	0.1803	2.1048	0.20 ^a	0.19 ^b	0.20 ^c	2.04 ^c	ⁿ Ref. 69

	m^*	0.1692	2.1412	0.22 ^f	0.23 ^g	0.20 ^h	2.2 ⁱ
				0.18 ^j	0.20 ^k	0.24 ^l	
				0.215 ^m			
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	m^\perp	0.1069	2.5409				
	m^\parallel	0.0968	2.4447				
	m^*	0.1035	2.4953				
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	m^\perp	0.1182	2.7958				
	m^\parallel	0.0921	2.6116				
	m^*	0.1025	2.8371				
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	m^\perp	0.0717	2.0304				
	m^\parallel	0.0623	2.1486				
	m^*	0.0781	2.2179				
InN	m^\perp	0.1299	1.9096	0.07 ⁿ	0.068 ^b	0.07 ^c	2.967 ⁿ
	m^\parallel	0.0892	2.2051	0.07 ⁿ	0.068 ⁿ	0.06 ^c	2.566 ⁿ
	m^*	0.1146	2.0301		0.072 ⁿ		

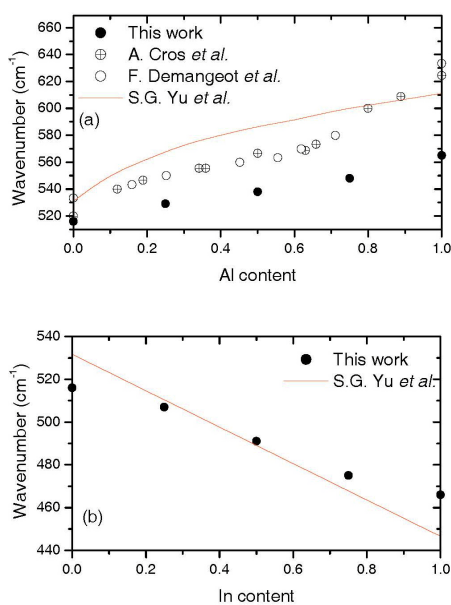


FIGURE 6. $A_1(TO)$ phonon dependence with Al concentration for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy (upper figure), and as a function of the In concentration for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (lower figure). We present our calculations (full circles), the experimental results of Ref. 64 (open circles with plus), and Ref. 65 (open circles). Solid line depicts the calculated values from Ref. 66.

3.3. Calculated effective masses

As a by-product of our electronic band structure calculations, it is easy to compute the curvature of the minimum of the conduction band as well as the maximum of the valence band in the vicinity of the Γ -point. From these values the effective masses of the electrons and holes can be obtained.

At the Γ -point, the effective mass of the s -like conduction band can be obtained through a simple parabolic fit using the standard definition:

$$\frac{m_o}{m^*} = \frac{m_o}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (3)$$

with m^* the effective mass of the electrons and m_o the free electron mass.

The valence band states at the Γ -point are derived from the p -bonding states, and for the wurtzite crystals, these states are not as symmetric as those in the conduction band. However, we can calculate the curvature of the valence band maximum using the following approach: if the spin-orbit interaction were neglected, the top of the valence band would have a parabolic behavior. This implies that the highest valence bands are parabolic near the Γ -point. In this work, all the systems studied satisfy this parabolic condition of the maximum of the valence band at the Γ -point [52]. With this approach, and using Eq. (3), with the minus sign, we have calculated the effective masses of the heavy holes at the Γ -point.

Table V shows our calculated effective masses for the binary compounds, AlN, GaN, and InN, as well as for their related alloys. This table also includes theoretical and experimental values reported in the literature. The average effective mass can be obtained using

TABLE VI. Calculated $A_1(TO)$ mode for the different systems studied in this work. Comparison with other calculations and experimental data (all values in cm^{-1}).

