

# Theoretische Untersuchung kubischer Nitride

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Jan-Matthis Waack

dem Fachbereich 07

der Justus-Liebig-Universität Gießen

Gießen 2025

Dem Fachbereich 07 Mathematik und Informatik, Physik, Geographie der Justus-Liebig-Universität Gießen als Dissertation vorgelegt am 20.05.2025.

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian Heiliger  
Zweitgutachter: Prof. Sangam Chatterjee, Ph.D.

Datum der Disputation: 04.07.2025

*„The good scientist must have the flexibility and courage to seek out, recognize, and exploit such errors – especially his own.“*

— George E. P. Box

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>5</b>
2.1 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	5
2.2 Bandlückenproblem . . . . .	9
2.2.1 LDA-1/2 . . . . .	10
2.2.2 Modifiziertes Becke-Johnson-Funktional . . . . .	11
2.3 Mischkristalle . . . . .	12
2.3.1 <i>Special-Quasirandom Structures</i> . . . . .	13
2.3.2 <i>Coherent Potential Approximation</i> . . . . .	15
2.4 Phononen . . . . .	17
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>20</b>
3.1 Veröffentlichung 1: <i>Structural and electronic properties of rs-Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N random alloys from ab initio</i> . . . . .	20
3.2 Veröffentlichung 2: <i>Structural, elastic, and electronic properties of cubic zinc-blende In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N alloys</i> . . . . .	31
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>42</b>
<b>Danksagung</b>	<b>48</b>

# Abstract

The technological progress of the 21st century aims to optimize materials at the atomic level specifically for use in modern (opto)electronic devices. In this work, cubic nitrides, namely the ternary solid solutions  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  in cubic rock-salt structure and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in cubic zincblende structure, are subjected to a comprehensive theoretical investigation. The methodological basis is Density Functional Theory (DFT), where special approaches to solve the bandgap problem – in particular the LDA-1/2 method and the modified Becke-Johnson functional – are used to determine the correct edge states.

Two complementary approaches are used to model chemical disorder: the Special-Quasirandom Structures (SQS) method and the Coherent Potential Approximation (CPA). Both methods allow to realistically reproduce the statistical distribution of the different metal cations within the crystal structure and provide consistent results regarding the dependence of structure and electronic properties. In addition, the phononic properties are calculated, confirming the dynamic stability of the investigated solid solu-

tions and providing a comparison with measured data in literature.

For  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , different ordered structures lead to different physical properties compared to each other and to random solid solutions – a difference that is reflected in varying band gaps, lattice constants, elastic constants, and phonon modes. In contrast,  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  deviates significantly from classical III-nitrides due to the specific electron configuration of scandium. This is manifested in altered bond lengths, a quadratic lattice parameter behavior, a complex band gap profile, and an indirect band gap.

Overall, this work provides fundamental insights into the relationships between composition, crystal structure and electronic properties of cubic nitrides. The results lay the groundwork for targeted bandgap engineering, enabling precise tuning of material properties for future (opto)electronic applications. The approach used shows how the use of modern DFT methods and innovative correction procedures can lead to significant progress in materials research and opens new perspectives for the integration of these systems into modern technology concepts.

# Zusammenfassung

Der technologische Fortschritt des 21. Jahrhunderts zielt darauf ab, Materialien auf atomarer Ebene gezielt für den Einsatz in modernen (opto-)elektronischen Bauelementen zu optimieren. Im Rahmen dieser Arbeit werden kubische Nitride, namentlich die ternären Mischkristalle  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  in kubischer Kochsalzstruktur und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in kubischer Zinkblendenstruktur, einer umfassenden theoretischen Untersuchung unterzogen. Die methodische Grundlage bildet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), wobei spezielle Ansätze zur Lösung des Bandlückenproblems – insbesondere die LDA-1/2-Methode sowie das modifizierte Becke-Johnson-Funktional – zur Bestimmung korrekter Bandkantenzustände verwendet werden.

Zur Modellierung der chemischen Ordnung werden zwei komplementäre Ansätze verwendet: die Methode der *Special-Quasirandom Structures* (SQS) und die *Coherent Potential Approximation* (CPA). Beide Methoden erlauben es, die statistische Verteilung der verschiedenen Metallkationen innerhalb der Kristallstruktur realitätsnah abzubilden und liefern konsistente Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeiten von Struktur und elektronischen Eigenschaften. Ergänzend werden phononische Eigenschaften berechnet, die nicht nur die dynamische Stabilität der untersuchten Mischkristalle be-

stätigen, sondern auch dem Vergleich mit Messdaten aus der Literatur dienen.

Bei  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  führen geordnete Strukturen zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften im Vergleich untereinander und zu zufälligen Mischkristallen – ein Unterschied, der sich in variierenden Bandlücken, Gitterkonstanten, Elastizitätskonstanten und Phononmoden zeigt. Dagegen entfaltet  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  aufgrund der spezifischen Elektronenkonfiguration von Scandium eine deutliche Abweichung von klassischen III-Nitriden. Dies äußert sich in veränderten Bindungslängen, einem quadratischen Gitterparameterverhalten, einem komplexen Bandlückenverlauf sowie einer indirekten Bandlücke.

Insgesamt liefert diese Arbeit grundlegende Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und elektronischen Eigenschaften kubischer Nitride. Die Ergebnisse legen den Grundstein für ein gezieltes Bandlücken-Engineering, das eine präzise Einstellung der Materialeigenschaften für zukünftige (opto-)elektronische Anwendungen ermöglicht. Der verwendete Ansatz zeigt, wie durch den Einsatz moderner DFT-Methoden und innovativer Korrekturverfahren wesentliche Fortschritte in der Materialforschung erzielt werden können und eröffnet neue Perspektiven für die Integration dieser Systeme in moderne Technologiekonzepte.

# 1 Einleitung

Das 21. Jahrhundert ist geprägt von einem rasanten und stetig anhaltenden Fortschritt im Bereich der Digitalisierung und Technologisierung. Die Grundlage für zahlreiche Anwendungen in Kommunikation, Medizin, Energie und Industrie bilden elektronische und optoelektronische Bauelemente. Hierbei wachsen die Anforderungen an Effizienz, Leistung und Miniaturisierung stetig an, was die Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften erfordert.

Für die meisten elektronischen und optischen Anwendungen spielen Halbleitermaterialien eine zentrale Rolle. Neben den weit verbreiteten Elementarhalbleitern wie Silizium und Germanium nehmen die Nitridhalbleiter hier eine herausragende Rolle ein. Das wohl prominenteste Beispiel aus dieser Gruppe ist die blaue *light-emitting diode* (LED) aus  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  Quantentöpfen, die 2014 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt wurde. Die Nitridhalbleiter eröffnen ein breites Anwendungsspektrum von Hochleistungstransistoren über Leuchtdioden bis hin zu Photovoltaikzellen [1]. Die besondere Bedeutung der Verbindungshalbleiter wie den Nitriden ergibt sich daraus, dass durch Variation der chemischen Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften über breite Bereiche sehr genau eingestellt werden können [2].

Das Ziel der Materialforschung ist es, physikalische Eigenschaften von Materialsystemen durch gezielte Modifikation von Zusammensetzung und Struktur zu beeinflussen. Eine vielversprechende Möglichkeit bieten hierbei ternäre Legierungen, deren Zusammensetzung aus drei unterschiedlichen Elementen besteht. Diese Materialien kombinieren gezielt die vorteilhaften Merkmale ihrer Komponenten und erlauben durch kontrollierte Anpassungen im Mengenverhältnis eine präzise Abstimmung ihrer Eigenschaften. Bei den Nitridhalbleitern bestehen diese ternären Verbindungen aus zwei verschiedenen Metall-Kationen (zum Beispiel Indium und Gallium) und Stickstoff als Anion. Da der Stickstoffanteil festgehalten und nur das Verhältnis der Kationen zueinander variiert wird, spricht man bei einer solchen Verbindung von einer quasibinären Legierung.

Im Sinne eines „Materialdesigns“ werden durch die Variation der Metall-Kationen verschiedene Eigenschaften graduell eingestellt. Für den Bereich der Halbleitermaterialien liegt der Fokus bei der Modellierung besonders auf der Bandlücke als zentraler Eigenschaft von Halbleitern. Hierbei sind für optoelektronische Anwendungen besonders Bandlücken im Bereich des sichtbaren Spektrums (ca. 1,6 eV bis 3,3 eV) interessant.

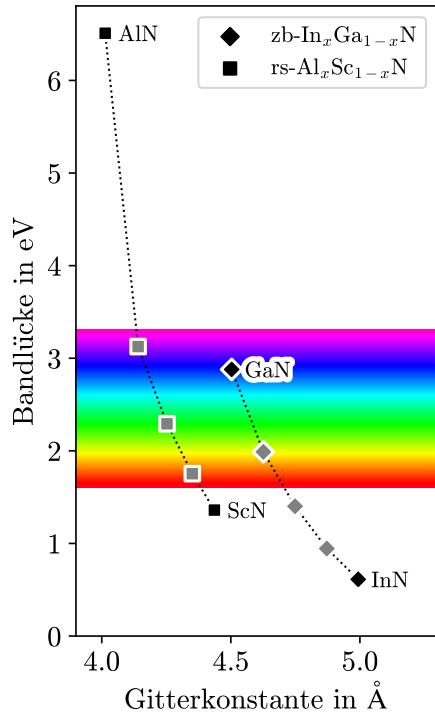


Abbildung 1.1: Fundamentale Bandlücke und kubische Gitterkonstante der beiden in dieser Arbeit betrachteten Legierungssysteme  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  in der kubische Kochsalzstruktur (rs) und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in der kubische Zinkblendestruktur (zb). Mit dem Regenbogen-Streifen wird als Orientierungshilfe das visuelle Spektrum angedeutet.

Aus der Perspektive der technischen Umsetzung und für die Frage, ob und wie Nitride als Material aufgetragen werden können, spielt zusätzlich die Gitterkonstante eine wichtige Rolle. Beim Aufbringen einer funktionalen (Nitrid-)Schicht auf einem Substrat führen Unterschiede in den Gitterkonstanten zu Gitterfehlern, welche die Eigenschaften beeinflussen können [3, 4].

Abbildung 1.1 stellt die fundamentale Bandlücke in Abhängigkeit von der kubischen Gitterkonstante für die in dieser Arbeit betrachteten Materialsysteme dar. Hierbei handelt es sich zum einen um die kubische Kochsalzstruktur (rs) von  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und zum anderen um die kubische Zinkblendestruktur (zb) von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Beide Systeme wurden anhand dreier zentraler Kriterien ausgewählt. Zunächst muss zur Variation der Bandlücke ein Material mit großer Bandlücke (wie AlN und GaN) mit einem Material mit kleiner Bandlücke (wie InN und ScN) kombiniert werden, um den gewünschten sichtbaren Bereich abzudecken. Ein weiteres Kriterium ist die Gitterkonstante: Insbesondere da GaN als Substrat in technischen Anwendungen von besonderer Relevanz ist [2], sollte die Legierung nur geringe Abweichungen von der Gitterkonstanten von GaN aufweisen — was die besondere Eignung von rs-ScN und zb-GaN mit kubischen Gitterkonstanten um 4,5 Å bedeutet.

Schließlich ist auch die (Meta-)Stabilität ein wesentliches Auswahlkriterium. Neben der theoretischen Vorhersage der physikalischen Eigenschaften muss die Legierung entweder in einem thermodynamisch stabilen Zustand oder in einem kinetisch ge-

sicherten metastabilen Zustand vorliegen, um unerwünschte Phasenumwandlungen und Phasenseparationen zu vermeiden. Dabei ist zu beachten, dass das thermodynamische Minimum für AlN, GaN und InN in der hexagonalen Wurtzit-Struktur liegt, während ihre kubischen Phasen generell metastabil sind — wobei die Zinkblendestruktur thermodynamisch bevorzugt wird und die Synthese der Kochsalzstruktur nur unter speziellen Bedingungen möglich ist [2]. Im Gegensatz dazu liegt das thermodynamische Gleichgewicht von ScN bei der Kochsalzstruktur [5]. In Erwägung dieser Gründe wurden als die interessantesten Systeme für optoelektronische Anwendungen für Nitridhalbleiter die kubische Kochsalzstruktur (rs) von  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und die kubische Zinkblendestruktur (zb) von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  identifiziert und in dieser Arbeit ausführlich betrachtet.

Die Untersuchung dieser Materialien ist von großer Bedeutung, um die fundamentalen Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften zu verstehen und gezielt für technologische Anwendungen nutzen zu können. Ein tiefer gehendes Verständnis der Gitterparameter, Bandstrukturen und Phononeigenschaften ist dabei essenziell, um Materialien mit optimierten Eigenschaften zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine umfassende theoretische Analyse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  durchzuführen. Hierbei sollen zunächst die reinen Phasen der jeweiligen Verbindungen untersucht werden, gefolgt von einer detaillierten Betrachtung der zufälligen Mischkristalle und im Fall von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  auch von geordneten Strukturen. Spezieller Fokus liegt auf der Bestimmung der Gitterparameter, der elastischen Konstanten sowie der phononischen und elektronischen Bandstrukturen. Darüber hinaus wird die Stabilität der Kristallstrukturen analysiert, um Einblicke in die metastabilen Phasen und mögliche Ordnungsphänomene zu gewinnen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu beitragen, die Eigenschaften dieser Legierungen gezielt zu steuern und somit neue Wege für ihre Anwendung in der (Opto-)Elektronik zu eröffnen. Durch das Verständnis der Einflussfaktoren auf die Bandlücken und die elektronischen Eigenschaften können Strategien für das Bandlücken-Engineering entwickelt werden, um Materialien mit spezifischen Eigenschaften zu realisieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Metho-

den erläutert. Kapitel 3 widmet sich den Ergebnissen dieser Arbeit und den daraus entstandenen Artikeln. Abschnitt 3.1 widmet sich dabei den Eigenschaften des kubischen  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und legt dabei einen besonderen Fokus auf die elektronischen Eigenschaften dieses bisher kaum beachteten Materialsystems. In Abschnitt 3.2 wird  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ausführlich betrachtet, wobei hier zusätzlich zur ungeordneten Legierung auch geordnete Strukturen betrachtet werden und ein besonderer Fokus darauf liegt, wie sich die ungeordnete Legierung in den physikalischen Eigenschaften von den geordneten Phasen unterscheidet. Abschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten gegeben.

Durch diese strukturierte Herangehensweise soll ein umfassendes Bild der Materialeigenschaften von  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  gezeichnet werden, das sowohl zur Vertiefung des fundamentalen Verständnisses als auch zur praktischen Anwendung in der Technologieentwicklung beiträgt. Die Arbeit leistet somit einen Beitrag zur Weiterentwicklung moderner Materialien, die das Potenzial haben, die Leistungsfähigkeit zukünftiger elektronischer und optoelektronischer Geräte entscheidend zu verbessern.

## 2 Theorie

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit basieren sämtlich auf quantenmechanischen Berechnungen. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Berechnungen beschrieben. Im ersten Schritt wird die auf der Quantenmechanik basierende Dichtefunktionaltheorie (Abschnitt 2.1) vorgestellt. Ein besonderer Fokus liegt hier auf dem sogenannten „Bandlückenproblem“ der Dichtefunktionaltheorie (Abschnitt 2.2), zu dem als Ansätze die LDA-1/2-Methode (Abschnitt 2.2.1) und das modifizierte Becke-Johnson-Funktional (mBJ-Funktional) (Abschnitt 2.2.2) diskutiert werden. Anschließend werden die Ansätze zur Beschreibung von Mischkristallen (Abschnitt 2.3) vorgestellt, wobei der *Special-Quasirandom Structures*-Methode (Abschnitt 2.3.1) die *Coherent Potential Approximation* (Abschnitt 2.3.2) gegenübergestellt wird. Den Abschluss bildet eine kurze Beschreibung der Berechnung von Phononen (Abschnitt 2.4).

### 2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die zentrale Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik zur Beschreibung einer Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  ist die Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle \quad (2.1)$$

mit dem Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$ . Wenn der Hamilton-Operator zeitunabhängig ist, kann die zeitabhängige Schrödingergleichung durch Separation der Variablen – Ort und Zeit – gelöst werden. Als zeitunabhängiger Teil der Schrödingergleichung verbleibt die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad , \quad (2.2)$$

wobei die Energie  $E$  des Systems den Eigenwert des Hamilton-Operators darstellt.

Für das elektronische Vielteilchenproblem im Festkörper ergibt sich

$$\mathcal{H} = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad (2.3)$$

$T_e$  ... kinetische Energie der Elektronen

$T_K$  ... kinetische Energie der Kerne

$V_{ee}$  ... Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential

$V_{eK}$  ... Elektron-Kern-Wechselwirkungspotential

$V_{KK}$  ... Kern-Kern-Wechselwirkungspotential

für den Hamilton-Operator. In der adiabatischen Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung) [6] „folgen“ die Elektronen den schwerfälligen Kernbewegungen unmittelbar und passen sich deren Positionen stets adiabatisch an. Da bereits das Proton als Kern des Wasserstoffatoms die 1800-fache Masse eines Elektrons aufweist [7], bewegen sich die Kerne deutlich langsamer als die Elektronen. In erster Näherung lässt sich sagen, dass sich die Elektronen in einem Potential fester Kerne bewegen. So kann die Beschreibung der Kerne von der Beschreibung der Elektronen entkoppelt werden. Im Folgenden wird zunächst nur das elektronische Problem

$$\mathcal{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{eK} \quad (2.4)$$

behandelt. Hierbei sollte erwähnt werden, dass  $\mathcal{H}_e$  noch von den Atom-Positionen  $\mathbf{R}_i$  als Parameter abhängig ist. Bei der Betrachtung der Gesamtenergie ist  $V_{KK}$  als Konstante – in Abhängigkeit von  $\mathbf{R}_i$  – zu berücksichtigen. Die Kernbewegung wird im Abschnitt zur Berechnung von Phononen (Abschnitt 2.4) ausführlicher diskutiert.

Die Terme des elektronischen Problems können als

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.5)$$

$$V_{eK} = \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

ausgeschrieben werden. Die Herausforderung bei der Berechnung einer Wellenfunktion aus diesen Terme ist, dass diese

Wellenfunktion gleichzeitig von allen miteinander gekoppelten Elektronenpositionen  $\mathbf{r}_i$  abhängt.

Ein Ansatz, diese Herausforderung zu umgehen, ist die sogenannte Dichtefunktionaltheorie (DFT). 1964 haben Hohenberg und Kohn gezeigt, dass die Grundzustandsenergie

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

als Funktional der Grundzustandsdichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  beschrieben werden kann [8].

Während der Energiebeitrag durch das externe Potential (2.6) als Funktional der Dichte eindeutig bestimmt werden kann, verbleiben als Unbekannte die Funktionale für die Terme (2.5) und (2.7). Der Kohn-Sham Ansatz [9] bildet das Problem auf effektive Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_i$  ab. Mit dem Ansatz von wechselwirkungsfreien Elektronen ergibt sich

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad . \quad (2.9)$$

Für (2.7) kann das Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

mit der klassischen Coulomb-Wechselwirkung um einen unbekanntem Korrekturterm  $V_{xc}$  ergänzt werden. Dieser Korrekturterm beinhaltet die Austauscheffekte (*exchange* - x) und Korrelationseffekte (*correlation* - c), die über die klassische Coulomb-Wechselwirkung hinausgehen. Da die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen bekannt ist, können wir (2.5) als

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{N_e} \langle \psi_i | \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} | \psi_i \rangle + T_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

umschreiben, wobei ein unbekannter Korrelationsterm  $T_c$  verbleibt.

