



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS
RENOVABLES

TESIS

“ESTUDIO DEL TERNARIO $In_xGa_{1-x}N$ EN FASE CÚBICA”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN MATERIALES
Y SISTEMAS ENERGÉTICOS RENOVABLES

PRESENTA

LUIS FERNANDO SIBAJA GUILLÉN

DIRECTOR(ES)

DR. JUAN ANDRÉS REYES NAVA
DR. HÉBER VILCHIS BRAVO

Tuxtla Gutiérrez; Chiapas

Febrero de 2021





UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 01 de marzo de 2021

Oficio No. DGIP/123/2021

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. Luis Fernando Sibaja Guillén
Candidato al Grado de Maestro en Materiales y
Sistemas Energéticos Renovables
Instituto de Investigación e Innovación en
Energías Renovables
UNICACH
P r e s e n t e

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado "**Estudio del ternario $In(x)Ga_{(1-x)}N$ en fase cúbica**", cuyo director de tesis es el Dr. Juan Andrés Reyes Nava, quien avala el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección General a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección General de un ejemplar empastado.

Atentamente
"Por la Cultura de mi Raza"

Dr. S. Jordán Orantes Alborez
Director General



C.c.p. Dr. Pascual López De Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.

Dr. José Francisco Pola Albores, Coordinador de Posgrado, IIEI, UNICACH. Para su conocimiento.
Expediente

*SJOA/igp/gtr



Libramiento Norte Poniente No. 1150, Colonia Lajas Maciel
CP 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
Tel: (961)6170440 Ext. 4360
investigacionyposgrado@unicach.mx

Agradecimientos

Quiero agradecer a cada persona inmiscuida en este trabajo, desde mis amigos cercanos hasta las personas que a distancia pusieron un grano de arena para hacer esto posible, resaltando la presencia constante de mis padres así como las herramientas dadas por ellos mismos y que gracias a eso eh llegado a ser la persona que soy hoy en día. Quiero enlistar a las personas que más aportaron a esta investigación, despreciando el orden y resaltando solo los nombres

Mi padre Victor Sibaja Espinosa.

Mi madre Sandra Luz Guillén Arroyo.

Mi hermana Lucía Guadalupe Sibaja Guillén.

Mi mentor Dr. Juan Andres Reyes Nava.

Mi parabatai Danna Orea Espíndola.

Mi asesor Dr. Heber Vilchis Bravo.

Al M. C. Juan Carlos Navarro Escobar.

Al M. C. César Augusto Camas Flores.

Al Dr. Joel Pantoja Enríquez por habernos guiado por el camino de la escritura y la postulación del trabajo de manera correcta.

Agradezco al Instituto de Investigación de Innovación en Energías Renovables y al cuerpo docente por darme la oportunidad de seguir estudiando en las instalaciones así como con el cuerpo académico que este lo conforma.

Además agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Energía (SENER) por el soporte financiero que me proporcionó durante estos dos años, para culminar el proyecto de la maestría.

Resumen

La presente tesis investiga la estabilidad de los ternarios $In_xGa_{1-x}N$. Reportes de estudios experimentales muestran que estos semiconductores poseen estructura mecánica estable y composición química inestable [1]. Es decir, segregan sus especies metálicas a pesar de conservar su estructura geométrica.

La tesis construye una posible explicación de la estabilidad mecánica de este semiconductor. La fundamentación se encuentra en las propiedades energéticas de dichos materiales.

Se trata de un estudio teórico basado en cálculos de primeros principios tanto de las estructuras de equilibrio mecánico como de las cohesiones de cada fase de estos semiconductores. Todos los cálculos se realizaron con una implementación numérica de la Teoría de Funcionales de la Densidad [2]: el código computacional VASP [3].

Destacando el haber encontrado que las brechas prohibidas de energía del ternario en las estructuras wurtzita (WZ) y zinc blenda (ZB) son similares, además de haber logrado reproducir las cantidades del ternario en cada fase medidas en el experimento [4].

Índice general

1. El problema	1
1.1. Planteamiento del Problema	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Justificación	2
2. Antecedentes	3
2.1. Introducción	3
2.2. Estudios previos del Nitruro de Galio-Indio	4
2.3. Propiedades del Nitruro de Galio-Indio	7
2.3.1. Propiedades ópticas	7
2.3.2. Propiedades estructurales	7
2.3.3. Propieades eléctricas	10
2.4. Densidad de estados	14
3. Elementos Fundamentales	17

3.1. Introducción	17
3.2. Semiconductores	18
3.2.1. ¿Qué es un semiconductor?	18
3.2.2. Familia de los Semiconductores	18
3.2.3. Nitruros	20
3.2.4. Diagrama de banda sencillo	21
3.2.5. Conceptos básicos, Red cristalina	24
3.2.6. Planos cristalinos, Índice de Miller	25
3.2.7. Red recíproca	27
3.3. Mecánica cuántica	29
3.3.1. Postulado I	29
3.3.2. Postulado II	29
3.3.3. Postulado III	31
3.3.4. Postulado IV	31
3.3.5. Postulado V	32
3.4. Teoría de Funcionales de la Densidad	33
3.4.1. Teoremas 1 y 2 de Hohenberg y Kohn	33
3.4.2. Ecuaciones John-Sham	33
3.4.3. Potencial Kohn-Sham	34

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	V
3.5. VASP	36
3.5.1. Introducción	36
3.5.2. Generalidades	36
4. Metodología	39
4.1. Introducción	39
4.2. Estado del Arte	40
4.3. Construcción de las geometrías candidatas	40
4.3.1. Determinar las posiciones geométricas	40
4.3.2. Generación de las posiciones atómicas de un frag- mento del material (InGaN)	43
4.4. Configuración resultante	45
4.4.1. Descripción de la Teoría de Funcionales de la Den- sidad (DFT)	45
4.4.2. Elaboración de un manual breve del uso de VASP	45
4.4.3. Estabilización del material en la configuración geométri- ca generada mediante DFT	46
4.4.4. Obtención de parámetros de red, energía cohesiva y diferencias entre estructuras	49
4.5. Densidad de estados electrónicos	51
4.5.1. Descripción del uso de VASP para el cálculo de la Densidad de Estados (DOS)	51

4.5.2.	Preparación de los archivos requeridos por VASP	52
4.5.3.	Cálculo de la DOS	52
4.5.4.	Cálculo de la densidad de estados de los materiales constituyentes (por separados)	53
4.5.5.	Obtención de la energía de Fermi	53
4.5.6.	Obtención de la Brecha de energía prohibida . . .	53
4.5.7.	Orbitales del ternario y los elementos que lo con- forman	54
5.	Resultados	57
5.1.	Introducción	57
5.2.	Estructuras propuestas	58
5.3.	Estabilización	61
5.4.	Nubes electrónicas atómicas	63
5.5.	Nube electrónica del ternario	69
5.5.1.	Identificación de la brecha prohibida	73
5.6.	Posicionamiento ante otros semiconductores	77
5.7.	Fases Sólidas	78
6.	Conclusiones	81
A.	Anexos	83

Índice de tablas

2.1. Propiedades encontradas por S. Li en 2005 del InGaN/GaN en fase cúbica	6
2.2. Propiedades ópticas para el ternario y sus derivados . . .	8
2.3. Constantes de red para diferentes concentraciones de In en el ternario cúbico [4].	8
2.4. Bowing del $In_xGa_{1-x}N$ para $x=0.50$	10
2.5. Brecha de energía prohibida para diferentes concentraciones de In en el ternario cúbico [19] [33].	10
3.1. Familia de los semiconductores. Elaboración propia. . . .	19
5.1. Comparación de la estructura y energía cohesiva de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de InGaN en fase wurtzita [53, 54].	62
5.2. Comparación de la estructura y energía cohesiva de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de InGaN en fase zinc blenda [4].	62
5.3. Comparación de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de Nitruro de Galio-Indio en estructura ZB [4], [19].	75

5.4. Comparación de algunos semiconductores [58] con InGaN ZB y WZ obtenidas.	77
A.1. Estructura y cohesión de GaN en WZ y ZB.	96
A.2. Estructura y cohesión de InN en WZ y ZB.	97

Índice de figuras

2.1. Comparación de diagramas pseudobinarios para el InGaN en zinc blenda y wurtzita [1] la línea solididad corresponde a la curva de equilibrio binodal y las cortada a la curva espinodal, los puntos representados por círculos rellenos y abiertos representan los datos experimentales de Doppalapudi [5] para los cuales se observó y no se observó separación de fases, respectivamente.	4
2.2. Ancho de banda prohibida encontrado por V. Yu. Davydov y compañía [36].	12
2.3. Ancho de banda prohibida encontrado por Compeán García y compañía [4].	13
2.4. Densidad de estados total y parcial del GaN cúbico [39].	15
2.5. Densidad de estados total y parcial del InN cúbico [40]. .	16
3.1. Vista superior de la estructura hexagonal (wurtzita). Elaboración propia.	20
3.2. Vista lateral de la estructura hexagonal (wurtzita). Elaboración propia.	20
3.3. Vista superior de la estructura cúbica (zinc blenda). Elaboración propia.	21

3.4.	Vista lateral de la estructura cúbica (zinc blenda). Elaboración propia.	21
3.5.	Diagrama de bandas para un conductor, semiconductor y aislante. Elaboración propia.	23
3.6.	Modelo de la esfera de Ewald.	27
3.7.	Volumen recíproco	28
4.1.	Coordenadas de los átomos del compuesto GaN.	41
4.2.	Parámetros de red del compuesto GaN.	41
4.3.	Coordenadas de los átomos del compuesto InN.	41
4.4.	Parámetros de red del compuesto InN.	42
4.5.	Coordenadas del compuesto AsGa.	42
4.6.	Parámetros de red del compuesto AsGa.	42
4.7.	Ejemplo de ejecución de protocolo ssh para conexión remota.	46
4.8.	Ejemplo de ejecución de protocolo mkdir para crear un directorio de trabajo.	46
4.9.	Ejemplo de ejecución de protocolo para cargar archivos a nuestra cuenta en Tzolkin.	48
4.10.	Ejemplo de ejecución del protocolo para ejecutar el cálculo.	48
4.11.	Ejemplo de medición de distancias interatómicas en VESTA, en la línea roja se sitúa el resultado de la medición.	49
4.12.	Estructura del archivo “INCAR” para el cálculo de la DOS.	52

4.13. Ejemplo de la integral de la DOS para su conteo.	55
5.1. Estructura FCC candidata para InGaN.	58
5.2. Estructura FCC de InGaN estabilizada.	59
5.3. Estructura HCP candidata para InGaN.	60
5.4. Estructura HCP de InGaN estabilizada.	61
5.5. Nube electrónica en estado base del átomo de Galio.	65
5.6. Configuración electrónica de un átomo libre de Galio [56].	65
5.7. Nube electrónica en estado base del átomo de Indio.	66
5.8. Configuración electrónica de un átomo libre de Indio [56].	67
5.9. Nube electrónica en estado base del átomo de Nitrógeno.	68
5.10. Configuración electrónica de un átomo libre de Nitrógeno [56].	68
5.11. Estado estacionario de la nube electrónica de InGaN en fase zinc blenda. La brecha prohibida es identificada en una zona pequeña y compleja debido al ruido que se presenta, los detalles son discutidos en la sección 5.5.1.	70
5.12. Estado estacionario base de la nube electrónica del InGaN en fase wurtzita. La brecha prohibida es identificada en una zona pequeña y compleja debido al ruido que se pre- senta, los detalles son discutidos en la sección 5.5.1.	72
5.13. Ancho de banda prohibida para el ternario en ambas fases.	74

5.14. Dependencia de la brecha prohibida de energía respecto de la concentración de Indio. Cada curva es el resultado de ajustar un conjunto de mediciones experimentales. La línea negra corresponde a wurtzita [36]. Las líneas roja y azul corresponden a zinc blenda [4]. Los dos puntos señalados por la flecha representan las brechas de energía calculadas mediante DFT en la presente Tesis. Nótese la cercanía existente entre éstos (0.11 eV), y la que existe entre ellos y la curva de la wurtzita.	75
5.15. Comparación de la densidad de estados (DOS) del ternario en fase ZB y WZ.	76
A.1. Estructura de α GaN descargada y usada como base para la obtención de la estructura hexagonal de InGaN.	83
A.2. Estructura de α InN descargada y usada como base para la obtención de la estructura hexagonal de InGaN.	84
A.3. Estructura de AsGa descargada y usada como base para la obtención de la estructura cúbica de InGaN.	84
A.4. Código creado para generar las posiciones atómicas de los materiales.	85
A.5. Estructura del archivo “Vectores base”.	86
A.6. Estructura del archivo “Nombre_del_elemento”.	86
A.7. Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 1.	87
A.8. Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 2.	88
A.9. Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 3.	89

A.10.Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 4.	90
A.11.Estructura del archivo “archivo.dat (InN.dat ó GaN.dat).	91
A.12.Estructura del archivo “Sal1.100”.	91
A.13.Estructura del archivo “propag”.	91
A.14.Estructura de funcionamiento del primer programa.	92
A.15.Estructura de funcionamiento del segundo programa.	92
A.16.Estructura del archivo “POSCAR”.	93
A.17.Estructura del archivo “KPOINTS”.	93
A.18.Estructura del archivo “INCAR”.	93
A.19.Parte del contenido de un archivo “POTCAR”, este archivo como ya se dijo se obtiene de las librerías de VASP, como ejemplo este POTCAR del Ga tiene 3765 líneas de información, cada POTCAR de cada elemento varía la cantidad de información y por consecuencia de líneas.	94
A.20.Estructura del archivo “dft_tzolkin_script.sh”.	94
A.21.Directorío con los 4 archivos y el encolador listos para cargarse.	95
A.22.Directorío en Tzolkin con los archivos cargados y listos para usarse.	95

Capítulo 1

El problema

1.1. Planteamiento del Problema

La importancia de los semiconductores hoy en día es grande debido a su amplia aplicación en los dispositivos optoelectrónicos, desde diodos LED hasta paneles solares, hoy día se tiene una amplia gama de estos ya siendo utilizados en diversos dispositivos, sin embargo la baja eficiencia de estos ha motivado a la comunidad científica en buscar nuevos semiconductores que sean más eficientes, uno de estos en ser investigado es el Nitruro de Galio-Indio, el cual posee la particularidad de crecer en dos estructuras, la Hexagonal (wurtzita o hexagonal de empaquetamiento compacto, HCP por sus siglas en ingles) y la Cúbica (zinc blenda o cúbica centrada a las caras, FCC por sus siglas en ingles), hoy día este ternario es usado en dispositivos como los diodos LED, sin embargo su aplicación es limitada ya que actualmente existe el problema de la incomprensión de la estabilidad del mismo.

1.2. Objetivos

General: Estudiar la estabilidad del ternario Nitruro de Galio-Indio (In-GaN) en fase cúbica.

Específicos:

- Determinar la estructura de equilibrio mecánico del ternario.
- Caracterizar la configuración de equilibrio resultante.
- Determinar la densidad de estados (DOS) electrónicos existentes.
- Comparar la densidad de estados resultante con aquellas de los elementos que componen al ternario por separado.

1.3. Justificación

Comprender la estabilidad del ternario en ambas fases habrá la oportunidad de poder sintetizarlo de una manera más eficiente; a su vez el estudio arroja información valiosa sobre algunas propiedades estructurales y electrónicas del material, permitiendo la comparación de los valores experimentales con los teóricos. Además la metodología requerida y desarrollada nos da la posibilidad de estudiar el material en una gama de distintas concentraciones.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Introducción

En este capítulo abordamos los detalles de las investigaciones relacionadas con el compuesto de nuestro interés, el Nitruro de Galio-Indio, del cual sabemos se presenta en dos fases, la cúbica (zinc blenda) y la hexagonal (wurtzita), para nosotros la de mayor interés es la cúbica que, como se menciona más adelante, tiene un mayor potencial para los dispositivos opto eléctricos que su similar hexagonal, pero que a su vez es parcialmente desconocido debido a la complejidad de la fase y de su crecimiento, actualmente ya se han realizado estudios teóricos para el compuesto en ambas fases, para nuestra fortuna son pocos los trabajos enfocados a la fase cúbica, lo cual nos deja con una gran oportunidad para el desarrollo de una investigación para dicha fase y poder proponer una explicación acerca de su presunta inestabilidad mecánica. Cabe mencionar que la concentración de Indio a la que nos enfocamos es del 50 %, lo que es igual a decir $x = 0,5$.

2.2. Estudios previos del Nitruro de Galio-Indio

En el 2006 C.K. Gan y compañía [1] realizaron un estudio de primeros principios en la termodinámica de las aleaciones de InGaN para diferentes concentraciones de Indio, entre ellas 50-50, tomando en cuenta los efectos de las vibraciones de red, esto con la finalidad de encontrar de forma más precisa la temperatura crítica a la que el ternario presenta cambios, en la Figura 2.1 se plasman los resultados de esta investigación, estos cambios son de carácter químico ya que el material presenta segregación en ambas estructuras, es decir, el ternario tanto en fase cúbica como hexagonal presenta una descomposición en binarios (InN y GaN), además de confirmar la estabilidad mecánica de ambas estructuras por separado y la poca o nula posibilidad de un cambio entre ellas.

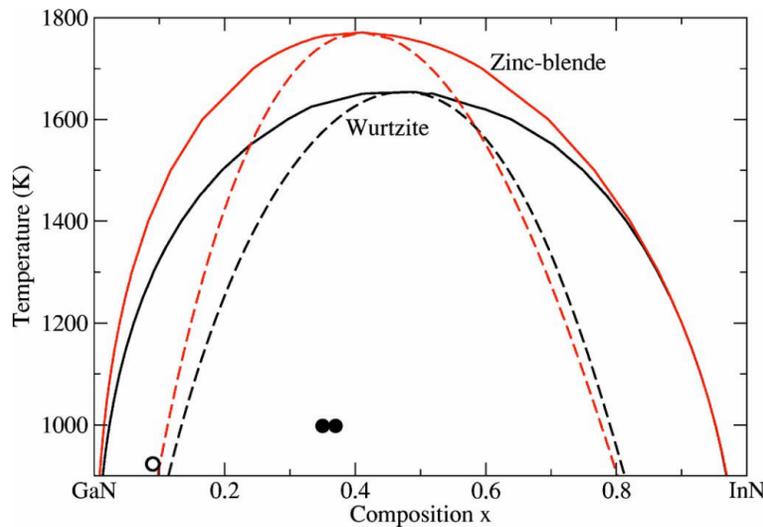


Figura 2.1: Comparación de diagramas pseudobinarios para el InGaN en zinc blenda y wurtzita [1] la línea solidada corresponde a la curva de equilibrio binodal y la línea cortada a la curva espinodal, los puntos representados por círculos rellenos y abiertos representan los datos experimentales de Doppalapudi [5] para los cuales se observó y no se observó separación de fases, respectivamente.

Por otra parte Doppalapudi [5], en 1998 realizó una serie de experimentos con el ternario el cual fue sintetizado con EMB, en el hizo variar la cantidad de Indio que conformaba al ternario para descubrir que presentaba

cambios en su interior, la estructura geométrica se preservaba pero el ordenamiento de los átomos en ellas cambiaba, es decir se presentaba una segregación de los metales del ternario en binarios (InN y GaN), descubrió que la separación de fases es máxima en películas con alto contenido de In (hasta el 25 %) y por el contrario un alto ordenamiento de los átomos con concentraciones pequeñas de In (10 %). Dejó ver tres posibles soluciones para este fenómeno, la primera basada en los mecanismos del crecimiento de precipitaciones de InN ya que pensaba que estos podían nuclearse como resultado de la fusión de las gotas de In en la superficie durante el crecimiento; la segunda opción fue la precipitación directa del InN desde el ternario por un mecanismo de nucleación y crecimiento; finalmente la tercera posibilidad fue la descomposición espinodal, la cual predecía la separación de fases donde esta ocurre sin nucleación, pero si por un incremento en la difusión. Dependiente de la temperatura y del tiempo de crecimiento, las longitudes de difusión iniciales pueden ser mucho más cortas, por lo tanto, un mecanismo más plausible a las temperaturas relativamente bajas utilizadas para el crecimiento de esas películas. La descomposición espinodal predecía la separación de fases para concentraciones de In entre 5 % y el 20 %, y una inestabilidad para concentraciones mayores al 20 %.

Como se puede apreciar en todo lo dicho anteriormente el estudio del InGaN ha sido tomado con seriedad, hasta el grado de poder llegar a implementarlo en dispositivos opto eléctricos como los son los diodos LED, ahora bien como menciona Yu, P. y Cardona M. [6] las condiciones ideales para el crecimiento del InGaN no han sido determinadas con precisión. Es por esto que algunas de las propiedades físicas y químicas siguen siendo estimadas con base en los dos compuestos binarios, GaN e InN: por ejemplo, la banda prohibida, parámetros de red, las constantes elásticas, masa efectiva de electrones, entre otros.

Sin embargo esto no significa que no se tengan algunas propiedades del InGaN en su fase cúbica ya estimadas, como lo expone Shunfeng Li Paderborn [7] en su artículo dónde logro sintetizar el material a diferentes concentraciones de Indio para determinar si este era o no estable. Dichos resultados pueden verse en la Tabla 2.1.

Como ya sabemos el espacio entre bandas es un parámetro esencial para

Tabla 2.1: Propiedades encontradas por S. Li en 2005 del InGaN/GaN en fase cúbica

Prueba No.	Substrato	Fracción molar de In	Espesor en nm de In-GaN/GaN	T_{Growth}	Estado de cohesión
InGaN #902	GaAs	0.025	100/625	650°C	Desconocido
InGaN #1140	3C-SiC	0.098	40/390	620°C	Estable
InGaN #1098	3C-SiC	0.065	40/439	620°C	Estable
InGaN #1091	3C-SiC	0.028	40/525	620°C	Estable
InGaN #1184	3C-SiC	0.060	65/540	620°C	Estable
InGaN #1329	3C-SiC	0.17	85/600	620°C	Estable
InGaN [8]		0.50			Estable
InGaN [9]		0.50			Estable

el material semiconductor. Para diseñar un dispositivo optoelectrónico basado en InGaN para obtener la emisión de luz altamente eficiente con la longitud de onda de luz dirigida desde las capas activas de InGaN, uno tiene que conocer el intervalo de banda de InGaN que varía con la concentración de In. Desafortunadamente se ha demostrado evidentemente que la emisión óptica de InGaN no proviene de la capa homogénea de InGaN, si no de las estructuras localizadas debido a la segregación, la separación de fases y otras razones [7].

Existen diversas discusiones sobre el cambio de intervalo de banda en $In_xGa_{1-x}N$ respecto al cambio de x [10, 11]. La brecha de la banda InN se ha medido y discutido en varios artículos. La nueva brecha de banda InN hexagonal es de 0.7-1,4 eV [12–14]. El intervalo de banda de InN cúbico ha sido calculado dando como resultado 0.58 eV [15] a 0.61 [4]. S. Li obtuvo un resultado muy cercano al teórico, lo cual es sumamente interesante e importante, el resultado que ella obtuvo fue de 0.6 eV [16].

2.3. Propiedades del Nitruro de Galio-Indio

2.3.1. Propiedades ópticas

En 2007 F.K. Yam y Z. Hassan [17] recopilaron información al respecto donde destacan muchos puntos importantes, tales como:

- Las propiedades ópticas de InGaN pueden verse influidas por una serie de factores tales como la fracción molar de indio, la tasa de crecimientos y las temperaturas de crecimiento, así como el espesor de InGaN [17].
- Para muestras cultivadas a alta temperatura ($Tg \geq 750^{\circ}C$), se observa una emisión prominente cerca del borde de la banda, mientras que para muestras cultivadas a baja temperatura ($Tg \leq 750^{\circ}C$), se observa que una transición profunda de nivel o impureza es dominante [8].
- A altas temperaturas de crecimiento, se encuentra que aumenta la relación entre el borde de la banda y la emisión de niveles profundos [18].
- A tasas de crecimiento más altas, la incorporación de indio se hace más alta; se encontró que los espectros de fotoluminiscencia a baja temperatura de InGaN rico en indio estaban dominados por una banda de emisión profunda y amplia [17].
- Con la disminución del espesor de InGaN, el cambio azul de la energía será más pronunciado [17].

2.3.2. Propiedades estructurales

En 2015 Compeán García *et al* realizaron una serie de experimentos donde hicieron crecer el ternario sobre sustratos de MgO en la fase cúbica con distintas concentraciones de Indio, con la finalidad de observar

Tabla 2.2: Propiedades ópticas para el ternario y sus derivados

Compuesto	Ancho de banda electrónico (E_g)	Índice de refracción (n)	Fonón óptico
h-GaN	3.47 eV [19]	2.29	91.2 meV
c-GaN	3.27 eV [19]	~ 2.3	87.3 meV
h-InN	0.77 eV [19]	~ 2.9	73 meV
c-InN	0.62 eV [19]		
c-InGaN	1.164 eV [19]		
h-InGaN	1.348 eV [19]		

la variación en los parámetros de red así como en la brecha de energía prohibida, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Constantes de red para diferentes concentraciones de In en el ternario cúbico [4].

Concentración de Indio (x) ($In_xGa_{1-x}N$)	Parámetros de red (nm) $\pm 0,005$
1	0.502
$0,93 \pm 1.2$	0.497
$0,48 \pm 3.6$	0.475
$0,29 \pm 2.2$	0.465
$0,21 \pm 2.2$	0.461
$0,11 \pm 1.2$	0.457
$0,096 \pm 1.2$	0.456
0	0.452

A continuación una recaudación de algunas otras propiedades estructurales encontradas por otros grupos de investigación:

- Las propiedades estructurales de los “epilayers” del InGaN también desempeñan un papel importante en la determinación del rendimientos de los dispositivos emisores de luz: por ejemplo, la potencia de salida y la eficiencia externa de los diodos láser. Se ven afectados por la formación de defectos inducidos por el estrés en la capa activa de InGaN. La calidad de la microestructura cristalina está estrechamente relacionada con los parámetros de crecimiento y, por lo tanto, puede influir significativamente en la calidad de

la película. El mecanismo de crecimiento y la morfología de InGaN con múltiples pozos cuánticos (SQW por sus siglas en inglés) y películas a granel están influenciadas por las dislocaciones. Las características estructurales de InGaN también podrían verse influidas por la aplicación de la interrupción del crecimiento. El uso de GaN se polaridad N como subcapa daría lugar a una calidad cristalina deficiente, todas estas propiedades fueron reportadas en el 2007 por F.K. Yam y Z. Hassan [17] para una concentración de Indio de 50 % - 50 %.