System	Present work	Other results			Experimental	
GaN	516	537 ^a	545 ^b		533.8 ^c	533.5 ^d
Al ₂₅ Ga ₇₅ N	529					
Al ₅₀ Ga ₅₀ N	538					
Al ₂₅ Ga ₂₅ N	548					
AlN	565	649 ^a	615 ^c	619 ^c	613.8 ^c	
In ₂₅ Ga ₇₅ N	507					
In ₅₀ Ga ₅₀ N	491					
In ₇₅ Ga ₂₅ N	475					
InN	466	443 ^f			447 ^g	440 ^f

^a Ref. 70 I. Gorczyca *et al.*, ^b Ref. 71 M.R. Aouas *et al.*, ^c Ref. 72 Yu. Davidov *et al.*, ^d Ref. 73 J.M. Zhang *et al.*, ^e Ref. 74 K. Karch *et al.*,

^f Ref. 75 G. Kaczmarczyk *et al.*, ^g Ref. 76 Yu. Davidov *et al.*

$$m^* = [m_{\Gamma \rightarrow M}^{\perp} m_{\Gamma \rightarrow K}^{\perp} m_{\Gamma \rightarrow A}^{\parallel}]^{1/3}.$$

Where, m^{\perp} and m^{\parallel} are the masses in the direction perpendicular and parallel to the c -axis, respectively. For the binary compounds, we conclude that our calculated effective masses are in the range of most of the reported theoretical and experimental values. Moreover, our calculated values are in good agreement with those recommended by Vurgaftman and Meyer [55].

In the same table appear the effective masses for the alloys studied in this work. As we can see, the electron effective mass for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ increases when we increase the Al concentration. To our knowledge, there are reports of the electron effective mass corresponding to the cubic phase only [53]. The behavior for our calculations and the reported cubic phase values show the same tendency, and this is also valid for the heavy hole effective mass. From Table V we can observe that the calculated effective masses for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ show a non-monotonic behavior as a function of the In concentration. The same behavior is observed in the cubic phase of this alloy, for intermediate values of the In concentration, reported in Ref. 54.

3.4. Zone center phonon calculation

Finally, and by using the so-called frozen phonon approach, we computed the zone center phonon modes, $A_1(TO)$ and $E_1(TO)$, considering the change of the total energy as a function of the displacement, u , of the atoms in the unit cell from their equilibrium positions. In particular, we can compute the $A_1(TO)$ mode by considering small displacements of the atoms along the optical axis (the c -axis) of the wurtzite phase. This is the only mode reported in this paper. In our approach we considered fixed the center of mass of the system, formed in this case by the cation (Al, Ga, In) and its nearest neighbor anion (N) [73]. Because we are at the minimum of the total

energy of the system, perturbation around this minimum allows us to use a parabolic approach to the total energy as a function of the displacement, *i.e.*,

$$E_{Total}(u) = E_o + uE_1 + u^2E_2 = \hbar\omega, \quad (4)$$

where E_i ($i = 0, 1, 2$) are fit parameters, and ω is the frequency. Within this approach, our calculated value for the $A_1(TO)$ mode for the binary compounds shows good agreement with most of the experimental reports as shown in Table VI. Figure 6a shows our calculated $A_1(TO)$ mode for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy. In the same figure appear the experimental data of Refs. 64 and 65, and the theoretical calculations of Ref. 66. Although the numerical values are slightly different over the whole range of Al concentration, we obtain the same tendency than the experimental reports. On the other hand, Fig. 6b shows the $A_1(TO)$ mode for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy and we compare them with theoretical calculations reported in Ref. 66. As in the previous case, for the $A_1(TO)$ mode, we reproduce the tendency reported in Ref. 66. In conclusion, our calculations reproduce properly the reported values of the $A_1(TO)$ mode for the alloys as well as the corresponding binary compounds.