Mit der Nebenbedingung, dass die Einteilchenwellenfunktionen normiert sind ( $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ), ergeben sich aus der Variation der Gesamtenergie bezüglich der Teilchendichte die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad (2.12)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

wobei  $\epsilon_i$  der Kohn-Sham-Eigenwert zur effektiven Einteilchenwellenfunktion ist. Auch wenn in diesem Ansatz  $\epsilon_i$  zunächst keine physikalische Bedeutung hat, wurde von Janak gezeigt, dass es dem Energieeigenwert des Kohn-Sham-Orbitals entspricht, sofern die elektronische Verteilung der Fermi-Dirac-Verteilung entspricht [10]. Die weitergehende physikalische Bedeutung dieser Energieeigenwerte wird in Abschnitt 2.2 diskutiert. Die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc} = T_c + V_{xc}$  bündelt die verbleibenden unbekanntenen Teile des elektronischen Vielteilchenproblems.

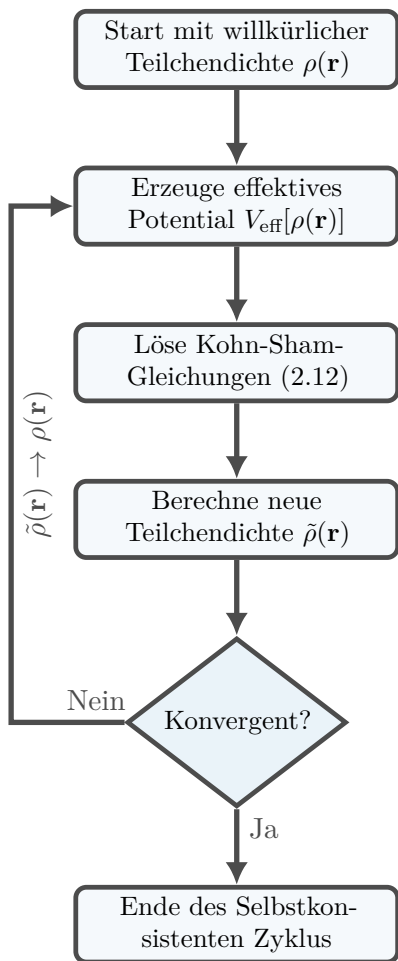


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des iterativen Verfahrens beschrieben in [11]

Es ist zu bemerken, dass bis zu diesem Punkt die Lösung des Vielteilchenproblems exakt ist. Da jedoch  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  ein bisher unbekanntes Funktional ist, werden an diesem Punkt Näherungen notwendig.

Kohn und Sham haben für die Austausch-Korrelations-Energie die sogenannte *Local Density Approximation* (LDA) eingeführt [9]. Das LDA-Austausch-Korrelations-Funktional

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

wird über den gesamten Raum integriert, hängt jedoch an jedem Ort  $\mathbf{r}$  nur von der dortigen lokalen Elektronendichte und nicht etwa von deren räumlicher Variation ab. Diese lokale Abhängigkeit gibt dieser Näherung ihren Namen.  $\mathcal{E}_{xc}$  entspricht der Austausch- und Korrelations-Energie eines Teilchens im homogenen Elektronengas. Diese lässt sich weiter in

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_x[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

aufteilen. Für den Austausch-Term  $\mathcal{E}_x$  wird die analytisch hergeleitete Austauschenergie des homogenen Elektronengases

$$\mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

eingesetzt [9].

Der Korrelations-Term wird durch die Parametrisierung eines Datensatzes gewonnen, der aus Monte-Carlo-Simulationen des freien Elektronengases von Ceperley und Alder stammt [12].

Die Details, welche Parametrisierungen im einzelnen Verwendung finden, sind in den Artikeln (Kapitel 3) zu finden. Für die konkrete Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen [Siehe Gl. (2.12)] kommt ein iteratives numerisches Verfahren zum Einsatz, wie schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Startpunkt und die konkrete Überprüfung der Konvergenz variiert zwischen verschiedenen Implementationen der DFT. So wird zum Beispiel die Konvergenz der Energie

$$\Delta E = E[\rho(\mathbf{r})] - E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

oder des effektiven Potentials

$$\Delta V_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] - V_{\text{eff}}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

betrachtet.

## 2.2 Bandlückenproblem

Halbleitende Materialien zeichnen sich durch ein vollbesetztes Valenzband (vb) und ein unbesetztes Leitungsband (lb) aus. Die elektronische Anregung der fundamentalen Bandlücke lässt sich in einer einfachen Näherung als Transfer eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband beschreiben. Anders ausgedrückt wird der Zustand am Leitungsbandminimum besetzt und der Zustand am Valenzbandmaximum geleert. So ergibt sich die Bandlückenenergie

$$\Delta E_{\text{BL}} = \Delta E_{\text{vb} \rightarrow \text{vb}-1} + \Delta E_{\text{lb} \rightarrow \text{lb}+1} \quad (2.19)$$

Gemäß Janaks Theorem [10] gilt für die DFT ganz allgemein für die Abhängigkeit der Energie von der Besetzung eines einzelnen elektronischen Zustandes  $n_i$

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad (2.20)$$

und da in exakter Kohn-Sham-DFT der Eigenwert  $\epsilon_i$  konstant ist [13], ergibt sich für die Besetzung eines Zustandes

$$E(n_i = 1) - E(n_i = 0) = \int_0^1 \epsilon_i dn = \epsilon_i \quad (2.21)$$

wodurch sich die Bandlücke

$$\Delta E_{\text{BL}} = \epsilon_{\text{lbm}} - \epsilon_{\text{vbm}} \quad (2.22)$$

über die Eigenwerte am Valenzbandmaximum ( $\epsilon_{\text{vbm}}$ ) und am Leitungsbandminimum ( $\epsilon_{\text{lbm}}$ ) exakt beschreiben lässt.

Aus Janaks Theorem ergeben sich Sprünge im Austausch-Korrelations-Potential  $V_{\text{xc}}(n) = \partial E_{\text{xc}}/\partial \rho(\mathbf{r})$  [13] (die sogenannte Ableitungsdiskontinuität bzw. *derivative discontinuity*), welche nicht durch Dichtefunktionalnaherungen wie der LDA reproduziert werden. Dadurch ergeben sich in lokalen Funktionalen wie der LDA automatisch kleinere Bandlücken, als sie sich in der exakten DFT ergeben würden, was auch als Bandlückenproblem bekannt ist [14].

Der Vergleich von  $E(N)$  zwischen der exakten DFT und der LDA ist exemplarisch in Abbildung 2.2 dargestellt.  $N$  drückte dabei die Besetzungszahl des gesamten Systems aus.

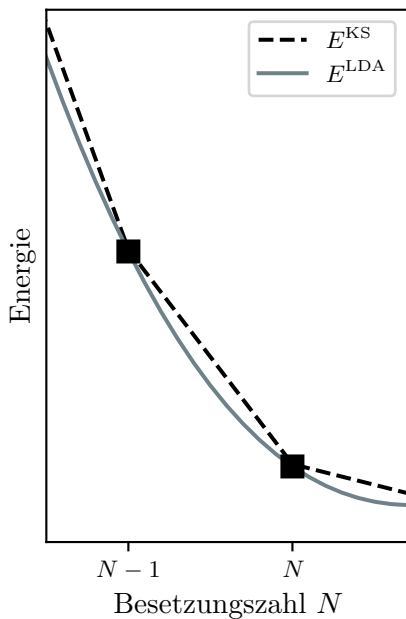


Abbildung 2.2:

Die durchgezogene Linie zeigt die Gesamtenergie  $E^{\text{LDA}}$  eines Stickstoff-Atoms berechnet mit dem ATOM-Code [15] mit partiellen Mehr- bzw. Minderbesetzungen. Die exakte Energie  $E^{\text{KS}}$  (gestrichelte Linie) ist extrapoliert aus  $E^{\text{LDA}}(N-3)$  und den LDA-Eigenwerten bei halber Besetzung (siehe Abschnitt 2.2.1).

### 2.2.1 LDA-1/2

Ein Ansatz, das Bandlückenproblem der LDA zu beheben, der sich dadurch auszeichnet, den Rechenaufwand nur minimal zu erhöhen und sich komplett *ab-initio* herleiten lässt, ist die LDA-1/2-Methode [16, 17]. Grundlage der Methode ist die Beobachtung, dass in der LDA der Eigenwert eines Zustandes in etwa linear von seiner Besetzung abhängt, im Gegensatz zur exakten DFT, bei dem die Eigenwerte konstant sind [13]. Die Ableitungen der LDA-Eigenwerte ergeben sich als

$$\frac{\partial \epsilon_i^{\text{LDA}}}{\partial n_i} = 2S_i \quad , \quad (2.23)$$

wobei  $S_i$  eine Selbstenergie für ein halbes Elektron bzw. Elektronenloch im entsprechenden Zustand darstellt [16]. Aus dieser Linearität ergibt sich entsprechend zu (2.21)

$$E(1) - E(0) = \int_0^1 \epsilon_i^{\text{LDA}}(n) dn = \epsilon_i^{\text{LDA}}(1/2) \quad , \quad (2.24)$$

da es ein einfaches mathematisches Theorem ist, dass die Steigung der direkten linearen Verbindungsstrecke zwischen zwei Punkten einer quadratischen Funktion identisch mit der Steigung am Mittelwert dieser Punkte ist, siehe Abbildung 2.3.

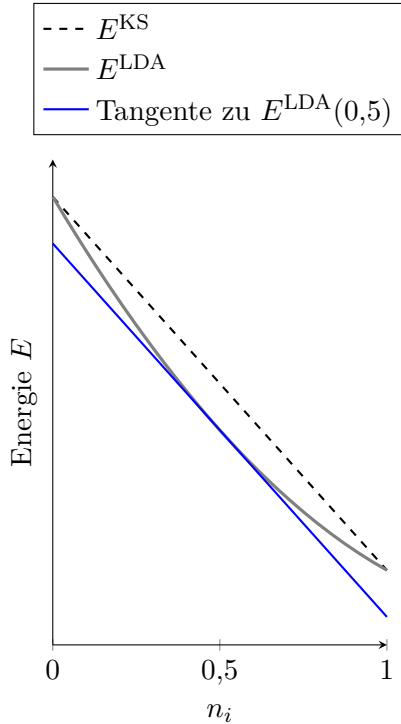


Abbildung 2.3:  
 Unter der Annahme, dass die LDA-Energie  $E^{\text{LDA}}(n_i)$  eine Parabel ist, ergibt sich, dass die Steigung von  $E^{\text{LDA}}$  und der exakten Energie  $E^{\text{KS}}$ , welche in dem Bereich linear ist, am Punkt  $n_i = 0,5$  identisch ist. Grafisch ergibt sich dies daraus, dass die Tangente von  $E^{\text{LDA}}(0,5)$  parallel zu  $E^{\text{KS}}$  verläuft. Nach Janaks Theorem entspricht diese Steigung dem Energieeigenwert.

In Verbindung mit Gl. (2.23) folgt daraus:

$$\epsilon_i^{\text{LDA}}(1/2) = \epsilon_i^{\text{LDA}}(0) + S_i = \epsilon_i^{\text{LDA}}(1) - S_i \quad (2.25)$$

Diese Selbstenergie lässt sich wiederum über ein Integral eines Selbstenergiepotentials  $V_S$

$$S_i = \int \rho_i(\mathbf{r}) V_S(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

ausdrücken. Zur Anwendung dieser Korrektur und damit zur Bestimmung von

$$\epsilon_i^{\text{LDA}}(1/2) = \epsilon_i \quad (2.27)$$

kann dieses Selbstenergiepotential zu dem effektiven Potential (2.13) in den Kohn-Sham-Gleichungen (2.12) addiert werden. Dadurch verliert die absolute Energie  $E$  ihre physikalische Bedeutung, aber die relevanten Eigenwerte  $\epsilon_{\text{lbm}}$  und  $\epsilon_{\text{vbm}}$  können korrekt bestimmt werden.

## 2.2.2 Modifiziertes Becke-Johnson-Funktional

Ein anderer Ansatz zur Konstruktion des Austausch-Korrelations-Funktional ist die Annäherung über die Hartree-Fock-Theorie, welche der DFT in dem Sinne ähnelt, dass sie das elektronische Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem reduziert. Im Gegensatz zur DFT kann bei Hartree-Fock der Austausch exakt bestimmt werden, während die Korrelationseffekte vernachlässigt werden. Den ersten Ansatz zum modifizierten Becke-Johnson-Funktional (mBJ-Funktional) stellt das Becke-Roussel-Funktional [18] dar, welches zunächst nicht den exakten Austausch, sondern die sogenannte Slater-Näherung [19] des Austauschpotentials von Hartree-Fock auf die DFT überträgt.

Bei der Slater-Näherung wird das Austauschpotential, welches orbitalabhängig ist, auf ein mittleres Austauschpotential auf Basis der Elektronendichte vereinfacht.

In der Slater-Näherung verliert das Austauschpotential jedoch das bereits in der Einleitung zum Abschnitt 2.2 erwähnte sprunghafte Verhalten (Ableitungsdiskontinuität), welches aus

Janaks Theorem folgt. Um dieses Verhalten des exakten Austauschpotentials auf die Elektronendichte abzubilden, haben Becke und Johnson einen zusätzlichen Term vorgeschlagen [20], welcher von Tran und Blaha noch leicht modifiziert wurde [21], wodurch sich der Name modifiziertes Becke-Johnson-Funktional ergibt. Dieses Funktional hat sich, ähnlich zu der LDA-1/2-Methode, als erfolgreich erwiesen, die Ableitungsdiskontinuität abzubilden und damit für viele Materialien die fundamentale Bandlücke zu berechnen.

## 2.3 Mischkristalle

Ein typischer Festkörper hat  $\gg 10^{20}$  Atome. Da kristalline Festkörper eine Translationssymmetrie aufweisen, lassen sie sich näherungsweise als periodische Fortsetzung einer kleinen Einheitszelle darstellen. Diese periodischen Randbedingungen sind in den Abbildung 2.4 und 2.5a dargestellt. Durch die periodischen Randbedingungen kann die Anzahl der zu berechnenden Atome und damit der Rechenaufwand drastisch reduziert werden. Die periodischen Randbedingungen sind ein sehr nützliches Instrument für jeden hoch geordneten Festkörper. Eine Herausforderung ergibt sich im zufälligen Mischkristall, der sich dadurch auszeichnet, dass sich zwei oder mehr verschiedenen Atomspezies den selben Gitterplatz teilen.

Modellhaft ist dies in Abbildung 2.5b dargestellt. Es bleibt also in nullter Näherung die strukturelle Ordnung des Kristallgitters erhalten, aber die chemische Unordnung durchbricht die periodischen Randbedingungen. In einer genaueren Betrachtung ergeben sich aufgrund der chemischen Unordnung leichte Auslenkungen aus den idealen Gitterpositionen. Es gibt eine Vielzahl von Näherungen und Verfahren, um die chemische Unordnung

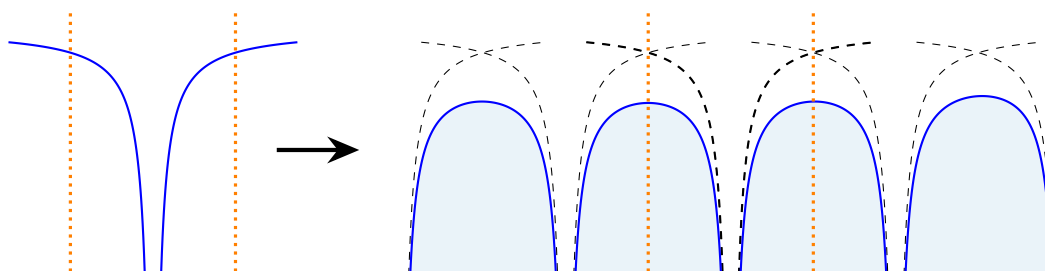


Abbildung 2.4: Modelldarstellung der periodischen Randbedingung anhand eines atomaren Potentials in 1D. Abbildung nach [11].

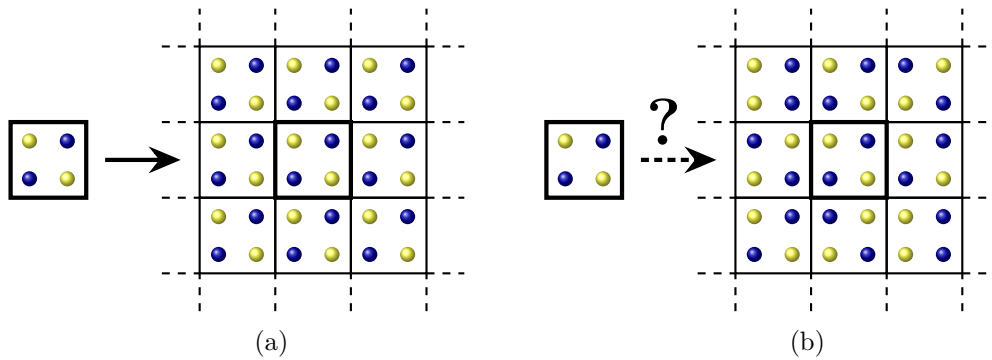


Abbildung 2.5:

(a) Modelldarstellung der periodischen Randbedingung in 2D mit einer Einheitszelle und der periodischen Fortsetzung dieser Zelle.

(b) Versagen der periodischen Randbedingungen im zufällig verteilten Mischkristall.

im zufällig verteilten Mischkristall unter Aufrechterhaltung der periodischen Randbedingungen zu beschreiben. Im Folgenden werden die beiden Verfahren näher erläutert, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

### 2.3.1 *Special-Quasirandom Structures*

Die Gruppe der Superzellen-Ansätze basiert auf der Idee, statt der kleinstmöglichen Einheitszelle (wie in Abbildung 2.5a) eine größere Zelle mit mehr Atomen innerhalb periodischer Randbedingungen zu verwenden. Innerhalb einer solchen Superzelle kann in der periodisch wiederholten Einheit eine größere chemische Unordnung dargestellt werden. Ein Nachteil dieses Vorgehens besteht darin, dass die Anzahl der möglichen Permutationen mit zunehmender Anzahl der Atome in der Zelle sehr schnell ansteigt. Dies hat zur Folge, dass der vollständige Ansatz, sämtliche Permutationen zu berechnen und sie (gewichtet) zu mitteln, sehr schnell nicht mehr realisierbar ist. Eine Variante zur Reduzierung der Anzahl der zu berechnenden Permutationen stellt der Monte-Carlo-Ansatz dar, bei dem die Permutationen zufällig ausgewählt werden. Um statistisch signifikante Ergebnisse zu erhalten, wird hier jedoch auch eine relativ große Stichprobe benötigt.

Zur effektiven Reduzierung der zu berechnenden Permutationen wurde der Ansatz der *Special-Quasirandom Structures* (SQS) entwickelt [22, 23]. Hierbei werden einzelne Cluster mit  $k$  Atomen innerhalb der Struktur und ihre Korrelationsfunktion  $\Phi_k$  betrachtet.

Die Korrelationsfunktion der realen Cluster in der Struktur ergibt sich über

$$\Phi_k^{\text{real}} = \prod_{i=1}^k \sigma_i \quad (2.28)$$

mit einer „Spin“-Variablen

$$\sigma_i = \begin{cases} +1, & \text{falls Atom } A \text{ an Position } i \\ -1, & \text{falls Atom } B \text{ an Position } i \end{cases} \quad (2.29)$$

in Analogie zum Ising-Modell.