- Las tasas de crecimiento más bajas pueden minimizar la formación de defectos estructurales en el cristal [20–22].
- Las dislocaciones de rosca en forma de tornillo parcial o puro pueden enviar giros sucesivos de pasos en forma de espirales que conducen al crecimiento de islas [23].
- A una tasa de crecimiento de barrera de GaN baja, el indio se puede des absorber de la capa del pozo, lo que resulta en una composición de indio promedio más baja del pozo y una mayor falta de homogeneidad en la composición [24] para una concentración del 20 % de Indio en el ternario.
- Las propiedades estructurales de los MQW de InGaN/GaN podrían verse significativamente afectadas por el grosor de la barrera cuántica de GaN en una concentración de Indio de 7 % - 12 % [25] y del 17 % [26].

El bowing es la compensación que describe a la aleación del material y al equilibrio mecánico de su estructura, diferentes autores han encontrado el valor para esta propiedad sintetizando el material diferentes maneras, motivo por el cual se ha encontrado diversos valores sin que aun exista un acuerdo para tener un valor definitivo, a continuación se mencionan algunos:

Tabla 2.4: Bowing del $In_xGa_{1-x}N$ para $x=0.50$

Concentración de Indio	Valor de "Bowing" (eV)
50 %	0.81 [27]
50 %	1.22 [28]
50 %	1.41 [29]
50 %	1.39 [30]
50 %	1.43 [31]
50 %	1.70 [32]

2.3.3. Propiedades eléctricas

De igual forma Compeán García en el mismo trabajo expuso el valor obtenido de la brecha de energía prohibida para el ternario con sus diferentes concentraciones de Indio, los datos se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Brecha de energía prohibida para diferentes concentraciones de In en el ternario cúbico [19] [33].

Concentración de Indio (x) ($In_xGa_{1-x}N$)	Brecha de energía prohibida (ev)
1	$0,87 \pm 0.01$
$0,93 \pm 1.2$	$1,10 \pm 0.01$
$0,48 \pm 3.6$	$1,79 \pm 0.08, 1.164$ [19], 1.59 [33]
$0,29 \pm 2.2$	$1,91 \pm 0.08$
$0,21 \pm 2.2$	$2,53 \pm 0.01$
$0,11 \pm 1.2$	$2,86 \pm 0.01$
$0,096 \pm 1.2$	$2,92 \pm 0.01$
0	$3,18 \pm 0.01$

Cabe mencionar que esta información, así como los parámetros de red previamente expuestos, son de gran relevancia, ya que nos permitirán comparar nuestros resultados con un trabajo experimental.

Algunas otras propiedades eléctricas se listan a continuación

- Resistividades extremadamente altas en el rango de $10^9 - 10^{-1} \Omega$ para una concentración de Indio del 42 % [34].

- Resistividad reducida drásticamente al rango de $10^{-2} - 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ cuando la temperatura de crecimiento estaba por encima de 620°C [34].

- Muestras cultivadas a 400°C muestran un fuerte aumento en la concentración del portador al aumentar la composición de InN en todo el rango de la aleación. La concentración del portador parece ser insensible a la fracción molar de las aleaciones ricas en InN. La movilidad de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mostró una mejora notable a medida que se incrementó la temperatura de crecimiento [9] para una concentración de Indio de aproximadamente 50 %.

- Se tiene registrado una brecha de energía prohibida para la fase hexagonal de aproximadamente 2.001 eV con aproximadamente 50 % de Indio [35] a 1.348 eV con 9.77 % [19]. Y para la fase cúbica de 1.164 eV con 9.77 % de Indio [19].

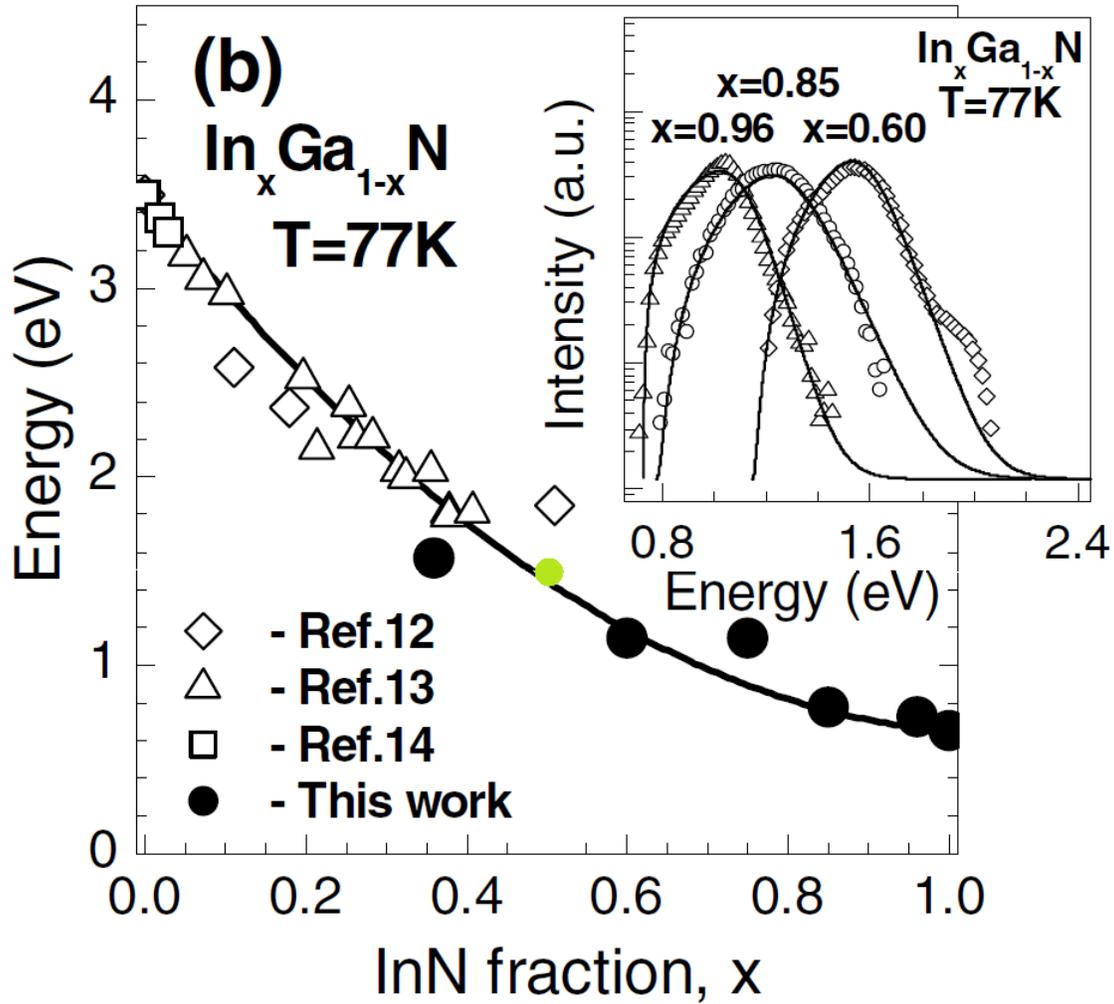


Figura 2.2: Ancho de banda prohibida encontrado por V. Yu. Davydov y compañía [36].

Durante el 2002 Davydov y su equipo de trabajo determinaron el ancho de banda prohibido para el ternario en su fase hexagonal, en la Figura 2.2 se puede apreciar la resultante, dicha curva obedece a la función $E_G = 3,493 - 2,843x - bx(1 - x)$ con $b =$ parámetro de bowing, para una concentración de 50% se tiene un ancho de banda prohibido de 1.4 eV [36].

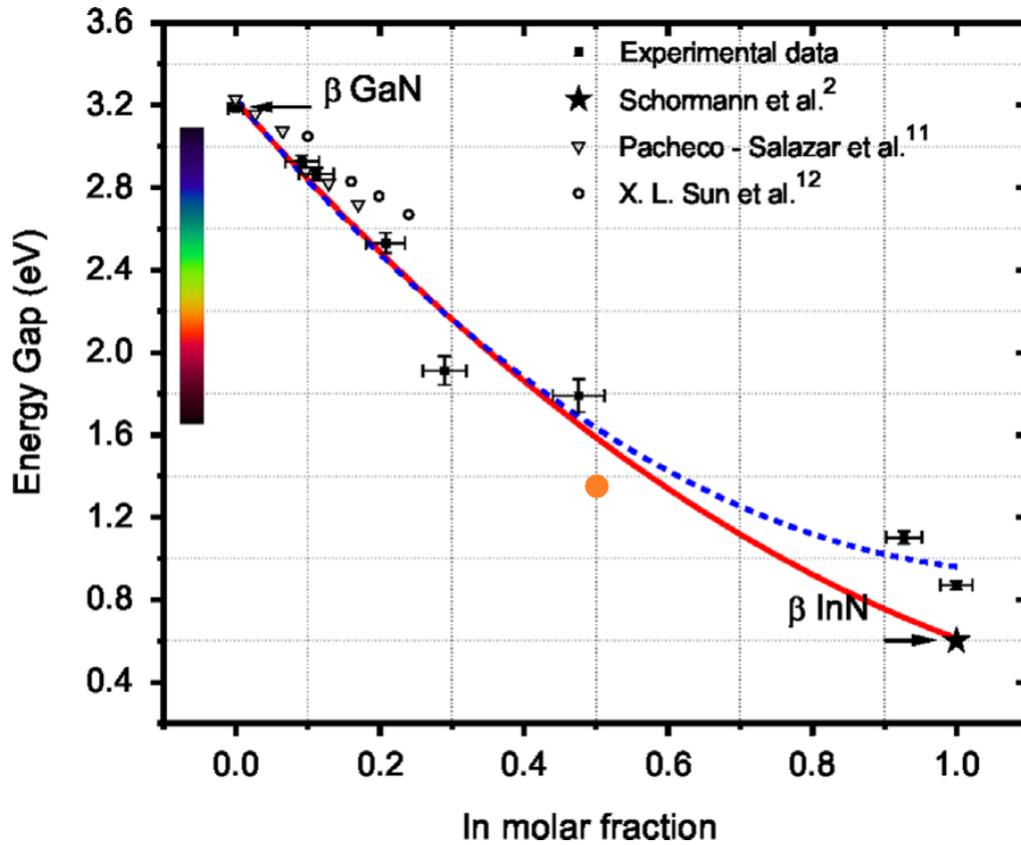


Figura 2.3: Ancho de banda prohibida encontrado por Compeán García y compañía [4].

De igual forma en el 2015 Compeán García y compañía [4] lograron identificar el ancho de banda prohibida para el ternario en su fase cúbica con distintas concentraciones de Indio, dicho resultado se ve en la Figura 2.3 dónde se puede apreciar un valor de 1.6 eV para una concentración de Indio del 50%. A la vez podemos apreciar el valor de la banda prohibida para los binarios InN y GaN cuyos valores son 0.87 eV y 3.18 eV respectivamente.

2.4. Densidad de estados

De forma más reciente en la última década se han reportado y publicado trabajos nuevos acerca del ternario, específicamente sobre la Densidad de Estados (DOS), el primero de ellos trata sobre el estudio del comportamiento de las propiedades electrónicas y mecánicas del AlGaN y del InGaN en un rango de presión de 0GPa a 50GPa realizado por N. Kishore y V. Nagarajan mediante el uso de DFT, donde encontraron como la estructura de banda de energía se modificaba al aumentar la presión de forma que una de las brechas de banda observada fue de 3.45 eV para la nanoestructura de InGaN, excediendo así el valor obtenido para AlGaN, así como que el espectro de densidad de estados (DOS) de AlGaN e InGaN muestra un cambio en los picos al aumentar la presión. Establecieron las constantes elásticas para ambos ternarios y al estimar los módulos de Young, Bulk y Shear, observaron un aumento en la magnitud con la presión intensificadora. Además de que demostraron la ductilidad de ambos al examinar la relación de “Poisson”, la presión de Cauchy y el criterio de Pugh bajo una presión cada vez mayor; Observaron un aumento en la ductilidad con la presión aplicada, al final examinaron la dureza en AlGaN e InGaN y determinaron que disminuía al aumentar la presión. Al final concluyen que los hallazgos sugieren que el intervalo de banda de AlGaN e InGaN puede ajustarse con precisión al aplicar la presión, lo que es adecuado para fabricar nuevos dispositivos optoelectrónicos [37].

En el 2016 Ali S. y Mohammadi V. hicieron un cálculo de las propiedades electrónicas, incluida la DOS y la densidad de electrones para GaN, InN e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en la fase de wurtzita para $x=0.5$. El estudio se basó en la teoría de la densidad funcional (DFT) con un método de onda plana aumentada linealizado (FL-LAPW) con potencial completo mediante aproximación de gradiente generalizada (GGA) para el cálculo de propiedades electrónicas dentro de PBEsol y consideraron el efecto de la concentración de estado en la concentración donde reportan lo siguiente: las brechas de banda que obtuvieron en la densidad de estados, especialmente para IN están en buen acuerdo con algunos trabajos experimentales, y para GaN están en buen acuerdo con algún otro trabajo computacional, pero no para el experimental. Concluyen que el intervalo de banda escogido ($\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$) se reducirá con el aumento de la concen-

tración de In de 2.095 eV a 0.572 eV. La investigación de la DOS para este compuesto indica que el papel de los orbitales N-2p, In-4d y Ga-3d principalmente en este compuesto y también la densidad electrónica indican que el enlace de Ga-N e In-N es más iónico que el enlace covalente y que el enlace iónico en In-N es más fuerte que Ga-N [38].

Por otro lado, G. Arora y su equipo reportaron la estructura de bandas del GaN de modo teórico en la Figura 2.4, usando DFT-GGA con el método LCAO donde se puede ver claramente el dominio de los orbitales 2s y 2p [39]. Esto nos permite tener un preámbulo de las interacciones del binario GaN con el ternario InGaN.

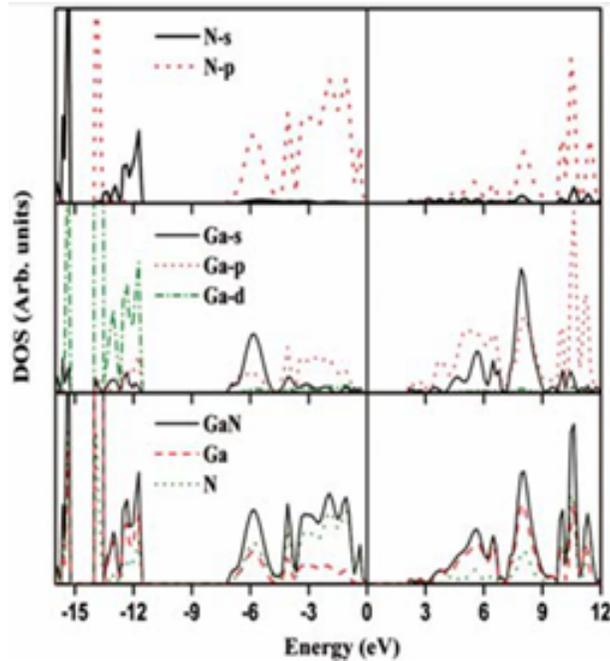


Figura 2.4: Densidad de estados total y parcial del GaN cúbico [39].

De igual forma en el 2008 B.L. Ahuja con V. Sharma mientras experimentaban de forma teórica con el binario InN en fase cúbica dieron con la densidad de estados del mismo [40] permitiendo completar la predicción del comportamiento de la densidad de estados electrónicos del ternario representada en la Figura 2.5.

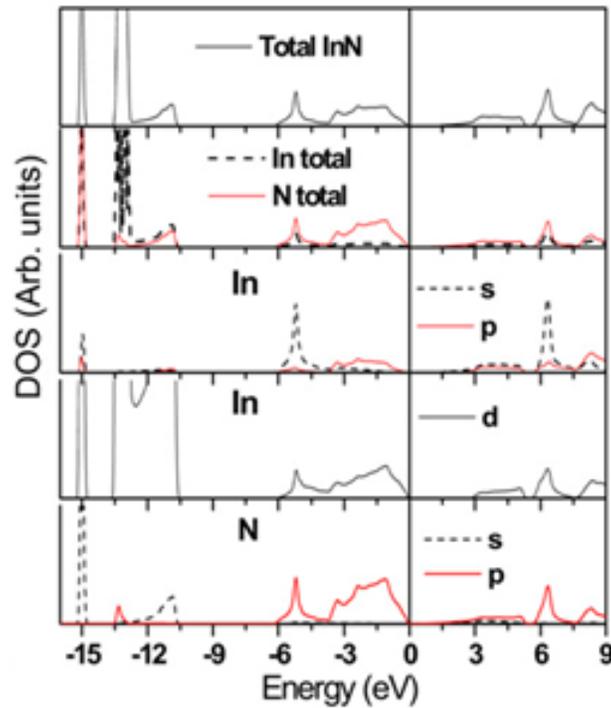


Figura 2.5: Densidad de estados total y parcial del InN cúbico [40].

Con un panorama a detalle del trabajo realizado hasta la fecha relacionado con nuestra investigación podemos ubicarnos fácilmente en el área de estudio, ver hacia donde podremos llegar y el cómo llegaremos, es notable la gran diferencia de contenido encontrado para las fases del compuesto, siendo la hexagonal por mucho la más estudiada de ambas, sin embargo entre esos mismos textos remarcan la importancia del c-InGaN así como el hecho de la importancia de estudiarlo.

Capítulo 3

Elementos Fundamentales

3.1. Introducción

Este capítulo tiene como finalidad describir los fundamentos teóricos que sostiene la metodología de estudio. La descripción aquí realizada tiene un enfoque físico pero sin dejar de lado la descripción matemática. Muchas de las preguntas como, ¿qué es un semiconductor?, ¿Cuáles son las propiedades de un semiconductor?, La explicación de los postulados de la mecánica cuántica, etc. Que hasta ahora podremos estarnos preguntando serán contestadas y aclaradas a lo largo de esta investigación. Para ellos describiremos toda la metodología que hay detrás de la Teoría de Funcional de la Densidad la cual tiene como perspectiva el estudio de la materia condensada desde el punto de vista de la mecánica cuántica, analizando cada una de las teorías fundamentales que la sustentan (Teoría de Hohenberg-Khon, Ecuaciones de Khon-Sham, etc.) y que sin de vital importancia conocer para el caso de los cristales. Además se describe el funcionamiento del programa VASP el cual se empleará para la determinación de las propiedades anteriormente descritas.

3.2. Semiconductores

3.2.1. ¿Qué es un semiconductor?

Como su nombre lo indica, la clase de materia semiconductor se diferencia de otros materiales por una resistividad eléctrica ρ que se encuentra entre los metales (Cu; $\rho = 1.7 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm}$) y los aislantes (quartz; $\rho > 10^{21} \Omega \text{ cm}$). El rango de resistividad típica de un semiconductor es $\rho \sim 10^{-5} \dots 100 \Omega \text{ cm}$. Algunas características típicas de los semiconductores son:

- Su resistividad (o conductividad) puede ser significativamente manipulada por dopaje.
- Dos tipos de semiconductores pueden ser encontrados: tipo n y tipo p.
- La conductividad incrementa con la temperatura.

Debido a estas propiedades hoy en día los semiconductores son el material base para la creación de dispositivos electrónicos tales como diodos, transistores y circuitos integrados. Técnicamente hablando el material más importante para esta aplicación es el silicón. Sin embargo, mostrarán semiconductores compuestos por 2, 3, 5 elementos. Algunos muestran una fuerte interacción con la luz. Por lo tanto los dispositivos opto-eléctricos son creados por estos materiales con los diodos emisores de luz, diodos laser, foto-detectores y celdas solares. La primera y probablemente el más importante tema clave es la llamada estructura de banda [41].

3.2.2. Familia de los Semiconductores

Dentro de los semiconductores se encuentran una gran diversidad de elementos y compuestos que se clasifican según el grupo del cual están formados o proceden, tales como:

Tabla 3.1: Familia de los semiconductores. Elaboración propia.

Grupo IV	Semiconductores elementales (Diamante, Si, Ge). Semiconductores compuestos (SiP, GeAl).
Grupos III y V	Aleaciones dobles con aluminio (AlSb, AlAs, AlN). Aleaciones dobles con boro (BN, BP, Bas). Aleaciones dobles con galio (GaSb, GaAs, GaN). Aleaciones dobles con indio (InAs, InN, InP). Aleaciones triples (AlGaAs, InGaN, InGaP, etc). Aleaciones cuádruples (AlGaInP, AlGaAsP). Aleaciones quíntuples (GaInNAsSb)
Grupos II y VI	Semiconductores compuestos (CdSe, TeCd, ZnO, ZnS). Aleaciones triples (CdZnTe, HgZn-Te).
Grupos I y VII	Cloruro de cobre (CuCl).
Grupos IV y VI	Semiconductores compuestos (PbS, PbTe, SnS). Aleaciones triples (PbSnTe).
Grupos V y VI	Telururo de bismuto (Bi ₂ Te ₃).
Grupos II-V	Semiconductores compuestos (Cd ₃ As ₂ , Zn ₃ P ₂ , Zn ₃ As ₂).
Semiconductores por capas	SnI ₂ , TiBr, BiI ₃ . Óxidos varios (TiO ₂ , Cu ₂ O, UO ₂).
Semiconductores orgánicos	Tipo p (Tetraceno, Antraceno, Politiófeno, P3TH, PEDOT: PSS). Tipo n (Fulereno, PCBM, PCNEPV).

Y que a su vez estos pertenecen a la clasificación de intrínsecos, los que forman una estructura tetraédrica tales como el Si o Ge, además de ser “puros”; y los extrínsecos que son a los que se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, esto refiere a que está dopado. Dentro de los extrínsecos se encuentran los semiconductores tipo N y los tipo P, los tipo N son aquellos que reciben impurezas negativas como lo son los electrones, así pues el material pasa a ser un material donante, por el contrario el tipo P recibe impurezas positivas para poder aumentar el número de portadores de cargas libres (tales como huecos).

3.2.3. Nitruros

En química el nitruro es un compuesto de nitrógeno donde este tiene un estado de oxidación de -3, estos a su vez forman parte de una clase amplia de compuestos con muchos usos [42] como lo son en materiales refractarios, lubricantes (Nitruro de boro hexagonal), materiales de corte (nitruro de silicio), aislantes (nitruro de boro), revestimientos metálicos (nitruro de titanio), como medio para almacenar hidrogeno (nitruro de litio) y como semiconductor (nitruro de galio), siendo este último de gran interés ya que la aleación ternaria de nitruro de galio (InGaN) es una buena opción ya que permite cubrir todo el espectro solar a través del cambio en su composición de indio [43].

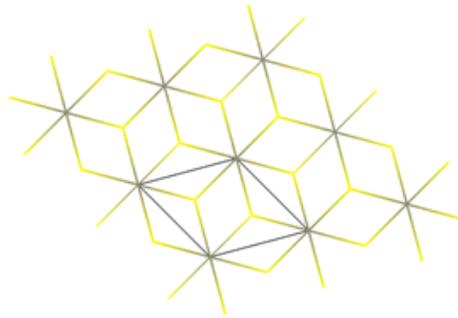


Figura 3.1: Vista superior de la estructura hexagonal (wurtzita). Elaboración propia.

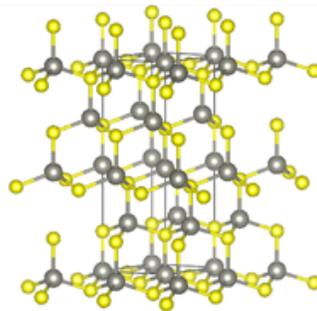


Figura 3.2: Vista lateral de la estructura hexagonal (wurtzita). Elaboración propia.

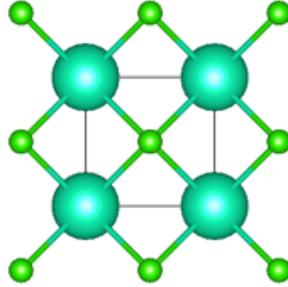


Figura 3.3: Vista superior de la estructura cúbica (zinc blenda). Elaboración propia.

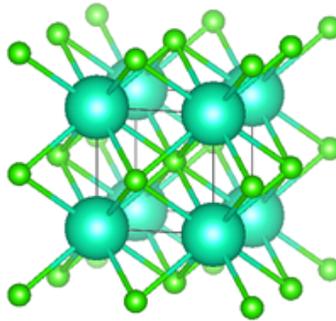


Figura 3.4: Vista lateral de la estructura cúbica (zinc blenda). Elaboración propia.

3.2.4. Diagrama de banda sencillo

Los semiconductores en estudio son materiales sólidos formados por estructuras cristalinas. En un sólido la superposición de órbitas eléctricas constituyen átomos para bandas. Dentro de las bandas los electrones ya no están vinculados a un átomo; están deslocalizados y se mueven libremente. La formación de estas bandas puede explicarse a continuación: Cuando dos sistemas resonantes con la misma frecuencias de resonancia son unidades dos LC-circuitos pueden estar acoplados por inducción entonces la frecuencia de resonancia del sistema se dividen en dos nuevas frecuencias $(\varpi_o) + (\Delta\varpi)$ y $(\varpi_o) - (\Delta\varpi)$ [41]. Similarmente la unión de cuatro sistemas de resonancia conduce a sistemas unidos de 4 nuevos estados, donde la energía de separación es pequeña como la del sistema de solo 2 resonancias. La diferencia de energía entre los nuevos estados escala con el valor recíproco al número de estados unidos [44].

Consecuentemente la unión de muchos átomos en un cristal conduce a un nuevo sistema con muchos estados de energía construidos para la equivalencia de orbitas de cada átomo, las cuales son solo separadas por una pequeña energía gap, mucho más pequeña de lo que puede ser distinguida en la escala de energía térmica kT la cual es para pequeñas temperaturas [44].

Las bandas más importantes son:

- Banda de valencia (Banda más alta o externa ocupada con electrones): Formada principalmente por electrones de valencia del átomo que forma el cristal.
- Banda de conducción (Banda más baja o interna vacía): Formada por estados atómicos energéticos los cuales están directamente por encima de los estados de los electrones de valencia.