4. Conclusions

We have calculated the structural and electronic properties of wurtzite AlN, GaN, InN, and their related alloys, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. We found that, for both alloys, their structural parameters as a function of the concentration, x , do not follow Vegard's law. We observed that for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, the a , c , and u parameters have a positive bowing, with lattice constant c , the one that possesses the largest value. On the other hand, for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, the a and c parameters have a negative bowing, while the bowing parameter for the internal parameter, u , is positive. Due to the good agreement between the nearest neighbor and next nearest neighbor distances obtained in this work, and the EXFAS measure-

ments, we can state that our calculation properly reproduces the structural properties. From our results of the electronic band structure calculations, we obtained the band gap as a function of the concentration, x , and characterized the deviation from the linear behavior calculating the optical bowing parameter, δ . We obtain a small optical bowing parameter, $\delta = 0.3185$, for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, which is consistent with results reported previously. The deviation from the linear behavior is more drastic for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, due to the larger bowing parameter $\delta = 0.9990$, in accordance with most of the experimental results found in the literature. The effective masses of the systems studied in this work were calculated and the obtained values for the binary compounds, AlN, GaN, and InN, are in the range of those reported in the literature. To the best of our knowledge, this is the first time that the effective masses for these alloys have been reported. Finally, using the frozen phonon approach, we have com-

puted the $A_1(\text{TO})$ mode for the different systems studied in this work. We found good agreement with experimental values reported for the binary compounds; for the ternary alloys, we reproduce the experimental values for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, and the theoretical predictions for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy.

Acknowledgments

This work was done thanks to the Computer Facilities of IPICYT, San Luis Potosí, México. This work was partially supported by VIEP-BUAP under grant VIEP-BUAP 1/I/EXC/05, VIEP-BUAP 01/EXC/06-I. ELA acknowledges the assistance of CONACYT under grant No.165404. Part of this work was done during a research stay of DO at Freie Universität Berlin. DO greatly appreciates the hospitality of H. Kleinert, and gratefully acknowledges the financial support from CINVESTAV-IPN and CONACYT-México.

1. V. Yu. Davydov *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **234** (2002) 787.
2. Y. Koide *et al.*, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4540.
3. H. Morkoc *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1363.
4. J.I. Pankove, J.E. Berkeyheiser, H.P. Maruska, and J.P. Wittke, *J. Phys. Solid State Commun.* **8** (1970) 1051.
5. J.I. Pankove, *J. Lumin* **7** (1973) 114.
6. J. Wu *et al.*, *Applied Phys. Lett.* **80** (2002) 3967.
7. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864; W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
8. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K*, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3-9501031-1-2, (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
9. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244; J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
10. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
11. S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6844.
12. F. Yun *et al.*, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4837.
13. H. Angerer, *App. Phys. Lett.* **71** (1997) 1504.
14. M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, and K.F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6476.
15. Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0** (2002) 315; Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, *Semicond. Sci. and Technol.* **18** (2003) 850.
16. B.T. Liou, *Appl. Phys. A* **81** (2005) 1459.
17. D.K. Wickenden, C.B. Barger, W.A. Bryden, J. Miragliotta, and T.J. Kistenmacher, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2024.
18. K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1924.
19. K.E. Miyano, J.C. Woicik, L.H. Robins, C.E. Bouldin, and D.K. Wickenden, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2108.
20. Kin Man Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4097.
21. J. Serrano and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 16612.
22. C. Stampfl and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5521.
23. A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 045208.
24. P. Carrier and S. Wei, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 033707.
25. T. Miyajima *et al.*, *phys. stat. sol. (b)* **228** (2001) 45.
26. T. Miyajima *et al.*, *phys. stat. sol. (b)* **234** (2002) 801.
27. Y. Nanishi *et al.*, *phys. stat. sol. (a)* **200** (2003) 202.
28. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 1237; and references therein.
29. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **31** (1992) L1454.
30. M. Leszczynski *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4909.
31. H. Schulz and K.H. Thiemann, *Solid State Commun* **23** (1977) 815.
32. M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata, and M. Tobioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1062.
33. A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 7866.
34. C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6720.
35. W. Paszkowicz, *Powder Diffr.* **14** (1999) 258.
36. T.L. Tansley and C.P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 3241.
37. K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2984.
38. J. Hagan, R.D. Metcalfe, D. Wickenden, and W. Clark, *J. Phys. C* **11** (1978) L143.
39. B. Baranov *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **49** (1978) G29.