Um hieraus die Korrelationsfunktion des idealen Mischkristalls abzuleiten betrachten wir zunächst alle möglichen Produkte in Abhängigkeit von der Anzahl  $m$  von Atom  $A$  im Cluster:

$$\Phi_{k,m} = (-1)^{k-m} \quad (2.30)$$

Die Wahrscheinlichkeit

$$P(m, k) = \binom{k}{m} x^m (1-x)^{k-m} \quad , \quad (2.31)$$

dass in einem Cluster von  $k$  Atomen genau  $m$  Atome zur Spezies  $A$  gehören, ergibt sich über die Binomialverteilung. Die Korrelationsfunktion des idealen zufälligen Mischkristalls

$$\Phi_k^{\text{ideal}} = \langle \Phi_{k,m} \rangle = \sum_{m=0}^k (-1)^{k-m} \binom{k}{m} x^m (1-x)^{k-m} \quad (2.32)$$

ergibt sich als der mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion  $P$  gewichtete Mittelwert  $\langle \rangle$  über die Koeffizienten  $\Phi_{k,m}$ . Fasst man nun die Terme mit gleichem Exponenten zusammen, kann der binomische Lehrsatz

$$(a+b)^l = \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} a^{n-l} b^l \quad (2.33)$$

angewendet werden und so vereinfacht sich die Korrelationsfunktion des idealen Mischkristalls zu

$$\Phi_k^{\text{ideal}} = \sum_{m=0}^k \binom{k}{m} x^m (x-1)^{k-m} = (x+x-1)^k = (2x-1)^k \quad . \quad (2.34)$$

Die Auswahl der am besten geeigneten SQS-Strukturen ergibt sich dann über die Berechnung einer gewichteten Summe

$$\sum_n w_n \left( \langle \Phi_n^{\text{real}} \rangle - \Phi_n^{\text{ideal}} \right)^2 \quad (2.35)$$

für jede Superzelle, wobei  $w_n$  für die Gewichtung der einzelnen Cluster im Festkörper steht und  $\langle \rangle$  den Mittelwert über alle Cluster mit  $n$  Atomen in der betrachteten Superzelle darstellt. Je niedriger diese Summe ist, desto besser ist die konkrete Superzelle geeignet, den zufälligen Mischkristall zu repräsentieren.

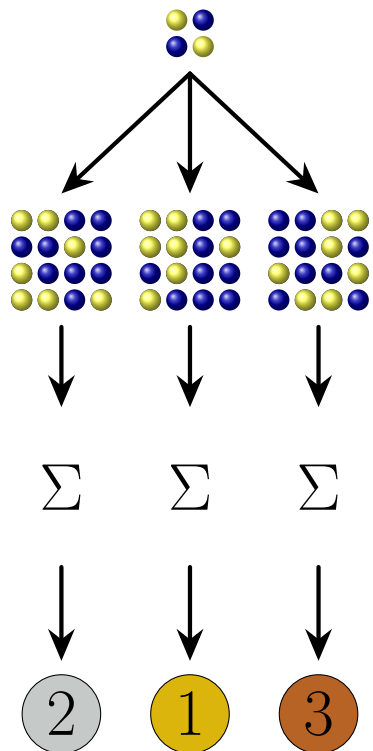


Abbildung 2.6:  
Schematische Darstellung des SQS-Algorithmus.

Die tatsächliche Anwendung des SQS-Algorithmus ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Zuerst werden aus der primitiven Einheitszelle verschiedene Superzellen erzeugt. Dies passiert entweder systematisch oder zufällig zum Beispiel durch ein Monte-Carlo-Verfahren. Für die so erhaltenen Superzellen können für die unterschiedlichen Cluster die Korrelationsfunktionen  $\Phi_n^{\text{real}}$  und daraus die Summen in Gleichung (2.35) bestimmt werden. Dies ist in der Abbildung durch das Summenzeichen  $\Sigma$  symbolisiert. So können nun die Superzellen ausgewählt werden, bei denen diese Summe am niedrigsten ist und die somit dem idealen zufälligen Mischkristall am nächsten kommen.

### 2.3.2 Coherent Potential Approximation

Der andere in dieser Arbeit verwendete Ansatz basiert darauf, innerhalb der primitiven Einheitszelle ein effektives Medium zu beschreiben. Dieses effektive Medium hat die gleichen elektronischen Eigenschaften wie eine Mittelung über alle Konfigurationen einer vorgegebenen Zusammensetzung. Die *Coherent Potential Approximation* (CPA) [11] bedient sich hierfür aus den Methoden der Streutheorie zur Beschreibung eines *kohärenten Potentials* dieses effektiven Mediums.

Hierfür muss zum Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  zunächst über

$$(E - \mathcal{H}) \mathcal{G} = 1 \quad (2.36)$$

eine Greensche Funktion

$$\mathcal{G} = (E - \mathcal{H})^{-1} \quad (2.37)$$

eingeführt werden.

Der Mischkristall lässt sich als Störung der einen Atom-Spezies über den Austausch einzelner Atome durch die andere Spezies

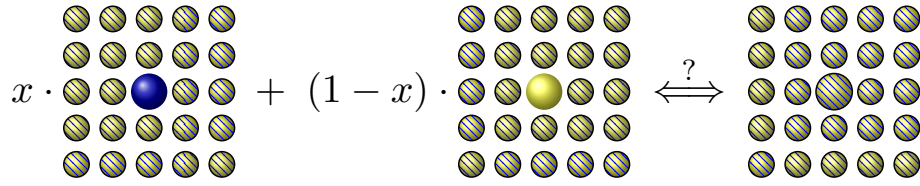


Abbildung 2.7:

Die Abbildung zeigt das Konvergenzkriterium der CPA schematisch für einen Mischkristall der Zusammensetzung  $A_xB_{1-x}$ . Wenn der gewichtete Mittelwert der Streueffekte von Atom  $A$  (blau) im effektiven Medium und von Atom  $B$  (gelb) im effektiven Medium keine zusätzlichen Streueffekte gegenüber dem effektiven Medium zeigt, ist die Konvergenz erreicht. Dies verdeutlicht, dass die atomaren Streueffekte vollständig in die effektive Mediumsbeschreibung integriert sind und somit die iterative Selbstkonsistenzbedingung erfüllt wird.

beschreiben. Betrachtet man eine einzelne Störung ergibt sich für das gestörte Systems

$$\mathcal{H}_{\text{stör}} = \mathcal{H} + V \quad (2.38)$$

mit einem Störpotential  $V$ . Dementsprechend ergibt sich eine neue Greensche Funktion

$$\mathcal{G}_{\text{stör}} = (E - \mathcal{H} - V)^{-1} \quad (2.39)$$

Das effektive Medium soll nun als Konfigurationsmittelwert unter allen möglichen Atomkonfigurationen (also Störungskonfigurationen) mit der entsprechenden Zusammensetzung beschrieben werden. So ergibt sich dann als Mittelwert der Greenschen Funktionen

$$\mathcal{G}_{\text{eff}} = \langle \mathcal{G}_{\text{stör}} \rangle = (E - \mathcal{H} - \Sigma)^{-1} \quad (2.40)$$

wobei  $\Sigma$  als Selbstenergie ein effektives („kohärentes“) Potential darstellt. Das effektive Medium hat also die gleichen elektronischen Eigenschaften wie die über alle Konfigurationen gemittelte Greensche Funktion. Mit dieser Selbstenergie lassen sich iterativ Streumatrizen

$$T_i = (V_i - \Sigma)(1 - (V_i - \Sigma) \mathcal{G}_{\text{eff}})^{-1} \quad (2.41)$$

berechnen. Aus der Definition der Streumatrizen ergibt sich die Forderung, dass im effektiven Medium im Durchschnitt kein zusätzlicher Streueffekt vorliegt. Daher ergibt sich als Konvergenzkriterium der selbstkonsistenten Berechnung

$$\langle T_i \rangle = 0 \quad (2.42)$$

Dies ist auch schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

Mit der CPA ergibt sich also die Möglichkeit, durch die Konzeption eines kohärenten Potentials, einen vollständigen Konfigurationsmittelwert unter Anwendung der Streutheorie innerhalb einer primitiven Einheitszelle zu berechnen. Innerhalb dieser primitiven Einheitszelle können mit der CPA auch beliebige Konzentrationen berechnet werden. Dahingegen werden bei SQS große Superzellen benötigt, zum einen um eine gewünschte Konzentration darstellen zu können aber auch um ausreichend chemische Unordnung zu erlauben, um den zufälligen Mischkristall hinreichend abzubilden. Aus der Verwendung großer Superzellen folgt entsprechend auch die Anforderung, verschiedene Permutationen zu berechnen. Die CPA beschränkt sich hingegen auf einen selbstkonsistenten Zyklus. Dieser bedeutende Vorteil der CPA, den Rechenaufwand gering zu halten, stellt jedoch gleichzeitig auch einen Nachteil dar. Denn nur die chemische Unordnung selbst und nicht daraus folgende Effekte – wie die bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt erwähnten kleinen Auslenkungen der Atompositionen – können berücksichtigt werden.

## 2.4 Phononen

Die Bewegung der Atomkerne wurde in Abschnitt 2.1 mit der Born-Oppenheimer-Näherung zunächst vernachlässigt. Im Folgenden soll diese Bewegung der Atomkerne, die im Festkörper zu periodischen Gitterschwingungen (Phononen) führt, etwas ausführlicher betrachtet werden.

Wenn nur kleine Auslenkungen  $\mathbf{u}_l$  um die Gleichgewichtsposition  $\mathbf{R}_l^{(0)}$  für das  $l$ -te Atom betrachtet werden, lässt sich die Atomposition

$$\mathbf{R}_l = (R_{l1}, \dots, R_{ld}) = \mathbf{R}_l^{(0)} + \mathbf{u}_l \quad (2.43)$$

in  $d$  Dimensionen umschreiben. Eine Taylor-Entwicklung des effektiven Potentials

$$U = T_e + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad (2.44)$$

[vergleiche Gl. (2.3)] um die Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}^{(0)} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$  liefert

$$\begin{aligned}
U_{\text{lokal}}(\mathbf{R}) &= \underbrace{U(\mathbf{R}^{(0)}) + \sum_{l,\alpha}^{N,d} \frac{\partial U}{\partial R_{l\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{l\alpha}}_{\text{Born-Oppenheimer-Näherung}} \\
&+ \underbrace{\sum_{l,m,\alpha,\beta}^{N,N,d,d} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{m\beta}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{l\alpha} u_{m\beta}}_{\text{Harmonische Näherung}} + \dots
\end{aligned} \tag{2.45}$$

wobei für die harmonische Näherung hier nach dem 2. Term abgebrochen wird. Die harmonische Näherung stellt somit eine einfache Erweiterung der bereits oben diskutierten Born-Oppenheimer-Näherung dar. In der Born-Oppenheimer-Näherung nehmen wir in Bezug auf die Kerne ein konstantes Potential (nullter Term) an, welches nur von den Kernpositionen abhängt. Der erste Term gibt uns die Bedingung für das konstante Potential in der Born-Oppenheimer-Näherung vor: Dieser Term verschwindet, wenn alle Ableitungen

$$\frac{\partial U}{\partial R_{l\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} = 0 \tag{2.46}$$

sind, was für Extremwerte und Sattelpunkte der Fall ist. Da  $\mathbf{R}^{(0)}$  die Gleichgewichtspositionen der Atomkerne und damit das Minimum der Potentiallandschaft abbildet, ist diese Bedingung erfüllt.

Mit diesem Potential kann der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = T_K + U = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + U(\mathbf{R}^{(0)}) + \sum_{l,m,\alpha,\beta}^{N,N,d,d} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{m\beta}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{l\alpha} u_{m\beta} \tag{2.47}$$

ausgeschrieben werden.  $M_i$  ist hierbei die Masse des  $i$ -ten Atomkerns. Für die weitere Analyse betrachten wir die generalisierten Koordinaten

$$\tilde{\mathbf{u}} = (\sqrt{M_1} \cdot u_{1,1}, \dots, \sqrt{M_N} \cdot u_{Nd}) \tag{2.48}$$

$$\tilde{\mathbf{P}} = \left( \frac{P_{1,1}}{\sqrt{M_1}}, \dots, \frac{P_{Nd}}{\sqrt{M_N}} \right) \tag{2.49}$$

und die dynamische Matrix

$$D_{l\alpha,m\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_m}} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{m\beta}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \tag{2.50}$$

welche als hinreichende Bedingung positiv definit sein muss, da der physikalische Gleichgewichtszustand ein Minimum des Potentials ist. Für diese ergibt sich eine unitäre Transformation  $C$ , die die dynamische Matrix in eine Diagonalmatrix

$$\Omega = C \cdot D \cdot C^\dagger \quad \text{mit} \quad \bar{\mathbf{u}} = C \cdot \tilde{\mathbf{u}} \quad \text{und} \quad \bar{\mathbf{P}} = C \cdot \tilde{\mathbf{P}} \quad (2.51)$$

mit den Diagonalelementen  $\Omega_{l\alpha, l\alpha} = \omega_i$  überführt. Somit lässt sich der Hamilton-Operator umschreiben in

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N \cdot d} \left( \bar{P}_i^2 + \omega_i^2 \bar{u}_i^2 \right) \quad (2.52)$$

was genau dem Hamilton-Operator von  $N \cdot d$  unabhängigen harmonischen Oszillatoren entspricht, die dieser Näherung ihren Namen gibt.

Die dynamische Matrix lässt sich daher durch die lineare Antwortfunktion für kleine Auslenkungen dieser harmonischen Oszillatoren bestimmen. Details zur konkreten Implementation dieser Methode in der Software PHONOPY, die für diese Arbeit verwendet wurde, finden sich in [24] und [25].

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Veröffentlichung 1: ***Structural and electronic properties of rs-Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N random alloys from ab initio***

Diese Arbeit mit dem Titel „*Structural and electronic properties of rs-Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N random alloys from ab initio*“ (deutsch: Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften ungeordneter Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N-Mischkristalle in der Kochsalz-Phase aus *ab-initio*-Berechnungen) widmet sich den strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N in der kubischen Kochsalzstruktur. Die zentrale Fragestellung ist die der grundsätzlichen Eignung dieses bisher wenig untersuchten Materialsystems für optische Anwendungen.

ScN sticht unter den Nitrid-Halbleitern hervor, da, im Gegensatz zu AlN, GaN und InN, nicht die hexagonale Wurtzit-, sondern die kubische Kochsalzstruktur die thermodynamisch bevorzugte Phase ist. Wir können zeigen, dass die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Aluminium-Konzentration  $x$  ein quadratisches Verhalten zeigt. Auch die Metall-Stickstoff Bindungslänge zeigt eine klare Abhängigkeit von der Aluminium-Konzentration, auch wenn beide Bindungen (Aluminium-Stickstoff und Scandium-Stickstoff) – mit einem Unterschied von ca. 0,1 Å – klar voneinander unterscheidbar bleiben.

In der elektronischen Struktur zeigt die fundamentale Bandlücke eine nicht-triviale Abhängigkeit von  $x$ . Dies können wir auf die Kombination von zwei Effekten zurückführen: Der eine Effekt ist, dass mit steigender Aluminium-Konzentration der Atomabstand sinkt und damit auch die elektronische Wechselwirkung steigt. Dies führt hier zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Der zweite Effekt liegt inhärent in der elektronischen Struktur des Scandiums. Während in AlN – wie in InN und GaN – die Zustände an der Leitungsbandkante durch die Metall-*s*-Elektronen dominiert werden, finden sich hier bei ScN durch Sc-3*d*-Elektronen geprägte Zustände. Mit steigendem


Aluminium-Anteil verschwinden diese Zustände. Daher ergibt sich bei hohen Aluminium-Konzentrationen ( $x > 0.9$ ) ein starker Anstieg in der Bandlücke. Dies liegt daran, dass die Leitungsbandkante von den durch Sc-3*d*-Elektronen geprägten Zuständen zu den deutlich höher liegenden Zuständen übergeht, die von Al-2*s*-Elektronen dominiert werden.

Frühere Berichte [26, 27] haben die Bandlücke fälschlicherweise als direkte Bandlücke identifiziert. Wir können zeigen, dass diese falsche Zuordnung aufgrund der Faltung der Brillouinzone bei Superzellen zustande kommt. Tatsächlich bleibt die fundamentale Bandlücke über alle Aluminium-Konzentrationen indirekt.

## Structural and electronic properties of cubic rocksalt $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ random alloys from *ab initio* calculations

Jan M. Waack <sup>\*</sup>, Markus Kremer, Michael Czerner, and Christian Heiliger 

*Institute for Theoretical Physics, Justus Liebig University Giessen, D-35392 Giessen, Germany*  
and *Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University Giessen, D-35392 Giessen, Germany*

 (Received 27 July 2023; revised 1 December 2023; accepted 26 January 2024; published 20 February 2024)

We report the results of our calculations of the lattice parameters and fundamental band gaps in the rocksalt structured quasibinary random alloy aluminum scandium nitride ( $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ ) in the range of  $0 \leq x \leq 1$ .  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  is a random alloy with very promising properties for the introduction of novel functionalities in (opto)electronic devices. The lattice parameters for the cubic rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  deviate positively from Vegard's law with a small bowing. The fundamental band gap shows a more complex behavior and contrary to previous reports, the fundamental band gap in rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  is indirect. Furthermore, rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  allows band-gap engineering in the range from 1.4 to 7.1 eV.

DOI: [10.1103/PhysRevB.109.075142](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.075142)

### I. INTRODUCTION

Nitrides are a prominent subgroup of the III-V semiconductors. Different nitrides provide a broad range of band gaps, invoking the interest of band-gap engineering. This enables a wide range of applications in optoelectronics [1], ranging from light-emitting diodes (LED)—notably the long-sought blue LED [2]—to laser [3], quantum wells [4], and even solar cells [5].

Recently, there has been a significant increase in interest towards ternary nitrides due to their potential for engineering diverse properties, such as the band gap [6] or elastic and piezoelectric properties [7,8]. One of these ternary nitrides that has attracted attention is aluminum scandium nitride ( $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ ) due to its piezoelectric properties [9] and the possibility to tune the band gap over the full visible spectrum [10] from ScN ( $E_g \sim 1$  eV) [11] to AlN ( $E_g > 5$  eV) [12].  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  appears mostly in two different crystal structures: the cubic rocksalt (rs) structure and the hexagonal wurtzite structure. Wurtzite is the preferred structure of AlN and rocksalt is the preferred structure of ScN. While it is still under discussion whether ScN exists metastable in the wurtzite structure [13], rs-AlN was synthesized and stabilized under ambient conditions [14,15]. The wurtzite type  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  has recently been treated widely in theoretical calculations [1,7,8,16–18]. These cover mostly structural and electronic properties [1,7,8,16]. They also include piezoelectric properties [7,8,17], elastic properties [1,7,8], and polarization [18]. On the other side, the rocksalt type is less studied. Experimentally, it was possible to synthesize rs- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  up to aluminum concentrations of  $x = 0.2$  [12], 0.6 [6], and 0.82 [19]. As both pure compounds exhibit indirect  $\Gamma$ - $X$  fundamental band gaps, it is expected that the mixed rs- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  also have an indirect fundamental band gap [19]. There are few theoretical studies that address structural [20] and

electronic [10,16] properties. Mohammad *et al.* [10] and Berkok *et al.* [16] reached the conclusion, that even though the pure compounds show an indirect band gap, the fundamental band gap of mixed compounds of rs- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  should be direct. As this phenomena is not explained and in contradiction with Ref. [19], there are reasonable doubts on this finding. Whether a band gap is direct or indirect in nature is crucial for physical properties. Compared to a direct transition, an indirect transition is far more unlikely to happen as a phonon is additionally involved [21]. With this work, we intend to address this issue and provide a comprehensive study of the structural and electronic properties of rs- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  over the full composition range.