En los semiconductores estas dos bandas son separadas por una energía diferente entre 100 meV a 5 eV [41] Esta diferencia es llamada brecha de energía prohibida (E_g). Está es directamente responsable de algunas propiedades básicas de los semiconductores puede ser considerado como la propiedad clave de un semiconductor [44].

- Las bandas llenas de portadores no pueden contribuir a la corriente eléctrica sin embargo parcialmente llenas si pueden llevar un poco de corriente.

Aislantes: Su banda de valencia está completamente llena con portadores, la banda de conducción está completamente vacía. Por lo tanto cualquier movimiento de los portadores dentro de la banda no hace ningún cambio a la situación total. Consecuentemente sin red de corriente eléctrica puede ocurrir, y el material es aislante [41].

Metal: Ya sea que la banda de valencia este parcialmente llena o dos bandas altas sobreexpuestas. El número de electrones conductores es aproximadamente el mismo que número de átomos. Ahora, un campo eléctrico

será resultante de un reordenamiento de los portadores de una banda, liderando a la red eléctrica [41].

Semiconductores: A temperaturas bajas se comportan igual que los aislantes, sin embargo la distancia entre las bandas de valencia y de conducción (brecha de energía prohibida) es bastante pequeña según lo medido en la escala de energía térmica kT donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) y T es la temperatura absoluta. Por lo tanto en un rango de temperaturas los electrones pueden ser excitados térmicamente en la banda de valencia hacia la de conducción, así que ambas bandas no están completamente llenas ni vacías lo cual causa una cierta conductividad eléctrica. La brecha de energía prohibida tiene valores típicos de 0.67 eV para Ge, 1.17 eV Si, 1.42 eV GaAs, sin embargo el número de portadores térmicamente excitados son comúnmente más pequeños que los átomos, entonces los semiconductores tienen mucho menos conductividad comparado a los metales [41].

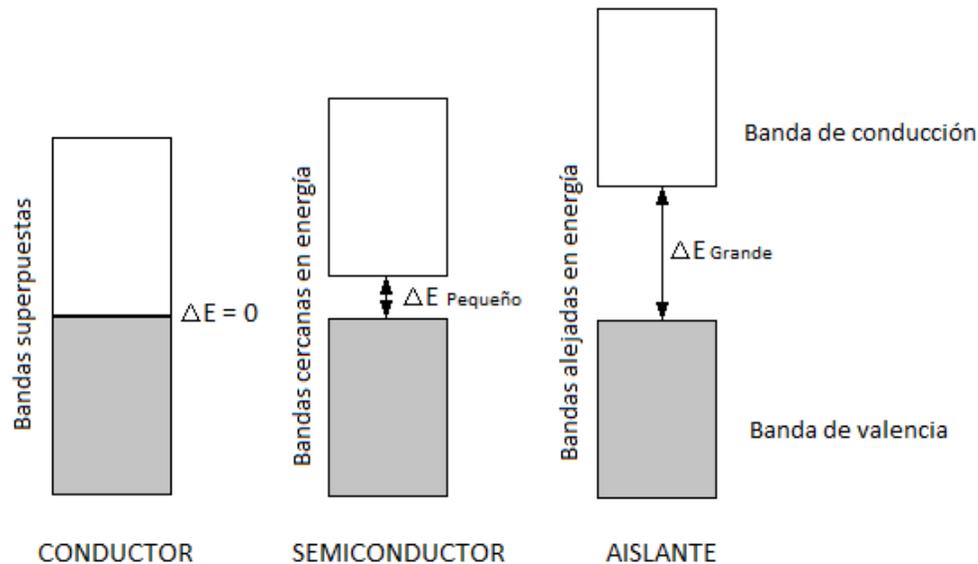


Figura 3.5: Diagrama de bandas para un conductor, semiconductor y aislante. Elaboración propia.

3.2.5. Conceptos básicos, Red cristalina

- La mayoría de los sólidos (y por ende de los semiconductores) forman cristales, regularmente en arreglos con otros átomos. La estructura cristalina es responsable de algunas propiedades básicas del material.
- Si un material de estado sólido es un cristal es definida por su simetría, cada cristal posee al menos simetría de translación.
- El número de átomos que forman la base dependen del cristal en específico puede ser:
 - Solo un átomo: metales, gases nobles congelados (como sólidos).
 - Varios átomos: algunos cristales incluyen compuestos semiconductores.
 - Miles de átomos: cristales moleculares orgánicos.
- Un cristal puede ser considerado que está formado por celdas unitarias, que llena el espacio totalmente si la translación se aplica de forma apropiada, esta translación genera vectores de movimiento hacia la siguiente celda unitaria y sus magnitudes particulares son llamadas constante de red.
- Una celda primitiva unitaria consta de solo una base del cristal, sin embargo otras celdas unitarias pueden no ser definidas necesariamente primitivas.
- Un tipo de celda unitaria primitiva es la Wigner-Seitz cell que puede ser encontrada mediante lo siguiente:
 - Forma planos medios al conectar líneas rectas desde un punto de red a todos los demás.
 - Entonces el volumen más pequeño alrededor del punto central de la red formado por los planos medios es llamado la celda Wigner-Seitz.
- Además de la operación de translación también otras simetrías de operación son típicas en los cristales y pueden ser usados para clasificarlos:

- Rotacional: $\frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}$ [41].
 - Reflexión: \longrightarrow *Inversión (reflexión + rotación)*
- Para las propiedades de simetría 14 diferentes puntos en la red pueden deducirse estas son llamadas Red de Bravais, que son diferentes respecto a otras simetrías de operación.
 - Algunas estructuras cristalinas (importantes para los semiconductores compuestos) son consecuencia del paquete más denso de “cuencos” (puntos).
 - Ellos caen en el vacío del segundo plano que está por encima de los huecos no utilizados del primer plano, esto lleva a apilar en secuencia A-B-C-A-B-C y consecuentemente a la simetría cúbica cristalina, esta estructura puede ser reorganizada a una más importante mediante una técnica relevante de semiconductores, el resultado es una estructura cúbica centrada a las caras [41].
 - Además la estructura básica es formada por dos átomos, incluso para el diamante y su estructura. Si dos átomos son diferentes, la estructura es llamada zinc blende. Este es el caso para GaAs y InP un átomo en la base puede ocupar un punto en la red, el segundo átomo es cambiado por % red constante por todas las direcciones (ocupando una posición que puede ser descrita por el vector $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$).
 - Otra opción es donde los cuencos del tercer plano caen en los vacíos que están arriba de los cuencos del primer plano. Se forman en secuencia A-B-A-B-A-B y se da la simetría cristalina hexagonal.

3.2.6. Planos cristalinos, Índice de Miller

Para definir las diferentes orientaciones en el plano cristalino se utiliza el índice de miller, este puede ser encontrado con:

1. Encontrar intersecciones de plano con los tres ejes básicos de cristal en términos de las contantes de red.

2. Tomar el recíproco de estos números.
3. Reducirlos a los tres enteros más pequeños con la misma proporción.

Algnas costumbres:

- El índice de miller para un plano básico o planos paralelos se escribe entre paréntesis (hkl) .
- Un índice negativo es normalmente indicado por una "línea o barra" encima del número $(0(\hat{1})1)$.
- Los planos de misma simetría como $(100), (010), (001), (\hat{1}00), (0(\hat{1})1), (00(\hat{1}))$ en un cristal cúbico son encerrados en llaves: 100 .
- La dirección en un cristal es definido por un vector en unidades de tres vectores bases. Esto también es indicado por 3 índices, pero entre corchetes: $[001]$.
- Un conjunto simétrico equivalente de direcciones (mismas direcciones) se escribe: $\langle 001 \rangle$.

En los cristales cúbicos, las direcciones son perpendiculares al plano con el mismo índice miller, sin embargo este no es el caso en otros puntos de Bravais.

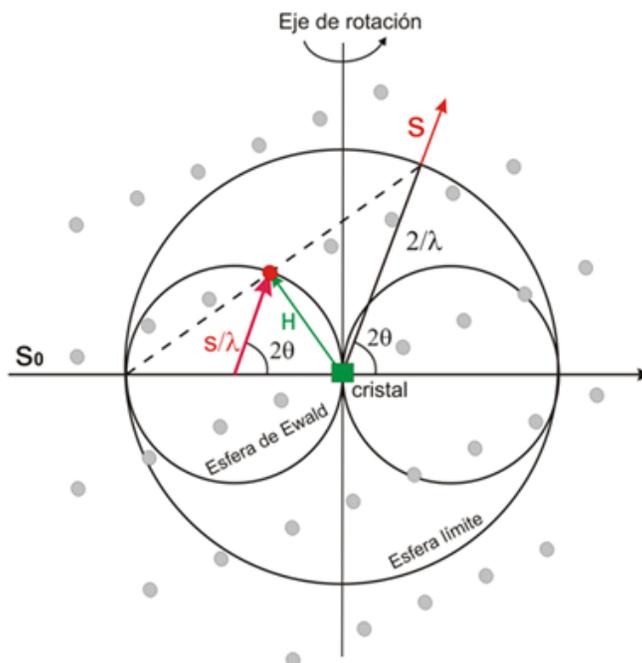


Figura 3.7: Volumen recíproco

En esta figura aparece todo el volumen recíproco que puede dar lugar a máximos de difracción al girar la muestra. Cambiando las orientaciones, se pueden recoger todos los haces correspondientes al espacio recíproco contenido en una esfera de radio $\frac{2}{\lambda}$, que se denomina esfera límite. Los puntos recíprocos se muestran como pequeñas esferas grises.

3.3. Mecánica cuántica

3.3.1. Postulado I

“En un tiempo fijo t_0 , el estado del sistema físico se define especificando un ket $|\psi(t_0)\rangle$ que pertenece al espacio de estado \mathbf{E} ” [46]. Objetivo: Describir las propiedades de todos estados de una entidad física.

“El conjunto de todos los estados de una entidad física es un espacio vectorial” ¿Qué es un espacio vectorial? R. Es el nombre que recibe un conjunto peculiar de objetos (en este caso los estados) que cumplen con una serie de requisitos para ser llamados así.

- Algunos requisitos:

1. La suma de dos objetos debe estar definida.
2. La multiplicación de un escalar por un objeto debe estar definida.
3. Debe existir el elemento nulo (la suma de dos objetos debe dar cero).

NOTA: SI NO CUMPLE LOS REQUISITOS NO PUEDE LLAMARSE ESPACIO VECTORIAL.

Los estados reciben el nombre de “ket” o “bra” luego continua la nomenclatura. Ejemplo: ket $|\psi(t_0)\rangle$ ó bra $\langle\psi(t_0)|$.

3.3.2. Postulado II

“Cada magnitud física medible ^{A.es} descrita por un operador que actúa en ; este operador es un observable” [46]. Objetivo: Describir las propiedades así como sus magnitudes mediante interacciones. **NOTA: LAS PROPIEDADES VIENEN DADAS POR LA NATURALEZA**

DEL OBJETO. Algunas propiedades están solo en algunos estados, por ejemplo, tenemos un electrón preparado en cierto estado corpuscular llamado $|\phi\rangle$, y otro en un estado ondulatorio llamado $|\varphi\rangle$, ahora sometemos ambos estados a dos identidades reveladoras, una para posición y otra para momentum, en el estado $|\phi\rangle$ tendremos que la propiedad posición estará definida mientras que el momentum no, para el estado $|\varphi\rangle$ será todo lo contrario, tendrá definido el momentum pero no la posición. Así que podemos asumir 3 cosas:

1. 1. Existen estados donde una propiedad está definida.
2. 2. Existen estados donde una propiedad no está definida.
3. 3. Existen estados donde una propiedad está completamente definida, este estado recibe el nombre de **“eigen-estado”** este puede ser de cualquier propiedad, siguiente el ejemplo anterior podría decirse que el estado $|\phi\rangle$ tiene un eigen-estado de posición mientras que el estado $|\varphi\rangle$ posee un eigen-estado de momentum.

NOTA: PUEDEN HABER MUCHOS EIGEN-ESTADOS DE UNA MISMA PROPIEDAD. ¿Y la magnitud? R. Para cada propiedad existen estados peculiares la entidad/objeto física manifiesta dicha propiedad con una única magnitud la cual recibe el nombre de **“eigen-valor”**.

Puedes y hay muchos eigen-estados pero cada uno de ellos deberá tener valores únicos e irrepetibles, pero, tal es el capricho de la naturaleza que hay eigen-estados con el mismo eigen-valor, a esto se le llama **degeneración**. ¿Y las interacciones? R. Son el “como” obtenemos o determinamos los estados así como sus valores.

*Para el caso de un electrón hay estados de posición, momentum, energía, cantidad de movimiento, momento angular.

3.3.3. Postulado III

“El único resultado posible de la medición de una cantidad física A es uno de los eigen-valores correspondientes al observable ” [46]. Objetivo: Demostrar el cómo se dan las interacciones o mediciones (también llamadas identidades reveladoras).

Cualquier estado que uno tome es resultado de la interferencia de los eigen-estados de una sola propiedad.

Pero resulta que cuando uno “mide” los estados interaccionan entre sí, algunos en mayor medida que otros arrojando un resultado, pero no solo esto si no que cada medición dará un resultado diferente puesto que **los estados no son estacionarios, cambian con el tiempo.**

3.3.4. Postulado IV

“El proceso de “medición” (llámese identidad reveladora de...) de una cantidad física A está gobernada por la naturaleza cuántica, es decir, por el “azar”; es posible determinar mediante estadística un posible resultado de una medición, pero, nunca será posible determinar el “camino” que recorrerá la cantidad física para llegar al resultado de la identidad reveladora”.

Objetivo: Demostrar el carácter cuántico de las interacciones al someter la entidad a una medición.

“Al someter un estado a una interacción reveladora nos dará como resultado un estado o eigen-estado **PERO** el resultado será al azar”.

Basándose en el esquema del postulado III podemos decir que los estados dentro de un espacio vectorial no permanecen estáticos, pues la naturaleza misma se encarga de “moverlos”, hacer que fluctúen con el tiempo, lo que provoca que en cada medición aun teniendo a nuestro objeto siempre en la misma posición inicial este comenzará a “cambiar de lugar sus estados” de forma azarosa, en cuanto nosotros mida-

mos a la propiedad deseada con la misma identidad reveladora. **NOTA: ENTONCES ¿ES IMPOSIBLE PREDECIR UN RESULTADO ANTES DE MEDIR? R. SÍ, ES IMPOSIBLE HASTA CIERTO PUNTO.**

Podemos repetir la medición muchas veces, ¿cuántas veces?, las necesarias para poder ver “un patrón” y mediante estadística decir “un resultado posible”.

3.3.5. Postulado V

“La evolución temporal del vector de estado $|\psi(t)\rangle$ se rige por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{H}(t)$ es el observable asociado con la energía total del sistema” [46]. Objetivo: Ver la evolución de los estados con el tiempo.

La evolución temporal de un espacio vectorial en ausencia de identidades reveladoras cumple con la ecuación de Schrödinger. La interacción permanente o constante hará que la entidad física experimente una metamorfosis con el paso del tiempo; tendrá muchos estados durante el cambio y siempre serán los mismos, incluso siendo al azar serán visto siempre los mismos de forma estadística después de muchas interacciones reveladoras.

3.4. Teoría de Funcionales de la Densidad

3.4.1. Teoremas 1 y 2 de Hohenberg y Kohn

En la mecánica cuántica estándar, los observables son calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos. El método de la Teoría de Funcionales de la Densidad (por sus siglas en inglés DFT) fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964 [47], quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $v(r)$. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r)v(r) \quad (3.2)$$

donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$.

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E[\rho]$. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de $3N$ variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

3.4.2. Ecuaciones John-Sham

En física y química cuántica, específicamente densidad teoría funcional, la ecuación de Kohn-Sham es la Ecuación de Schrödinger de un sistema ficticio (el "Kohn- Sistema simulado ") de partículas que no interactúan

(típicamente electrones) que generan la misma densidad que cualquier sistema dado de partículas que interactúan. La ecuación de Kohn-Sham se define por un potencial externo local efectivo (ficticio) en el cual las partículas que no interactúan se mueven, típicamente denotado como $v_s(r)$ o $v_{eff}(r)$, llamado Kohn-Sham potencial. Como las partículas en el sistema Kohn-Sham son fermiones que no interactúan, la función de onda Kohn-Sham es un único determinante Slater construido a partir de un conjunto de orbitales que son las soluciones energéticas más bajas para [48]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (3.3)$$

Esta ecuación de eigen-valores es la representación típica de las ecuaciones de Kohn-Sham. Aquí, ε_i es la energía orbital del orbital Kohn-Sham correspondiente, ϕ_i , y la densidad para un sistema de partículas N es [48]:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.4)$$

3.4.3. Potencial Kohn-Sham

En la teoría de densidad funcional, el total de la energía del sistema es expresada en función a la densidad de carga esto como [48]:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int dr v_{ext}(r)\rho(r) + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.5)$$

Donde T_s es la energía cinética de Kohn-Sham donde está expresada en términos de los orbitales Kohn-Sham como [48]:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) \phi_i(r) \quad (3.6)$$

v_{ext} es el potencial externo que actúa sobre el sistema que interactúa (como mínimo, para un sistema molecular, la interacción nuclear electrónica), V_H es la energía Hartree (o Coulomb) [48]:

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (3.7)$$

Y E_{xc} es la correlación de intercambio de energía. Las ecuaciones de Kohn-Sham son encontradas mediante la variación de la expresión del total de energía respecto a un conjunto de orbitales para producir el potencial de Kohn-Sham como [48]:

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.8)$$

Donde el último termino

$v_{ext}(r)$ = Potencial electrostático generado por todos los núcleos.

$\frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$ = Potencial electrostático generado por la nube electrónica en el punto de observación r .

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.9)$$

Es el potencial de correlación de intercambio. Este término y el correspondiente a la expresión de energía, son las únicas incógnitas en el enfoque de Kohn-Sham en la teoría funcional de la densidad. Las energías orbitales ε_i de Kohn-Sham tienen poco significado físico. La suma de las energías orbitales están relacionadas con la energía total como [48]:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \rho(r) dr \quad (3.10)$$

Debido a que las energías orbitales no son únicas en el caso más general de carcasa abierta restringida es que esta ecuación es aplicable solo para elecciones específicas de energías orbitales.

3.5. VASP

3.5.1. Introducción

El Paquete de Simulación Vienna Ab initio (por sus siglas en inglés VASP) es un programa de computadora creado por Mike Payne, Jürgen Hafner, Jürgen Furthmüller y la Universidad de Vienna, Austria, en Julio de 1993, dicho programa fue creado para el modelado de materiales a escala atómica, por ejemplo cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular cuántico-mecánica, desde los primeros principios. A su vez calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan. Los funcionales híbridos que mezclan el enfoque de Hartree-Fock con la teoría de funcional de la densidad también se implementan [48].

3.5.2. Generalidades

Para determinar el estado base electrónico, VASP utiliza técnicas de diagonalización de matriz iterativas eficientes, como el método de minimización residual con inversión directa del sub-espacio iterativo (RMM-DIIS) o algoritmos de Davidson bloqueados, estos están acoplados a esquemas de mezcla de densidad altamente eficientes de Broyden y Pulay para acelerar el ciclo de auto consistencia [48].

Dentro de las interrogantes acerca de la utilidad de VASP se encuentra el hecho de si podrá trabajar o no con cristales, una vez ejecutado los cálculos podemos decir que si, que VASP puede trabajar con cristales de una forma muy eficiente y precisa dejando de lado el método que usa el programa. En comparación a programas similares se puede decir que el porcentaje de error en los cálculos entre ellos es de tan solo 0.5% , lo cual supone una cifra despreciable a la hora de elegir el programa para realizar nuestros cálculos [49].

Para utilizar a VASP es necesario primero que nada tener acceso al programa, en este caso VASP está ubicado en el equipo de súper computo “tzolkin” ubicado en el Instituto de Investigación e Innovación de Energías Renovables (IIER) C.U. UNICACH, dicho equipo cuenta con 4 CPU y un total de 64 núcleos a la par de 7 GPU: 1 K40, 3K20 Y 3 C207; Para tener acceso a él tuvimos que conseguir una cuenta con el administrador del equipo, una vez dentro para ejecutar VASP requerimos de 4 archivos en los cuales se especifica el cálculo que necesitamos se haga, así como le damos los datos que requiere para dichos cálculos (ver sección 3.3.5 Estabilización del material en la configuración geométrica generada mediante DFT) [48].

Actualmente DFT es una teoría muy cercana a la realidad pero que aún presenta fallos en la parte de estructura electrónica debido a los modelos matemáticos que emplea sin embargo aunque existen fallos la metodología aquí presentada permite replicar y analizar el comportamiento real del material y sus propiedades [49].

Como pudimos ver, el estudio de cristales aborda muchos temas de vital importancia que son necesarios para la descripción de estos sistemas ajo estudio y que finalmente nos permiten obtener propiedades electrónicas de estos cristales Por otra parte, debido a que el programa de VASP tiene su fundamento en la teoría de funcional de la densidad (DFT), nos permitirá estudiar la estructura de la nube electrónica de un sistema en el estado base o fundamental. El Paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP) es un programa informático empleado para el modelado de materiales a escala atómica.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Introducción

En esta sección se expondrá la metodología que se empleó para poder cumplir cada uno de los objetivos planteados en el primer capítulo y para realizar las actividades que corresponde a cada uno de ellos, además de la introducción de una sección de Anexos generales para ayudar a comprender la metodología usada, cabe mencionar que dicha sección contendrá desde los códigos generados y utilizados hasta los ejemplos de los archivos generados y creados. La metodología general consiste en:

1. Estado del arte.
2. Construcción de las geometrías candidatas.
3. Estabilización de la configuración resultante.
4. Determinación la densidad de estados (DOS) electrónicos existentes.
5. Cálculo de la temperatura de coexistencia.

4.2. Estado del Arte

En toda investigación es de suma importancia poder estar al día con el tema a investigar, este no es la excepción, se decidió que el estudio del estado del arte sería permanente y constante, se procedió a la búsqueda de cualquier tipo de publicación científica relacionada con el tema, el uso de páginas web oficiales nos permitió conocer todo lo que hoy día se ha avanzado en el tema, pero a la vez nos demostró la poca información existente, una vez obtenida toda la información preliminar se procedió a separarla en función a su relevancia, antigüedad y datos proporcionados.

4.3. Construcción de las geometrías candidatas

Para poder determinar los candidatos a estabilizar se realizan las siguientes actividades.

4.3.1. Determinar las posiciones geométricas

Antes de comenzar se necesita de la adquisición de un equipo de cómputo lo suficientemente potente para realizar las actividades con los programas que se mencionarán más adelante. Para determinar las posiciones geométricas necesitaremos un visualizador de estructuras atómicas, para este caso decidimos seleccionar *The Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [50] por su fácil uso, además de que ya cuenta con una amplia biblioteca de estructuras atómicas de diferentes elementos y compuestos, fue así que se descargó las estructuras hexagonales de los binarios GaN e InN [51], dicho programa tiene la peculiaridad de poder generar las posiciones atómicas de cualquier material, siempre y cuando se le proporcionen los datos necesarios, como lo son los vectores base, la dimensión del cristal, los vectores de rotación, las posiciones atómicas de la base. Cabe mencionar que esto puede variar según el material deseado a construir,

ya que en compuestos monoatómicos no es tan complejo por la sencillez del sistema, pero en compuestos poli-atómicos hay que tener cuidado al momento de ingresar los datos al programa y hacer las adecuaciones de este, para que pueda correr sin problemas y entregar datos correctos, de lo contrario podremos obtener datos erróneos o simplemente un error en la ejecución del programa.

Una vez descargadas las estructuras (**ver Figura A.1 y A.2**) y cargadas en el programa procedemos a obtener los datos que usaremos en nuestro código para generar las posiciones atómicas, los datos obtenidos son las coordenadas para x, y, z de cada átomo que compone al cristal tal cual se puede apreciar en las Figuras 4.1 y 4.3, mientras que en las Figuras 4.2 y 4.4 se tienen los parámetros de red de dichos cristales.

Coordenadas			
Elemento	x	y	z
Ga1	0.33333	0.66667	0
Ga2	0.66667	0.33333	0.5
N1	0.33333	0.66667	0.385
N2	0.66667	0.33333	0.885

Figura 4.1: Coordenadas de los átomos del compuesto GaN.

Parámetros de red	
a	3.18
b	3.18
c	5.166

Figura 4.2: Parámetros de red del compuesto GaN.

Coordenadas			
Elemento	x	y	z
In1	0.33333	0.66667	0
In2	0.66667	0.33333	0.5
N1	0.33333	0.66667	-0.115
N2	0.33333	1.33333	-0.115
N3	-0.33333	0.33333	-0.115
N4	0.33333	0.66667	0.385
N5	1.33333	0.66667	0.385
N6	0.33333	-0.33333	0.385

Figura 4.3: Coordenadas de los átomos del compuesto InN.

	Parámetros de red
a	3.533
b	3.533
c	5.693

Figura 4.4: Parámetros de red del compuesto InN.

Para el caso de la construcción del candidato en su estructura cúbica se requirió de un análisis previo, ya que no se contaba con un modelo previo de la estructura en esta fase, el análisis constó de comparar la estructura y a los átomos que la conforman con otras estructuras de características similares, tales como ser un ternario de estructura cúbica centrada a las caras (por sus siglas en inglés FCC), que los elementos constituyentes se encuentren en los mismos grupos que el InGa₃N, dando como resultado la estructura FCC del Arseniuro de Galio (AsGa) (**Ver Figura A.3**), de donde se obtuvieron las coordenadas de posición atómica del compuesto para la construcción del candidato (Figuras 4.5 y 4.6).

Elemento	Coordenadas		
	x	y	z
Ga1	0	0	0
Ga2	0.5	0	0.5
Ga3	0.5	0.5	0
Ga4	0	0.5	0.5
As1	0.25	0.25	0.25
As2	0.75	0.75	0.25
As3	0.25	0.75	0.75
As4	0.75	0.25	0.75

Figura 4.5: Coordenadas del compuesto AsGa.

	Parámetros de red
a	5.653
b	5.653
c	5.653

Figura 4.6: Parámetros de red del compuesto AsGa.