40. M.A. Khan, R.A. Skogman, R.G. Schulze, and M. Gershenzon, *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 492.
41. T. Takeuchi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **36** (1997) L177.
42. K. Chen and D.A. Drabold, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9743.
43. S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, and R.A. Abram, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 3768.
44. O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) 2653.
45. S. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 705.
46. M.D. McCluskey, C.G. Van de Walle, C.P. Master, L.T. Romano, and N.M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2725.
47. C. Wetzel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1994.
48. C. Caetano, L.K. Teles, M. Marques, A. Dal Pino, Jr., and L.G. Ferreira, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 045215.
49. J. Wu *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **240** (2003) 412.
50. P. Ruterana, G. Nouet, W. Van der Stricht, I. Moerman, and L. Considine, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1988) 1743.
51. The quadratic behaviour of the band gap as a function of the composition was discussed experimentally by M. Cardona, *Phys. Rev.* **129** (1963) 69; S. Larach, R.E. Shrader, and C.F. Stocker, *Phys. Rev.* **108** (1957) 587. Theoretical interpretations were intended for R. Hill and D. Richardson, *J. Phys. C* **6** (1973) L115; D. Richardson, *J. Phys. C* **5** (1972) L27 ; and J.A. Van Vechten and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 3351.
52. See Figures 5.11–5.20 in E. López-Apreza, Ph. D. Thesis, BUAP, Puebla, Mexico (<http://www.fis.cinvestav.mx/~daniel/thELA.pdf>)
53. R. de Paiva, *et al.*, *Mat. Scie. and Engineering B* **93** (2002) 2.
54. K. Kassali and N. Bouarissa, *Solid-State Electronics* **44** (2000) 501.
55. I. Vurgaftman and J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3675.
56. P. Perlin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1114.
57. Y.J. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 8007.
58. J.S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 631.
59. S.K. O'Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur, U.V. Bhapkar, and L.F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 826.
60. S. Elhamri, R.S. Newrock, D.B. Mast, M. Ahoujja, and W.C. Mitchel, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1374.
61. J.D. Albrecht, R.P. Wang, P.P. Ruden, M. Farahmand, and K.F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 1446.
62. B.E. Foutza, S.K. O'Leary, M.S. Shur, and L.F. Eastman *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 7728.
63. P. Rinke *et al.*, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075202.
64. A. Cros *et al.*, *Solid State Comm.* **104** (1997) 35.
65. F. Demangeot *et al.*, *J. Appl. Phys.* **72**, (1998) 2674.
66. SeGi Yu, K.W. Kim, and L. Bergman, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 15283.
67. T.Y. Lin *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 13793.
68. A. Saxler *et al.*, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 369.
69. D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 165204.
70. I. Gorczyca, N.E. Christensen, E.L. Peltzer y Blanc, and C.O. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11936.
71. M.R. Aouas, W. Sekkal, and A. Zaoui *Solid State Comm.* **120** (2001) 413.
72. V. Yu. Davydov *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12899.
73. J.M. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 14399.
74. K. Karch and F. Bechstedt *Phys. Rev. B* **56** (1997) 7404.
75. G. Kaczmarczyk *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2122.
76. V. Yu. Davydov *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3297.
77. Due to the band gap problem in *ab initio* calculations, and to reproduce optical properties, it is widely accepted to move rigidly the minimum of the conduction band. For more details see for example: G.A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 3460; M.R. Pederson and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10319; F. Gygi and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2160; N. E. Christensen, in *High Pressure in Semiconductor Physics*, eds. T. Suski and W. Paul, Vol. 54 of *Semiconductors and Semimetals*, series eds. R.K. Willardson and E.R. Weber, (Academic Press, New York, 1998) p. 49, and references therein.
78. Y. Koide *et al.*, *J. Appl. Phys.* **61**, (1987) 4540.
79. W. Walukiewicz *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) R83.
80. Y-K. Kuo and W-W Lin, *Jap. J. of Appl. Phys. Part 1* **41** (2002) 73.