The theoretical description of randomly ordered alloys poses a nontrivial task within DFT-calculations. Therefore different approaches exist such as the coherent potential approximation (CPA) [22–24], which describes a homogenous average medium, and special quasirandom structures (SQS) [25,26], where certain physically relevant structures are selected based on the radial correlation functions.

The CPA is described as the most efficient alloy theory for the electronic structure calculations in multicomponent random solid solutions [27]. It has been successfully applied, for example, to calculate the crystal-field splitting in  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  [28], magnetic properties [29,30], thermoelectrics [31,32], conductivity [33], and cathode active materials [34].

Another approach, which is independent from the applied DFT framework, is the use of supercells. As the use of larger cells is already computationally expensive, the “simple” attempt to iterate over randomly generated structures and average the calculated properties would be too expensive [27]. Therefore the SQS were developed as a tool to limit the effort to one or a few structures where the properties are representative of the real randomly ordered alloy [25,26]. It was shown on multiple occasions that a comparison of SQS and CPA delivers valuable information about possible shortcomings of each method [35–39].

<sup>\*</sup>Jan-Matthis.Waack@theo.physik.uni-giessen.de

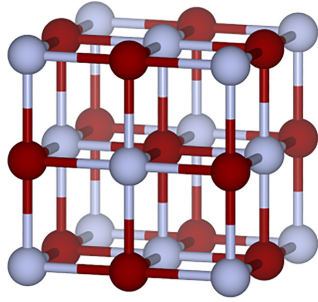


FIG. 1. Cubic cell of the rocksalt structure of  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . Dark red are shared position of scandium and aluminum, bright blue are nitrogen positions.

Hence we apply both methods, SQS and CPA, to compute the structural parameters and electronic band structures of the  $\text{rs-Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  alloys across the entire composition range and discuss the impact of the composition on those characteristics. To obtain correct values for the band gaps, we apply the LDA-1/2 correction method [40,41]. Furthermore, we describe our implementation of the LDA-1/2 method into our Green's function based Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method.

## II. METHODS

### A. Computational details

For this work, we employ two different implementations of the density functional theory (DFT). The first is the Green's function KKR [42–44] formalism. For the exchange-correlation energy the local density approximation (LDA) of Ceperley and Alder [45] in the parametrization by Vosko, Wilk, and Nusair [46] is used. A  $k$  mesh of  $64 \times 64 \times 64$  is utilized for the integration of the Brillouin zone. We apply an angular momentum cutoff of  $l_{\max} = 3$  and place two empty spheres into the tetrahedral voids of the unit cell.

The second approach is the use of projector augmented wave functions (PAW) [47,48] implemented into the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [49–52]. We use for the exchange-correlation energy also the LDA of Ceperley and Alder [45] but here in the parametrization by Perdew and Zunger [53]. For the Brillouin zone integration, a  $k$  mesh of  $9 \times 9 \times 9$  is applied, which is reduced for supercell calculations to  $3 \times 3 \times 3$ . We apply a plane wave cutoff of 600 eV and a Gaussian smearing of 0.05 eV.

With the applied parameters we can establish a numerical error of less than  $10^{-4}$  Å for lattice parameters and  $10^{-3}$  eV for band gaps.

The cubic phase of  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  is the rocksalt structure (Fig. 1). We use in the calculations of the pure compounds and for the CPA calculations the primitive cell containing one (Al, Sc) and one N position. The mixed alloys are modeled for the VASP calculations with  $4 \times 4 \times 4$  supercells of the primitive cell containing 128 atoms. In these supercells two distinct sublattices exist: one is fully populated by nitrogen, the other is jointly occupied by scandium and aluminum. We choose supercells with 25%, 50%, and 75% scandium, the

remaining (Al, Sc) positions are occupied by aluminum. To generate these supercells, we are using the Monte Carlo SQS algorithm [54] implemented into the alloy theoretic automated toolkit (ATAT) [55,56] via the PYTHON materials genomics (PYMATGEN) library [57]. On the basis of the objective function the best four  $\text{Al}_{16}\text{Sc}_{48}\text{N}_{64}$ , seven  $\text{Al}_{32}\text{Sc}_{32}\text{N}_{64}$ , and six  $\text{Al}_{48}\text{Sc}_{16}\text{N}_{64}$  structures are selected for the calculations.

In the KKR calculations, the mixed alloys are treated by the CPA [22–24] in the primitive cell. CPA preserves the periodic nature of a crystal by introducing a self-consistent effective medium. Thus, we can compute an averaged electron density in  $k$  space, called the Bloch spectral density [58], which is closely related to the band structure and effectively represents a  $k$ -resolved density of states. With relatively little computational effort, the CPA provides an accurate description of alloys. Since the CPA is formulated in terms of scattering, it is limited to methods where the Green's function is available. Moreover, short-range order effects cannot be described. For instance the element-specific atomic distortion is not available while the average lattice-distortion is well captured by the CPA [27].

The lattice constants are determined fitting the total energies calculated for different cell volumes with Murnaghan's equation of state [59,60]. In further calculations, the lattice constant is set to the value determined in this way. For the VASP calculations, the atomic positions are subsequently relaxed using the RMM-DIIS algorithm [61]. The dynamical stability of the structures is established by calculating the phonon frequencies with density-functional-perturbation theory [62]. To obtain the band structure, the LDA-1/2 method is applied as described below.

### B. LDA-1/2

DFT is a ground state method and therefore calculated band gaps are not necessarily correct. Typically the band gaps calculated with the LDA or the general gradient approximation (GGA) are underestimated. An early approximation for calculating excited states is the Slater transition state [63]. A modern approach applying the Slater transition state on DFT is the LDA-1/2 method [40,41] where the band gap is calculated as

$$E_g = \epsilon_{\text{cb}}\left(\frac{1}{2}\right) - \epsilon_{\text{vb}}\left(\frac{1}{2}\right), \quad (1)$$

with the half-occupied [characterized with  $\left(\frac{1}{2}\right)$ ] Kohn Sham (KS) eigenvalues  $\epsilon_i$  of the conduction band (cb) and the valance band (vb). Those half-occupied KS orbitals  $\psi_i$  can be calculated computationally cheap by subtracting a so-called self-energy potential  $V_S(\vec{r})$  from the KS potential  $V_{\text{KS}}(\vec{r})$ . The modified KS equation then yields

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{KS}}(\vec{r}) - V_S(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (2)$$

The potential  $V_S$  is calculated for each atom in the structure separately as the difference in the atomic potentials of the atomic ground state and the half-ionized atom. Since the corresponding states in the conduction band are typically delocalized, the “self-energy” in these states is usually close to zero [64]. A test calculation confirmed that the periodic  $V_S$  for

TABLE I. Cutoff radius of “self-energy” potential  $V_S$  in N  $2p$  states for different compositions calculated with VASP in units of the Bohr radius  $a_0$ .

ScN	Sc <sub>48</sub> Al <sub>16</sub> N <sub>64</sub>	Sc <sub>32</sub> Al <sub>32</sub> N <sub>64</sub>	Sc <sub>16</sub> Al <sub>48</sub> N <sub>64</sub>	AlN
2.9	2.8	2.8	2.7	2.5

the Sc and Al, that determine the conduction band edge states, is zero. Therefore only the  $V_S$  for the N, that determine the valence band edge states, is considered. In the case of AlN, ScN, and the alloy (Al,Sc)N, only the N  $2p$  states define the valence band edge.

However, a problem arises when  $V_S$  is added to the atoms within periodic boundary conditions: the potential will diverge because of the Coulomb tail. The excess charge potential of  $V_S$  is  $-\frac{1}{2}$  electron, giving a Coulomb tail of  $0.5/r$ . It is therefore necessary to trim the tail using a step function, to avoid a periodic error. The cutting function

$$\Theta(r) = \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_{\text{cut}}} \right) \right] \quad (3)$$

is introduced with the cutoff radius of  $r_{\text{cut}}$ . By finding the maximum band gap, the parameter  $r_{\text{cut}}$  can be determined *ab initio*. This is achieved when the atomic  $V_S$  is contained within the sphere, but the Coulomb tail does not penetrate into the neighboring atoms.

The cutoff radii calculated with VASP for the different compositions can be seen in Table I. For the composite structures,  $r_{\text{cut}}$  is evaluated separately for each supercell. This was done to ensure that the same value is obtained for each of the supercells of a given composition. For instance, Fig. 2 shows  $E_g$  as a function of  $r_{\text{cut}}$  for ScN.

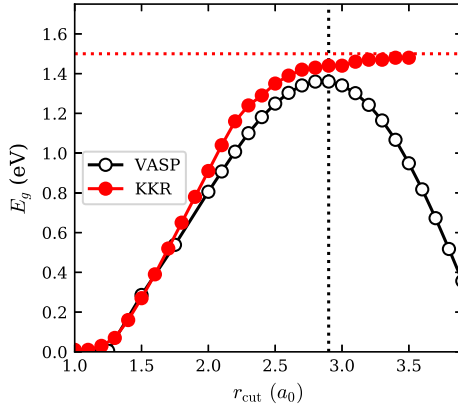


FIG. 2. Indirect  $\Gamma$ - $X$  band gap of pure rs-ScN calculated with VASP (empty  $\circ$  black) and KKR (filled  $\bullet$  red) for different cutoff radii  $r_{\text{cut}}$  of the “self-energy” potential. The vertical black dotted line is the  $r_{\text{cut}}$  obtained with VASP for ScN by determining  $r_{\text{cut}}$  where  $E_g$  is maximal. The horizontal red dotted line is the  $E_g$  calculated by KKR without applying an additional cutoff function to the “self-energy” potential.

In this simplicity, LDA-1/2 gives reliable results on the fundamental band gap with very low computational costs [65].

We have implemented LDA-1/2 as described above in the KKR code within the atomic sphere approximation (ASA). The self-energy potential  $V_S$  is added to the atomic potential inside the atomic spheres. Figure 2 shows the dependence of  $E_g$  on  $r_{\text{cut}}$ . The first thing to note is that  $E_g$  is always slightly higher when calculated using KKR than when calculated using VASP. Furthermore, in contrast to the VASP calculation, there is no distinct maximum, but rather a convergence to a certain value. This can be explained by the use of the ASA in the KKR calculations. Whereas the LDA-1/2 cutoff function is a kind of spread-out cutoff to smoothly approach zero, the ASA radius is a hard cutoff where the potential is leveled with the surroundings. The ASA radius for N in our calculations is just below  $2a_0$ . Therefore the LDA-1/2 cutoff functions start from there to run into the ASA cutoff. Since  $V_S$  is only added to an atomic sphere and the ASA radius replaces the LDA-1/2 cutoff function, no additional shape function is needed for LDA-1/2 in KKR.

As an example, the band structure of ScN calculated using KKR both with LDA-1/2 correction and without is shown in Fig. 3(a). Without correction, ScN is incorrectly described as a metal (see  $X$  point), whereas with LDA-1/2 the band gap is opened.

There are small differences (at maximum 0.5 eV in the higher valence bands) in the band structure between the LDA-1/2 calculations with KKR and VASP, which are both shown in Fig. 3(b). Those differences can be attributed to the differences in both methods. On the one side the KKR using Green’s functions in combination with the ASA, on the other side VASP is applying the PAW method. We observe that in VASP compared to KKR the valence band is broader and the band gap smaller. These findings need to be studied in more detail in the future. Nevertheless, with this good agreement, we can confirm that the results of both methods are well comparable.

### III. RESULTS

All SQS structures are dynamically stable, as indicated by the presence of exclusively positive and real phonon frequencies. Table II presents a comprehensive comparison of our obtained values with experimental measurements and other theoretical values. For the pure phases of rs-AlN and rs-ScN, the calculated values for the lattice constants in VASP and KKR are in good agreement, with a maximal difference of 0.05 Å. Our values are consistent with the results of other LDA calculations [16,66]. In accordance with the fact that LDA is well known to overbind [67], the calculated values are slightly below the previously reported experimental values [11,12,14,68–70] and those calculated using GGA [10,71].

Both rs-ScN and rs-AlN have indirect  $\Gamma$ - $X$  band gaps. Table II provides our obtained values of these fundamental band gaps, the smallest direct band gaps, and for comparison other reported values from previous experimental and theoretical studies. For ScN, the calculated band gap values in KKR (1.5 eV) and VASP (1.4 eV), respectively, are in close agreement to each other. Our values fit well into the range of previous calculated  $E_g$  of  $-0.2$  eV for LDA [16]

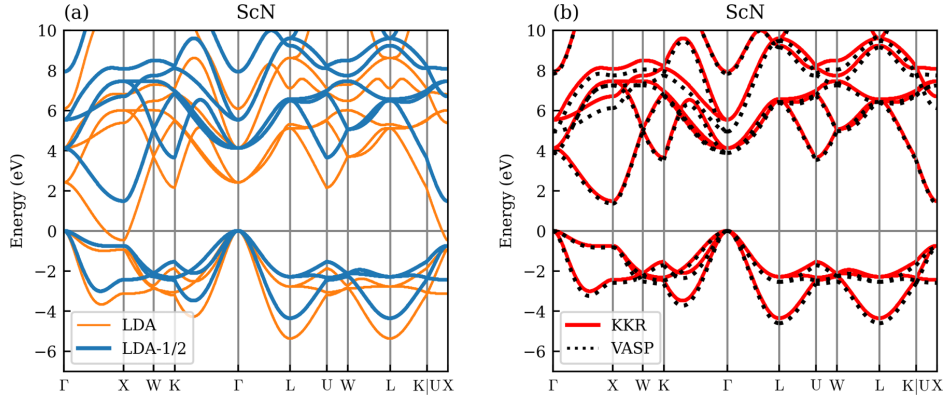


FIG. 3. (a) Band structure of ScN without (orange, thin) and with (blue, bold) LDA-1/2 within KKR-DFT. (b) Band structure of ScN calculated with KKR (red, solid) and with VASP (black, dotted) both with LDA-1/2. In each graph, the valence band edge is shifted to zero for better comparability.

and 1.7 eV for OEPx(cLDA) [72]. As LDA is well-known to underestimate band gaps and OEPx(cLDA) is known to slightly overestimate band gaps, for our calculations the band gap is in this range and a bit higher than typical calculations with various corrections [10,66,71]. Our calculated values match well with measured values, which were obtained via photoelectron spectroscopy (XPS) (1.3 eV) [69] and recently via angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) by Al-Atabi *et al.* (1.2 eV) [73]. The calculated direct band gap of 2.0 eV from VASP and 2.2 eV from KKR agrees very well with the experimental results of 2.2 to 2.4 eV [11,69].

For rs-AlN our calculated values for the band gap vary between the two applied methods by 0.6 with 6.5 eV for VASP and 7.1 eV for KKR. So far, no experimentally measured band gap has been reported for rocksalt AlN. Deng *et al.* did a linear approximation of the band gap in  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  from their experimental results with  $0 \leq x \leq 0.2$  [12]. As we will discuss below, a linear approximation is not capable of predicting the band gap of the cubic rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  (see Fig. 4) and therefore their extrapolation of 4.90 to 5.25 eV underestimates the band gap. Our calculated values are within the range of previously reported calculated values, starting from 4.8 eV for LDA [16], which underestimates the band gap, and 8.9 eV for Hartree-Fock [74], which overestimates the band gap, and also in good agreement with other values ranging from 6 eV to 7 eV using different corrections to calculate the band gap [10,75,76]. The calculated direct band gap of 7.4 eV from VASP and 7.6 eV from KKR are larger than the experimental result of 6.2 eV [12].

Table III lists the lattice constants for  $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$  in comparison with values from the literature. Figure 4 shows the lattice constant for  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  from our VASP and KKR calculations. For VASP, the values of all the different supercells for any given compositions are shown. In most cases, only one point can be seen because the values are very close and the markers overlap. Both the calculations with KKR/CPA and those with VASP/SQS result in a slight positive deviation from Vegard's law. When the

results are approximated by a quadratic equation of the form

$$a_{\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}}(x) = a_{\text{AlN}}x + a_{\text{ScN}}(1-x) + bx(1-x). \quad (4)$$

The resulting bowing parameters  $b$  are  $b_{\text{KKR}} = 0.23 \text{ \AA}$  and  $b_{\text{VASP}} = 0.11 \text{ \AA}$ . This expansion of Vegard's law with an quadratic term was also found experimentally [6,12] and theoretically [10,16,20] for rs- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . It was only quantified by Ref. [16] to be  $0.07 \text{ \AA}$  which is slightly below our results.

In general, bond lengths between atoms in a crystal scale with the lattice constants. However, for the wurtzite  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ , Urban *et al.* [17] showed, that the Al-N bond length remains unchanged with the composition up to  $x = 0.5$

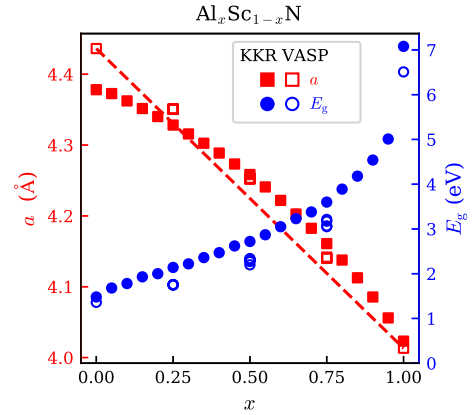


FIG. 4. Lattice constants (red, squares) of the cubic rocksalt conventional unit cell and fundamental indirect  $\Gamma$ -X band gaps (blue, circles) for KKR (full) and VASP (empty) for different compositions of  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . For KKR, the result of the CPA is shown. For VASP, all calculated SQS structures are shown. The SQS values are difficult to distinguish at some points due to degeneracy. The linear Vegard's law for the lattice constant calculated with VASP is shown by a dashed red line.

TABLE II. Lattice parameter  $a$  and indirect  $\Gamma$ - $X$  and direct band gap from this work and a selection of other works for the pure compounds.

	$a$ (Å)	$E_g$ (eV)	$E_g(\text{direct})$ (eV)
rs-ScN			
this work			
VASP	4.43	1.4	2.0
KKR	4.38	1.5	2.2
experimental			
[68]	4.41	—	
[69]	4.52	1.3	2.4
[73]	4.5	1.2	
[11]	—	0.9	2.2
other calculations			
LDA [16]	4.44	-0.2	
LDA+ $G_0W_0$ [66]	4.46	1.0	
GGA-mBJ [10]	4.51	1.0	
GGA+ $U$ [71]	4.52	0.9	
OEPx(cLDA) [72]	—	1.7	
rs-AlN			
this work			
VASP	4.01	6.5	7.4
KKR	4.02	7.1	7.6
experimental			
[14,70]	4.04	—	
[12]	4.05	(4.9–5.3) <sup>a</sup>	6.2
other calculations			
LDA [16]	4.02	4.8	
GGA-mBJ [10]	4.07	6.0	
HSE03+ $G_0W_0$ [75]	4.07	6.5	
HF [74]	3.98	8.9	
QSGW [76]	—	7.0	
hQSGW [76]	—	6.4	

<sup>a</sup>These values are the result of a linear extrapolation from experimental data for  $0 \leq x \leq 0.2$ . We discuss this approximation in the text.

while the lattice constant increases. In the tetrahedral structure of wurtzite AlN, the ideal tetrahedra are getting distorted and broken in symmetry with an increasing number of Sc atoms

TABLE III. Lattice parameter  $a$  and indirect  $\Gamma$ - $X$  band gap from this work and a selection of other works for the mixed compounds. For VASP SQS calculations, the mean is shown.