4.3.2. Generación de las posiciones atómicas de un fragmento del material (InGaN)

Se crearon dos programas empleando el lenguaje de *The IBM Mathematical Formula Translating System* (FORTRAN), el primero de nombre “Archivo.f” (**Ver Figura A.4**) el cual nos servirá para generar la estructura cristalinas así como sus puntos de red de un fragmento del cristal deseado pero desde tres perspectivas, es decir, en fusión a los vectores canónicos, a la celda convencional y a los vectores base, los archivos de extensión .f son nombrados con el nombre del elemento que representan y le generan la estructura cristalina, teniendo así un total de 4 archivos para un mayor control y visualización de los cálculos, dichos archivos son:

- In.f
- N.f
- Ga.f
- N.f

Para que este primer código funcione es necesario alimentarlo con la información obtenida previamente en 2 archivos de entrada más: “*Vectores base*” y “*Nombre_del_elemento (In, N, Ga, N)*” donde:

- *Vectores base*: En este archivo se encuentran los valores de los vectores base de la red cristalina primitiva así como el tamaño del cristal (**Ver Figura A.5**).
- *Nombre_del_elemento (In, N, Ga, N)*: En estos archivos se encuentran los valores de las posiciones atómicas de cada elemento, así como la cantidad de estos (**Ver Figura A.6**).

Como resultado de este primer código obtenemos los fragmentos de los cristales en su forma binaria (GaN.dat e InN.dat), sin embargo aún no se tiene la estructura, lo que nos llevó a la construcción del segundo código

cuyo nombre es “*Poscar_vasp.f*” (Ver Figura A.7, A.8, A.9 y A.10), el cual en conjunto con los archivos generados con el primer código y dos archivos más llamados “*sal1.100*” y “*propag*” se logra la generación de la estructura cristalina. El contenido de los archivos es:

- Archivo.dat (InN.dat / GaN.dat): Este archivo contiene las coordenadas de cada punto de red para el binario generado (Ver Figura A.11).
- Sal1.100: En este archivo tenemos un estado cuántico previamente preparado para nuestra estructura, así como su evolución con el tiempo (Ver Figura A.12).
- Propag: Especificaciones técnicas del comportamiento del cristal (Ver Figura A.13).

El resultado de la ejecución del segundo código es la información básica respecto a la estructura cristalina del compuesto en fase hexagonal y puede ser vista en el mismo visualizador (VESTA) (Ver figura 5.3 del capítulo 5).

De igual forma que con la estructura hexagonal se procedió a introducir los datos dentro de los programas en FORTRÁN para finalmente obtener una estructura completamente nueva para la fase cúbica basándonos en la estructura cúbica del Arseniuro de Galio (GaAs) [51], esto debido a que ambos compuestos comparten propiedades químicas por pertenecer a los mismos grupos (III-V) lo que permitió asumir que la estructura FCC del GaAs debe ser muy similar a la FCC del InGaN, tomando así las posiciones atómicas del Ga, As de forma individual y siendo sustituidas de la siguiente manera: Ga por N, los 2 cationes inferiores de As por Ga y los 2 superiores de As por In, dando como resultado un primer candidato para la estructura FCC de InGaN (Ver figura 5.4 del capítulo 5). **Para ver un panorama mayor de los programas construidos ver las Figuras A.14 y A.15.**

4.4. Configuración resultante

Posteriormente se procedió a estabilizar ambas estructuras usando el código VASP [3]. Este programa de computadora describe los electrones de valencia mediante un conjunto base de ondas planas y los electrones centrales a través del método de onda aumentada del proyector [52]. Empleamos el intercambio y la correlación funcional basada en las aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA) de Perdew et al. [49]. Utilizamos un límite de energía de 400 eV para el conjunto de bases de ondas planas y el algoritmo de gradiente conjugado. Finalmente, las densidades de los estados electrónicos se convolucionaron usando gaussianos de ancho 0.07 eV para poder apreciar de mejor forma la DOS.

4.4.1. Descripción de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

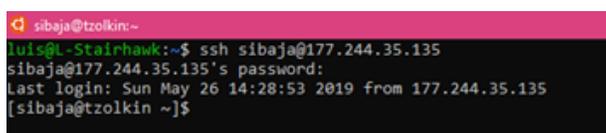
Mediante la clase impartida en la maestría llamada "Propiedades físicas de la materia en estado sólido", se obtendrán las herramientas necesarias para la comprensión y el uso de DFT que, a su vez, es utilizado en el programa VASP para los cálculos de la estructura, más importante aún es conocer a detalle esta teoría para poder comprender de mejor manera que ocurre o el significado físico trasfondo del programa y tener un panorama mejor de lo que ocurre, a su vez esta descripción permitirá a futuros estudiantes el rápido avance en la comprensión de este programa.

4.4.2. Elaboración de un manual breve del uso de VASP

Como se menciona anteriormente el uso de VASP es una parte fundamental del trabajo, para ello conocer el programa es parte importante, ya sea desde la física detrás como el uso del mismo, es por ellos que nos dedicaremos al uso del mismo para familiarizarse con él y dejar por escrito el manejo del mismo.

4.4.3. Estabilización del material en la configuración geométrica generada mediante DFT

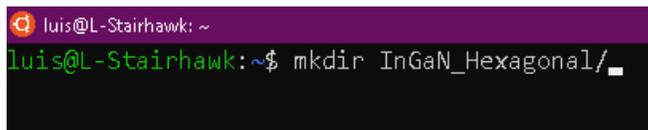
Descripción del protocolo de conexión remota. Para poder conectarnos a una supercomputadora necesitamos ejecutar un protocolo de conexión remota en el sistema operativo Linux o sus derivados como lo es en este caso Ubuntu, para ello abrimos una terminal e ingresamos el comando “ssh”, este comando ejecuta un protocolo de conexión y por medio del cual podemos ingresar. Ejemplo para entrar desde una cuenta:



```
sibaja@tzolkin~  
luis@L-Stairhawk:~$ ssh sibaja@177.244.35.135  
sibaja@177.244.35.135's password:  
Last login: Sun May 26 14:28:53 2019 from 177.244.35.135  
[sibaja@tzolkin ~]$
```

Figura 4.7: Ejemplo de ejecución de protocolo ssh para conexión remota.

En este punto ya estaremos conectados a la supercomputadora con la que vayamos a trabajar, que en el caso del ejemplo se llama “Tzolin”, una vez conectados lo siguiente que haremos será crear un directorio de trabajo en donde guardaremos toda la información correspondiente al estudio: datos de entrada, librerías, datos de salida, entre otros archivos. Para crear nuestro directorio usamos el comando “mkdir nombre_del_directorio”.



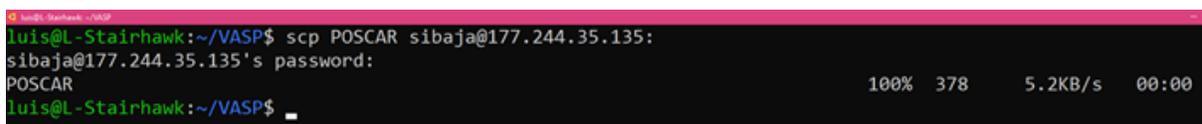
```
luis@L-Stairhawk: ~  
luis@L-Stairhawk:~$ mkdir InGaN_Hexagonal/
```

Figura 4.8: Ejemplo de ejecución de protocolo mkdir para crear un directorio de trabajo.

Con las posiciones geométricas generadas previamente en FORTRAN se procede a usar el programa VASP en la súper-computadora, el cálculo es automático pero conociendo DFT se sabrá en todo momento lo que ocurre detrás del programa. Para dicho cálculo se debe alimentar a VASP con 4 archivos generados por nosotros mismos y un archivo ejecutor, los cuales son:

- **POSCAR:** En este archivo encontraremos la especificación de las posiciones de los átomos, la estructura del mismo consta de comentarios, escala usada, coordenadas que limitan a nuestro clúster, posteriormente el número de átomos que contiene nuestra base atómica, luego se indica el lenguaje en el que se escribió para que VASP pueda interpretar los datos, por ultimo van las coordenadas o componentes de todos los átomos de nuestro clúster así como las velocidades de los mismo (**Ver Figura A.16**).
- **KPOINTS:** Este archivo contiene las indicaciones que le hacen saber a VASP con qué tipo de materia trabajará, el archivo es pequeño para el caso de un clúster, pero para nuestro caso al ser un cristal este archivo debe llevar especificado todos los puntos K en donde tendrá que calcular la energía de bandas (**Ver Figura A.17**).
- **INCAR:** De igual forma que **KPOINTS** este archivo es pequeño, en este se indica en que consiste el cálculo, contiene comentarios para comprender en que consiste en sí mismo el archivo así como las especificaciones de cómo realizar el cálculo (**Ver Figura A.18**).
- **POTCAR:** En este archivo se especifican las especies (es decir los elementos de los átomos existentes en nuestra estructura), así como las propiedades electrónicas del átomo que se está usando, en caso de haber más de una especie se tomaran todos los **POTCAR** que se usen y se crea uno solo concatenándolos (a este nuevo se le debe de llamar POTCAR sin más), esta información se extrae de la base de datos de VASP (**Ver Figura A.19**).
- **dft_tzolkín_script.sh:** El contenido de este archivo son las indicaciones de operación de VASP, en la primera línea se dice que lenguaje se está usando en la maquina (interprete de comando, en este caso tcsh), luego va el tiempo límite para que se ejecute el cálculo, si este sobrepasa el tiempo de forma automática se detendrá, dicho tiempo se da en horas. Posteriormente se indica la memoria que se da por cada núcleo usado; se nombra al proceso, se indica la ruta desde donde obtendrá los 4 archivos antes mencionados (POSCAR, KPOINTS, INCAR y POTCAR) (**Ver Figura A.20**).

Una vez creados nuestros 4 archivos de entrada y el encolador procedemos a cargarlos a nuestra carpeta creada en nuestra cuenta en la supercomputadora. El comando usado es `scp Nombre_del_archivo "usuario"@I.P.:` con esto podremos cargar nuestros archivos a nuestra carpeta de trabajo. Cabe mencionar que para hacer más fácil la carga de archivos hay que situarnos en la carpeta donde se encuentren guardados, se recomienda tener los 4 archivos y el encolador en una sola carpeta ó directorio (**Ver Figura A.21**).

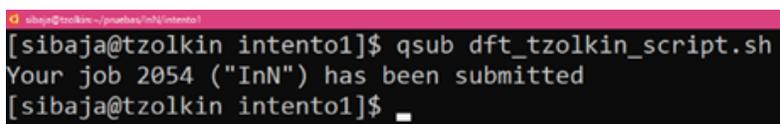


```

luis@L-Stairhawk:~/VASP$ scp POSCAR sibaja@177.244.35.135:
sibaja@177.244.35.135's password:
POSCAR                                     100% 378      5.2KB/s   00:00
luis@L-Stairhawk:~/VASP$

```

Figura 4.9: Ejemplo de ejecución de protocolo para cargar archivos a nuestra cuenta en Tzolkin.



```

[sibaja@tzolkin intento1]$ qsub dft_tzolkin_script.sh
Your job 2054 ("InN") has been submitted
[sibaja@tzolkin intento1]$

```

Figura 4.10: Ejemplo de ejecución del protocolo para ejecutar el cálculo.

Ya que los archivos pertinentes se encuentren cargados en nuestro directorio de trabajo procederemos (**Ver Figura A.22**) a ejecutar el programa para poder correr un cálculo, el protocolo usado es `qsub -pe mpi "número de núcleos" Nombre_del_encolador.sh`. Algunos de los archivos que nos entregara son:

- **OUTCAR:** Contiene todo el proceso realizado por VASP
- **CONTCAR:** Este archivo contiene la información para poder observar la estructura estabilizada en el visualizador (en este caso se eligió VESTA).
- **CHGCAR Y CHG:** Poseen toda la información al respecto de la densidad de la nube electrónica o de los electrones de valencia, al igual que la descripción de la nube electrónica.

4.4.4. Obtención de parámetros de red, energía cohesiva y diferencias entre estructuras

Para calcular las distancias interatómicas basta con graficar de los archivos arrojados por el cálculo el archivo CONTCAR en el visualizador VESTA, una vez abierto en el visualizador en la parte izquierda nos da la opción de “medir distancias” basta con seleccionar la opción para posteriormente seleccionar los dos átomos a medir, el resultado de la medición se aloja en el recuadro de texto que aparece debajo de la estructura graficada, junto a todos los datos utilizados para graficar.

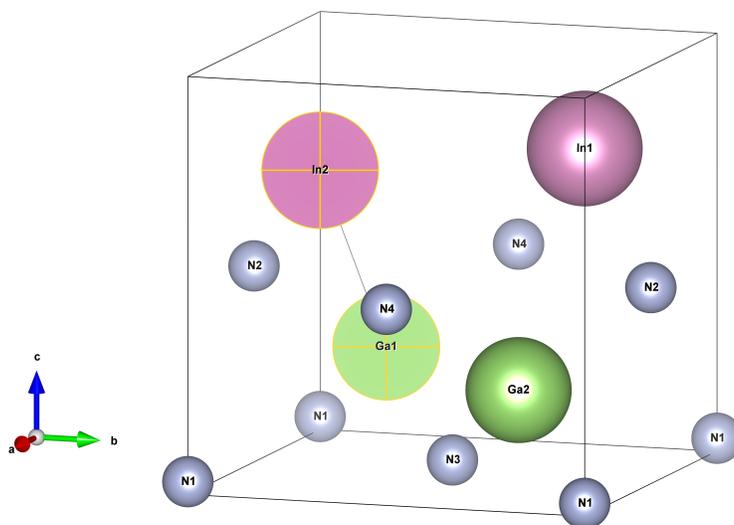


Figura 4.11: Ejemplo de medición de distancias interatómicas en VESTA, en la línea roja se sitúa el resultado de la medición.

Cabe mencionar que VESTA nos da la facilidad de poder observar las celdas ya estabilizadas y algunas de sus propiedades, como lo son la distancia de primero vecinos, las posiciones atómicas y los parámetros de red, es con estos dos últimos datos que podremos visualizar de forma directa los cambios que se hayan dado durante la estabilización de nuestros candidatos, y así determinar diferencias en caso de haberlas.

Para el caso de la obtención de la energía cohesiva E_b tendremos que ir a uno de los archivos de salida que nos arroja VASP, este archivo se

llama *vasptest.oXXX* y en el podemos visualizar de forma más directa los cálculos realizados por VASP al comenzar a estabilizar la estructura hasta lograrlo, de culminar el cálculo de forma positiva encontraremos el valor que nos interesa se encuentra al final del archivo denominado como E_0 en números negativos y con la terminación $\times 10^2$, de lo contrario el documento estará inconcluso y al principio del mismo podremos ver que error ocurrió. Cabe aclarar que el valor arrojado es el total del sistema (E_{celda}), y que hace falta realizar un proceso más para obtener el valor que nos es útil, este paso consta de contar el número total de átomos de cada estructura y dividir la energía de la celda entre el número de átomos, obteniendo así el valor de la energía cohesiva por catión (eV/catión), con este valor podremos evidenciar que estructura es más estable.

4.5. Densidad de estados electrónicos

4.5.1. Descripción del uso de VASP para el cálculo de la Densidad de Estados (DOS)

Una vez realizados los cálculos de la estabilidad mecánica se procede a realizar el cálculo de la DOS en VASP para cada estructura, se podría decir que se realizan los mismo pasos que se llevaron a cabo para la estabilización, pero con la pequeña diferencia en cuanto a que el archivo “POSCAR” debe ser reemplazado por el archivo “CONTCAR” previamente obtenido del proceso anterior ya que este posee los datos de posicionamiento atómico en equilibrio mecánico, debe ser copiado al directorio donde se ejecutara el cálculo y ser renombrado con el nombre “POSCAR”, ya que recordemos que VASP trabaja en función a los nombres de fichero, no cambiarle el nombre al archivo causara un error total en la ejecución del cálculo, por otra parte hay que modificar el INCAR (Figura A.21) ya que el que se usó anteriormente expresaba las indicaciones para llegar al equilibrio mecánico, ahora deben ser las indicaciones para el cálculo más preciso de la DOS, ya que durante el cálculo anterior si se llegan a dar resultados de la DOS pero de una forma poco precisa y muy rápida, es por ello que se opta por nuevamente solicitar el cálculo pero esta vez de forma exclusiva y con la estructura ya en equilibrio mecánico. Dentro de las modificaciones al archivo INCAR se añade:

1. 1. Implementación de energía de corte
2. 2. Tipo de ondas a utilizar para la representación del sistema
3. 3. Un margen de energía para la evaluación de la DOS
4. 4. Configuración de las ocupaciones parciales f_{nk} en cada orbital
5. 5. Temperatura electrónica

```

luis@L-Stairhawk: ~/descargas/c-InGaN/dos-c-InGaN/dos-c-InGaN
SYSTEM = In0.5Ga0.5N en fase hcp
ENCUT = 850      ! Cut-off energy for plane wave basis set in eV.
                 ! All plane-waves with a kinetic energy smaller
                 ! than Ecut are included in the basis set.
EMAX = -15.0    ! minimum energy for evaluation of DOS
EMIN = 20.0     ! maximum energy for evaluation of DOS
NEDOS = 301     ! number of grid points in DOS

ISMEAR = 0      ! Determines how the partial occupancies fnk
                 ! are set for each orbital. 0 Gaussian smearing.
SIGMA = 0.07    ! Electronic Temperature (eV)

LREAL= .FALSE.  ! for smaller cells it is recommenden to use
                 ! the reciprocal-space projection scheme

```

Figura 4.12: Estructura del archivo “INCAR” para el cálculo de la DOS.

4.5.2. Preparación de los archivos requeridos por VASP

Los archivos para calcular la DOS son:

- INCAR: Modificado para ejecutar este cálculo (Figura 4.12).
- KPOINTS: Es el mismo archivo que se usó en el cálculo de equilibrio mecánico.
- POSCAR: Debe ser reemplazado por el CONTCAR resultante del equilibrio mecánico. POTCAR: Es el mismo archivo que se usó en el cálculo de equilibrio mecánico.

4.5.3. Cálculo de la DOS

Para lanzar el cálculo de la DOS basta con realizar los mismos pasos utilizados en 3.3.5.1 que sería: `qsub -pe mpi “número de núcleos” Nombre_del_encolador.sh`.

4.5.4. Cálculo de la densidad de estados de los materiales constituyentes (por separados)

Se realizan los mismos pasos que en 4.3.3, 4.4.1 y en 4.4.7 para cada elemento constituyente, es decir para el Galio, el Indio, y el Nitrógeno, se debe señalar que para estos elementos es necesario conseguir la celda convencional [51] de cada uno, para posteriormente poder comparar los resultados de una forma más precisa con el ternario (InGaN) en el capítulo 5 parte 3.

4.5.5. Obtención de la energía de Fermi

La energía de Fermi nos permite ver cuál es el nivel más bajo de energía de los electrones de valencia, este valor es importante para determinar la facilidad que tendrían los electrones de valencia para moverse a la banda de conducción, dicho valor podemos encontrarlo en el archivo de salida nombrado *OUTCAR*, para encontrar dicho valor basta con entrar en el archivo y escribir *"/fermi"* para que el editor de texto nos posicione automáticamente sobre la palabra *E-fermi* e inmediatamente de este el valor.

4.5.6. Obtención de la Brecha de energía prohibida

Para obtener la Brecha de energía prohibida el proceso es diferente, tenemos que graficar los valores de la DOS de cada fase para posteriormente analizar la gráfica resultante y determinar el valor de la brecha de energía prohibida, para graficar se usó el graficador XM-Grace por la facilidad de uso así como la buena calidad de sus gráficas y las opciones de edición para la densidad de estados (DOS). Primero que nada se tiene que extraer la información que será utilizada en el graficador, la información que nos interesa son las primeras dos columnas del archivo de salida llamado *"DOSCAR"*, para extraer esta información usaremos la siguiente línea de comando:

```
awk'{if(NR>6){print $1" "$2}} nombre_archivo > archivo_new.dat"
```

Este comando sirve para extraer columnas de un archivo, la parte roja sirve para saltarse las primeras 6 líneas horizontales del documento a trabajar (ya que esas líneas son información innecesaria para nuestro propósito), \$1 y \$2 indican que columnas deseamos tomar en su totalidad. Es muy importante que a nuestro archivo nuevo le demos el formato .dat para que el graficador pueda leerlo. Una vez obtenido este nuevo archivo procedemos al graficador.

Una vez dentro tendremos que “llamar” la información que previamente obtuvimos, para esto seguimos la siguiente ruta: *data/import/ASCII . . .* seleccionamos nuestro archivo creado cuya extensión es .dat, damos ok y tendremos nuestra gráfica. XM-Grace nos otorga la facilidad de editar nuestros gráficos de forma sencilla y totalmente intuitiva, a la vez que nos permite manipular la calidad en que deseamos nos entregue el trabajo, así como su extensión, para manipular esto basta con ir a: *file/file export setup*.

Obtenemos las gráficas correspondientes a la DOS de cada estructura tendremos que observar en el mismo graficador el valor de la banda de valencia y el de la banda de conducción sobre el eje X, la energía de fermi (línea punteada purpura) nos separa a la banda de valencia (izquierda) de la de conducción (derecha), restaremos estos valores entre si, y el resultante será el valor aproximado de la brecha de energía prohibida para cada caso.

4.5.7. Orbitales del ternario y los elementos que lo conforman

Para poder observar los orbitales recurrimos nuevamente a XM-Grace, repetiremos los mismos pasos realizados anteriormente, la diferencia acá es en el archivo creado el cual también se obtiene del DOSCAR pero con la diferencia de que ahora empleamos la primera y tercera columna, para esto usamos el siguiente comando:

```
“awk ‘{if (NR>6){print $1” “$3}} nombre_archivo > archivo_new2.dat”
```

La grafica que obtendremos será un poco diferente a la obtenida de la DOS, ya que acá estaremos observado directamente la integral de la densidad de estados electrónicos del ternario y los elementos que lo conforman en función a la energía de estos, esta integral representa los orbitales y los valores de cada una formando una peculiar forma de escalera donde cada peldaño representa un orbital y su valor, para identificar plenamente todos los orbitales tenemos que separarlos, es decir, en la Figura 4.13 podemos ver un primer peldaño cuyo valor en Y es de 8, así que se establece que este orbital tiene 8 espacios libres, el siguiente peldaño lo relacionamos con un valor en Y de 16, pero su valor total no es 16, si no 8, ya que a cada peldaño se le restara los anteriores, siendo así que el segundo orbital tiene también 8 espacios libres, el tercero de la misma manera, solo se contarán los de la banda de valencia para ubicar estos datos en la gráfica de la densidad de estados electrónicos como se presenta el capítulo 4.

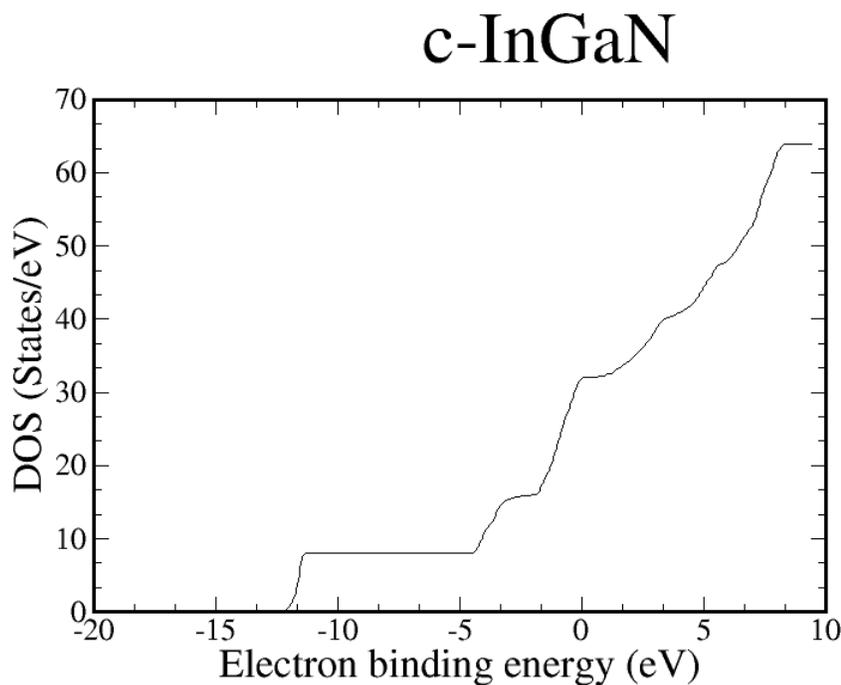


Figura 4.13: Ejemplo de la integral de la DOS para su conteo.

En este capítulo se describen todas las actividades que se realizaron para poder culminar el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales del ternario InGaN, y por ende conforma una guía para poder usar el software VASP. La primera metodología consistió en describir la manera en que debemos obtener las posiciones atómicas del compuesto, para lo cual se necesitaron 2 programas, en el entorno de Ubuntu 12.04. El primer programa hecho en FORTRAN usando el editor Vi en Linux, tuvo como finalidad el crear una celda convencional del compuesto, es decir un cristal de tamaño determinado, resultado de la traslación de una celda unitaria mediante la cual se construye dicha celda, a partir de la información obtenida de nuestros modelos obtenido en VESTA, posteriormente el segundo programa hecho también en FORTRAN usando el editor Vi en Linux tuvo el propósito de generar el fragmento del cristal con la red cristalina previamente generada y las posiciones atómicas de la base atómica. La segunda metodología consistió en determinar la estructura de la nube electrónica de la celda convencional para analizar la densidad de estados electrónicos (DOS) y determinar las propiedades electrónicas de estas estructuras para luego compararlas y ver sus variaciones.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Introducción

En este capítulo presento las estructuras propuestas, su estabilización y análisis, el cálculo de la densidad de estados electrónicos realizados con los pasos de la metodología de los puntos 4.2, 4.3 y 4.4 respectivamente, así como la explicación de la inestabilidad existente en el ternario y algunas propiedades tales como la energía cohesiva, la brecha de energía prohibida, la energía de Fermi y la configuración de equilibrio mecánico. El capítulo termina con la comparación de nuestros resultados con las mediciones de parámetros de red, brecha de energía prohibida, energías cohesivas obtenidas mediante crecimiento epitaxial y cálculos teóricos en VASP.