Bibliografía

- [1] Reiner M. Dreizler and João da Providencia, Density Functional Methods in Physics, NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 123, 1983.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, **136**, 864, (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133, (1965).
- [4] Q. Guo and A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **33**, 2453 (1994).
- [5] M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan, J. Appl. Phys. **43**, 3797 (1972).
- [6] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller, Phys. Status Solidi B **234**, 787 (2002).
- [7] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [8] W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J Wu, S. X. Li, R. E. Jones and J. D. Denlinger, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** R83 (2006).
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer J. Appl. Phys. **94** 3675 (2003).
- [10] M. Shur, B. Gelmont and M. A. Khan J. Electron. Mater. **25** 777 (1996).
- [11] Y. Uzawa, Z. Wang, A. Kawakami and B. Komiyama Appl. Phys. Lett. **66** 1992 (1995).
- [12] S. Yoshida, S. Misawa and A. Itoh Appl. Phys. Lett. **26** 462 (1975).
- [13] S. Strite and H. Morkoç J. Vac. Sci. Technol. B **10** 1237 (1992).
- [14] S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoç Thin Solid Films **231** 197 (1993).

- [15] S. N. Mohammad, A. A. Salvador and H. Morkoç Proc. IEEE **83** 1306 (1995).
- [16] F. Ponce Mater. Res. Soc. Bull. **22** 17 (1997).
- [17] R. D. Shannon and C. T. Prewit Acta Cryst. B **25** 925 (1969).
- [18] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt Phys. Rev. B **56** 024 (1997).
- [19] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi and D. K. Gaskill J. Appl. Phys. **76**, 236 (1994).
- [20] T. Sasaki and S. Zembutzu J. Appl. Phys. **61** 2533 (1987).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K*, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [23] O. Madelung, Introduction to Solid-State Theory; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1978.
- [24] M. C. Payne, Rev. Mod. Phys. **64** 1045 (1992).
- [25] Michael Springborg, Density-functional Methods in Chemistry and Material Science, Edited by M. Springborg, Jhon While & Sons Ltd, 1997.
- [26] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [27] Szabo Attila, Modern Quantum Chemistry, First Edition, Mc Graw-Hill, USA, 1992.
- [28] Zettili Nouredini, Quantum mechanics, John wiley & sons Ltd, England, 2001.
- [29] Kieron Burke and friends, The ABC of DFT, Department of Chemistry, Rutgers University, 610 Taylor Rd, Piscataway, NJ 08854, April 7, 2000, <http://dft.rutgers.edu/kieron/beta>
- [30] Richard M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University press, 2004.
- [31] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [32] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. **22**, 807 (1969).
- [33] P. S. Svendsen and U. von Barth, Phys. Rev. B **54**, 17402 (1996).

- [34] John P. Perdew, K. Burke Int J. Quant Chem **57**, 309 (1996).
- [35] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [36] John P. Perdew and Yue Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [37] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [38] Shang-Keng Ma and Keith A. Brueckner, Phys. Rev. **165**, 18 (1968).
- [39] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **76**, 660 (1996).
- [40] J. A. White and D. M. Bird, Phys. Rev. B **50**, 4954 (1994).
- [41] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [42] H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö, and H. Stöhr Phys. Rev. B **2**, 3098 (1970).
- [43] D. D. Koelling Phys. Rev. B **2**, 290 (1970).
- [44] O. Krogh Andersen Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [45] P. J. Feibelman J. A. Appelbaum and D. R. Hamann Phys. Rev. B **20**, 1433 (1979).
- [46] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [47] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F: Met. Phys. **9** 661 (1979).
- [48] D. Singh Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [49] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [50] A. G. Bhuiyan, Hashimoto and Yamamoto, J. Appl. Phys., **94**, 2779 (2003).
- [51] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **31**, L1454 (1992).
- [52] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, and T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 4909 (1994).
- [53] H. Schulz and K. H. Thiemann, Solid State Commun. **23**, 815 (1977).