	KKR	VASP <sub>mean</sub>	Other works
$a$ (Å)			
Al <sub>0.25</sub> Sc <sub>0.75</sub> N	4.33	4.35	4.43 <sup>a</sup> , 4.34 <sup>b</sup>
Al <sub>0.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> N	4.26	4.25	4.33 <sup>a</sup> , 4.25 <sup>b</sup> , 4.38 <sup>c</sup> , 4.39 <sup>d</sup>
Al <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> N	4.16	4.14	4.22 <sup>a</sup> , 4.14 <sup>b</sup>
$E_g$ (eV)			
Al <sub>0.25</sub> Sc <sub>0.75</sub> N	2.1	1.8	1.3 <sup>a</sup> , 0.2 <sup>b</sup>
Al <sub>0.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> N	2.7	2.3	1.6 <sup>a</sup> , 0.5 <sup>b</sup> , 1.44 <sup>c</sup>
Al <sub>0.75</sub> Sc <sub>0.25</sub> N	3.6	3.1	3.1 <sup>a</sup> , 1.9 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>GGA-mBJ [10].

<sup>b</sup>LDA [16].

<sup>c</sup>GGA+ $U$  [77].

<sup>d</sup>experimental [77].

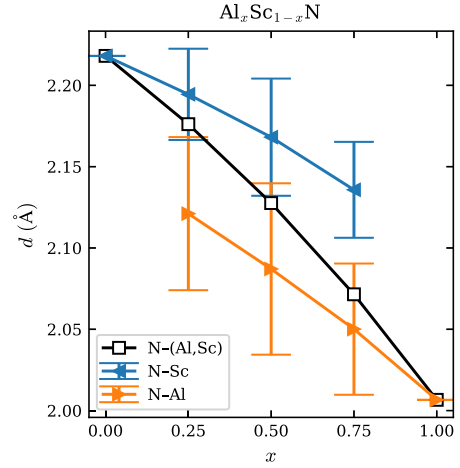


FIG. 5. Bond lengths averaged over all the SQS structures of a given composition after structural relaxation calculated with VASP. Mean bond lengths of AlN<sub>6</sub> octahedra (orange  $\blacktriangleright$ ) and mean bond lengths of ScN<sub>6</sub> octahedra (blue  $\blacktriangleleft$ ) are shown separately. Error bars show the standard deviation around the mean. The average over all bonds is shown in black squares.

inside the structure. Therefore, in wurtzite Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N, the Al–N bond remains nearly unchanged with an increasing number of Sc atoms, while the Sc–N bond increases up to the bond length of pure ScN [17].

Nevertheless, the cubic rocksalt structure, that we investigated here, does not allow such vigorous distortion of the (Al, Sc)N<sub>6</sub> octahedra. In mixed structures, the average Sc–N–Sc angle is slightly below and the average Al–N–Al angle is slightly above 90°. However, this structural relaxation is not sufficient to allow the bond length between Al and N to stay constant like it does in the wurtzite structure. Figure 5 shows that both Al–N and Sc–N bonds lengths decrease with the Al content.

Table III list the calculated values of the indirect band gap for  $x = 0.25, 0.5$ , and  $0.75$  in comparison with values from the literature. As already noted for the pure compounds, LDA [16] clearly underestimates the band gap. Also the mBJ-functional [10] and the Hubbard  $U$  correction [77] underestimate the band gap in respect to experimental results [77].

Both our KKR and VASP results consistently confirm that the band gap of rs-Al<sub>x</sub>Sc<sub>1-x</sub>N remains indirect across the entire compositional range. The CPA Bloch spectral functions (Fig. 6) on the primitive unit cell consistently reveal indirect  $\Gamma$ - $X$  band gaps for all compositions that we have considered. However, when examining the band structure in our  $4 \times 4 \times 4$  supercells, it initially appears to have a direct band gap. Nevertheless, further calculations with  $3 \times 3 \times 3$  supercells confirm that the band gap remains indirect.

It is crucial to note that the physical interpretation of the results must remain independent of the arbitrary choice of the supercell for calculations. This effect of an apparent direct band gap can be attributed to a loss of information in the calculation due to the supercell.

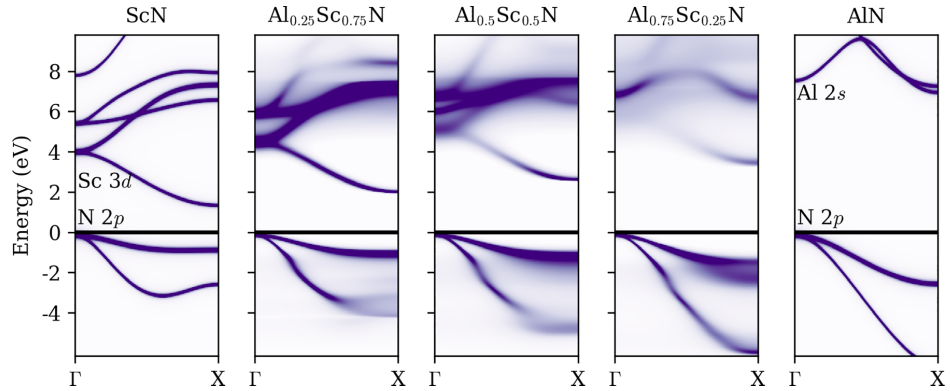


FIG. 6. CPA Bloch spectral functions along the  $\Gamma$ - $X$  path of different compositions of  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . The valence band edge is shifted to 0 eV for better comparability. The labels indicate the prevailing character of the respective valence band maximum and conduction band minimum.

Since we assume infinite translational symmetry for the bulk, we calculate the wavefunction in reciprocal space. This reciprocal cell is known as Brillouin zone. From this reciprocity, a larger supercell in real space leads to a smaller reciprocal cell [21]. Fundamentally, this smaller Brillouin zone must contain the same physical information as the original, larger Brillouin zone, leading to certain  $k$  points becoming degenerate within the smaller Brillouin zone [21]. Through straightforward symmetry considerations we note that most supercells of the rocksalt structure produce a degeneracy of the original  $\Gamma$  and  $X$  points, this is also the case for the  $4 \times 4 \times 4$  supercell. One notable exception to this degeneracy is the  $3 \times 3 \times 3$  supercell. Therefore it is crucial, when investigating the nature of a band gap with SQS to choose one of the following approaches.

(1) A comparison with methods which use the primitive cell such as the CPA.

(2) A carefully chosen supercell size. As different supercell sizes and shapes contain different degeneracies, it is crucial to use different supercells.

(3) The employment of further advanced methods such as band unfolding [78].

(4) The calculation of the matrix elements representing the absorption at the band gap. For an physically indirect band gap which appears as a direct band gap due to the supercell symmetry, the matrix elements will be zero.

Previous DFT calculations by Mohammad *et al.* [10] and Berkok *et al.* [16] predicted a direct fundamental band gap for  $\text{rs-Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . This misinterpretation of the nature of the fundamental band gap can be attributed to the aforementioned degeneracy of the original  $k$  points. In the  $2 \times 2 \times 2$  supercell, which was used by Mohammad *et al.* [10] and Berkok *et al.* [16] the original  $X$  point coincides with the  $\Gamma$  point.

Figure 4 shows also the indirect fundamental band gap for  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  from our VASP and KKR calculations. Neither the linear approximation for low Sc-contents applied in previous studies [12] nor any other polynomial function is a good descriptor for the dependence of the band gap on the composition. Such complex curvatures were observed for other material systems [79]. Experimental results on  $\text{rs-Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$

already indicate the behavior that our calculations predict [12,19]. To extrapolate the band gap (listed in Table II) of  $\text{rs-AlN}$ , Deng *et al.* [12] approximated this relationship as linear. However, our findings indicate that this approximation holds true only for alloys with low Al content.

A better understanding of the correlation between band gap and the composition is available through the Bloch spectral function from CPA calculations, which can be seen in Fig. 6. As the bonding in  $\text{rs-AlN}$  is predominantly ionic, the valence band maximum is made of filled N  $2p$  states while the conduction band minimum is made of empty Al  $3s$  states [80]. For  $\text{rs-ScN}$  the band gap is opened through the interaction between N  $2p$  and Sc  $3d$  states. While the valence band maximum is dominated by bonding N  $2p$  states coupled with the Sc  $3d$  states of  $e_g$  symmetry, the conduction band minimum is formed by the empty Sc  $3d$  states of  $t_{2g}$  symmetry [81,82]. In ScN, the bands in the valence band are flatter than in AlN. This is due to the weaker interaction of the  $d$  and  $p$  states in ScN (compared to the  $s$  and  $p$  states in AlN) and thus a larger atomic distance in ScN.

For the alloy  $\text{rs-Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ , the valence band edge barely changes and only shifts downwards at  $X$  with a higher Al content, as already described above. With an increasing amount of Al, the conduction band edge remain determined by empty Sc  $3d$  states, but vanish till the Sc  $3d$  states completely disappear for pure AlN. Simultaneously, the conduction band edge rise in energy with the concentration of Al through the full composition range. Therefore the band gap increases as already showed in Fig. 4. This is due to a stronger interaction between Sc  $3d$  and N  $2p$  states, caused by a decreased lattice parameter.

The steep increase in the band gap of pure AlN compared to the compounds, which is the major contributor to the complex curvature of the band gap graph, can be attributed to the disappearance of the Sc  $3d$  states with decreasing Sc content.

#### IV. CONCLUSION

For the cubic rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  the lattice parameters deviate positively from Vegard's law with a small bowing

parameter. The fundamental band gap shows a more complex behavior, which can be explained by the vanishing of the Sc 3d band.  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  allows for engineering the band gap over the full range between 1.4 and 7.1 eV. We were also able to show that, contrary to previous reports [10,16], the fundamental band gap in  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  is indirect. A comparison of KKR using alloying theory within the CPA and VASP using supercells showed that both methods yield similar results for  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ . The combination of the two approaches allows a more in-depth investigation of the material system. Although a simple mathematical relation such as Vegard's law cannot describe the dependence of both the direct and fundamental band gap, the CPA provides a direct approach to correlate the composition of the alloy with the band gap for any

given composition. For this, we successfully implemented the LDA-1/2 technique into our Green's functions based KKR method.

#### ACKNOWLEDGMENTS

J.W. thanks Janis K. Eckhardt for helpful discussions. The authors acknowledge computational resources provided by the HPC Core Facility and the HRZ of the Justus-Liebig-University Giessen. We would like to thank Philipp Risius and Marcel Giar of HPC-Hessen, funded by the State Ministry of Higher Education, Research, and the Arts (HMWK), for technical support.

- 
- [1] S. Saada, S. Lakel, and K. Almi, Optical, electronic and elastic properties of ScAlN alloys in WZ and ZB phases: Prospective material for optoelectronics and solar cell applications, *Superlattices Microstruct.* **109**, 915 (2017).
- [2] D. Feezell and S. Nakamura, Invention, development, and status of the blue light-emitting diode, the enabler of solid-state lighting, *C. R. Phys.* **19**, 113 (2018).
- [3] M. Feng, J. Liu, Q. Sun, and H. Yang, III-nitride semiconductor lasers grown on Si, *Prog. Quantum Electron.* **77**, 100323 (2021).
- [4] M. Beeler, E. Trichas, and E. Monroy, III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: A review, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 074022 (2013).
- [5] A. Zakutayev, Design of nitride semiconductors for solar energy conversion, *J. Mater. Chem. A* **4**, 6742 (2016).
- [6] C. Höglund, J. Bareño, J. Birch, B. Alling, Z. Czigány, and L. Hultman, Cubic  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  solid solution thin films deposited by reactive magnetron sputter epitaxy onto ScN(111), *J. Appl. Phys.* **105**, 113517 (2009).
- [7] O. Ambacher, B. Christian, N. Feil, D. F. Urban, C. Elsässer, M. Prescher, and L. Kirste, Wurtzite ScAlN, InAlN, and GaAlN crystals, a comparison of structural, elastic, dielectric, and piezoelectric properties, *J. Appl. Phys.* **130**, 045102 (2021).
- [8] P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins, and R. A. Masut, Impact of applied biaxial stress on the piezoelectric, elastic, and dielectric properties of scandium aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory, *AIP Adv.* **11**, 095017 (2021).
- [9] D. Solonenko, C. Lan, C. Schmidt, C. Stoekel, K. Hiller, and D. R. T. Zahn, Co-sputtering of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  thin films on Pt(111): A characterization by Raman and IR spectroscopies, *J. Mater. Sci.* **55**, 17061 (2020).
- [10] R. Mohammad and S. Katircioğlu, First-principles calculations for the structural and electronic properties of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, *Int. J. Mod. Phys. C* **24**, 1350074 (2013).
- [11] H. A. Al-Britthen, A. R. Smith, and D. Gall, Surface and bulk electronic structure of ScN(001) investigated by scanning tunneling microscopy/spectroscopy and optical absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **70**, 045303 (2004).
- [12] R. Deng, P. Y. Zheng, and D. Gall, Optical and electron transport properties of rock-salt  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , *J. Appl. Phys.* **118**, 015706 (2015).
- [13] N. Farrer and L. Bellaiche, Properties of hexagonal ScN versus wurtzite GaN and InN, *Phys. Rev. B* **66**, 201203(R) (2002).
- [14] H. Vollstädt, E. Ito, S.-i. Akimoto, M. Akaishi, and O. Fukunaga, High pressure synthesis of rocksalt type of AlN, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **66**, 7 (1990).
- [15] Z. M. Ren, Y. F. Lu, H. Q. Ni, T. Y. F. Liew, B. A. Cheong, S. K. Chow, M. L. Ng, and J. P. Wang, Room temperature synthesis of c-AlN thin films by nitrogen-ion-assisted pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* **88**, 7346 (2000).
- [16] H. Berkok, A. Tebboune, A. Saim, and A. H. Belbachir, Structural and electronic properties of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ : First principles study, *Phys. B: Condens. Matter* **411**, 1 (2013).
- [17] D. F. Urban, O. Ambacher, and C. Elsässer, First-principles calculation of electroacoustic properties of wurtzite (Al,Sc)N, *Phys. Rev. B* **103**, 115204 (2021).
- [18] K. Furuta, K. Hirata, S. A. Anggraini, M. Akiyama, M. Uehara, and H. Yamada, First-principles calculations of spontaneous polarization in ScAlN, *J. Appl. Phys.* **130**, 024104 (2021).
- [19] B. Saha, S. Saber, G. V. Naik, A. Boltasseva, E. A. Stach, E. P. Kvam, and T. D. Sands, Development of epitaxial  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  for artificially structured metal/semiconductor superlattice metamaterials, *Phys. Status Solidi B* **252**, 251 (2015).
- [20] B. Alling, A. Karimi, and I. A. Abrikosov, Electronic origin of the isostructural decomposition in cubic  $M_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Hf}$ ): A first-principles study, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 883 (2008).
- [21] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage, Boston, MA, 2021).
- [22] P. Soven, Coherent-potential model of substitutional disordered alloys, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
- [23] M. Czerner, B. Yavorsky, and I. Mertig, The role of non-collinear magnetic order and magnetic anisotropy for the transport properties through nanowires, *Phys. Status Solidi B* **247**, 2594 (2010).
- [24] C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger, Influence of the magnetic material on tunneling magnetoresistance and spin-transfer torque in tunnel junctions: *Ab initio* studies, *Phys. Rev. B* **88**, 094421 (2013).
- [25] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).

- [26] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [27] M. C. Gao, C. Niu, C. Jiang, and D. L. Irving, Applications of special quasi-random structures to high-entropy alloys, in *High-Entropy Alloys*, edited by M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw, and Y. Zhang (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 333–368.
- [28] C. Franz, M. Giar, M. Heinemann, M. Czerner, and C. Heiliger, Band structure and effective masses of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , *MRS Proc.* **1494**, 57 (2013).
- [29] J. Zhang, C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger, Perpendicular magnetic anisotropy in CoFe/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions by first-principles calculations, *Phys. Rev. B* **90**, 184409 (2014).
- [30] M. Rinaldi, M. Mrovec, M. Fähnle, and R. Drautz, Determination of spin-wave stiffness in the Fe-Si system using first-principles calculations, *Phys. Rev. B* **104**, 064413 (2021).
- [31] J. M. Guerra, C. Mahr, M. Giar, M. Czerner, and C. Heiliger, *Ab Initio* calculations of electronic band structure and effective-mass parameters of thermoelectric  $\text{Mg}_2\text{X}_{1-x}\text{Y}_x$  ( $X, Y = \text{Si, Ge, or Sn}$ ) pseudobinary alloys, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 104605 (2018).
- [32] S. Kou and H. Akai, First-principles calculation of transition-metal Seebeck coefficients, *Solid State Commun.* **276**, 1 (2018).
- [33] V. Raghuraman, Y. Wang, and M. Widom, An investigation of high entropy alloy conductivity using first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 121903 (2021).
- [34] J. K. Eckhardt, P. E. Risius, M. Czerner, and C. Heiliger, *Ab initio* description of disorder effects in layered cathode active materials by the coherent potential approximation, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 325501 (2022).
- [35] C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger, Implementation of non-equilibrium vertex corrections in KKR: Transport through disordered layers, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 425301 (2013).
- [36] M. Karabin, W. Mondal, A. Ostlin, W.-G. D. Ho, V. Dobrosavljevic, K.-M. Tam, H. Terletska, L. Chioncel, Y. Wang, and M. Eisenbach, *Ab initio* approaches to high entropy alloys: A comparison of CPA, SQS, and supercell methods, *J. Mater. Sci.* **57**, 10677 (2022).
- [37] K. C. Hass, L. C. Davis, and A. Zunger, Electronic structure of random  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  alloys: Test of the “special-quasirandom-structures” description, *Phys. Rev. B* **42**, 3757 (1990).
- [38] L.-Y. Tian, Q.-M. Hu, R. Yang, J. Zhao, B. Johansson, and L. Vitos, Elastic constants of random solid solutions by SQS and CPA approaches: The case of fcc Ti-Al, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 315702 (2015).
- [39] L.-Y. Tian, L.-H. Ye, Q.-M. Hu, S. Lu, J. Zhao, and L. Vitos, CPA descriptions of random Cu-Au alloys in comparison with SQS approach, *Comput. Mater. Sci.* **128**, 302 (2017).
- [40] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors, *Phys. Rev. B* **78**, 125116 (2008).
- [41] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, Slater half-occupation technique revisited: The LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors, *AIP Adv.* **1**, 032119 (2011).
- [42] J. Koringa, Early history of multiple scattering theory for ordered systems, *Phys. Rep.* **238**, 341 (1994).
- [43] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005).
- [44] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green’s function method—recent developments and applications, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- [45] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [46] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [47] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [48] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [49] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [50] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [51] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [52] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [53] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [54] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, Efficient stochastic generation of special quasirandom structures, *Calphad* **42**, 13 (2013).
- [55] A. van de Walle, M. Asta, and G. Ceder, The alloy theoretic automated toolkit: A user guide, *Calphad* **26**, 539 (2002).
- [56] A. van de Walle, Multicomponent multisublattice alloys, non-configurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit, *Calphad* **33**, 266 (2009).
- [57] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis, *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013).
- [58] J. S. Faulkner and G. M. Stocks, Calculating properties with the coherent-potential approximation, *Phys. Rev. B* **21**, 3222 (1980).
- [59] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [60] C.-L. Fu and K. M. Ho, First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [61] P. Pulay, Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [62] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).