5.2. Estructuras propuestas

La estabilidad mecánica de InGaN en sus fases cúbica y hexagonal se investigó en dos estructuras cristalinas candidatas. La estructura cúbica es propuesta en esta tesis, ver Metodología sección 4.3. La hexagonal es tomado de un estudio reportado [38].

El resultado de la aplicación de la Metodología son dos estructuras cristalinas. Para el caso de la estructura cúbica los átomos de Nitrógeno se encuentran colocados sobre una red fcc. Los cationes, 2 de In y 2 de Ga, se encuentran sobre otra red fcc desplazada respecto a la primera un cuarto de la diagonal del cuerpo. La celda convencional de esta estructura se muestra en la Figura 5.1, mientras que la Figura 5.2 muestra a la estructura candidata ya estabilizada.

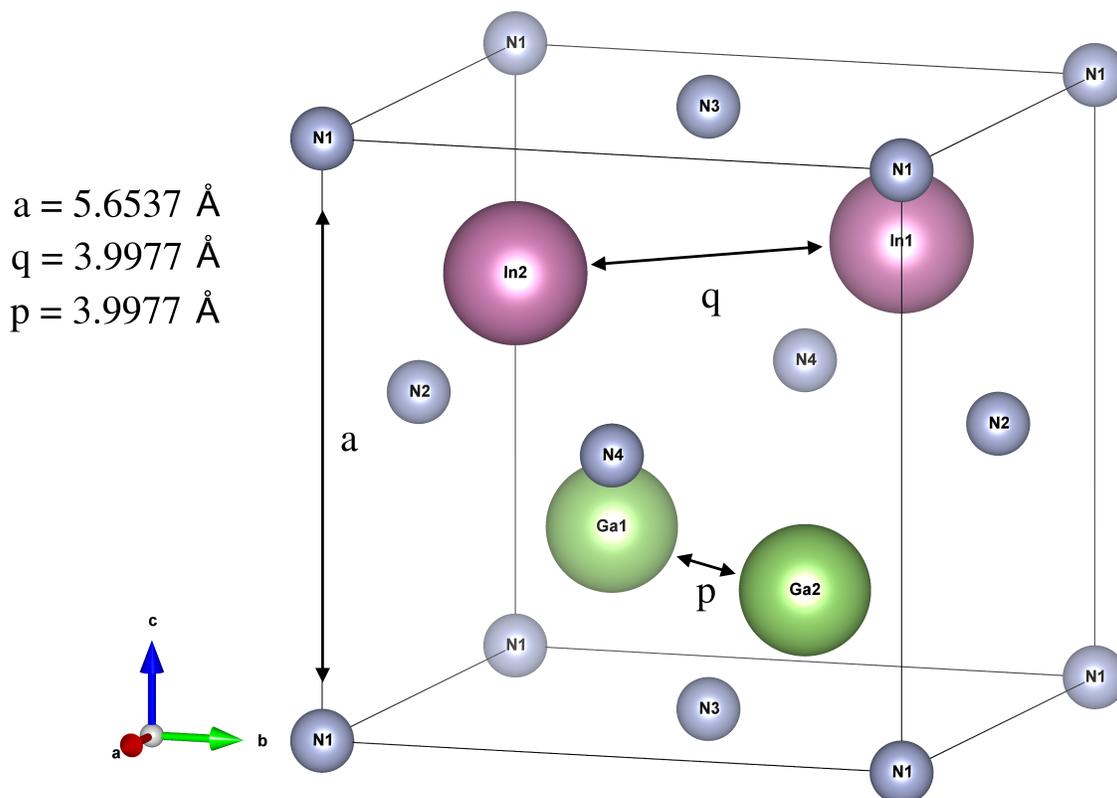


Figura 5.1: Estructura FCC candidata para InGaN.

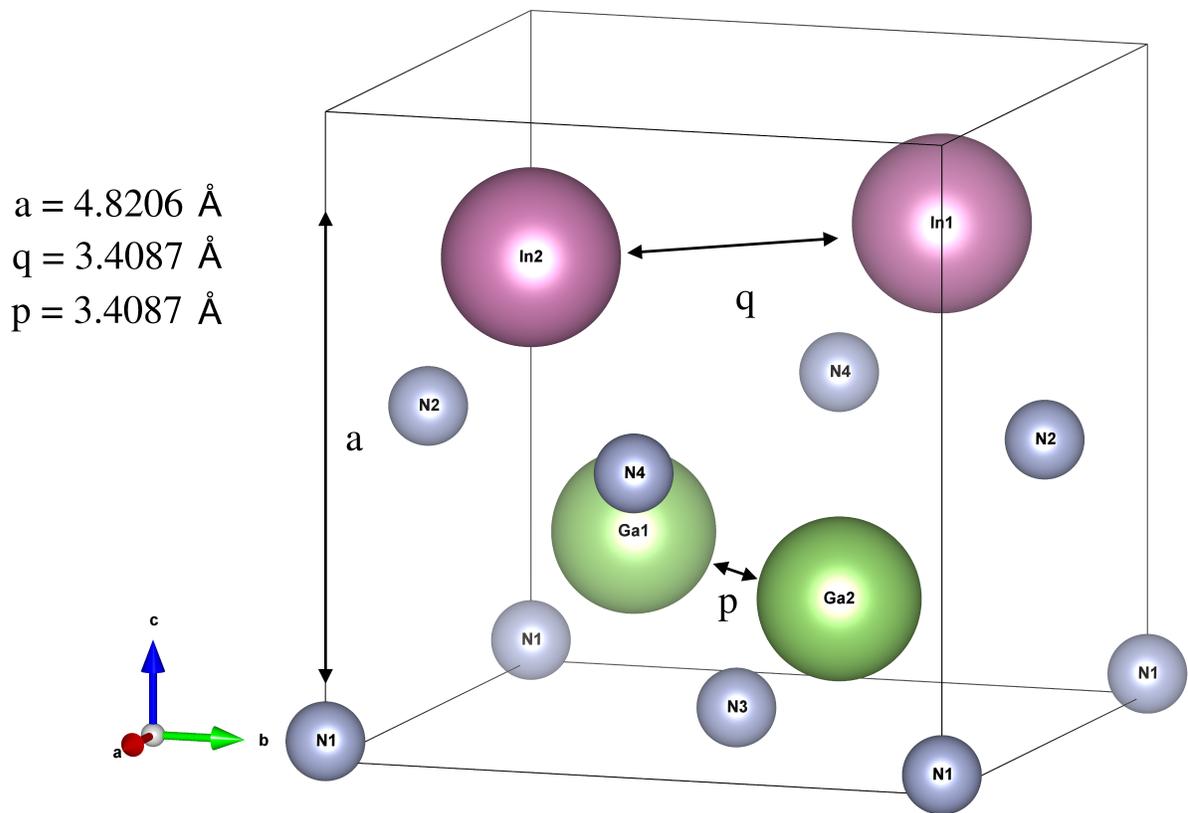


Figura 5.2: Estructura FCC de InGaN estabilizada.

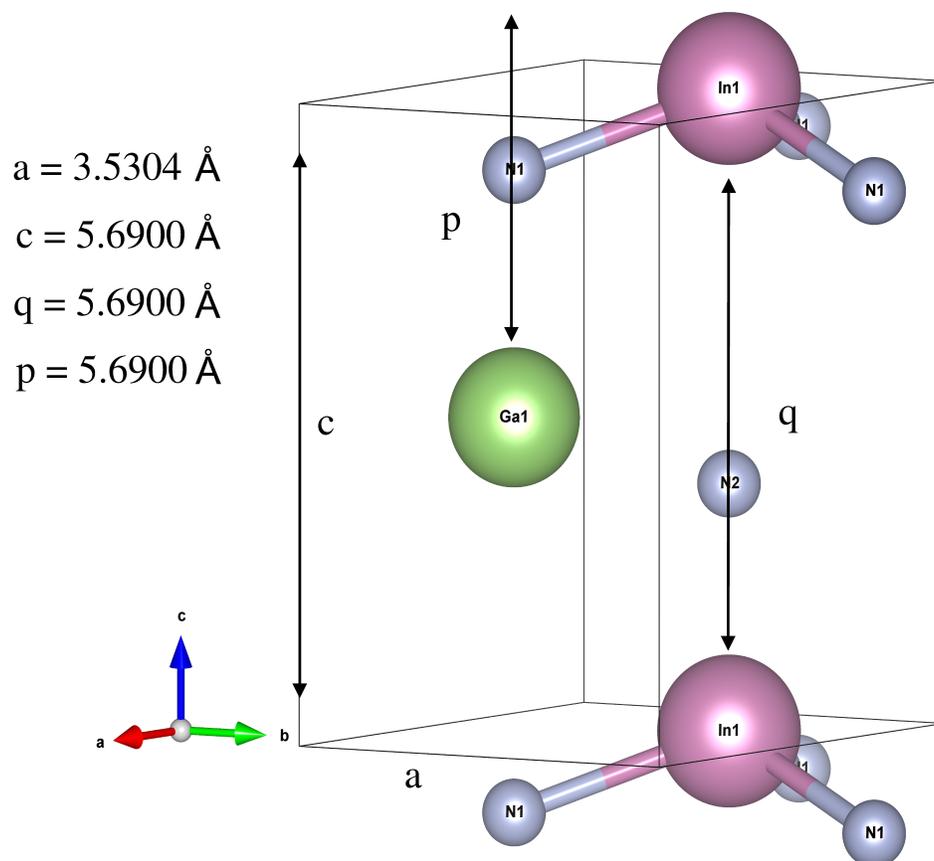


Figura 5.3: Estructura HCP candidata para InGaN.

Las posiciones atómicas de la geometría candidata hexagonal fueron extraídas del reporte [38], mientras que los parámetros de red fueron obtenidos del binario GaN WZ [50]. Consiste en una estructura cristalina wurtzita (WZ). En ella los átomos de Nitrógeno y los Cationes están coordinados de forma tetraédrica y apiladas en secuencia NCNCNC. Su celda convencional está descrita por la Figura 5.3, la Figura 5.4 muestra a la estructura candidata ya estabilizada.

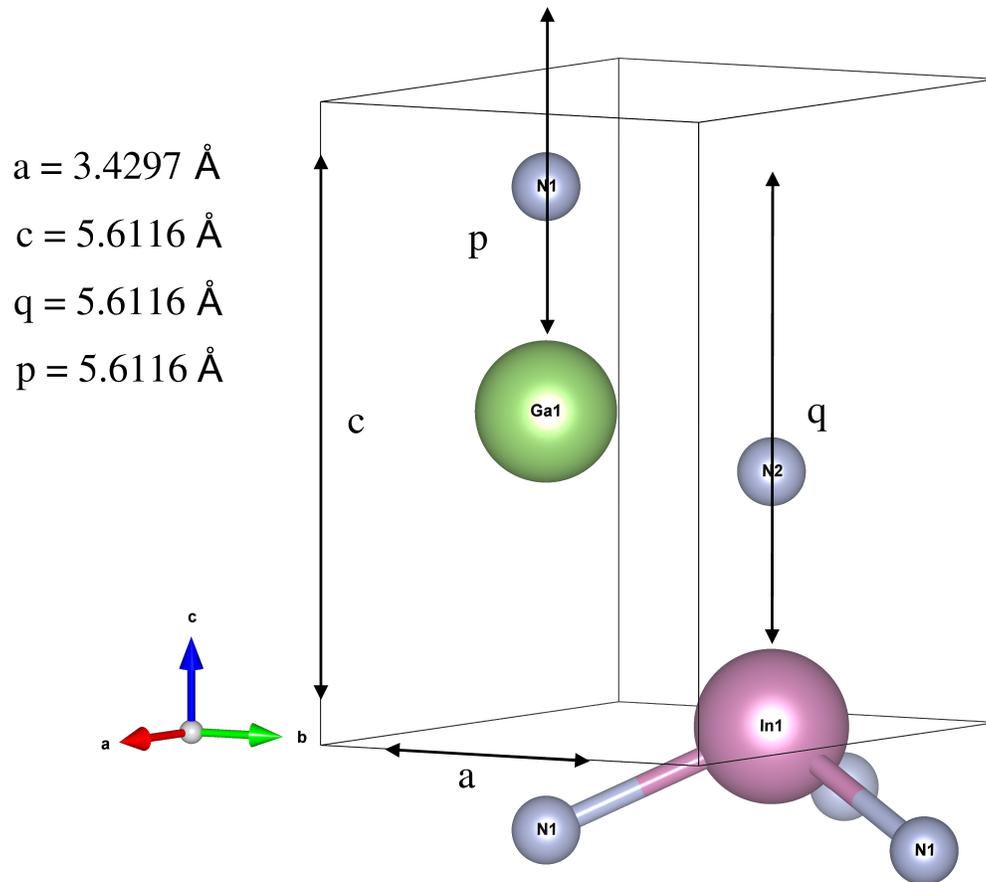


Figura 5.4: Estructura HCP de InGaN estabilizada.

5.3. Estabilización

El cálculo para la estabilización mecánica fue relativamente rápido, consistió en la estabilización de los carosos del material mediante el algoritmo de gradiente conjugado, si la diferencia entre ellas es menor en un rango no mayor de una millonésima parte de eV se considera que la estructura esta en equilibrio mecánico, de lo contrario VASP reposiciona los átomos y repite el proceso. Se confirma que las geometrías originales efectivamente estabilizan mecánicamente al ternario InGaN. Es decir, las estructuras calculadas consisten en una pequeña corrección de las estructuras originales (**ver Metodología sección 4.3**).

Tabla 5.1: Comparación de la estructura y energía cohesiva de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de InGaN en fase wurtzita [53, 54].

Referencia	a(Å)	c(Å)	E_b (eV/Catión)
Experimento [53]	3.53 ^a	5.69 ^a	-11.98 ^b 1001[54]
Nuestro cálculo	3.429	5.611	-11.2514

a. Valor perteneciente al binario GaN en fase WZ. b. Valor perteneciente al ternario [54].

Tabla 5.2: Comparación de la estructura y energía cohesiva de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de InGaN en fase zinc blenda [4].

Referencia	a (Å)	E_b (eV/Catión)
Experimento	4.75 [4] ^a	
Nuestro calculo	4.82	-11.2982

a. Valor perteneciente al binario InN en fase ZB.

Los resultados de la estabilización están mostrados en las tablas 5.1 y 5.2. Éstos especifican la geometría y la energía de enlace de cada red en equilibrio mecánico. La geometría está especificada por los parámetros de red. La energía de enlace del material en cada geometría está especificada por el promedio de la energía de enlace por catión.

Basándonos en que el ternario está conformado tanto por GaN como por InN lo esperado es encontrar el valor de los parámetros de red entre los valores por separado de los binarios. De acuerdo a las Tablas A.1A.2 esos valores son $a = 4.44 \text{ \AA}$ a 5.109 \AA , para la estructura FCC. Para el caso de la estructura HCP son $a = 3.13 \text{ \AA}$ a 3.61 \AA , $c = 2.19 \text{ \AA}$ a 5.88 \AA . Por lo tanto los valores obtenidos del cálculo son correctos, de acuerdo a nuestros cálculos los átomos en la estructura HCP tiene una energía cohesiva de $-11.2514 \text{ eV/catión}$ y para los de la estructura FCC se encontró un valor de $-11.2982 \text{ eV/catión}$. Las energías de enlace calculadas demuestran que este material posee una energía cohesiva muy parecida entre ambas estructuras. Sin embargo, el ternario en la estructura ZB es un poco más estable que en la estructura WZ. Específicamente, 0.047 eV/catión ó 0.023 eV/átomo , más estable.

Estos resultados concuerdan en parte con los datos experimentales y

teóricos reportados para los binarios donde de diferente forma la estructura WZ es más estable que la ZB y viceversa (ver tablas A.1 y A.2).

Tras estabilizar el material en ambas estructuras se pudo apreciar que los parámetros de red cambiaron en poca medida, a su vez los átomos de Nitrógeno en ZB tuvieron un desplazamiento en c entre el 0.03 % y el 8 % mientras que los demás átomos permanecieron en la misma posición. Para el caso WZ los átomos de Nitrógeno tuvieron un desplazamiento en c del 4 % mientras que los demás átomos permanecieron en la misma posición. Con base en el tamaño de la celda estos desplazamientos pueden ser considerados despreciables.

5.4. Nubes electrónicas atómicas

Para obtener la densidad de estados electrónicos, y con ello la nube electrónica, fue necesario estabilizar el sistema tal cual se explica en la sección 4.3 de la Metodología, para posteriormente ordenarle a VASP que nos calculará la DOS de la estructura estabilizada, es importante la previa estabilización de cualquier estructura a la que se le desee obtener la densidad de estados ya que de no hacerlo los resultados estarán mal, VASP no identifica la veracidad del contenido de los archivos de entrada, solo si están bien redactados, es por esto que es responsabilidad nuestra el contenido. Si le entregamos a VASP una estructura inestable pueden ocurrir dos cosas, o bien efectúa los cálculos entregándonos resultados erróneos o simplemente no los realiza por la “complejidad” de estos, lo cual sería una forma de alertarnos que algo anda mal en cuanto a los datos de entrada (dejando de lado la redacción de los archivos de entrada). La nube electrónica de un material está íntimamente relacionada con la estructura mecánica de este, es decir, para cada configuración nuclear hay un estado estacionario para la nube electrónica, si la configuración nuclear no es de equilibrio los núcleos se moverán y la nube electrónica irá siguiendo a los núcleos pasando de un estado estacionario a otro, cada estado por el que pase la nube electrónica le pertenece a una configuración nuclear, pero para cada estructura que posea el equilibrio mecánico tendrá una DOS muy específica, es por esto la importancia de estabilizar la estructura ya que de lo contrario VASP nos arrojará una DOS de las

muchas que pueden tener una estructura sin equilibrio mecánico, siendo así VASP nos dará el estado estacionario de energía de la nube electrónica con su respectivo estado base de equilibrio mecánico para la estructura. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 5.5,5.7,5.9.

Para describir estas gráficas tenemos que comprender la relación que hay entre la DOS y la nube electrónica. La nube electrónica se obtiene como una superposición de electrones los cuales se encuentran en un estado estacionario en interacción con el campo nuclear y la misma nube. Las Figuras 5.5,5.7 y 5.9 muestran todos los estados estacionarios de un único electrón en interacción con un campo nuclear.

Pues bien como se dijo anteriormente para construir la nube electrónica primero se deben encontrar todos los estados estacionarios inducidos por el mismo campo nuclear en un único electrón, posteriormente “traer” tantos electrones como los que tiene la nube para luego colocar a cada uno de estos electrones en un estado estacionario siguiendo el principio de exclusión de Pauli [55], por ultimo poner a los electrones uno encima de otro, a este fenómeno se le conoce como superposición de ondas, las cuales interaccionan entre si destruyéndose o sumándose dando como resultado la nube electrónica, cabe mencionar que todo lo anterior descrito es válido para la obtención de cualquier nube electrónica pero que cada una de estas tienen diferencias.

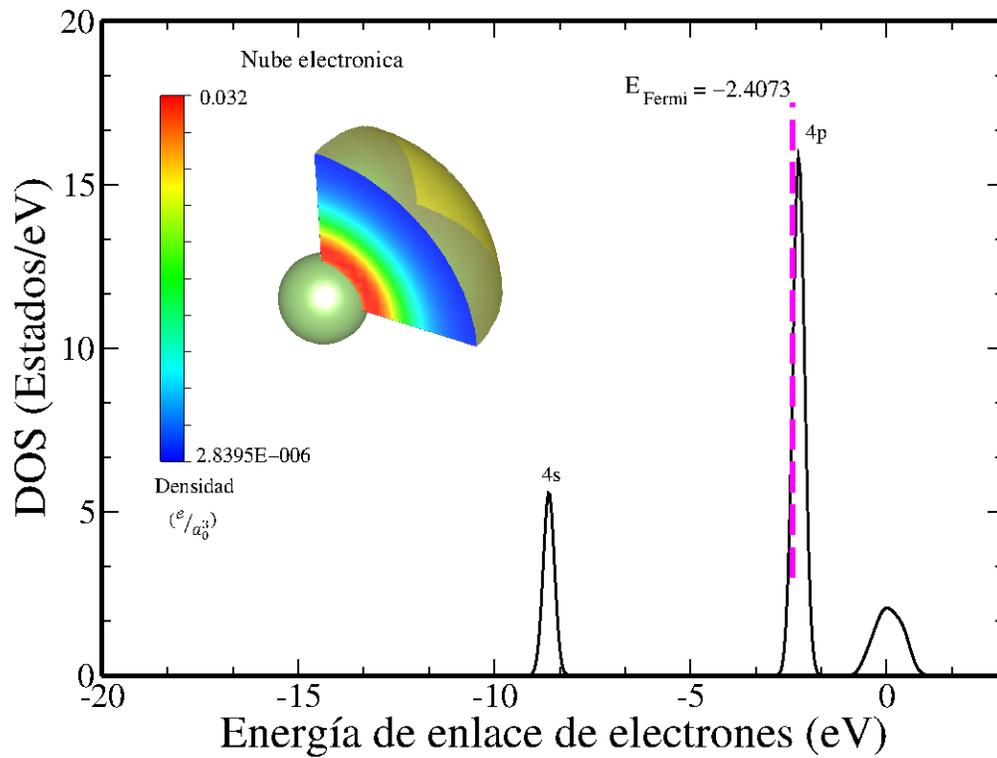


Figura 5.5: Nube electrónica en estado base del átomo de Galio.

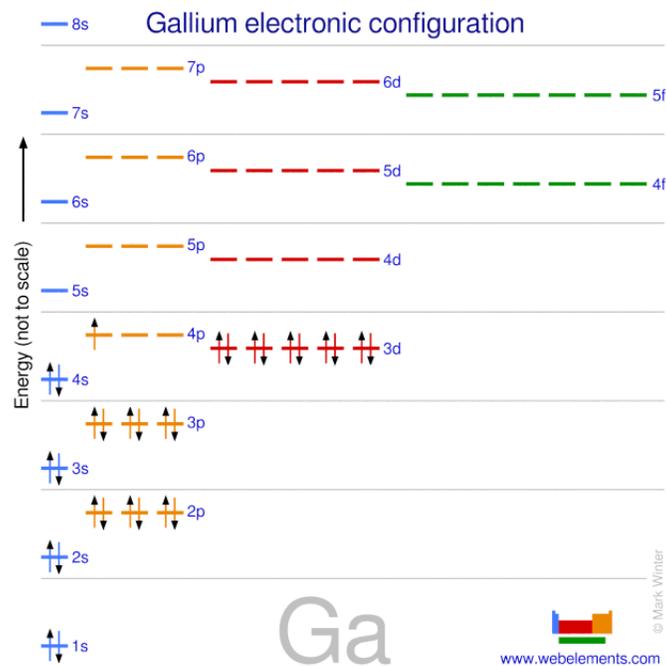


Figura 5.6: Configuración electrónica de un átomo libre de Galio [56].

Para el caso del Galio la nube electrónica está construida por 31 electrones ubicados en orbitales tipo s, p y d [56] de los cuales los últimos 3 electrones son observados en la Figura 5.6 sin embargo no es posible ver su distribución, a su vez en la Figura 5.5 podemos ubicar los orbitales 4s y 4p, en los cuales existen 2 y 6 estados electrónicos libres respectivamente. Se determinó con base en la Figura 5.6 que el orbital 4s tiene ocupados los 2 estados disponibles mientras que el orbital 4p solo tiene ocupado 1 estado, esto define de manera muy precisa la forma de la nube electrónica ya que es bien sabido que los orbitales tienen forma definida y así como la superposición de electrones en estados estacionarios base da como resultado a la nube electrónica estacionaria base, también la superposición de la forma de los orbitales da resultado a la forma de la nube electrónica, es por esto que cada nube electrónica es única para cada caso.

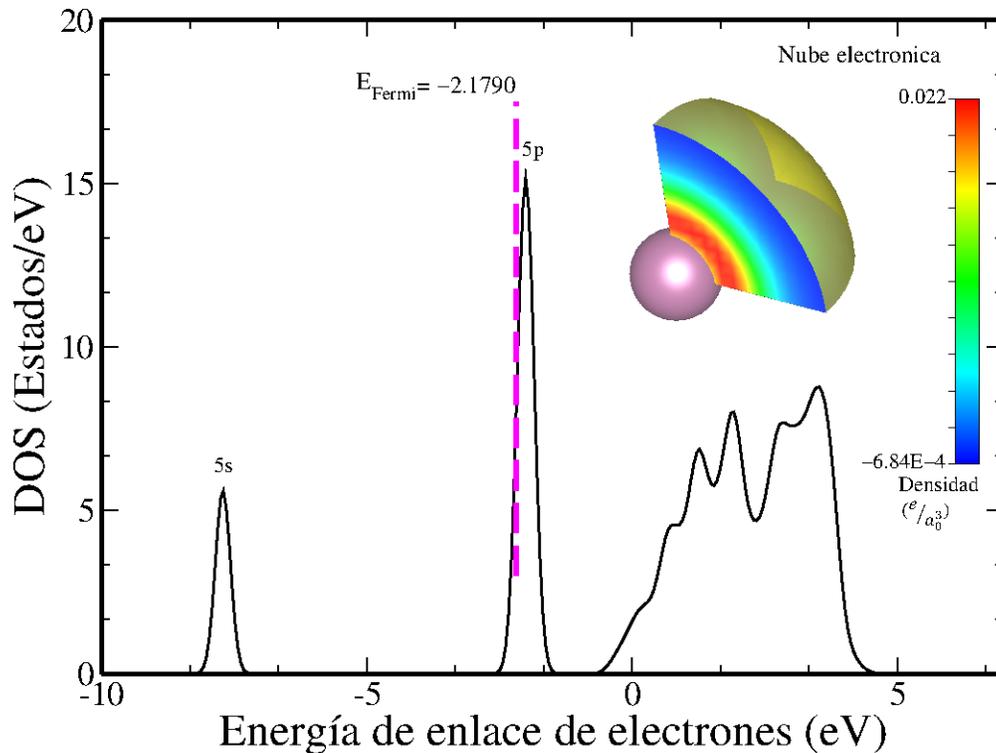


Figura 5.7: Nube electrónica en estado base del átomo de Indio.