- [54] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata and M. Tobioka *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1062 (1997).
- [55] Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, *phys. stat. sol. (c)*, **0**, 315, (2002).
- [56] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51** 7866 (1995).
- [57] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **61**, 6720 (2000).
- [58] J. Serrano and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **62**, 16612 (2000).
- [59] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64** 045208 (2001).
- [60] P. Carrier and S. Wei, *J. Appl. Phys.*, **97**, 033707 (2005).
- [61] K. E. Miyano, J. C. Woicik, Lawrence H. Robins, C. E. Bouldin and D. K. Wickenden, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2108 (1997).
- [62] Kin Man Yu, W. Shan, C. J. Glover, M. C. Ridgway, William S. Wong, W. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4097 (1999).
- [63] B. V. Robouch, A. Kisiel, P. Robouch, I. Kutcherenko, L. K. Vodopyanov, L. Ingrosso, and A. Marcelli, *J. Appl. Phys.* **104**, 073508 (2008).
- [64] T. Miyajima, Y. Kudo, K.-Y. Liu, T. Uruga, T. Asatsuma, T. Hino and T. Kobayashi, *phys. stat. sol. (b)* **228**, No. 1, 45 (2001).
- [65] T. Miyajima, Y. Kudo, K.-L. Liu, T. Uruga, T. Honma, Y. Saito, M. Hori, Y. Nanishi, T. Kobayashi and S. Hirata, *phys. stat. sol. (b)* **234**, No. 3, 801 (2002).
- [66] Y. A. Xi, K. X. Chen, F. Mont, J. K. Kim, C. Wetzel, E. F. Schuberta, W. Liu, X. Li, and J. A. Smart, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 103106, (2006).
- [67] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *J. Appl Phys.* **53**, 6844, (1982).
- [68] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, H. Morkoç, S. W. Novak and L. Wei, *J. Appl. Phys.*, **92**, 4837 (2002).
- [69] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.*, **88**, 6467 (2000).
- [70] K. Chen and D. A. Drabold, *J. Appl. Phys.*, **91** 9743 (2002).

- [71] F. Sökeland, M. Rohlfing, P. Krüger and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **68**, 075203 (2003).
- [72] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama and Naruhito Iwasa, *J. Appl. Phys.* **74**, 3911 (1993).
- [73] Zhu Xue-Liang, Guo Li-Wei, Yu Nai-Sen, Peng Ming-Zeng, Yan Jian-Feng, Ge Bing-Hui, Jia Hai-Qiang, Chen Hong and Zhou Jun-Ming, *Chinese Phys. Lett.* **23** 3369 (2006).
- [74] M. Ferhat and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 075213 (2002).
- [75] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki *J. Appl. Phys.* **61** 4540 (1987).
- [76] D. K. Wickenden, C. B. Barger, W. A. Bryden, J. Miragliotta, and T. J. Kistemaker, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2024 (1994).
- [77] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2137, (2001).
- [78] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4742 (2002).
- [79] K. Itoh, H. Amano, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1604 (1991).
- [80] W. Paszkowicz, *Powder Diffr.* **14**, 258 (1999).
- [81] T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, 3241 (1986).
- [82] K. Kubota, Y. Kobayashi and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **66**, 2984 (1989).
- [83] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki and T. Miyajima, *phys. stat. sol. (a)* **200**, No. 1, 202 (2003).
- [84] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [85] J. Hagan, R. D. Metcalfe, D. Wickenden, and W. Clark, *J. Phys. C* **11**, L143 (1978).
- [86] B. Baranov, L. Daweritz, V. B. Guton, G. Jungk, H. Neumann, and H. Raidt, *Phys. Status Solidi A* **49**, G29 (1978).

- [87] M. A. Khan, R. A. Skogman, R. G. Schulze and M. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 492, (1983).
- [88] T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L177 (1997)
- [89] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand and R. A. Abram *J. Appl. Phys.* **86** 3768 (1999).
- [90] O. Ambacher *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2653 (1998).
- [91] S. Nakamura *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 705 (1995).
- [92] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2725 (1998).
- [93] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1994 (1998).
- [94] C. Caetano, L. K. Teles, M. Marques, A. Dal Pino, Jr., and L. G. Ferreira, *Phys. Rev. B* **74**, 045215 (2006).
- [95] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, *physica status solidi (b)* **240** 412 (2003).
- [96] P. Ruterana, G. Nouet, W. Van der Stricht, I. Moerman and L. Considine, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1742, (1988).
- [97] P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap, J. Camassel, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, E. Kaminska and J. C. Chervin, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1114, (1996).
- [98] Y. J. Wang, R. Kaplan, H. K. Ng, K. Doverspike, D. K. Gaskill, T. Ikedo, I. Akasaki, and H. Amano *J. Appl. Phys.* **79**, 8007 (1996)
- [99] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 631 (1997)
- [100] S. Elhamri, R. S. Newrock, D. B. Mast, M. Ahoujja and W. C. Mitchel, *Phys. Rev. B* **57** 1374 (1998)
- [101] S. K. O'Leary, Brian E. Foutz, Michael S. Shur, Udayan V. Bhapkar, Lester F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83**, 826 (1998)