- [63] J. C. Slater and K. H. Johnson, Self-consistent-field  $X\alpha$  cluster method for polyatomic molecules and solids, *Phys. Rev. B* **5**, 844 (1972).
- [64] G.-Q. Mao, Z.-Y. Yan, K.-H. Xue, Z. Ai, S. Yang, H. Cui, J.-H. Yuan, T.-L. Ren, and X. Miao, DFT-1/2 and shell DFT-1/2 methods: Electronic structure calculation for semiconductors at LDA complexity, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 403001 (2022).
- [65] R. R. Pela, M. Marques, and L. K. Teles, Comparing LDA-1/2, HSE03, HSE06 and  $G_0W_0$  approaches for band gap calculations of alloys, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 505502 (2015).
- [66] A. Qteish, P. Rinke, M. Scheffler, and J. Neugebauer, Exact-exchange-based quasiparticle energy calculations for the band gap, effective masses, and deformation potentials of ScN, *Phys. Rev. B* **74**, 245208 (2006).
- [67] A. van de Walle and G. Ceder, Correcting overbinding in local-density-approximation calculations, *Phys. Rev. B* **59**, 14992 (1999).
- [68] H. Nowotny and H. Auer-Welsbach, Über das Scandiumcarbid, *Monatshefte für Chemie* **92**, 789 (1961).
- [69] D. Gall, M. Städele, K. Järrendahl, I. Petrov, P. Desjardins, R. T. Haasch, T.-Y. Lee, and J. E. Greene, Electronic structure of ScN determined using optical spectroscopy, photoemission, and *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B* **63**, 125119 (2001).
- [70] Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff, Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition, *J. Appl. Phys.* **73**, 8198 (1993).
- [71] B. Saha, J. Acharya, T. D. Sands, and U. V. Waghmare, Electronic structure, phonons, and thermal properties of ScN, ZrN, and HfN: A first-principles study, *J. Appl. Phys.* **107**, 033715 (2010).
- [72] B. Biswas and B. Saha, Development of semiconducting ScN, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 020301 (2019).
- [73] H. A. Al-Atabi, X. Zhang, S. He, C. Chen, Y. Chen, E. Rotenberg, and J. H. Edgar, Lattice and electronic structure of ScN observed by angle-resolved photoemission spectroscopy measurements, *Appl. Phys. Lett.* **121**, 182102 (2022).
- [74] R. Pandey, A. Sutjianto, M. Seel, and J. E. Jaffe, Electronic structure of high pressure phase of AlN, *J. Mater. Res.* **8**, 1922 (1993).
- [75] A. Rieger, F. Fuchs, C. Rödl, A. Schleife, F. Bechstedt, and R. Goldhahn, Interplay of excitonic effects and van Hove singularities in optical spectra: CaO and AlN polymorphs, *Phys. Rev. B* **84**, 075218 (2011).
- [76] A. Bakhtatou and A. Meddour, Quasiparticle self-consistent GW study of AlN: Quasiparticle self-consistent GW study of AlN, *Phys. Status Solidi B* **253**, 442 (2016).
- [77] K. Upadhyaya, D. Rao, B. Biswas, R. Kumar, V. Bhatia, A. I. K. Pillai, M. Garbrecht, and B. Saha, Reducing high carrier concentration in rocksalt- $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  with Mg acceptor doping, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 202107 (2021).
- [78] V. Popescu and A. Zunger, Extracting  $E$  versus  $k$  effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities, *Phys. Rev. B* **85**, 085201 (2012).
- [79] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors* (Springer, New York, 2008).
- [80] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride, *Phys. Rev. B* **44**, 9056 (1991).
- [81] W. A. Harrison and G. K. Straub, Electronic structure and properties of  $d$ - and  $f$ -shell-metal compounds, *Phys. Rev. B* **36**, 2695 (1987).
- [82] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations, *Phys. Rev. B* **63**, 155106 (2001).

## 3.2 Veröffentlichung 2: ***Structural, elastic, and electronic properties of cubic zinc-blende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys***

In dieser Arbeit mit dem Titel „*Structural, elastic, and electronic properties of cubic zinc-blende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys*“ (deutsch: Strukturelle, elastische und elektronische Eigenschaften von kubischen  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallen in der Zinkblende-Phase) berechnen wir die strukturellen, elastischen und elektronischen Eigenschaften von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in der kubischen Zinkblendestruktur, sowohl in der ungeordneten Phase als auch in ausgewählten geordneten Phasen. Die zentrale Fragestellung war die Unterscheidung zwischen den ungeordneten Mischkristallen und den geordneten Phasen anhand der vorgenannten physikalischen Eigenschaften.

Lange schien ein großer Bereich der kubischen  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Legierungen aufgrund einer Mischungslücke experimentell nicht zugänglich. Vor kurzem gelang es mit der Molekularstrahlepitaxie diese Mischungslücke zu überbrücken [28]. Die Mechanismen der Stabilisierung im Wachstumsprozess und im Besonderen die Rolle von geordneten Phasen ist allerdings nach wie vor eine offene Frage. Daher bietet diese Arbeit eine Analyse der physikalischen Eigenschaften der ungeordneten Mischkristalle und der geordneten Phasen, um anhand dieser die Phasen im Experiment besser unterscheiden zu können.

Für die Gitterkonstante in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ergibt sich eine fast lineare Abhängigkeit von der Indium-Konzentration  $x$  (Vegard'sche Regel), begleitet von einem stark bimodal ausgeprägtem Verhalten in der Bindungslänge. Die Unterschiede zwischen den geordneten Phasen und der ungeordneten Phase sind gering. Bei den Elastizitätskonstanten zeigt sich für die ungeordnete Phase ein leicht quadratisches Verhalten in Abhängigkeit von  $x$ . Der Unterschied zwischen den geordneten Phasen und der ungeordneten Phase zeigt sich bei keiner anderen Eigenschaft so deutlich wie bei der Elastizität. Damit sind die elastischen Eigenschaften am besten dazu geeignet, die vorliegenden Phasen zu identifizieren. Bei den Phononenmoden zeigen sich bei den geordneten Strukturen die Effekte der Überstruktur, die durch die größeren Einheitszellen zu zusätzlichen Moden führt. Die fundamentale elektronische Bandlücke ist für alle Phasen direkt am  $\Gamma$ -Punkt und zeigt einen Krümmungsparameter von 1,4 eV.

**Structural, elastic, and electronic properties of cubic zinc-blende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys**Jan M. Waack <sup>\*</sup>, Nils A. Schäfer , Michael Czerner, and Christian Heiliger *Institute for Theoretical Physics, Justus Liebig University Giessen, D-35392 Giessen, Germany  
and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University Giessen, D-35392 Giessen, Germany* (Received 3 September 2024; revised 16 October 2024; accepted 22 October 2024; published 5 November 2024)

The cubic phase of the ternary  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy has attracted significant interest as a material for next-generation high-performance electronic and optoelectronic applications. It has recently been demonstrated that epitaxial growth techniques can overcome the miscibility gap in this alloy system, thereby revealing the existence of CuPt-type ordering around  $x \approx 0.5$  [ACS Appl. Mater. Interfaces **15**, 39513 (2023)]. We present a comprehensive theoretical analysis of the structural and electronic properties of the (In, Ga)N alloy in the zinc-blende structure. This study covers both pure phases of InN and GaN, as well as random alloys of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Furthermore, it examines the composition of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  in the ordered phases with CuPt-type ordering and chalcopyrite-type ordering. We establish that the investigated structures are metastable. The results presented include the lattice parameters, elastic constants, and the phononic and electronic band structures. We compare the random phase with the ordered structures and report how the structure affects the properties. This results facilitate the differentiation between the phases in experimental settings.

DOI: [10.1103/PhysRevB.110.195201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.195201)**I. INTRODUCTION**

The development of the blue  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  light-emitting diode (LED) represented a pivotal point in the development of LED technology. Since then, LED technology has significantly advanced, revolutionizing modern lighting and display systems. Thermodynamically,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  prefers the wurtzite (wz) structure over the cubic zinc-blende (zb) structure [1]. However, cubic III-nitrides are a promising material for efficient green and red emitters, eliminating the need for phosphors in white LEDs [2]. Recently, Zscherp *et al.* demonstrated the epitaxial growth of cubic zb- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , finding an ordered structure, which appears to be in a CuPt-type ordering at about  $x \approx 0.5$  [3].

Previous studies on ordered structures in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers did not pay attention to the CuPt-type ordering because different phases were found to be thermodynamically more stable [4]. Three potential representations of the CuPt-type ordered structure, selected to illustrate the ordered superlattice most effectively, are shown in Fig. 1. The first is a (unconventional) primitive cell, which is a  $2 \times 1 \times 1$  supercell of the primitive cell of the zinc-blende structure, but with alternating layers of indium and gallium in the supercell direction. The second is the conventional hexagonal unit cell corresponding to the symmetry-reduced space group 160 or  $R3m$ . In conventional Cartesian coordinates the high-symmetry axis corresponds to the  $z$  direction. The third is the smallest cubic supercell of the CuPt-type ordered structure, corresponding to the  $2 \times 2 \times 2$  supercell of the conventional unit cell of the zinc-blende structure. It can be observed that the high-symmetry axis, which is perpendicular to the

alternating layers, corresponds to the space diagonal here. The relations between the zinc-blende structure and the CuPt-type ordering must be considered when comparing the material properties.

An alternative interpretation of the results in Ref. [3] can be the chalcopyrite structure in combination with uniaxial strain and stacking faults. The chalcopyrite or  $\text{CuFeS}_2$ -type ordering is a  $1 \times 1 \times 2$  supercell of the conventional cubic zinc-blende cell, see Fig. 2. Furthermore, the chalcopyrite structure was found to be energetically the most stable ordered structure and even more stable than the random alloy for strained  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [4].

In this work, we establish that both the selected ordered and randomly disordered structures of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  are metastable. We confirm their metastability by assessing their elastic and dynamic stability. In light of these findings, we proceed with the calculations of the structural, elastic, and electronic properties. The results of said calculations provide a framework for the identification of the ordered and disordered phases in experimental settings.

**II. COMPUTATIONAL METHODS**

This study uses two distinct implementations of density functional theory. The first approach employs the Green's function Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) formalism [5–7]. For the exchange-correlation energy, we use the local density approximation (LDA) by Ceperley and Alder [8], parametrized by Vosko, Wilk, and Nusair [9]. We employ a  $k$  mesh of  $48 \times 48 \times 48$  for Brillouin zone integration, an angular momentum cutoff of  $l_{\text{max}} = 3$ , and place two empty spheres in the unit cell's unfilled tetrahedral and octahedral voids. The Kohn-Sham equations are solved using an Adam-Moulton algorithm, employing a Runge-Kutta method for the

<sup>\*</sup>Contact author: Jan-Matthis.Waack@theo.physik.uni-giessen.de

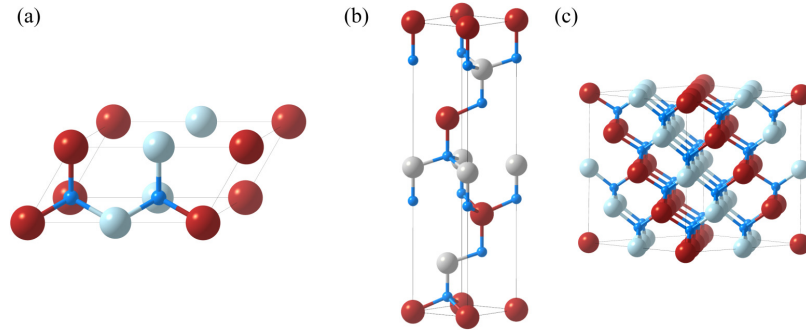


FIG. 1. Three potential representations of the CuPt-type ordered structure were selected to illustrate the ordered superlattice most effectively: (a) primitive cell from  $2 \times 1 \times 1$  supercell of the primitive cell of the zinc-blende structure; (b) conventional hexagonal unit cell; and (c) smallest cubic supercell. Nitrogen is blue, indium is dark red, and gallium is light gray.

initial steps. The convergence is improved using Broyden's second method [10,11] as implemented in Ref. [12]. The electronic properties (band gap, Bloch spectral function) are calculated with LDA-1/2 [13,14] in the implementation described in Ref. [15]. LDA-1/2 provides an accurate description of electronic band gaps in most cases, with computational efficiency similar to LDA, using an approach derived from the Slater transition state.

The second method involves using projector augmented wave functions [16,17] as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [18–21]. Here, we apply the LDA and LDA-1/2 as described above to compare results with the KKR formalism. Furthermore, we apply the strongly constrained and appropriately normed (SCAN) functional [22] for structural and elastic calculations and the modified Becke-Johnson (mBJ) functional by Tran and Blaha [23,24] for the calculation of electronic properties. For Brillouin zone integration, we use a  $k$  mesh of  $9 \times 9 \times 9$ , which reduces to  $5 \times 9 \times 9$  for the CuPt-type ordered structure and  $3 \times 3 \times 3$  for supercell calculations. We apply a plane wave cutoff of

600 eV and a Gaussian smearing of 0.001 eV. The valence electron configuration is  $2s^2 2p^3$  for nitrogen,  $3d^{10} 4s^2 4p^1$  for gallium, and  $4d^{10} 5s^2 5p^1$  for indium. To solve the Kohn-Sham equations, a damped dynamics algorithm was employed [25], accelerated by Pulay's method [26].

The cubic phase of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  exhibits the zinc-blende structure ( $F\bar{4}3m$ , space group No. 216). For pure compound calculations using either method as well as for alloy calculations within KKR (as outlined below), we use the primitive cell containing one (In, Ga) atom and one N atom position. Mixed alloys for VASP calculations are modeled using  $4 \times 4 \times 4$  supercells of the primitive cell, comprising 128 atoms. These supercells feature two distinct sublattices: one fully occupied by nitrogen and the other jointly occupied by indium and gallium. We select supercells with 25%, 50%, and 75% indium, with the remaining (In, Ga) positions occupied by gallium. To generate these supercells, we use the Monte Carlo special-quasirandom structures (SQS) algorithm [27] implemented in the alloy theoretic automated toolkit (ATAT) [28,29] via the python materials genomics (PYMATGEN) library [30]. We select the best five structures for any given composition based on the objective function. The symmetry of all supercells is the triclinic space group 1.

In KKR calculations, mixed alloys are treated using the coherent potential approximation (CPA) [31–33] in the primitive cell. CPA maintains the periodic nature of a crystal by introducing a self-consistent effective medium, allowing us to compute an averaged electron density in  $k$  space, known as the Bloch spectral density [34], which is closely related to the band structure and effectively represents a  $k$ -resolved density of states. In the Bloch spectral density, the electronic states are broadened due to the lifetime of the electron in a Bloch state [34]. CPA provides an accurate alloy description with minimal computational effort but is limited to methods where Green's function is available and cannot describe short-range order effects or element-specific atomic distortions. However, average lattice distortion is well captured [35].

Lattice constants are determined by fitting total energies calculated for different cell volumes using Murnaghan's equation of state [36,37], and these constants are used in further calculations. For VASP calculations, atomic positions are subsequently relaxed using the RMM-DIIS algorithm [26].

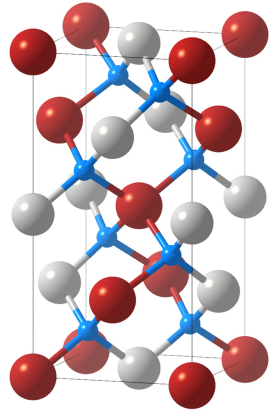


FIG. 2. Conventional representation of the chalcopyrite-type structure. Nitrogen is blue, indium is dark red, and gallium is light gray.

Unless noted otherwise, the structures used for VASP calculations are those with the relaxed atomic positions.

The dynamic and elastic stability of the structures is established by calculating phonon frequencies and elastic tensors as laid out below and verifying that the elastic tensors for each structure are positive definite and there are no imaginary phonon modes [38].

The elastic tensor is calculated from finite differences [39,40]. The PYMATGEN library [30] is utilized to calculate rotations and symmetrization of tensors. For the calculation of the phonon dispersion, the PHONOPY package is used [41,42]. The nonanalytical term corrections are calculated using the method by Gonze *et al.* [43,44].

The high-frequency dielectric tensor and the Born effective charges (for the nonanalytical term corrections of phonon modes) are calculated from the self-consistent response to finite electric fields [45,46].

The KKR calculations are employed to investigate the electronic properties of random alloys, as the Bloch spectral function can be accessed directly. Our primary focus in the VASP calculations is on elastic and structural properties, in addition to a selected subset of electronic properties.

### III. RESULTS

#### A. Pure structures

##### 1. Structural properties

A list of lattice parameters for zb-InN and zb-GaN from this work and for comparison from experimental and other theoretical studies is presented in Table I. The lattice parameters from the SCAN calculations are slightly larger than those from LDA. This observation is not unexpected, as the LDA is known to overbind [60], whereas SCAN can predict the experimental lattice parameters [57,61]. The KKR method yields lattice constants for InN and GaN that are exactly 0.043Å below the results obtained using VASP with LDA. However, a comparison with other material systems, e.g.,  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  [15], indicates that this discrepancy is not a systematic effect but rather a random occurrence. We observe excellent agreement between the lattice parameters calculated here with VASP and LDA and those calculated with LDA in previous works [51,57]. Moreover, the lattice parameters calculated with SCAN agree with experimental results [47,48,54].

##### 2. Elastic properties

The elastic tensor is a tensor of rank 4. Due to symmetry, the tensor components  $C_{ijkl}$  can be reduced to a Voigt notation of  $C_{mn}$  (where  $C_{mn} = C_{nm}$ ). The cubic symmetry of the zinc-blende structure (F43m, No 216) reduces the number of independent nonzero components of the tensor further to 3. These three components are  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ , and  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ . Table II lists the calculated elastic constants of InN and GaN. Both elastic tensors are positive definite, confirming the elastic stability of the structures. Our calculated elastic constants for GaN agree very well with the experimental parameters [65]. Unfortunately, for zb-InN, no experimental measured values are available. However, our calculated values fit well in the broad range of values

TABLE I. Lattice parameter  $a$  and direct band gap from this work and a selection of other works for the pure compounds and the ordered phases of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ .

	$a$ (Å)	$E_g$ (eV)
zb-InN		
This work		
KKR (LDA / LDA-1/2)	4.900	0.11 / 1.65
VASP (LDA / LDA-1/2)	4.943	-0.33 / 1.10
VASP (SCAN / mBJ)	4.993	-0.19 / 0.61
Experimental		
Cimalla <i>et al.</i> [47]	4.986	
Frentrup <i>et al.</i> [48]	5.02	
Schörmann <i>et al.</i> [49]	5.01	0.61
Other calculations		
LDA [50]	4.92	-0.2
LDA [51]	4.947	
OEPx(cLDA) + G0W0 [52]		0.53
GW [53]	4.967	0.59
zb-GaN		
This work		
KKR (LDA / LDA-1/2)	4.413	2.22 / 3.60
VASP (LDA / LDA-1/2)	4.456	1.96 / 3.03
VASP (SCAN / mBJ)	4.503	2.05 / 2.88
Experimental		
Novikov <i>et al.</i> [54]	4.51	
Frentrup <i>et al.</i> [48]	4.506	
Lei <i>et al.</i> [55]	4.50	3.20
Ramrez-Flores <i>et al.</i> [56]		3.30
Other calculations		
LDA [50]	4.46	2.0
LDA [57]	4.463	
SCAN [57]	4.499	
HSE [58]	4.518	3.03
OEPx(cLDA) + G0W0 [52]		3.07
GW [59]		3.32
Ordered zb- $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$		
VASP (SCAN / mBJ)		
CuPt-type	4.757 <sup>a</sup>	0.46 / 1.26
CuFeS <sub>2</sub> -type	4.741 <sup>b</sup>	0.72 / 1.51

<sup>a</sup>In the CuPt-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. Consequently, this parameter is based on a supercell projection, as detailed in the text in the discussion of the lattice parameter of the CuPt-type ordered structure.

<sup>b</sup>In the CuFeS<sub>2</sub>-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. Consequently, the value in this table represents the averaged lattice parameter. The specific lattice parameters for different crystallographic directions are discussed in the text.

calculated *ab initio* [50,63,64] and from empirical values, e.g., by a transformation from wz-InN and wz-GaN [62].