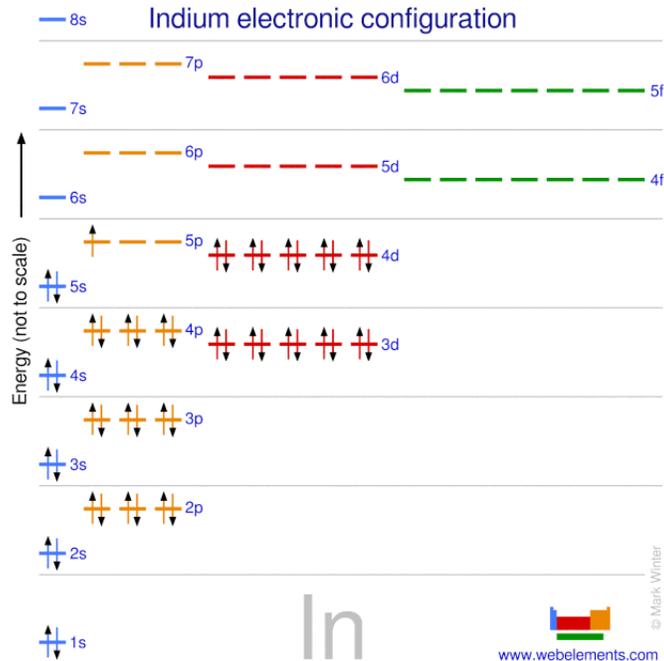


Figura 5.8: Configuración electrónica de un átomo libre de Indio [56].

Con el Indio tenemos casi la misma respuesta que con el Galio ya que sus configuraciones electrónicas son similares, por ende en la Figura 5.7 sabemos que hay también 3 electrones ocupando los orbitales 5s y 5p, con la Figura 5.8 determinamos que en el orbital 5s hay 2 electrones y en el 5p hay 1 único electrón de forma muy similar al Galio, pero la forma final de la nube electrónica de Indio será diferente a la de Galio por el hecho de tener más y diferentes orbitales a este último.

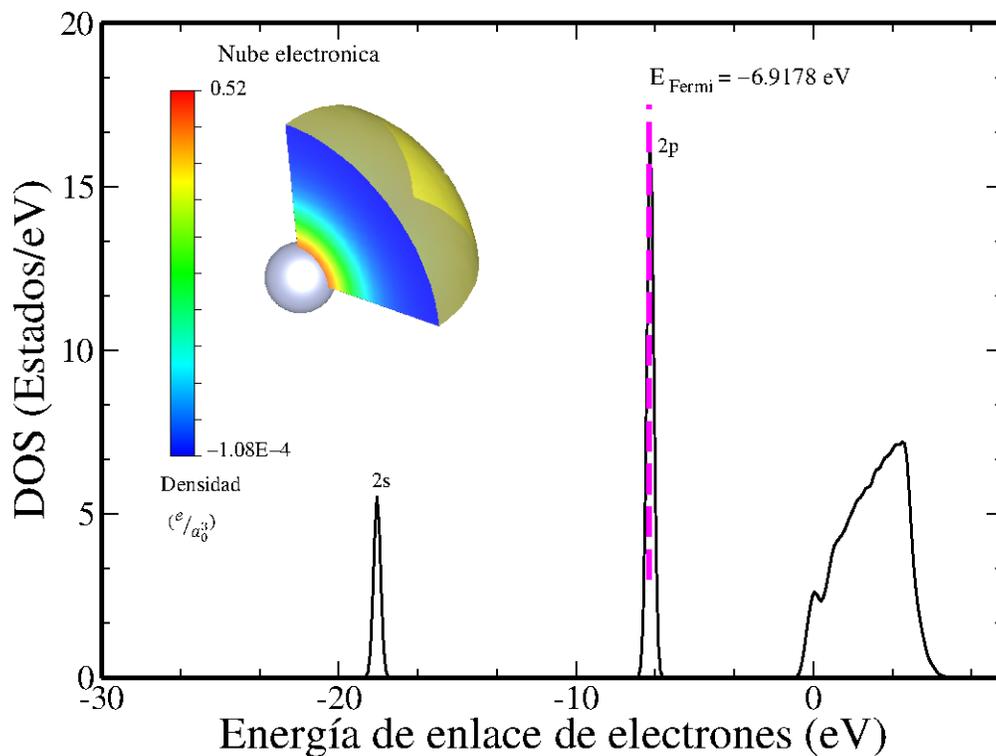


Figura 5.9: Nube electrónica en estado base del átomo de Nitrógeno.

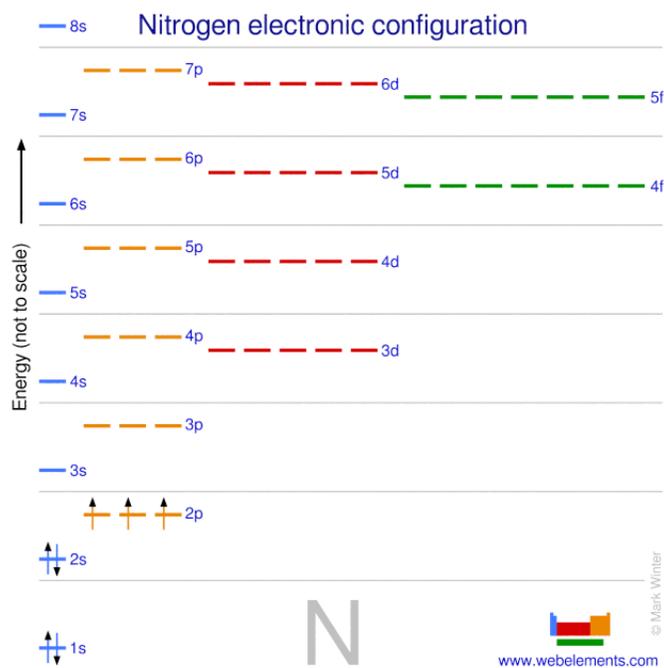


Figura 5.10: Configuración electrónica de un átomo libre de Nitrógeno [56].

El nitrógeno tiene 7 electrones los cuales ocupan orbitales de tipo s y p, en la Figura 5.9 podemos apreciar 5 de ellos distribuidos a lo largo de los orbitales 2s y 2p, de igual forma que en los anteriores con la Figura 5.10 se determinó que son 2 los electrones ocupando el orbital 2s y 3 los que ocupan el orbital 2p.

Estos tres átomos comparten la característica de tener orbitales tipo s y p en su nivel más bajo de energía cohesiva, ya que los tres pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica.

En el caso de la energía de fermi E_f tenemos -2.4073 eV, -2.190 eV y -6.9178 eV para el Ga, In y N respectivamente, comparando esta energía con la de ionización E_i [57] para Ga (5.99 eV), In (5.78 eV) y N (14.53 eV) podemos ver que DFT no reproduce los mismos valores por una subestimación, pero sí el orden de los mismos. Recordando que E_f es la energía del nivel más alto ocupado por un electrón y que E_i es la energía necesaria para separar al electrón que ocupa el nivel más alto de energía.

5.5. Nube electrónica del ternario

Para obtener las propiedades electrónicas del ternario se procedió a realizar el cálculo de la densidad de estados electrónicos (DOS) (ver Metodología sección 4.4) para los ternarios con el uso de las estructuras previamente estabilizadas mediante VASP, los resultados obtenidos fueron graficados permitiéndonos observar la Energía de Fermi, cuyo valor para la estructura FCC es de 3.6539 eV y para la estructura HCP de 3.7094 eV como puede ser apreciado en las Figuras 5.11 y 5.12 cabe mencionar que el valor para la Energía de Fermi es sobrestimado por DFT debido a un problema no resuelto en el modelo matemático.

El nivel de Fermi depende del estado de equilibrio termodinámico. Si el material está en el cero absoluto de temperatura, su nivel de Fermi es justo el que está reportado en las Figuras 5.11 y 5.12. Únicamente a temperaturas finitas (distintas de cero), pero bajas comparadas con el gap:

$$k_B T \ll E_g \quad (5.1)$$

El nivel de Fermi es $(E_c + E_v)/2$.

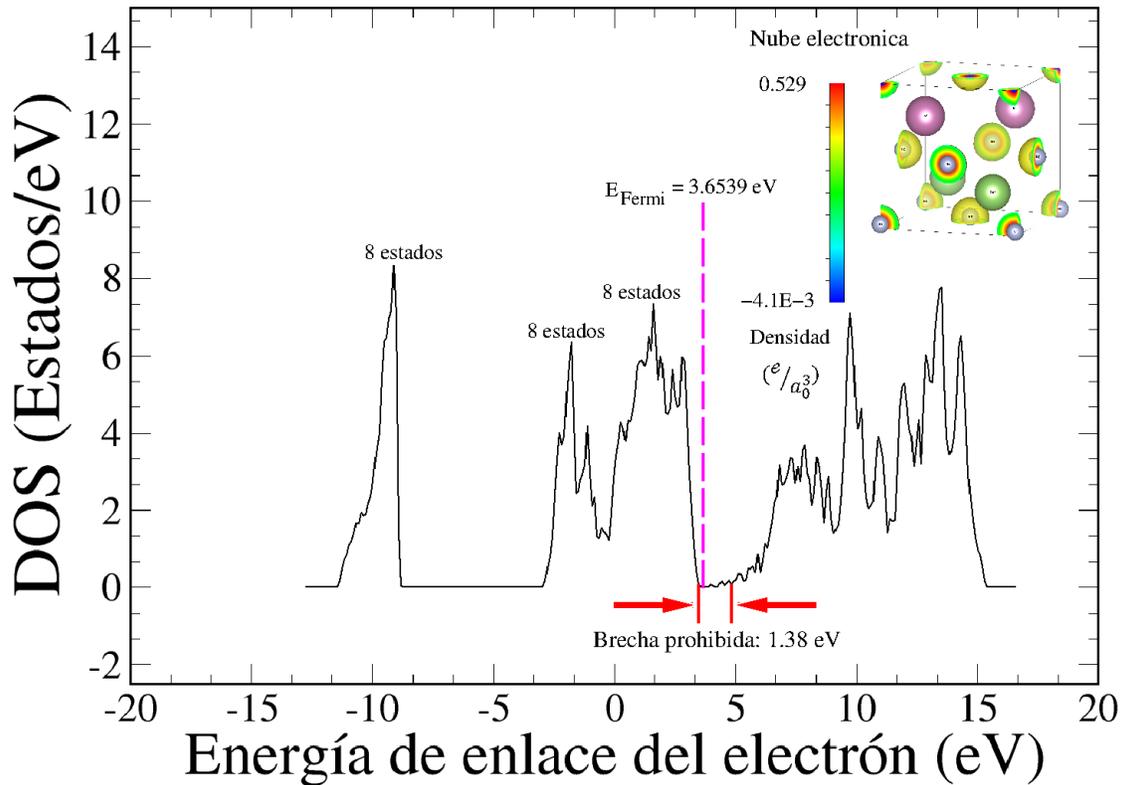


Figura 5.11: Estado estacionario de la nube electrónica de InGaN en fase zinc blenda. La brecha prohibida es identificada en una zona pequeña y compleja debido al ruido que se presenta, los detalles son discutidos en la sección 5.5.1.

El estado estacionario obtenido para la nube electrónica del material en su estructura zinc blenda está descrito por la Figura 5.11 donde se pueden apreciar tres bandas energéticas, las cuales poseen 8 estados cada una, de izquierda a derecha se encuentran en los rangos de energía de -11.45 eV a -8.81 eV, -2.96 eV a -0.63 eV y -0.23 eV a 3.46 eV, esta ultima

siendo la banda de valencia, la banda de conducción inicia aproximadamente en 4.84 eV; la génesis de estas tres bandas yacen en las líneas de energía de los átomos que constituyen al ternario, es decir cada banda está construida por la superposición de estados estacionarios de un único electrón de cada elemento, para el caso de la banda comprendida por los intervalos de energía -11.45 eV a -8.81 eV están formadas por las líneas de energía cuyos orbitales son 4s del Ga, 5s del In y 2s 2p del N, ya que por la cercanía de estos con la banda del ternario podemos deducir que estas 4 líneas de energía son las que participan en conjunto para la generación de dicha banda en el ternario, en el caso de la banda cuya brecha de energía es -2.96 eV a -0.63 eV fue generada por las líneas de energía cuyos orbitales son 4p de Ga, 5p de In y 2p de N, por último la banda de valencia del ternario es generada por únicamente las líneas de energía 4p de Ga y 5p de In; está claro que las bandas del ternario son el ejemplo más complejo de la generación de nube electrónica de un compuesto, ya que las bandas que lo constituyen son el resultado de la interacción de más de una línea de energía y que a su vez estas líneas participan en la generación de más de una banda.

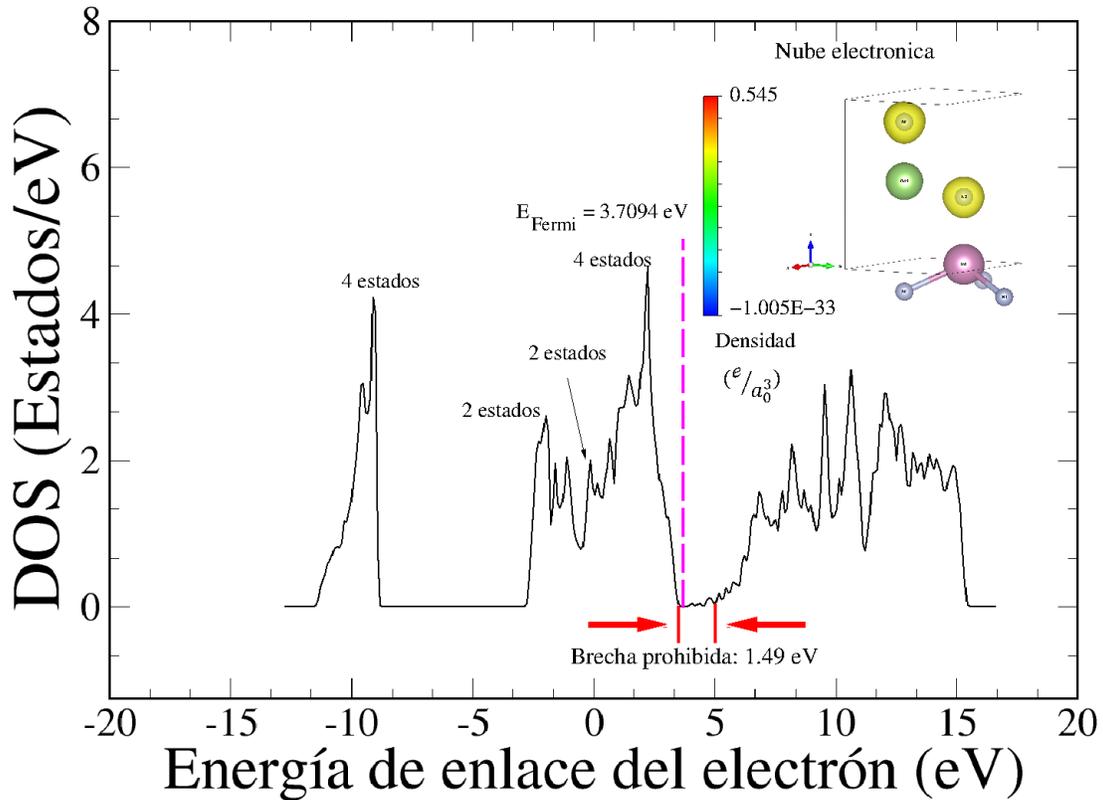


Figura 5.12: Estado estacionario base de la nube electrónica del InGaN en fase wurtzita. La brecha prohibida es identificada en una zona pequeña y compleja debido al ruido que se presenta, los detalles son discutidos en la sección 5.5.1.

La Figura 5.12 describe al estado estacionario de la nube electrónica del material en su estructura wurtzita comprendido por 4 bandas de energía las cuales (de izquierda a derecha) tienen las siguientes brechas de energía: -11.46 eV a -8.84 eV, -2.77 eV a -0.51 eV, -0.51 eV a 0.35 eV, y para la banda de valencia 0.35 eV a 3.48 eV, la banda de conducción inicia aproximadamente en 4.97 eV; de igual forma que para ZB la DOS de WZ está generada por la DOS de los átomos que constituyen al ternario, teniendo pues que la primera banda se genera a partir de las líneas de energía tipo 4s de Ga, 5s de In y 2s de N, para la segunda y tercera es complicado decir con exactitud que líneas de energía conforman a cada una, puesto que es una zona pequeña donde convergen estas dos bandas,

sin embargo está claro que esa zona es resultado de las líneas 4p de Ga, 5p de In; a excepción de la segunda donde pudimos identificar con precisión una de las líneas de energía que la conforman y es la correspondiente al orbital 2p de N, para la banda de Valencia se tiene un caso particular, ya que como se puede apreciar en la energía de fermi esta tiene un valor positivo, esto es debido a la subestimación que hace DFT a la hora del cálculo así como el desplazamiento de las bandas hacia valores positivos, motivo por el cual no fue estimado con precisión las líneas de energía que dan pie a dicha banda.

5.5.1. Identificación de la brecha prohibida

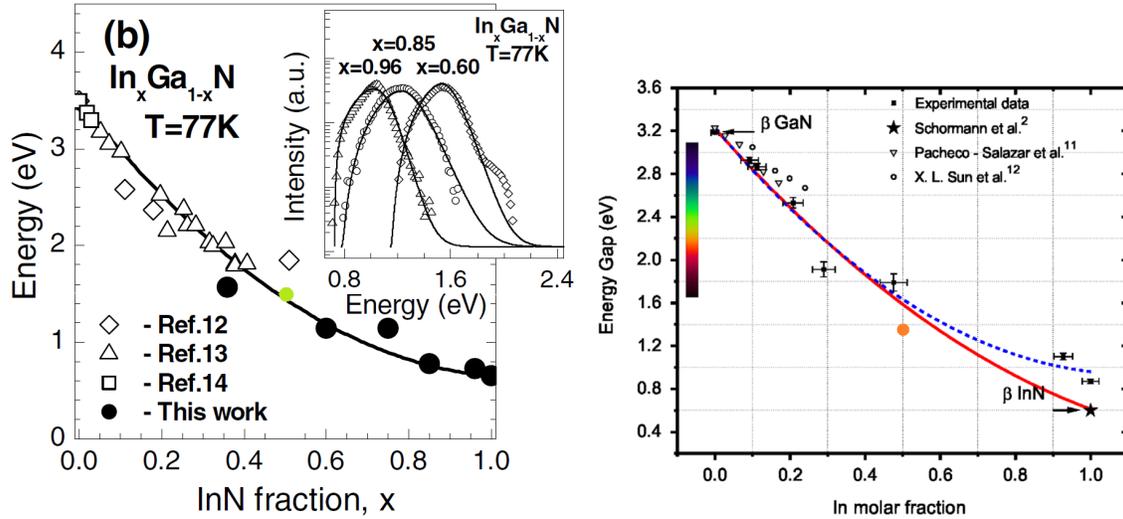
Siendo así pues que tenemos una representación gráfica aproximada de dónde deberíamos encontrar los estados estacionarios de la nube electrónica del ternario en fase ZB y WZ. Cabe mencionar que no por estar formada una banda en su mayoría por líneas de orbitales tipo s o p será de este mismo tipo el orbital resultante. Debido al efecto de interferencia de los electrones vemos pequeñas diferencias en cuanto a la DOS de cada átomo que constituye al ternario con el ternario mismo.

Como ya pudimos ver se obtuvieron resultados parecidos a los experimentales para E_b , de igual forma en la brecha de energía prohibida no es la excepción ya que para la estructura WZ se tiene reportado un valor experimental aproximado de 2.001 eV [35] a 1.348 eV [19] - 1.4 eV [36] esta última mostrada en la Figura 5.13a, y teóricos de 762 meV a 770 meV [38] mientras que **la investigación arrojó un valor aproximado de 1.49 eV plasmado en la Figura 5.12.**

Para la estructura FCC se reporta un valor de la brecha de energía prohibida de aproximadamente 1.79 ± 0.08 eV - 1.6 eV [4] mostrado en la Figura 5.13b a 1.164 eV [19] y de 1.60 eV [33], **el valor encontrado es de 1.38 eV y puede ser observado en la Figura 5.11.**

Como podemos apreciar DFT reproduce el comportamiento real de los materiales, cosa que es identificada en los resultados ya que los experimentos demuestran que la estructura WZ tiene una brecha de energía

prohibida mayor al de ZB [4] cosa que pudimos reproducir a través del cálculo plasmado en la Figura 5.15. Específicamente se encontró que la WZ tiene una brecha de energía prohibida de 0.11 eV mayor al de la ZB.



(a) Ancho de banda prohibida para el ternario en fase hexagonal [36]. (b) Ancho de banda prohibida para el ternario en fase cúbica [4].

Figura 5.13: Ancho de banda prohibida para el ternario en ambas fases.

En la Figura 5.14 podemos ver nuestro cálculos comparados con los resultados experimentales, estos muestran que para concentraciones menores al 20% de Indio la wurtzita mantiene un brecha de energía prohibida mayor a la de zinc blenda, para concentraciones mayores al 20% esto se invierte. La diferencia entre experimento y teoría podría ser originada debido a que el experimento usa fotoluminiscencia lo cual probablemente sobre-estime la brecha de energía prohibida.

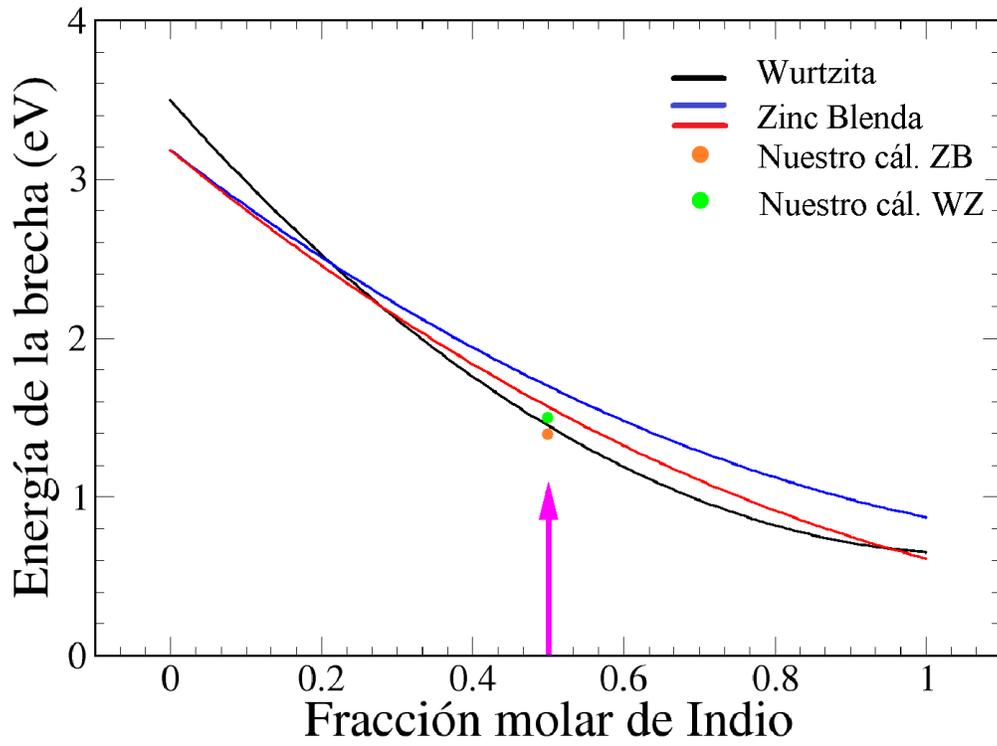


Figura 5.14: Dependencia de la brecha prohibida de energía respecto de la concentración de Indio. Cada curva es el resultado de ajustar un conjunto de mediciones experimentales. La línea negra corresponde a wurtzita [36]. Las líneas roja y azul corresponden a zinc blenda [4]. Los dos puntos señalados por la flecha representan las brechas de energía calculadas mediante DFT en la presente Tesis. Nótese la cercanía existente entre éstos (0.11 eV), y la que existe entre ellos y la curva de la wurtzita.

En la Tabla 5.3 podemos ver de mejor manera la comparativa de nuestros resultados con los experimentales.

Tabla 5.3: Comparación de los valores aquí calculados con valores experimentales reportados de Nitruro de Galio-Indio en estructura ZB [4], [19].

Referencia	$In_xGa_{1-x}N$	(Å)	E_g (eV)
Experimento	0.5	4.75	1.79 ± 0.08 [4], 1.164 [19]
Nuestro cálculo	0.5	4.82	1.38

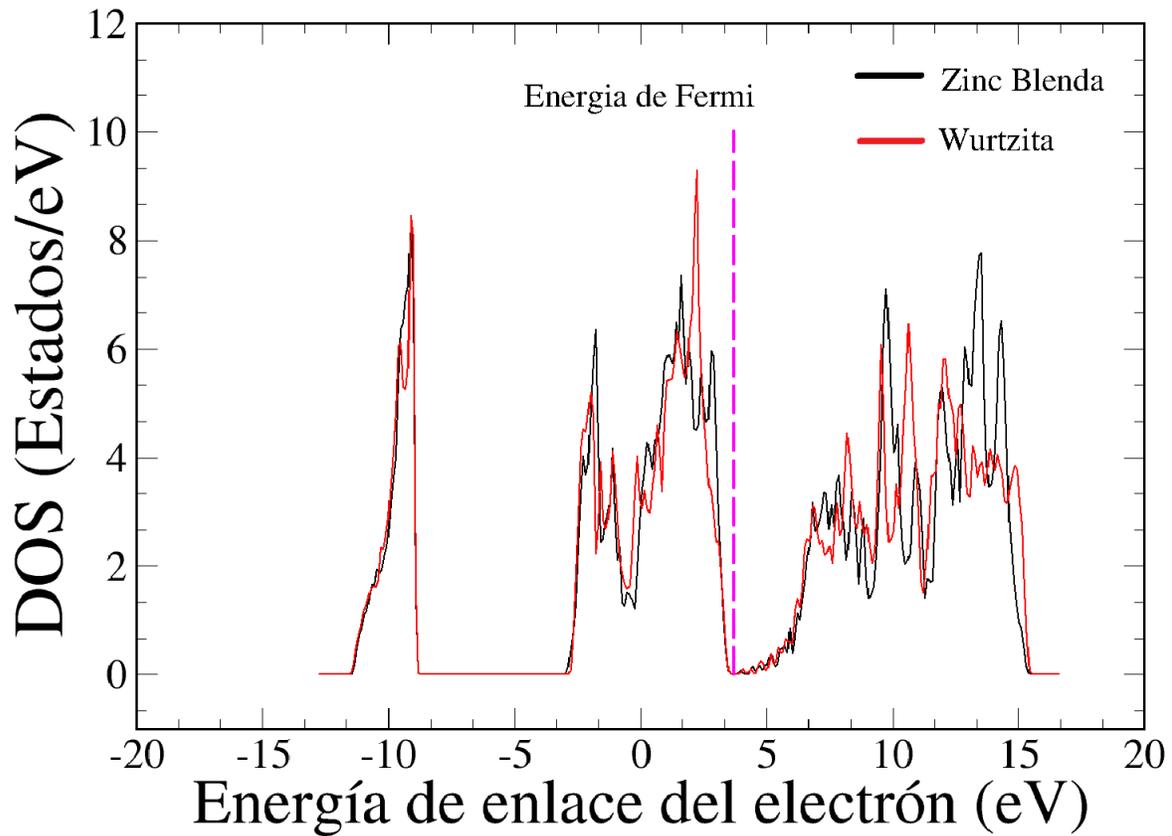


Figura 5.15: Comparación de la densidad de estados (DOS) del ternario en fase ZB y WZ.