- [102] Y. C. Yeo, T. C. Chong, and M. F. Li *J. Appl. Phys.* **83** 1429 (1998)
- [103] J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **83**, 1446 (1998)
- [104] B. E. Foutza, Stephen K. O'Leary, Michael S. Shur, and Lester F. Eastman *J. Appl. Phys.* **85** 7727 (1999)
- [105] D. Fritsch, H. Schmidt and M. Grundmann *Phys. Rev. B* **69**, 165204 (2004)
- [106] A. Saxler, P. Debray, R. Perrin, S. Elhamri, W. C. Mitchel, C. R. Elsass, I. P. Smorchkova, B. Heying, E. Haus, P. Fini, J. P. Ibbetson, S. Keller, P. M. Petroff, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and J. S. Speck *J. Appl. Phys.* **87** 369 (2000)
- [107] T. Y. Lin, H. M. Chen, M. S. Tsai, Y. F. Chen, F. F. Fang, C. F. Lin and G. C. Chi *Phys. Rev. B* **58** 13793 (1998)
- [108] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi and G. Wagner *Phys Rev. B* **65** 115206 (2002)
- [109] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969)
- [110] Peter Y. Yu., Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, First Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996
- [111] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001)
- [112] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1004 (1980)
- [113] I. Gorczyca, N. E. Christensen, E. L. Peltzer y Blancá, and C. O. Rodriguez
- [114] M. R. Aouas, W. Sekkal, A. Zaoui *Solid State Communications* **120** 413 (2001)
- [115] C. Bungaro and S. de Gironcoli *Appl. Phys. Lett* **76** 2101 (2000)
- [116] SeGi Yu, K. W. Kim, Leah Bergman, Mitra Dutta, Michael A. Stroscio, and John M. Zavada *Phys Rev. B* **58** 15283 (1998)
- [117] H. Grille, Ch. Schnittler and F. Bechstedt *Phys. Rev. B* **61**, 6091 (2000)
- [118] L. Shi, F. A. Ponce, and J. Menendez *Appl. Phys. Lett* **84**, 3471 (2004)

- [119] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov and A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov Phys Rev. B **58** 12899 (1998)
- [120] J. M. Zhang, T. Ruf, M. Cardona, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. M. Wagner and F. Bechstedt Phys Rev. B **56** 14399 (1997)
- [121] K. Karch and F. Bechstedt Phys Rev. B **56**, 7404 (1997)
- [122] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, T. Inushima Appl. Phys. Lett. **75**, 3297 (1999)
- [123] M. Holtz, T. Prokofyeva, M. Seon, K. Copeland, J. Vanbuskirk, S. Williams, S. A. Nikishin, V. Tretyakov and H. Temkin J. Appl. Phys **89** 7977 (2001)
- [124] V. Yu. Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, A. E. Nikolaev, W. V. Lundin, A. S. Usikov, A. A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, and O. Semchinova Phys. Rev. B, **65**, 125203 (2002)
- [125] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck and H. Riechert Appl. Phys Lett. **76** 2122 (2000)
- [126] T. Inushima, T. Shiraishi and V. Yu Davydov Solid State Communications **110** 491 (1999)
- [127] J. S. Dyck, K. Kim, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, K. Kash and J. C. Angus Solid State Communications **114** 355 (2000)
- [128] G. Ortiz, P. Ballone, Phys. Rev. B **50**, 1391 (1994)