##### 3. Electronic properties

Table I lists the fundamental electronic band gap calculated in this work, with various experimental and theoretical works. For both zb-InN and zb-GaN, the fundamental band gap is direct at the  $\Gamma$  point. For InN, the mBJ functional substantially agrees with the experimental result. The LDA-1/2 method overestimates the band gap for InN due to its incorrect description of the deep-lying In  $d$  states in the valence band

TABLE II. Elastic constants calculated for the pure compounds and the ordered phases of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  with VASP and SCAN. All values in GPa.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>zb-InN</b>			
This work	185	121	81
Other calculations			
transformation from wz [62]	172	119	37
LDA [63]	185	107	80
LDA [64]	187	125	86
LDA [50]	184	116	177
<b>zb-GaN</b>			
This work	281	153	167
Experimental [65]	285	149	157.7
Other calculations			
Transformation from wz [62]	264	153	68
LDA [63]	297	126	154
LDA [50]	296	154	206
<b>zb-<math>\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}</math></b>			
CuPt-type <sup>a</sup>	286	100	70
CuFeS <sub>2</sub> -type <sup>b</sup>	224	139	120

<sup>a</sup>In the CuPt-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. For better comparability, the elastic tensor is rotated to align with the elastic tensor of a cubic cell. The procedure is described in the text, and Table IV lists the full elastic tensor.

<sup>b</sup>In the chalcopyrite-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. For better comparability, the elastic tensor is averaged over the three Cartesian directions. Table IV lists the full elastic tensor.

[13,66,67]. However, for GaN, the LDA-1/2 result agrees better with the experimental value than the mBJ result. This observation is because the mBJ functional tends to underestimate the bandwidth for some bands, where the corresponding states are located at different locations in space [68,69]. The only *ab initio* approach found in the literature to be in excellent agreement with the experimental values for both, InN and GaN, is the computational very high demanding GW approximation [53,59].

Due to the cubic symmetry, the high-frequency dielectric tensor and the Born effective charge tensor (tensors of rank 2) are reduced to one independent nonzero component, the isotropic diagonal element. Table III lists the high-frequency dielectric constants and Born effective charges for zb-InN and zb-GaN. The dielectric constant of GaN (5.0 eV) and InN (7.2 eV) are close to the experimental values, which are 5.1 eV for GaN [70] and 7.0 eV for InN [71]. The calculated Born effective charge of GaN (2.8  $e$ ) is slightly above the experimental value of 2.7  $e$  [72].

#### 4. Vibrational properties

For zb-InN, the calculated phonon frequencies of the optic phonon modes at the  $\Gamma$  point and the measured Raman frequencies from Ref. [3] are listed in Table III. These calculated frequencies are in good agreement with the experimental values. The acoustic phonon modes are numerically zero at the  $\Gamma$ -point, confirming the dynamic stability of the structures.

TABLE III. High frequency dielectric constant  $\epsilon_\infty$ , Born effective charges  $Z^*$  and phonon frequencies at the  $\Gamma$  point  $\omega$ .

	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$			
	GaN	CuFeS <sub>2</sub>	CuPt	InN
$\epsilon_\infty$ (eV)	5.0	5.8 <sup>a</sup>	5.9 <sup>b</sup>	7.2
$Z^*(\text{Ga})$ ( $e$ )	2.8	3.0 <sup>a</sup>	3.0 <sup>b</sup>	
$Z^*(\text{In})$ ( $e$ )		3.0 <sup>a</sup>	2.8 <sup>b</sup>	2.9
$Z^*(\text{N})$ ( $e$ )	-2.8	-3.0 <sup>a</sup>	-2.9 <sup>b</sup>	-3.0
$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	530 (TO)	472	428 <sup>c</sup>	429 (TO)
	760 (LO)	482 <sup>d</sup>	458/479 <sup>c</sup>	580 (LO)
		516 <sup>d</sup>	510/499 <sup>c</sup>	
		551	520 <sup>c</sup>	
		563	623/637 <sup>c</sup>	
		579 <sup>d</sup>	685/667 <sup>c</sup>	
		593		
		606		
		622		
(exp) [3]	551 (TO)			458 (TO)
	737 (LO)			586 (LO)

<sup>a</sup>In the chalcopyrite-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. For better comparability, the dielectric tensor and the tensor of the Born effective charge are averaged to align with the elastic tensor of a cubic cell.

<sup>b</sup>In the CuPt-type ordering, the symmetry of the cubic cell is broken. For better comparability, the dielectric tensor and the tensor of the Born effective charge are rotated to align with the elastic tensor of a cubic cell. The procedure is described in the text.

<sup>c</sup>Due to the nonanalytical term correction, the phonon frequencies shift depending on the direction in reciprocal space. The listed frequencies are those which appear for the different (100) directions of the cubic cell.

<sup>d</sup>This mode is doubly degenerated.

## B. Random alloys

### 1. Structural properties

Figure 3 shows the lattice parameters of the random alloys. The maximum deviation between different random structures of the same composition is below 0.002 Å. The results are approximated by a quadratic equation of the form

$$a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}(x) = a_{\text{InN}}x + a_{\text{GaN}}(1-x) - bx(1-x), \quad (1)$$

which is also known as the quadratic expansion of Vegard's law. The resulting bowing parameter  $b$  is  $-0.003$  Å. The maximal deviation between this second-order approximation and a simple linear approximation, which is the original Vegard's law, is below 0.001 Å. Therefore, depending on the required precision, the bowing can be ignored for zb- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in many cases. The linear Vegard's law is plotted in Fig. 3(a) instead of the quadratic fit to demonstrate this.

This linear behavior is also visible in the overall N-(In,Ga) bond length in the random alloy. Figure 4 illustrates the bond lengths in the random alloy. However, a more detailed analysis reveals a bimodal, nonlinear distribution, where N-In bonds can be clearly distinguished from N-Ga bonds. For both cations, the bond length remains close to that in the pure compound. This behavior was also observed in cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  [73].

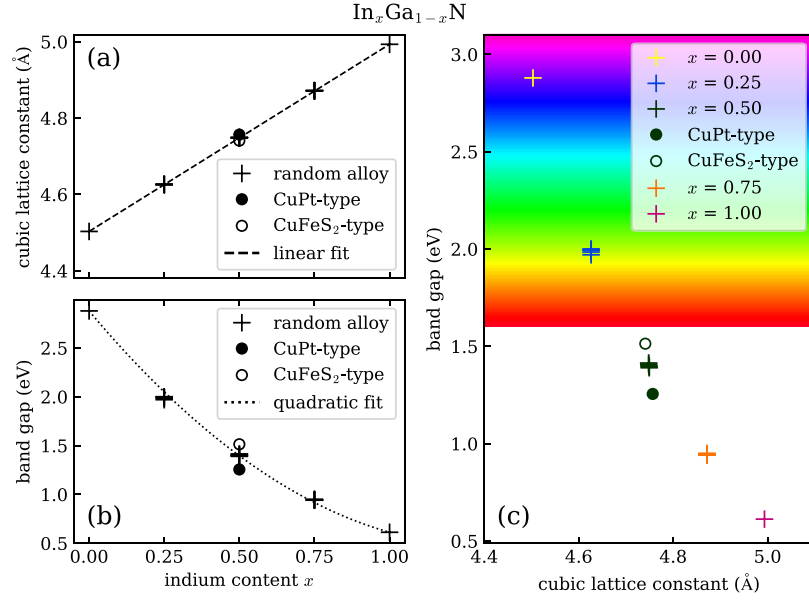


FIG. 3. Cubic lattice constant (a) and band gap (b) for pure compounds, the CuPt-type ordered structure, and SQS structures as a function of the composition. (c) shows the correlation between the cubic lattice constant and the band gap. The rainbow-colored background provides a general representation of the visual spectrum.

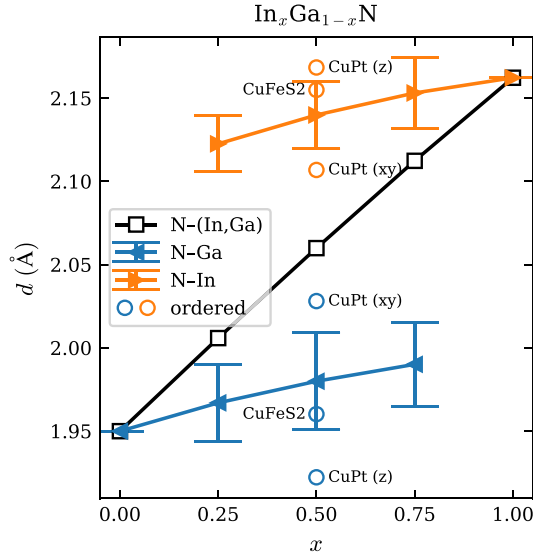


FIG. 4. Bond lengths averaged over all the SQS structures of a given composition. Mean bond lengths of InN<sub>4</sub> tetrahedra (orange  $\blacktriangleright$ ) and mean bond lengths of GaN<sub>4</sub> tetrahedra (blue  $\blacktriangleleft$ ) are shown separately. Error bars show the standard deviation around the mean. The average over all bonds is shown in black  $\square$ . Additionally, the bond lengths of the ordered alloy phases (CuPt-type and CuFeS<sub>2</sub>-type) for InN<sub>4</sub> tetrahedra (orange  $\circ$ ) and GaN<sub>4</sub> tetrahedra (blue  $\circ$ ) are shown.

## 2. Elastic properties

Due to the triclinic symmetry of the supercells, there are 21 independent nonzero components in the elastic tensor. This elastic tensor is positive definite for each structure, demonstrating the elastic stability of the random alloy. Based on Neumann's principle, the cubic symmetry of the elastic tensor needs to be restored to compare the elastic tensors of the supercells with those of the pure structures. This restoration is achieved through the arithmetic mean over all 24 symmetry operations of the point group  $T_d$ , which is the point group of the space group 216:

$$C_{ijkl}^{\text{sym}} = \frac{1}{24} \sum_{\alpha=1}^{24} C_{ijkl}^{(\alpha)}. \quad (2)$$

$C^{(\alpha)}$  is the elastic tensor with the applied transformation  $R^{(\alpha)}$ . The rotation for a tensor of rank four in three dimensions is defined as

$$C_{ijkl}^{(\alpha)} = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \sum_{o=1}^3 \sum_{p=1}^3 R_{im}^{(\alpha)} R_{jn}^{(\alpha)} R_{ko}^{(\alpha)} R_{lp}^{(\alpha)} C_{mnop}. \quad (3)$$

The high symmetry components of the elastic tensor exhibit a quadratic dependence on the composition. The values of a least-squares fitting function with fixed endpoints at  $x = 0$  and  $x = 1$  are

$$C_{11}(x) = (281 - 130x + 32x^2) \text{ GPa} \quad (4)$$

$$C_{12}(x) = (153 - 39x + 7x^2) \text{ GPa} \quad (5)$$

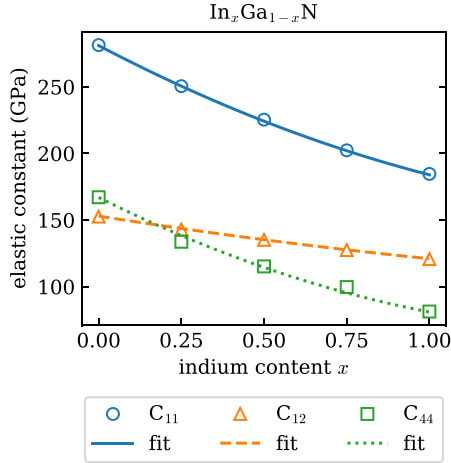


FIG. 5. High symmetry elastic constants for the zb- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  random alloy with quadratic fits.

$$C_{44}(x) = (167 - 124x + 38x^2) \text{ GPa}. \quad (6)$$

Figure 5 shows the values and fitted functions.

### 3. Electronic properties

Figure 3 shows the fundamental band gaps calculated for the SQS structures. For all SQS structures, the fundamental band gap is direct at the  $\Gamma$  point. The maximum deviation in the band gap between different structures of the same composition is 0.03 eV. However, when the fundamental band gap is calculated for the SQS structures, using ideal, rather than relaxed, ion positions, this deviation decreases slightly to 0.02 eV. This observation suggests that ionic relaxation broadens electronic states in the alloy phase.

The band gap energy  $E_g$  in dependence of the composition  $x$  can be approximated by

$$E_g(x) = E_{g, \text{InN}}x + E_{g, \text{GaN}}(1-x) - bx(1-x) \quad (7)$$

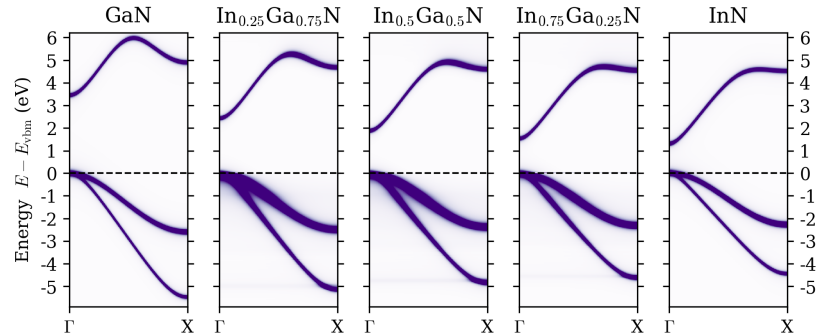


FIG. 6. CPA Bloch spectral functions along the  $\Gamma$ -X path of different compositions of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . The valence band edge  $E_{\text{vbm}}$  is shifted to 0 eV for better comparability.

with a bowing parameter of  $b = 1.4 \text{ eV}$ . This bowing parameter is in excellent agreement with the experimental value of 1.4 eV, measured by ellipsometry [74].

Figure 6 shows the Bloch spectral function of the random alloy. The Bloch spectral function was calculated through the KKR CPA framework. Compared to different material systems like  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  [15], the electronic states show only a slight broadening. The isovalent nature of indium and gallium can explain this effect. It must be noted that the CPA, which calculates the Bloch spectral function, considers only chemical disorder. As discussed above, local structural disorder is another effect that broadens electronic states.

### 4. Vibrational properties

For the random alloy, only dynamic stability is considered here. We found that the dynamic tensor of each supercell is positive semidefinite. This provides that all examined structures are dynamically stable.

## C. CuPt-type structure

### 1. Structural properties

Due to the nature of the CuPt-type ordering, the point group symmetry is reduced from  $T_d$  to  $C_{3v}$ . Figure 1 shows the hexagonal unit cell of the CuPt-type ordering. For the calculation of a cubic lattice parameter comparable with the other values in Table I, the cell is projected onto a cubic supercell equivalent to a  $2 \times 2 \times 2$  cubic unit cell of  $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$  pictured in Fig. 1. Due to different lattice parameters along different directions of the primitive cell, the cubic shape is slightly distorted and the angles deviate  $0.28^\circ$  from the ideal  $90^\circ$ . With this projection, the lattice constant is  $4.757 \text{ \AA}$ , which is just  $0.009 \text{ \AA}$  above the average of both pure compounds but also the variational range for the lattice constant of the SQS structures. Compared to the averaged primitive lattice parameter of GaN and InN, which is  $3.357 \text{ \AA}$ , we found the lattice parameter along the stacking direction increased to  $a_{\text{stack}} = 3.371 \text{ \AA}$  and the lattice parameter along the stacking planes decreased to  $a_{\text{plane}} = 3.355 \text{ \AA}$ .

In the ordered CuPt-type structure, the bimodal distribution of bond lengths observed in the random alloy is further extended. Due to symmetry, each bond type (N-In and N-Ga)

TABLE IV. Full elastic constants calculated for the CuPt-type ordered and chalcopyrite-type ordered  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  with VASP and SCAN. All values in GPa.

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
CuPt-type						
265	113	89	-27	346	63	-
CuFeS <sub>2</sub> -type						
226	141	138	-	221	118	124

can exhibit two distinct bond lengths. These four bond lengths are displayed in Fig. 4.

One of the bond lengths corresponds to bonds along the  $z$  axis, denoted as CuPt ( $z$ ). Interestingly, this bond length deviates from the trend observed in the random alloy: the N-Ga bond becomes even shorter, while the N-In bond grows longer than the respective bond lengths in the pure compounds.

The second bond length applies to bonds primarily oriented in the  $xy$  plane, labeled as CuPt ( $xy$ ). These bonds tend to converge more closely to the average bond lengths compared to the random alloy.

## 2. Elastic properties

Due to the reduced point group symmetry of the CuPt-type ordering, the number of independent, nonzero components of the elastic tensor is increased from three to six. Table IV shows the complete list of components. Since the elastic tensor is positive definite, the elastic stability of the structure is confirmed. Unfortunately, the high-symmetry form of the elasticity tensor for CuPt-type ordering differs in the orientation in Cartesian space compared to the unit cell of the zinc-blende structure. For example, the high-symmetry rotation axis of the threefold rotation in the hexagonal unit cell of the trigonal symmetry is on the  $z$  axis, while in the cubic cell, it is on the space diagonal. Therefore, we apply a rotation of

$$R = \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (8)$$

to the elasticity tensor of the CuPt-type ordered structure, which is one of multiple equivalent rotations from the high-symmetry orientation of the CuPt-type ordering to the high-symmetry orientation of the zinc-blende structure, onto the elastic tensor of the CuPt-type ordered structure by the transformation of a tensor of rank 4 laid out in Eq. (3). Table II lists the resulting tensor components. Due to this rotation, there are additional nonzero components in the tensor, which are  $C_{14} = C_{25} = C_{36} = 21$  GPa,  $C_{45} = C_{46} = C_{56} = 24$  GPa and  $C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = 0.8$  GPa.

## 3. Electronic properties

The fundamental band gap of the CuPt-type ordered  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  is 1.26 eV and also a direct gap at the  $\Gamma$  point. Therefore, the band gap is below the variation range of the band gap of the randomly ordered SQS structures at  $x = 0.5$ . The decreased band gap corresponds well to the increased lattice parameter, reducing interaction between the ions.

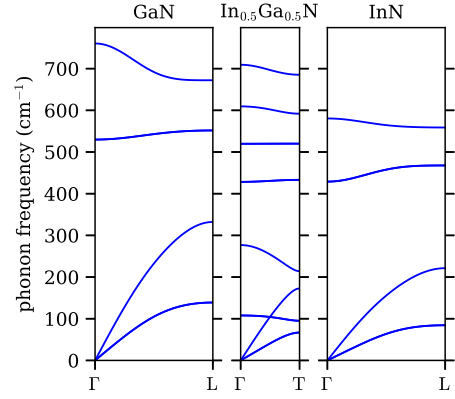


FIG. 7. Phonon dispersion for GaN and InN along the  $\Gamma$ -L path and for  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  in the CuPt-type ordered structure, along the corresponding  $\Gamma$ -T path. The supercell structure of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  causing phonon mode folding, resulting in a doubling of the number of modes.

The high-frequency dielectric tensor and the Born effective charge tensors have in the symmetry of the space group 160 two independent nonzero components, which are  $\epsilon_{\infty,11} = \epsilon_{\infty,22}$  and  $\epsilon_{\infty,33}$  for the high-frequency dielectric tensor and the same elements in the Born effective charge tensors. For better comparability, we applied the rotation  $R$  from Eq. (8) onto the tensors, resulting in isotropic diagonal elements of  $\frac{2\epsilon_{\infty,11} + \epsilon_{\infty,33}}{3}$  and small off-diagonal elements of  $\frac{\epsilon_{\infty,33} - \epsilon_{\infty,11}}{3}$ , respectively the same elements for the Born effective charge tensors. The resulting isotropic diagonal elements, which correspond to the isotropic constant in the cubic symmetry, are listed in Table III.