Para poder comparar ambas densidades de estado fue necesario normalizar las gráficas ya que para la energía de Fermi, el número de electrones deberá ser el mismo en ambas estructuras. Por supuesto, comparando la dos reescalada de la WZ con la dos de la ZB (como sale del cálculo) da como resultado que la WZ es ligeramente mayor que la dos de la ZB. **En conclusión la brecha de energía prohibida de la WZ es ligeramente mayor que la brecha de la ZB.** Esto es consistente con lo esperado. Con mucha precisión se puede observar los bordes de las bandas de Valencia del ternario en ambas estructuras en la misma posición. Hay mucho ruido en la DOS, en la región de la brecha de energía prohibida por lo que hay que mirar la línea imaginaria que pasa justo entre

las oscilaciones, esas dos líneas imaginarias se ubican una sobre otra y se observa que la reescalada (WZ) está ligeramente arriba de la no escalada (ZB). Es muy pequeña la diferencia pero existe.

5.6. Posicionamiento ante otros semiconductores

Una vez obtenido datos obtenidos nos dimos a la tarea de compararlos con las propiedades de algunos semiconductores previamente estudiados, los valores se representan en la siguiente Tabla:

Tabla 5.4: Comparación de algunos semiconductores [58] con InGaN ZB y WZ obtenidas.

Material	Brecha de energía prohibida (ev)	Constante de red (Å)	
		a	c
InGaN FCC*	1.38 eV	4.82	
Si diamante	1.12	5.431	
GaN FCC	3.2	4.52	
GaAs FCC	1.424	5.65	
$Ga_xIn_{1-x}As$ FCC	740 meV	5.868	
$Al_xGa_{1-x}As$ FCC	x<0.45 de 1.42+1.24	5.65	
αGa_2O_3	~ 5,2	4.98	13.4 a 13.3
InGaN HCP*	1.49 eV	3.42	5.61
InN HCP	1.97	3.53	5.69
GaN HCP	3.39	3.189	5.186
AlN HCP	6.026	3.11	4.98
BN HCP	4.5 a 5.5	2.55	4.17

* Nuestro cálculo

El ternario tanto en su estructura cúbica como en su estructura hexagonal demuestra estar dentro de los parámetros reportados para otros semiconductores, la posibilidad de variar la cantidad de Indio en el compuesto da como resultado el poder barrer todo el espectro de luz visible

para la obtención y transformación de energía. La forma FCC del ternario comparte un valor de brecha de energía prohibida cercano al Arseniuro de Galio y Aluminio ($Al_xGa_{1-x}As$) FCC y al Arseniuro de Galio (GaAs) mientras que la forma HCP tiene valores de la constante de red parecidos al Nitruro de Indio (InN) y un poco al Nitruro de Galio (GaN).

5.7. Fases Sólidas

Ahora, se estudia la estabilidad termodinámica del material. Empleando dos hechos de la Física Estadística: el principio de equipartición de la energía y el factor de Boltzmann [59], junto con las energías de enlace del ternario en cada estructura (ver apartado 5.2), se estiman dos propiedades termodinámicas. Estas propiedades del ternario en equilibrio termodinámico, su temperatura de transición sólido-sólido y sus fracciones en cada fase estructural, caracterizan su estabilidad estructural.

La estabilidad estructural del material está determinada por la temperatura de coexistencia T_{ZB-WZ} de sus fases wurtzita y zinc blenda cuanto mayor sea ésta la estabilidad estructural será mayor. Una forma de determinarla es respondiendo a la pregunta ¿cuál debe ser la temperatura del material para que contenga simultáneamente ambas fases? De acuerdo a la Física Estadística la temperatura buscada es aquella que induce suficiente energía en el material para permanecer en una u otra estructura. Por otra parte, el material requiere de una energía mínima para pasar de la fase zinc blenda a la fase wurtzita. Ésta es justo igual a la diferencia:

$$\Delta E = E_b(WZ) - E_b(ZB) \quad (5.2)$$

Esta condición física puede expresarse de forma matemática mediante el principio de equipartición de la energía (ver sección 3.2). Así, la relación matemática resultante de aplicar este principio a la transición wurtzita zinc blenda del material es:

$$\Delta E = \frac{6}{2}k_B T_{ZB-WZ} \quad (5.3)$$

Donde la presencia del número 6 expresa el hecho de que cada átomo es capaz de acumular en las tres direcciones del espacio tanto energía

cinética como potencial: $3+3=6$. El valor de ΔE está especificado en energía/átomo.

Los valores calculados de las energías de enlace del ternario en ambas estructuras están dados por las Tablas 5.1 y 5.2. Utilizando estos valores se tiene $\Delta E=23$ meV/átomo.

Despejando T_{ZB-WZ} de la expresión 5.2 y sustituyendo el valor de ΔE se encuentra $T_{ZB-WZ} \sim 814K (\sim 541C)$.

También es posible estimar las fracciones del ternario que se encuentran en las fases wurtzita y zinc blenda a cualquier temperatura dada T . Para ello asumimos que el ternario posee dos estados discretos: uno con estructura ZB, y otro con estructura WZ. Así, la probabilidad de que el ternario en equilibrio termodinámico se encuentre en su fase estructural WZ está dada por el factor de Boltzmann [59]:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

Con base en esta probabilidad, la fracción del ternario en fase WZ, cuando él está en equilibrio termodinámico a la temperatura de 300 K ($\sim 27C$), es: $P = 41\%$.

Es imposible predecir (con base en la termodinámica) las propiedades de un material, inducidas por la cinética de su crecimiento, por eso nos enfocamos a la temperatura de equilibrio, la cual es de 300K, es decir, la Termodinámica sólo predice las propiedades de un material en equilibrio termodinámico, entonces un material en un estado fuera de equilibrio TERMODINÁMICO posee propiedades que no podrán ser predichas por esta. Caso que es el del ternario siendo sintetizado, recordemos que un material manipulado por condiciones de crecimiento no está en equilibrio termodinámico, ese es el caso del ternario preparado con las técnicas de crecimiento epitaxial. Por eso es importante el cálculo en la temperatura de equilibrio, es decir a 300K.

Pese a que éste resultado se basa en una aproximación burda, él está

en total acuerdo con las mediciones experimentales de la cantidad del ternario que adopta la fase ZB [4]. Dicha cantidad se determinó mediante Difracción de Rayos X. El resultado fue que un 63% del ternario a temperatura ambiente adopta la estructura ZB [4]. Por otra parte, con base en nuestro resultado esta cantidad es $1 - P = 59\%$, es decir, la mayor parte del ternario se encuentra en la forma ZB lo cual está en total acuerdo con el experimento.

Capítulo 6

Conclusiones

Concluida esta investigación podemos concluir los siguientes puntos:

1. El ternario es estable tanto en fase hexagonal (HCP) como en la fase cúbica (FCC), algo que ya estaba probado experimentalmente y que ahora pudimos observar mediante la teoría.
2. Se propuso una estructura de tipo FCC para el ternario la cual resulto ser estable.
3. La estructura FCC es 0.0234 eV/átomo más estable que la HCP.
4. La brecha prohibida de la estructura hexagonal es mayor que la correspondiente a la estructura cúbica, aproximadamente de 0.11 eV.
5. La diferencia entre experimento y teoría podría ser originada debido a que el experimento usa fotoluminiscencia lo cual probablemente sobre-estime la brecha de energía prohibida.
6. Nuestros cálculos DFT reproduce la cantidad del ternario en fase ZB a la temperatura ambiente.
7. Los resultados también reproducen los parámetros de red.

Apéndice A

Anexos

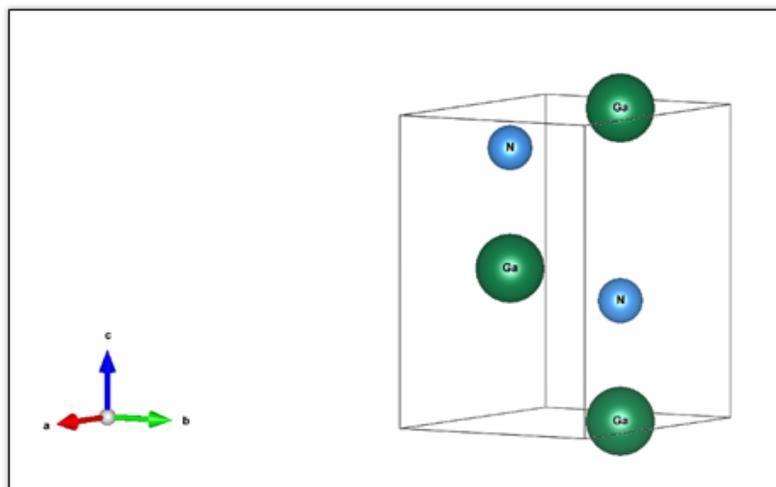


Figura A.1: Estructura de α GaN descargada y usada como base para la obtención de la estructura hexagonal de InGaN.

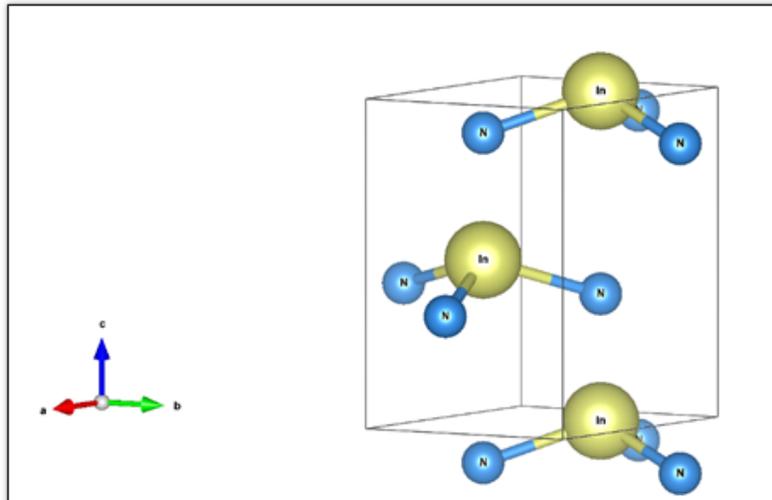


Figura A.2: Estructura de α InN descargada y usada como base para la obtención de la estructura hexagonal de InGaN.

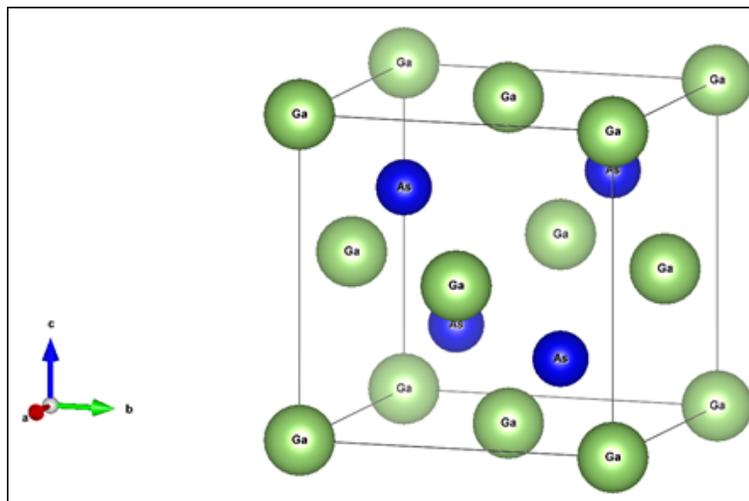


Figura A.3: Estructura de AsGa descargada y usada como base para la obtención de la estructura cúbica de InGaN.

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
parameter (maxbase=1000)
dimension a1(3),a2(3),a3(3)
dimension u1(maxbase),u2(maxbase),u3(maxbase)

open(unit=1, file= 'latt_poss', status= 'old')
open(unit=2, file= 'atom_base', status= 'old')
open(unit=3, file= 'fragmento.dat', status= 'new')
! open(unit=4, file= 'a)posiciones_de_la_red.dat', status= 'new')
! open(unit=5, file= 'b)base_canonica.dat', status= 'new')

read(1,*)a1(1),a1(2),a1(3)
read(1,*)a2(1),a2(2),a2(3)
read(1,*)a3(1),a3(2),a3(3)
read(1,*)m
read(1,*)n
read(1,*)l
! Lectura de las posiciones de los 'atomos de la base
read(2,*)natomb
read(2,*)(u1(ia),u2(ia),u3(ia),ia=1,natomb)
! Generar puntos del fragmento de la red
do k=0,l-1
  do j=0,n-1
    do i=0,m-1
      t1=i
      t2=j
      t3=k
      do iatom=1,natomb
        w1=t1+u1(iatom)
        w2=t2+u2(iatom)
        w3=t3+u3(iatom)
        write(3,5)w1,w2,w3
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
! Base at'omica en funci'on de la base can'onica
! write(5,5)(ax*u1(ia),ay*u2(ia),az*u3(ia),ia=1,natomb)
! Definir formato
5 format(3f10.6)
stop
end

```

Figura A.4: Código creado para generar las posiciones atómicas de los materiales.

```
luis@L-Stairhawk: ~/InGaNEstructura
3.05966775    1.7665    0
-3.05966775   1.7665    0
0.0000        0.0000    5.693
1
1
1
```

Figura A.5: Estructura del archivo “Vectores base”.

```
luis@L-Stairhawk: ~/InGaNEstructura
2
0.33333    0.66667    0.00000
0.66667    0.33333    0.50000
```

Figura A.6: Estructura del archivo “Nombre_del_elemento”.

```

implicit real*8(a-h,o-z)
parameter (ndim=2000)
character*2 atoma,atomb,Ch
character*6 RTyp,Atm,Res,lineai,lineaf
character*20 describe
character*4 xyz

dimension x(ndim),y(ndim),z(ndim)
dimension vx(ndim),vy(ndim),vz(ndim)

open (unit=1,file='InGaN.dat',status='old')
open (unit=13,file='sal1.100',status='old')
open (unit=14,file='propag',status='old')
open (unit=2,file='microedo_vasp_InGaN.vasp',status='new')
open (unit=16,file='InGaN.pdb',status='new')

read(14,61)atoma,natoma
read(14,61)atomb,natomb
read(14,62)dt,nps,nse,neresp,ntresp !no utilizado
read(14,63)e0g,lhis,facv,rc !no utilizado
read(14,*)
read(14,64)rc,maxcn !no utilizado
read(14,65)nc !no utilizado
read(14,66)describe !descripci'on del sistema
read(14,*)factor !Factor de coordenadas VASP
read(14,*)cx,cy,cz !celda VASP
read(14,68)xyz !tipo de coordenadas VASP

61 format(12x,a2,i10)
62 format(10x,f4.2,4i10)
63 format(f14.9,i10,2f10.2)
64 format(10x,f4.2,i10)
65 format(i14)
66 format(a20)
67 format(i6)
68 format(a4)
69 format(3f6.2)
70 format(f6.2)

*150 format(2x,a2,i8)
call parametros(atoma,nza,na,ma,ca,epsia,creda,rmasa)
call parametros(atomb,nzb,nb,mb,cb,epsib,credb,rmasb)
n = natoma+natomb

100 format(" Tiempo (ns) =",f15.4," E (eV/atom) =",f15.9,
+ " FlucRelE =",d15.4," Ep (eV/atom) =",f15.9,
+ " Ek (meV/atom) =",f15.6," Eki (atom/eV) =",f20.9,
+ " Delta =",f15.9," Temp (K) =",f21.9,
+ " Cap/(N*k_B) =",f21.9)

160 format(15x,f15.4,15x,f15.9,
+ 12x,d15.4,16x,f15.9,
+ 17x,f15.6,17x,f20.9,
+ 9x,f15.9,12x,f21.9,
+ 15x,f21.9)

c250 format(a6,i5,1x,a4,a1,a3,1x,a1,i4,a1,3x,3f8.3,2f6.2,1x,i3)

50 format(i6," Ep (eV/atom) =",f12.6,
+ " Temp (K) =",f12.6," Delta =",f9.6)

```

Figura A.7: Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 1.

```

200 format(2d25.16,i25)
300 format(i5,d25.16,i10)
400 format(3f12.6)
600 format(3d25.16)
700 format(1x,a2,i6,3f12.6)
800 format(2f12.6)

      read(13,160)t,pett,ettf,pucoht,
+       pekt,pekit,delta,temp,capcal
*-----*
      read(1,*)(x(i),y(i),z(i),i=1,n)
* read(1,*)(vx(i),vy(i),vz(i),i=1,n)
* Centro geom'etrico
      sumx=0.0d0
      sumy=0.0d0
      sumz=0.0d0
      do i=1,n
          sumx=sumx+x(i)
          sumy=sumy+y(i)
          sumz=sumz+z(i)
      enddo
      gx=sumx/dble(n)
      gy=sumy/dble(n)
      gz=sumz/dble(n)
* Vector de Transformaci'on Total: al centro geom'etrico
* y luego al centro de la celda de c'alculo
      tx = 0.5d0*cx-gx
      ty = 0.5d0*cy-gy
      tz = 0.5d0*cz-gz
* Transformaci'on de coordenadas al centro geom'etrico
* y al centro de la celda de c'alculo
      do i=1,n
          x(i)=x(i)+tx
          y(i)=y(i)+ty
          z(i)=z(i)+tz
      enddo
* Escritura de posiciones y velocidades
750 format(a10," Ep (eV/atom) =",f12.6,
+       " Temp (K) =",f12.6," Delta =",f9.6)
      write(2,750)describe,pucoht,temp,delta
      write(2,70)factor
      write(2,69)cx,0.0d0, 0.0d0
      write(2,69)0.0d0,cy,0.0d0
      write(2,69)0.0d0,0.0d0,cz
      write(2,67)n
      write(2,68)xyz
      write(2,400)(x(i),y(i),z(i),i=1,n)
      write(2,400)(vx(i),vy(i),vz(i),i=1,n)

      RTyp = 'HETATM'
      Res = 'UNK'
      Ch = 'A'
      iResN = 1
      Occ = 1.0
      TempRas = 0.0
      Atm = atoma
      lineai = 'HEADER'
      lineaf = 'END'

250 format(a6,i5,1x,a4,1x,a3,1x,a1,i4,1x,3x,3f8.3,2f6.2)
350 format(a6,i5," Ep (eV/atom) =",f12.6,
+       " Temp (K) =",f12.6," Delta =",f9.6)

```

Figura A.8: Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 2.

```

450  format(a3)

      write(16,350)lineai,k,pucoht,temp,delta
      write(16,250)(RTyp,Num,Atm,Res,Ch,iResN,x(Num),y(Num),z(Num),
+              Occ,TempRas,Num=1,natoma)
      Atm = atomb
      write(16,250)(RTyp,Num,Atm,Res,Ch,iResN,x(Num),y(Num),z(Num),
+              Occ,TempRas,Num=1+natoma,n)
      write(16,450)lineaf
850  format(f12.6)

      stop
      end

      subroutine parametros(atomo,nz,n,m,c,epsi,cred,rmas)
      implicit double precision(a-h,o-z)
      character(len=2) atomo

      If (atomo .eq. 'Au') then
          n = 10
          m = 8
          c = 34.428d0
          epsi = 1.2794d-02
          cred = 4.08d0
          rmas = 196.96655d0
          nz = 79
      endif

      If (atomo .eq. 'Pt') then
          n = 10
          m = 8
          c = 34.428d0
          epsi = 1.9835d-02
          cred = 3.92d0
          rmas = 195.078d0
          nz = 78
      endif

      If (atomo .eq. 'Pd') then
          n = 12
          m = 7
          c = 108.526d0
          epsi = 4.1790d-03
          cred = 3.89d0
          rmas = 106.42d0
          nz = 46
      endif

      If (atomo .eq. 'Ni') then
          n = 9
          m = 6
          c = 39.755d0
          epsi = 1.5713d-02
          cred = 3.52d0
          rmas = 58.6934d0
          nz = 28
      endif

```

Figura A.9: Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 3.

```
If (atomo .eq. 'Cu') then
  n = 9
  m = 6
  c = 39.755d0
  epsi = 1.2386d-02
  cred = 3.61d0
  rmas = 63.546d0
  nz = 29
endif

If (atomo .eq. 'Ag') then
  n = 12
  m = 6
  c = 145.658d0
  epsi = 2.5415d-03
  cred = 4.09d0
  rmas = 107.8682d0
  nz = 47
endif

If (atomo .eq. 'Rh') then
  n = 12
  m = 6
  c = 145.658d0
  epsi = 4.9371d-03
  cred = 3.80d0
  rmas = 102.90550d0
  nz = 45
endif

If (atomo .eq. 'Ir') then
  n = 14
  m = 6
  c = 337.831d0
  epsi = 2.4489d-03
  cred = 3.84d0
  rmas = 192.217d0
  nz = 77
endif

return
end
```

Figura A.10: Código creado para generar los fragmentos de los cristales de los materiales parte 4.

```

luis@L-Stairhawk: ~/InEstructura/prepara
1.689805 -4.465853 0.000000
1.217117 -4.617132 2.846500
1.689805 -4.465853 -0.654695
3.131443 -7.342209 -0.654695
0.472671 0.151289 -0.654695
1.689805 -4.465853 2.191805
2.434248 -9.234259 2.191805
-0.472674 -0.151275 2.191805

```

Figura A.11: Estructura del archivo “archivo.dat (InN.dat ó GaN.dat).

```

luis@L-Stairhawk: ~/InEstructura/prepara
Tiempo (ns) = 0.0001 E (eV/atom) = -0.979897223 FlucRelE = 0.4178D-07
Ep (eV/atom) = -0.980015892 Ek (meV/atom) = 0.118669 Eki (atom/eV) = 45
693.390778801 Delta = 0.000655129 Temp (K) = 0.170787954 Cap/(N*k_B) =
-0.000733741

```

Figura A.12: Estructura del archivo “Sal1.100”.

```

luis@L-Stairhawk: ~/InEstructura/prepara
Au 8
Na 0
2.50 50 1 1 1
-0.981227693 1000 0.000d0 20.00
4.50 30
1
Na309ico
1.00
40.00 40.00 40.00
cart

```

Figura A.13: Estructura del archivo “propag”.

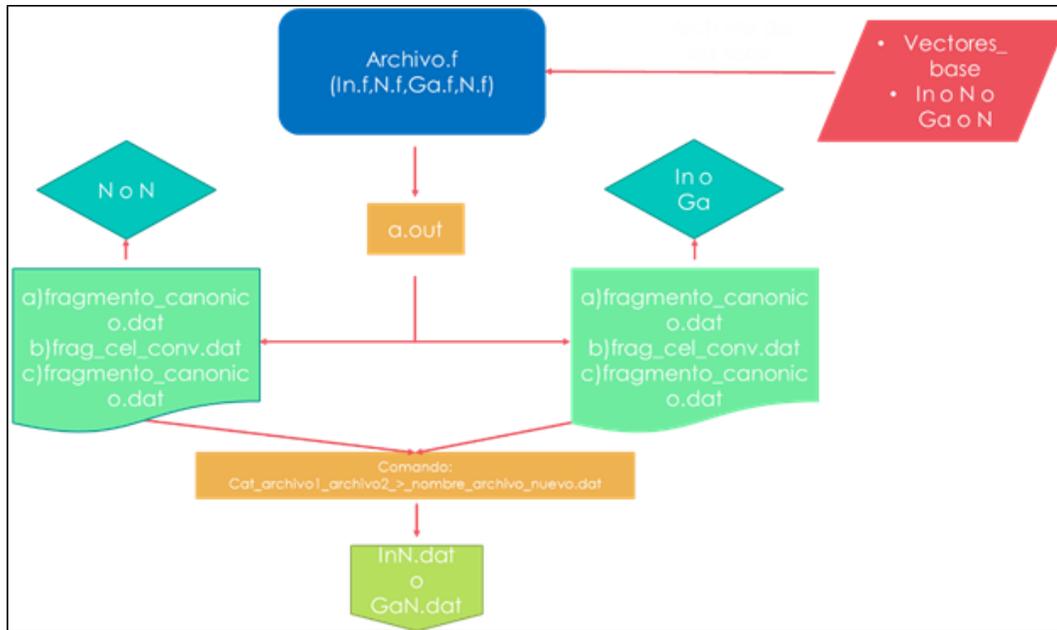


Figura A.14: Estructura de funcionamiento del primer programa.

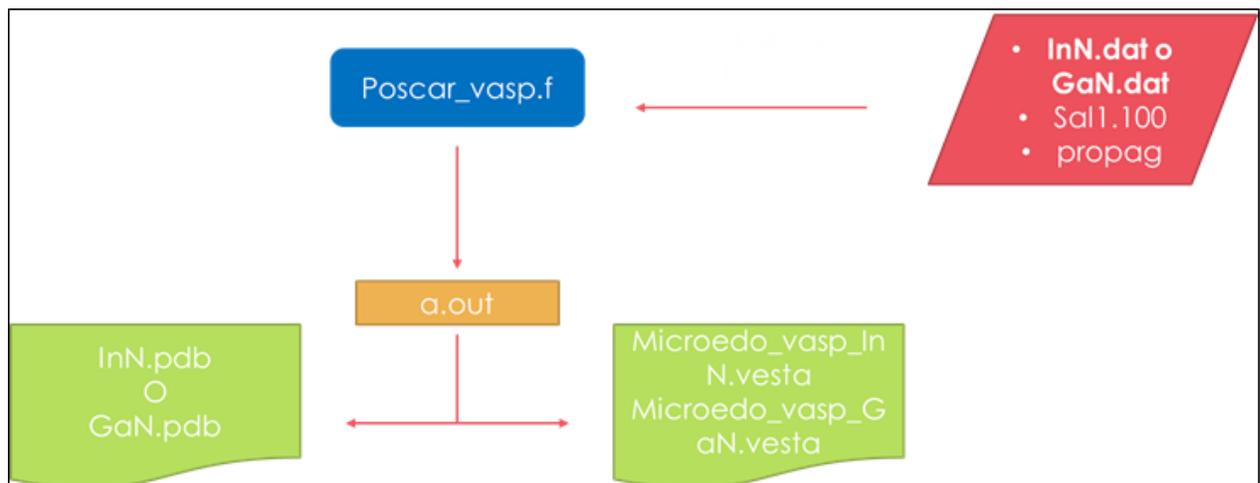


Figura A.15: Estructura de funcionamiento del segundo programa.

```

luis@L-Stairhawk: ~/VASP
GaN
1.000000000000
3.180000000000  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  3.180000000000  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  5.693000000000
2 2
Cart
0.333333333333  0.666670000000  0.000000000000
0.666670000000  0.333333333333  0.500000000000
0.666670000000  0.333333333333  0.885000000000
0.333333333333  0.666670000000  0.385000000000

```

Figura A.16: Estructura del archivo “POSCAR”.

```

luis@L-Stairhawk: ~/descargas/nuevo_c-InGaN
K-points
0          ! Automatic mesh generation
Monkhorst-Pack  ! Use Monkhorst-Pack scheme
12 12 12    ! k-point grid
0 0 0      ! Shift of the origin

```

Figura A.17: Estructura del archivo “KPOINTS”.

```

luis@L-Stairhawk: ~/descargas/nuevo_c-InGaN
SYSTEM = GaN
LREAL= .FALSE.  ! for smaller cells it is recommenden to use
                 ! the reciprocal-space projection scheme
ISMear = 0      ! Gaussian smearing
NSW = 50        ! 50 ionic steps
IBRION = 2      ! use the conjugate gradient algorithm

```

Figura A.18: Estructura del archivo “INCAR”.

```

sibaja@tzolkin:~/pruebas/GaN/intento2
PAW_PBE Ga 08Apr2002
3.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Ga: s2p1
LEXCH = PE
EATOM = 58.8688 eV, 4.3267 Ry

TITEL = PAW_PBE Ga 08Apr2002
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.170 partial core radius
POMASS = 69.723; ZVAL = 3.000 mass and valenz
RCORE = 2.600 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.650; RWIGS = 1.402 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 134.678; ENMIN = 101.009 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 320.264
DEXC = -.116
RMAX = 3.973 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.684 radius for radial grids
QCUT = -3.146; QGAM = 6.292 optimization parameters

Description
1 E TYP RCUT TYP RCUT
0 .000 23 2.600
0 .000 23 2.600
1 .000 23 2.600
1 .000 23 2.600
2 .100 23 2.600
3 -.100 7 2.600

Error from kinetic energy argument (eV)
NDATA = 100
STEP = 20.000 1.050
4.54 3.98 3.73 3.25 3.04 2.64 2.29 2.13
1.85 1.60 1.48 1.28 1.10 .946 .812 .697
.598 .512 .439 .347 .297 .254 .201 .171
.146 .115 .903E-01 .768E-01 .600E-01 .468E-01 .363E-01 .281E-01
.216E-01 .165E-01 .125E-01 .944E-02 .643E-02 .480E-02 .326E-02 .246E-02

```

Figura A.19: Parte del contenido de un archivo “POTCAR”, este archivo como ya se dijo se obtiene de las librerías de VASP, como ejemplo este POTCAR del Ga tiene 3765 líneas de información, cada POTCAR de cada elemento varía la cantidad de información y por consecuencia de líneas.

```

sibaja@tzolkin:~/pruebas/GaN/intento2
#!/bin/tcsh
# first line specifies shell

# 300 horas
#$ -l h_rt=300:00:00

# 3.9 GB de memoria por núcleo por default
#$ -l h_vmem=3.5G

#$ -N GaN
#$ -pe mpi 8

# Correr desde la ubicación del script
#$ -cwd

module load openmpi
##set echo #Echo all commands.
set ncpu = 8
time mpirun -np $ncpu /home/sibaja/pruebas/GaN/intento2/vasp > salida_vasp

```

Figura A.20: Estructura del archivo “dft_tzolkin_script.sh”.

```
luis@L-Stairhawk:~/VASP$ ls
INCAR-GaN  INCAR-InN  KPOINSTS  POSCAR  POSCAR-InN  dft_tzolkin_script_GaN.sh  dft_tzolkin_script_InN.sh
luis@L-Stairhawk:~/VASP$
```

Figura A.21: Directorio con los 4 archivos y el encolador listos para cargarse.

```
[sibaja@tzolkin intento2]$ ls
INCAR  KPOINSTS  POSCAR  POTCAR  dft_tzolkin_script.sh  vasp
[sibaja@tzolkin intento2]$
```

Figura A.22: Directorio en Tzolkin con los archivos cargados y listos para usarse.

Tabla A.1: Estructura y cohesión de GaN en WZ y ZB.

Referencia	a (Å)	c (Å)	E_b (eV/Cación)
Cálculo DFT [1]	3.145(WZ),4.443(ZB)	2.121	
Experimento [4]	4.52 (ZB)		
Cálculo DFT [39]			10.29 (ZB con LDA), 10.63 (ZB con GGA), 8.91(WZ con LDA), 9.15 (WZ con GGA)
Experimento [60]			9.06(WZ)
Cálculo DFT [53]	4.44 (ZB con LDA), 4.53 (ZB con GGA), 3.13 (WZ con LDA), 3.19(WZ con GGA)		10.98 (ZB con LDA), 9.24 (ZB con GGA)
Experimento [61]	3.18 (WZ)		
Experimento [62]	3.18 (WZ), 4.51 (ZB)	5.18	
Cálculo DFT [63]	4.51 (ZB con LDA), 4.59 (ZB con GGA), 3.19 (WZ con LDA), 3.24 (WZ con GGA)	5.21 (LDA), 5.29 (GGA)	10.17 (ZB con LDA), 8.25 (ZB con GGA), 10.18 (WZ con LDA), 8.26 (WZ con GGA)
Experimento [64]			8.96 (ZB)
Experimento [65]	4.52 (ZB)		8.96 (ZB)
Cálculo DFT [65]	4.47 (ZB con LDA), 4.57 (ZB con PBE)		10.68 (ZB con LDA), 8.74 (ZB con PBE)
Experimentos [60, 66–69]	4.5,4.53 (ZB), 3.18, 3.19 (WZ)	5.16	9.05 (WZ)

Tabla A.2: Estructura y cohesión de InN en WZ y ZB.

Referencia	a (Å)	c (Å)	E_b (eV/Catión)
Cálculo DFT [1]	3.518 (WZ), 4.964 (ZB)		
Experimento [4]	5.02 (ZB)		
Cálculo DFT [53]	4.96 (ZB con LDA), 5.06 (ZB con GGA), 3.5 (WZ con LDA), 3.58 (WZ con GGA)		9.23 (ZB con LDA), 7.68 (ZB con GGA) 9.24 (WZ con LDA), 7.69 (WZ con GGA)
Experimento [70]	3.53 (WZ)		
Experimento [62]	3.54 (WZ), 4.98 (ZB)	5.7	
Cálculo DFT [63]	5.004 (ZB con LDA), 5.109 (ZB con GGA), 3.54 (WZ con LDA), 3.61 (WZ con GGA)	5.76 (LDA), 5.88 (GGA)	8.67 (ZB con LDA), 6.85 (ZB con GGA), 8.69 (WZ con LDA), 6.87 (WZ con GGA)
Experimento [65]	4.98 (ZB)		7.72 (ZB)
Cálculo DFT [65]	4.95 (ZB con LDA), 5.06 (ZB con PBE)		9.11 (ZB con LDA), 7.31 (ZB con PBE)
Experimento [60, 66, 67]	4.98 (ZB), 3.53 (WZ)	5.69	7.97 (WZ)

Apéndice B

Participaciones en congresos

Introduction

Nitrides have very favorable properties for the performance of solar panels. Such is the case of InGaN. This ternary has the property of growing both in the cubic phase and in the hexagonal phase. Much research has been done for this ternary in its hexagonal phase, to the degree of being synthesized and used in LED devices. This clearly represents a wide knowledge of the material in this stable phase. However, for its cubic counterpart this is not so. It is believed that this in the cubic phase would have a much higher conversion-electricity efficiency than the hexagonal phase [1]–[3]. The determination of the geometric and electronic properties of InGaN in both structural phases is presented based on the Density Functional Theory (DFT) using the Vienna AB-initio Simulation Package (VASP) code. Both configurations, cubic and hexagonal, are prepared by geometric procedures. The material is stabilized in each of the geometries. Then, the Density of Electronic States (DOS) of the material in each of them is determined. Finally, the electronic properties of this semiconductor at both structures are compared between them.

DFT Calculation

The VASP code was used [4]

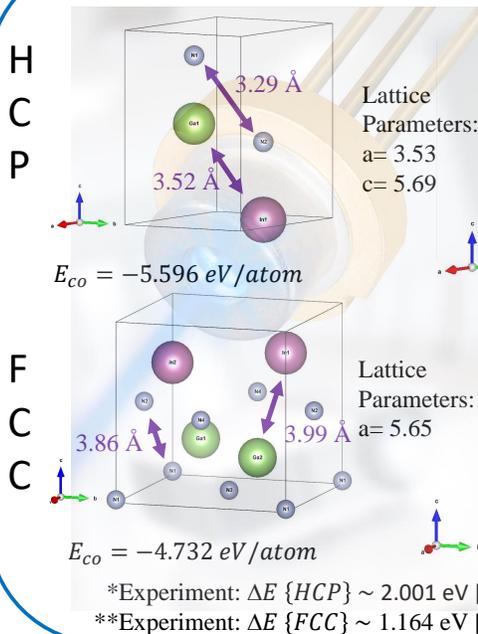
Valence electrons are described by plane waves and core electrons through the projector augmented wave method [5]

The exchange and correlation functional used is based on GGA of PBE [6]

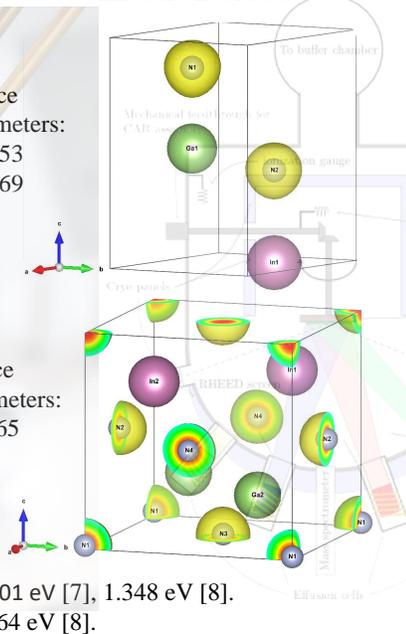
Energy cutoff was 850 eV

Results

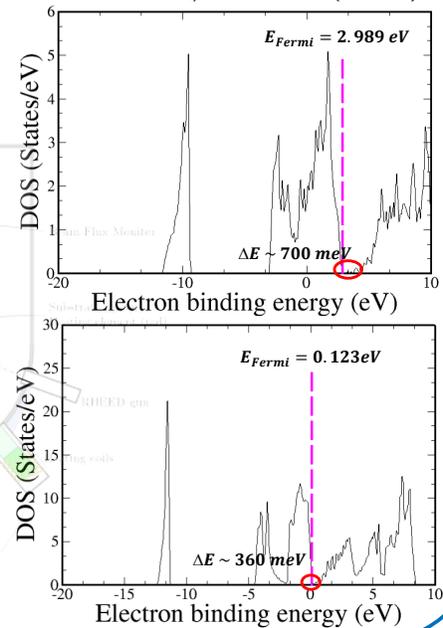
Stabilized structures



Electron cloud



Density of states (DOS)



Summary

- HCP structure stability confirmation [9].
- **The proposed FCC structure is stable.**
- $\Delta E \{HCP\} > \Delta E \{FCC\}$.
- The FCC structure is 0.864 eV / atom less stable than the HCP.

References

- [1] S. Li, "Growth and Characterization of cubic InGaN and InGaN/GaN quantum wells," *PhD thesis*, 2005.
- [2] F. K. Yam and Z. Hassan, "InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms," *Superlattices Microstruct.*, 2008.
- [3] A. B. Weerasekera, "Electrical and optical characterization of Group III-V heterostructures with emphasis on terahertz devices," 2007.
- [4] Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci.*
- [5] Kresse G, Joubert D (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev.*
- [6] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868
- [7] Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, 2001.
- [8] Y. C. Tsai and C. Bayram, "Structural and Electronic Properties of Hexagonal and Cubic Phase AlGaInN Alloys Investigated Using First Principles Calculations," *Sci. Rep.*, 2019.
- [9] S. Ali Hashemizadeh and V. Mohammadi Siavashi, "First-Principles Investigation of Density of States and Electron Density in Wurtzite In_{0.5}Ga_{0.5}N Alloys with GGA-PBESol Method," *J. Nanostructures*, 2016.



**El Instituto de Investigaciones en Materiales
de la**

Universidad Nacional Autónoma de México

Otorga la presente

CONSTANCIA a:

SIBAJA GUILLÉN LUIS FERNANDO

Por su asistencia a la

**XIII Escuela de Ciencia de Materiales y Nanotecnología y al
9° Foro de Vinculación Universidad-Industria**

Del 30 de julio al 3 de agosto de 2018.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

**Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia
Morelia, México a 3 de agosto de 2018.**


Dr. Joaquín de la Torre Medina
Coordinador de la XIII ECMYN



Morelia 2018 / 30 JULIO - 3 AGOSTO



29°
CONGRESO
INTERNACIONAL DE
energía

Colegio de Ingenieros Mecánicos
y Electricistas del Estado de Jalisco



CIMEJ

Otorga la presente

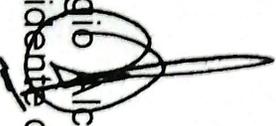
Constancia

Luis Fernando Sibaja Guillén

A:

Por su asistencia al **XXIX Congreso Internacional de Energía**,
realizado del 14 al 16 de Noviembre de 2018,
en la ciudad de Guadalajara, Jalisco.

Guadalajara, Jalisco
NOVIEMBRE
14-16
2018
EXPO GUADALAJARA


Ing. Sergio Delgado
Presidente del CIMEJ


Ing. Héctor García Cerda
Director del XXIX CIE





August 2019

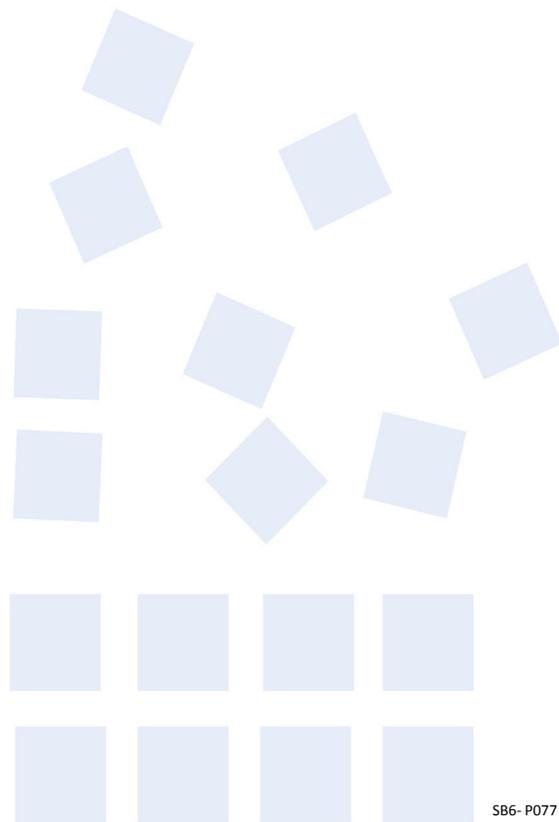
TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Luis Fernando Sibaja Guillén, Juan Andres Reyes Nava, Heber Vilchis* presented the contribution: **THEORETICAL STUDY OF InGaN IN ITS CUBIC PHASE** as **Poster** modality, in the Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez
President





LA UNIVERSIDAD DEL ISTMO

CAMPUS TEHUANTEPEC

otorga la presente

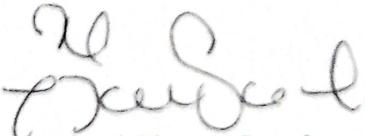
CONSTANCIA

a: Sibaja Guillén Luis Fernando

Por su participación en el

3^{er.} Congreso Internacional en ENERGÍAS RENOVABLES

Bahías de Huatulco, Oaxaca, México / del 13 al 15 de noviembre de 2019.


Dr. Israel Flores Sandoval
Vice-Rector Académico



Referencias

- [1] C. K. Gan, Y. P. Feng, “First-principles calculation of the thermodynamics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: Effect of lattice vibrations,” *Prb*, vol. 73, no. 23, pp. 1–8, 2006.
- [2] P. J. Hasnip, Keith Refson, “Density functional theory in the solid state,” 2014.
- [3] G. Kresse, J Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci*,” 1996.
- [4] V. Compeán García, I.E. Orozco Hinostroza, “Bulk lattice parameter and band gap of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (001) alloys on MgO (100) substrates,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 418, pp. 120–125, 2015.
- [5] D. Doppalapudi, S. N. Basu, “Phase separation and ordering in In-GaN alloys grown by molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 3, pp. 1389–1395, 1998.
- [6] P. Y. Yu, Manuel Cardona, “Fundamentals of Semiconductors,” vol. 4, 2010.
- [7] L. Shunfeng, “Growth and Characterization of Cubic InGaN and InGaN / GaN Quantum Wells Dem,” 2005.
- [8] C. K. Shu, J. Ou, “Isoelectronic In-doping effect in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *aip*, vol. 73, no. 5, pp. 641–643, 1998.

- [9] T. Beierlein, S Strite, “Properties of InGaN deposited on Glass at Low Temperature,” *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 2, no. 27–31, p. e29, 1997.
- [10] E. Taylor, M. D. Smith, “Structural and optical properties of ga auto-incorporated InAlN epilayers,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 408, pp. 97–101, 2014.
- [11] P. Carrier, Su Huai Wei, “Theoretical study of the band-gap anomaly of InN,” *Journal Applied Physics*, vol. 97, no. 3, 2005.
- [12] A. B. Weerasekara, “Electrical and optical characterization of Group III-V heterostructures with emphasis on terahertz devices,” *Physics and Astronomy Dissertations*, p. 198, 2007.
- [13] J. Wu, W. Walukiewicz., “Superlattices and Microstructures,” pp. 34,63, 2003.
- [14] S. C. J. Neufeld, Samantha Cruz, “Effect of doping and polarization on carrier collection in InGaN quantum well solar cells,” *aip*, vol. 98, no. 24, pp. 2012–2015, 2011.
- [15] R. Goldhahn, P. Schley, “Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys,” *Physica Status Solidi (A)*, vol. 203, no. 1, pp. 42–49, 2006.
- [16] S. Li, “Growth and Characterization of cubic InGaN and In-GaN/GaN quantum wells,” *PhD Thesis*, 2005.
- [17] F. K. Yam, Z. Hassan, “InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms,” *sm*, vol. 43, no. 1, pp. 1–23, 2008.
- [18] F. Widmann, B Daudin, “MOVPE growth optimization of high quality InGaN films.,” *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor research*, vol. 2, no. Dc, 2017.
- [19] Y. Tsai, C. Bayram, “Structural and Electronic Properties of Hexagonal and Cubic Phase AlGaInN Alloys Investigated Using First Principles Calculations,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.

- [20] H. Jeong, Tae Su Oh, “Enhanced light output of GaN-based light emitting diodes with self-assembled ZnO nanorod arrays,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1399, no. 2008, pp. 567–568, 2011.
- [21] S. Chichibu, H. Marchand, “Emission mechanisms of bulk GaN and InGaN quantum wells prepared by lateral epitaxial overgrowth,” *aip*, vol. 74, pp. 1460–1462, 1999.
- [22] K. Uchida, Tao Yang, “Spiral growth of InGaN/InGaN quantum wells due to Si doping in the barrier layers,” *aip*, vol. 74, no. 21, p. 3230, 1999.
- [23] P. Dandekar, Michael F. Doherty, “Imaging crystallization,” *science*, vol. 344, no. 6185, pp. 705–706, 2014.
- [24] S. Keller, D. Kapolnek, “Growth and characterization of bulk InGaN films and quantum wells,” *aip*, vol. 68, no. 22, pp. 3147–3149, 1996.
- [25] H. Yuh, E. Yoon, “Effect of the number of wells on optical and structural properties in InGaN quantum well structures grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3483–3485, 2002.
- [26] D. Kim, Y.T. Moon, “Effect of barrier thickness on the interface and optical properties of InGaN/GaN multiple quantum wells,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 5A, pp. 3085–3088, 2001.
- [27] F. Sökeland, M. Rohlfiing no. 68, 2003.
- [28] A. F. Wright, K. Leungg no. 78, 2001.
- [29] M. Ferhat, F. Bechstedt no. 65, 2002.
- [30] M. Ferhat, J. Furthmüller *aip*, no. 80, 2002.
- [31] S. K. Pugh, D.J. Dugdale no. 86, 1999.
- [32] L. Bellaiche, T. Mattila no. 74, 1999.
- [33] I. Orozco Hinostroza, M. Avalos-Borja, “Tuning emission in violet, blue, green and red in cubic GaN/InGaN/GaN quantum wells,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 435, pp. 110–113, 2016.

- [34] N. Takao, Kuboyama Takeshi, “Properties of Ga_{1-x}In_xN Films Prepared by MOVPE,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 1334, 1998.
- [35] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11I, pp. 5815–5875, 2001.
- [36] V. Y. Davydov, Klochikhin A. A., “Band gap of hexagonal InN and InGaN alloys,” *Phys. stat. sol.*, no. 3, pp. 787–795, 2002.
- [37] N. Kishore, V. Nagarajan, “Mechanical and electronic properties under high pressure on ternary AlGa_{1-x}In_xN and InGa_{1-x}In_xN compounds - a first-principles perspective.,” *Materials research Express*, 2018.
- [38] S. A. Hashemizadeh, Vahid Mohammadi, “First-Principles Investigation of Density of States and Electron Density in Wurtzite In_{0.5}Ga_{0.5}N Alloys with GGA-PBEsol Method,” *Journal of Nanostructures*, vol. 6, no. 4, pp. 273–277, 2016.
- [39] G. Arora, H. S. Mund, “Electronic structure and cohesive properties of GaN,” *Indian Journal of Pure Applied Physics*, vol. 53, no. May, pp. 328–334, 2015.
- [40] V. Sharma, B. L. Ahuja, “Unusual electronic properties of InN,” *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 5377–5380, 2008.
- [41] N. Greenwood, Andrew Hughes, “Chemistry of the Elements,” 1996.
- [42] S. Sze M., Kwok K. NNg, “Physics of Semiconductor Devices,” pp. 1–815, 2006.
- [43] A. Adaine, Sidi Ould Saad Hamady, “Simulation study of a new InGa_{1-x}In_xN p-layer free Schottky based solar cell,” *sm*, vol. 96, pp. 121–133, 2016.
- [44] P. P. Ewald, “Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 14, no. 11, pp. 465–472, 1913.
- [45] C. C. Tannoudii, Franck Laloë, “Quantum Mechanics,”

- [46] L. J. Sham, “Kohn – Sham equations,” *Physical Review*, pp. 1–3, 1965.
- [47] W. P. Kohn Hohenberg, “Inhomogeneous Electron Gas,” vol. 136, no. 3B, p. 8, 1964.
- [48] RocketTheme, “The VASP site,”
- [49] A. Zoroddu, Fabio Bernardini, “First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 4, pp. 1–6, 2001.
- [50] “American Mineralogist Crystal Structure Database,”
- [51] G. Kresse, D. Joubert, “Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory,” 1999.
- [52] J. Perdew, K. Burke, “Generalized gradient approximation made simple.,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, 1996.
- [53] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 8, pp. 5521–5535, 1999.
- [54] H. El Ghazi, A. John Peter, “Impurity-related binding energy in strained (In,Ga)N asymmetric coupled QWs under strong built-in electric field,” *El Sevier*, p. 7, 2014.
- [55] T. U. of Sheffield and W. Ltd, “The periodic table of the elements,” 1993.
- [56] wikipedia, “Ionization energy,”
- [57] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, “Absorption and emission of hexagonal InN. evidence of narrow fundamental band gap.,” *Physic State Solid*, vol. 3, no. 3, pp. 1972–1974, 2002.
- [58] NSM, “Semiconductors on NSM,”

- [59] L. Landau, E. Lifshitz, “Curso de Física Teórica,” vol. 5.
- [60] M. Leszczynski, Teisseyre H *Physical Review Letter*, 1996.
- [61] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, “Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 24, pp. 16623–16632, 2000.
- [62] B. Gil, “Group III Nitride Semiconductor Compounds,” *Physics and Applications*, 1998.
- [63] B. Paulus, Fa Jian Shi, “A correlated ab initio treatment of the zincblende wurtzite polytypism of SiC and III-V nitrides,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 9, no. 13, pp. 2745–2758, 1997.
- [64] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, “Cohesive properties of group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 24, pp. 2452121–24521213, 2002.
- [65] J. Edgar, “Properties of Group-III Nitrides,” *EMIS Datareviews Series*, 1994.
- [66] K. Kim, W.R. Lambrecht *Physic Review*, 1996.
- [67] R. Powell, N. E. Lee, “Diamond, silicon carbide and related wide band gap semiconductors,” *MRS Symposia Proceedings*, vol. 162, p. 525, 1990.
- [68] R. Powell, N. E. Lee, “Diamond, silicon carbide and related wide band gap semiconductors,” *MRS Symposia Proceedings*, vol. 162, p. 525, 1990.
- [69] P. W., Adamczyk J. *Philos. Mag.*, 1999.
- [70] “Pauli exclusion principle,”