## 4. Vibrational properties

The CuPt-type ordering of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  is a supercell in the  $[111]$  direction. Therefore, the Brillouin zone is folded back along the  $\Gamma$ -L path. The new high-symmetry point introduced at the boundary of the new Brillouin zone is the T point. To illustrate the backfolding, the phonon dispersion along the  $\Gamma$ -L path for InN and GaN and along the  $\Gamma$ -T path for  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  in the CuPt-type ordered structure are displayed in Fig. 7. The absence of imaginary phonon modes indicates that the structure is dynamically stable. Through backfolding of the acoustic modes, two new optical modes appear at low frequencies. Above the backfolded acoustic modes, there are the original and backfolded optical modes. The first and second bands from above are  $A_1$  modes, representing the former transverse optical (TO) mode. The third and fourth band from above are twofold E modes, representing the former longitudinal optical (LO) mode. Due to the effects of the electrical field, depending on the direction in the reciprocal space at the  $\Gamma$  point, the energy of the modes can be shifted with the effect that the degeneracy of the E modes disappears. For example, for the  $\langle 100 \rangle$  directions of the cubic cell, the frequencies of the six modes, which are original and backfolded optical modes, are degenerated to two sets of

frequencies listed in Table III. The modes at  $428\text{ cm}^{-1}$  and  $520\text{ cm}^{-1}$  are independent of the direction in the reciprocal space and can be therefore described as pure TO-like modes. These calculated frequencies are in excellent agreement with two broad LO-like phonon peaks observed in the experimental Raman spectra at frequencies around  $650\text{ cm}^{-1}$  to  $700\text{ cm}^{-1}$  [3]. Further computational and experimental studies would be valuable in understanding the influence of CuPt-type ordering on the Raman spectrum.

#### D. Chalcopyrite-type structure

##### 1. Structural properties

In the chalcopyrite-type supercell with space group 122, there are two distinct lattice parameters of the cubic cell: One in the supercell direction and one in both directions perpendicular to the supercell direction. The lattice parameter in supercell direction is shortened to  $4.690\text{ Å}$  while the lattice parameter in the perpendicular direction is slightly elongated to  $4.766\text{ Å}$ . The averaged lattice parameter over all three directions is listed in Table I and plotted in Fig. 3.

The structure has two distinct atomic bond lengths: one N–In and one N–Ga bond; Fig. 4 shows both. Both bond lengths deviate clearly towards the averaged bond length from the bimodal distribution in the random alloys.

##### 2. Elastic properties

The number of independent nonzero components doubles to six based on the supercell symmetry. Table IV lists the full elastic tensor. For comparison of the elastic tensor with that of the random alloy, the averaged components are listed in Table II. Unlike the elastic tensor of the CuPt-type ordering, this averaged elastic tensor is in close agreement with that of the random alloy at  $x = 0.5$ .

##### 3. Electronic properties

In the chalcopyrite-type structure, the fundamental band gap is a direct band gap at the  $\Gamma$  point of  $1.51\text{ eV}$ . This band gap increases compared to the random alloy and the CuPt-type ordered structure. The increased band gap corresponds to the decreased lattice parameter and, therefore, the increased interaction between the ions.

The high-frequency dielectric tensor and the Born effective charge tensors have two distinct nonzero components. Table III lists the averaged diagonal elements of the tensors for better comparability.

##### 4. Vibrational properties

The symmetry relationship between the primitive cell of the chalcopyrite-type ordered structure and the primitive cell of the zinc-blende structure is significantly more complex than that of the CuPt-type ordered structure. Table III lists the

calculated frequencies of the original optic modes. The number of modes is increased fourfold due to the supercell effect, while three phonon modes retain double degeneracy.

#### IV. CONCLUSION

We investigated the structural, elastic, and electronic properties of cubic zinc-blende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys through first-principles calculations. Our results reveal significant insights into the material properties of both pure compounds (InN and GaN) and their alloys, including random and CuPt-type ordered structures. We establish the elastic and dynamic stability for the random alloys and the ordered CuPt-type ordered structure.

The SCAN functional is able to describe the lattice parameter of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  accurately. Even though there is a slight bowing in the lattice parameter of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , it can be neglected in many applications. We establish quadratic equations for the elastic tensor components of the random alloys.

It is possible to effectively tune the band gap across the visible spectrum by adjusting the composition  $x$ . A bowing parameter of  $1.4\text{ eV}$  characterizes the fundamental band gap. The isovalent nature of indium and gallium leads to a slight broadening of the electronic states. We also presented evidence that the local disorder, i.e., small displacements of the ionic positions, slightly contributes to the broadening.

Due to its reduced symmetry, the CuPt-type ordering has unique properties, leading to an increased averaged lattice parameter and a decreased fundamental band gap. Furthermore, the elastic tensor components differ significantly from those of the random alloy. Due to the backfolding of the Brillouin zone from the supercell symmetry, the number of phonon modes is doubled. Additionally, the broken symmetry lifts the degeneracy of certain modes in specific directions of the reciprocal space.

On the other hand, the second considered ordered structure, the chalcopyrite structure, integrates more seamlessly with the random alloy, making it significantly different from the CuPt-type ordered structure. However, it remains distinguishable from the random alloy due to its high degree of order. The number of phonon modes increases fourfold, and some degeneracies lift due to the broken symmetry.

The calculated physical properties provide a framework for identifying the ordered and disordered phases in experimental settings.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge computational resources provided by the HPC Core Facility and the HRZ of the Justus Liebig University Giessen. We thank P. Risius and Dr. M. Giar of the HPC Core Facility for technical support.

[1] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, First-principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).

[2] A. David and L. A. Whitehead, LED-based white light, *C. R. Phys.* **19**, 169 (2018).

[3] M. F. Zscherp, S. A. Jentsch, M. J. Müller, V. Lider, C. Becker, L. Chen, M. Littmann, F. Meier, A. Beyer, D. M. Hofmann,

- D. J. As, P. J. Klar, K. Volz, S. Chatterjee, and J. Schörmann, Overcoming the miscibility gap of GaN/InN in MBE growth of cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 39513 (2023).
- [4] L. K. Teles, L. G. Ferreira, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, Theoretical study of strain-induced ordering in cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial layers, *Phys. Rev. B* **69**, 245317 (2004).
- [5] J. Korringa, Early history of multiple scattering theory for ordered systems, *Phys. Rep.* **238**, 341 (1994).
- [6] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter*, edited by J. Zabloudil, R. Hammerling, P. Weinberger, and L. Szunyogh (Springer, Berlin, 2005), Vol. 147.
- [7] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [9] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [10] C. G. Broyden, A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations, *Math. Comp.* **19**, 577 (1965).
- [11] C. G. Broyden, Quasi-Newton methods and their application to function minimisation, *Math. Comp.* **21**, 368 (1967).
- [12] G. P. Srivastava, Broyden's method for self-consistent field convergence acceleration, *J. Phys. A* **17**, L317 (1984).
- [13] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors, *Phys. Rev. B* **78**, 125116 (2008).
- [14] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, Slater half-occupation technique revisited: The LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors, *AIP Adv.* **1**, 032119 (2011).
- [15] J. M. Waack, M. Kremer, M. Czerner, and C. Heiliger, Structural and electronic properties of cubic rocksalt  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  random alloys from *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B* **109**, 075142 (2024).
- [16] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [17] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [18] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [19] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [20] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [22] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- [23] A. D. Becke and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [24] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [25] M. J. Gillan, Calculation of the vacancy formation energy in aluminium, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 689 (1989).
- [26] P. Pulay, Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [27] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, Efficient stochastic generation of special quasirandom structures, *Calphad* **42**, 13 (2013).
- [28] A. van de Walle, M. Asta, and G. Ceder, The alloy theoretic automated toolkit: A user guide, *Calphad* **26**, 539 (2002).
- [29] A. van de Walle, Multicomponent multisublattice alloys, non-configurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit, *Calphad* **33**, 266 (2009).
- [30] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, Python materials genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis, *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013).
- [31] P. Soven, Coherent-potential model of substitutional disordered alloys, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
- [32] M. Czerner, B. Yavorsky, and I. Mertig, The role of non-collinear magnetic order and magnetic anisotropy for the transport properties through nanowires, *Phys. Status Solidi B* **247**, 2594 (2010).
- [33] C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger, Influence of the magnetic material on tunneling magnetoresistance and spin-transfer torque in tunnel junctions: *Ab initio* studies, *Phys. Rev. B* **88**, 094421 (2013).
- [34] J. S. Faulkner and G. M. Stocks, Calculating properties with the coherent-potential approximation, *Phys. Rev. B* **21**, 3222 (1980).
- [35] M. C. Gao, C. Niu, C. Jiang, and D. L. Irving, Applications of special quasi-random structures to high-entropy alloys, in *High-Entropy Alloys*, edited by M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw, and Y. Zhang (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 333–368.
- [36] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [37] C. L. Fu and K. M. Ho, First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983).
- [38] F. Mouhat and F.-X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [39] Y. Le Page and P. Saxe, Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress, *Phys. Rev. B* **65**, 104104 (2002).
- [40] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* **72**, 035105 (2005).
- [41] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, Implementation strategies in phonopy and phono3py, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 353001 (2023).
- [42] A. Togo, First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 012001 (2023).

- [43] X. Gonze, J.-C. Charlier, D. C. Allan, and M. P. Teter, Interatomic force constants from first principles: The case of  $\alpha$ -quartz, *Phys. Rev. B* **50**, 13035 (1994).
- [44] X. Gonze and C. Lee, Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [45] R. W. Nunes and X. Gonze, Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators, *Phys. Rev. B* **63**, 155107 (2001).
- [46] I. Souza, J. Íñiguez, and D. Vanderbilt, First-principles approach to insulators in finite electric fields, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 117602 (2002).
- [47] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, G. Teichert, H. Lu, and W. J. Schaff, Growth of cubic InN on r-plane sapphire, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3468 (2003).
- [48] M. Frentrup, L. Y. Lee, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, F. Massabuau, P. Gupta, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, and D. J. Wallis, X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides, *J. Phys. D* **50**, 433002 (2017).
- [49] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261903 (2006).
- [50] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [51] I. Hattabi, A. Abdiche, F. Soyalp, R. Moussa, R. Riane, K. Hadji, S. Bin-Omran, and R. Khenata, First-principles study of structural, electronic, and optical properties of cubic  $\text{InAs}_x\text{N}_{1-x-y}\text{P}_{1-x-y}$  triangular quaternary alloys, *Chinese Phys. B* **26**, 017303 (2017).
- [52] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev. B* **77**, 075202 (2008).
- [53] J. Furthmüller, P. H. Hahn, F. Fuchs, and F. Bechstedt, Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects, *Phys. Rev. B* **72**, 205106 (2005).
- [54] S. V. Novikov, N. Zainal, A. V. Akimov, C. R. Staddon, A. J. Kent, and C. T. Foxon, Molecular beam epitaxy as a method for the growth of freestanding zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, C3B1 (2010).
- [55] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
- [56] G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R. C. Powell, and J. E. Greene, Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure  $\beta$ -GaN, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).
- [57] F. Tran, J. Stelzl, and P. Blaha, Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids, *J. Chem. Phys.* **144**, 204120 (2016).
- [58] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
- [59] M. Shishkin and G. Kresse, Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators, *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).
- [60] A. van de Walle and G. Ceder, Correcting overbinding in local-density-approximation calculations, *Phys. Rev. B* **59**, 14992 (1999).
- [61] E. B. Isaacs and C. Wolverton, Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 063801 (2018).
- [62] M. E. Sherwin and T. J. Drummond, Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on  $\beta$ -SiC, *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991).
- [63] F. Bechstedt, U. Grossner, and J. Furthmüller, Dynamics and polarization of group-III nitride lattices: A first-principles study, *Phys. Rev. B* **62**, 8003 (2000).
- [64] A. F. Wright, Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN, *J. Appl. Phys.* **82**, 2833 (1997).
- [65] R. J. J. Riobóo, R. Cuscó, C. Prieto, C. Kopitke, S. V. Novikov, and L. Artús, Surface acoustic wave velocity and elastic constants of cubic GaN, *Appl. Phys. Express* **9**, 061001 (2016).
- [66] A. Belabbes, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Electronic properties of polar and nonpolar InN surfaces: A quasiparticle picture, *Phys. Rev. B* **84**, 205304 (2011).
- [67] C. A. Ataíde, R. R. Pelá, M. Marques, L. K. Teles, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Fast and accurate approximate quasiparticle band structure calculations of ZnO, CdO, and MgO polymorphs, *Phys. Rev. B* **95**, 045126 (2017).
- [68] G. Kresse, M. Marsman, L. E. Hintzschke, and E. Flage-Larsen, Optical and electronic properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , *Phys. Rev. B* **85**, 045205 (2012).
- [69] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, D. J. As, M. Feneberg, and R. Goldhahn, Transition energies and direct-indirect band gap crossing in zinc-blende  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , *Phys. Rev. B* **87**, 195210 (2013).
- [70] S. C. Lee, S. S. Ng, H. A. Hassan, Z. Hassan, N. Zainal, S. V. Novikov, C. T. Foxon, and A. J. Kent, Polarized infrared reflectance study of free standing cubic GaN grown by molecular beam epitaxy, *Mater. Chem. Phys.* **146**, 121 (2014).
- [71] P. Schley, R. Goldhahn, C. Napierala, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, and K. Thonke, Dielectric function of cubic InN from the mid-infrared to the visible spectral range, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 055001 (2008).
- [72] A. R. Goñi, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J.-M. Wagner, Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN, *Phys. Rev. B* **64**, 035205 (2001).
- [73] G. P. Srivastava, J. L. Martins, and A. Zunger, Atomic structure and ordering in semiconductor alloys, *Phys. Rev. B* **31**, 2561 (1985).
- [74] H. Vilchis, V. D. Comeán-García, I. E. Orozco-Hinostroza, E. López-Luna, M. A. Vidal, and A. G. Rodríguez, Complex refractive index of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  thin films grown on cubic (100) GaN/MgO, *Thin Solid Films* **626**, 55 (2017).

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine umfassende theoretische Analyse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der kubischen Nitrid-Halbleitersysteme  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  durchgeführt. Der Fokus lag auf der Bestimmung der Gitterparameter, der elastischen Konstanten sowie der phononischen und elektronischen Bandstrukturen. Bei der Untersuchung wurden zuerst die reinen Phasen der jeweiligen Verbindungen untersucht, gefolgt von den zufälligen Mischkristallen und gegebenenfalls geordneten Phasen mit gemischter Zusammensetzung. Dabei wurde auch die (Meta-)Stabilität der untersuchten Strukturen betrachtet.

Bei  $\text{Al}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$  war die zentrale Fragestellung die grundsätzliche Eignung dieses bisher wenig untersuchten Materialsystems für optische Anwendungen. Grundsätzlich zeigt sich, dass durch das nichtlineare Verhalten der Bandlücke mit der Zusammensetzung des Mischkristalls diese besonders im sichtbaren Spektrum graduell eingestellt werden kann. Es ergeben sich jedoch auch Herausforderungen für die Verwendung in optischen Anwendungen: Es zeigt sich in den Mischkristallen eine Verbreiterung der elektronischen Zustände, welche sich in der Verbreiterung von optischen Übergängen widerspiegelt. Zudem ist, entgegen vorheriger Berichte, die fundamentale Bandlücke der Mischkristalle nicht direkt, sondern indirekt. Daher ist bei optischen Prozessen an der fundamentalen Bandlücke immer ein zusätzlicher Quasiimpuls notwendig, was die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Übergangs senkt [2]. Die niedrigste direkte Bandlücke liegt jedoch nur knapp über der fundamentalen Bandlücke.

Die untersuchten Strukturen sind alle (meta-)stabil und daher unter den passenden experimentellen Bedingungen synthetisierbar. Auf der experimentellen Seite sind also weitere Arbeiten sinnvoll, um die Kochsalz-Struktur auch bei hohen Aluminium-Konzentrationen zu synthetisieren. Die elastischen und phononischen Eigenschaften wurden jenseits der Frage der Metastabilität nicht betrachtet und sind daher interessante Punkte für zukünftige (theoretische) Untersuchungen.

Die zentrale Fragestellung bei  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  war die Unterscheidung zwischen den geordneten und den ungeordneten Phasen anhand ihrer physikalischen Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind die elastischen Eigenschaften, darunter der Elastizitätsmodul und die Phononenmoden. Sie unterscheiden sich deutlich, nicht nur zwischen geordneten und ungeordneten Phasen, sondern auch unter den verschiedenen Ausprägungen geordneter Strukturen. Das bietet einen vielversprechenden Ansatz, diese Eigenschaften bei den experimentellen Proben zu vermessen und so Erkenntnisse über die Kristallstruktur zu gewinnen.

In der Summe gibt diese Arbeit also einen breiten Überblick über die physikalischen Eigenschaften von kubischen Nitridhalbleitermaterialien am Beispiel zweier für die technische Umsetzung besonders relevanter Materialsysteme.

Aufbauend auf den umfangreichen Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich weiterführende Fragestellungen. Von großem technischem Interesse sind die Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien. Ein Beispiel sind LEDs auf der Basis von Quantentöpfen. Hier ist die Ausrichtung der elektronischen Bandstruktur verschiedener Materialien zueinander von elementarer Bedeutung [2]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für solche Berechnungen mit Superzellen, die die Grenzfläche abbilden.

Auch im Hinblick auf das Kristallwachstum ergeben sich Fragen, die in Zukunft intensiver untersucht werden sollten. Insbesondere gilt es zu klären, welche Effekte aufgrund mechanischer Verspannung beim epitaktischen Wachstum verschiedener Kristallsysteme auf unterschiedlichen Substraten auftreten. Gleichzeitig ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Entstehung von Gitterdefekten, die über die Grenzfläche hinausreichen, vermieden werden kann. Durch die Berechnung dieser Verspannungseffekte und Gitterdefekte können die Schichtsysteme für das epitaktische Wachstum optimiert werden.

Eine weitere Fragestellung, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbaut, ist die Berechnung von Phononenmoden für zufällige Mischkristalle. Im Rahmen der CPA ergibt sich nicht die Möglichkeit, die benötigten Kraftkonstanten zu berechnen. Daher bleibt hier nur die Möglichkeit, diese mit Hilfe der SQS-Superzellen zu bestimmen. Da zur genauen Bestimmung der Kraftkonstanten wiederum Superzellen dieser Superzellen benötigt werden, erhöht sich der Rechenaufwand erheblich. Zusätzlich muss die zusammengefaltete Dispersionskurve der SQS-Superzelle in eine spektrale Funktion der ursprünglichen Ein-

heitszelle zerlegt werden [29, 30]. Dies ermöglicht tiefe Einblicke in das Verhalten der Phononenmoden in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischkristalle.

Im Hinblick auf die geordneten Strukturen bietet sich als vertiefende Untersuchung noch an, statt Strukturen mit reinen Indium- und Gallium-Schichten auch Strukturen zu betrachten, die aus gemischten Schichten mit unterschiedlichen Mischverhältnissen bestehen. Beispielsweise eine geordnete Schichtstruktur mit einer Schicht aus 80 % Gallium und 20 % Prozent Indium im Wechsel mit einer Schicht aus 80 % Indium und 20 % Gallium.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen für diese und weitere interessante Fragestellungen sowie für den technologischen Fortschritt systematisch zusammengetragen. In diesem Kontext wurde die Relevanz theoretischer Berechnungen zur Prognose von Metastabilität und physikalischen Eigenschaften deutlich gemacht. Die enge Verzahnung von experimenteller Forschung und theoretischer Analyse lässt auch in Zukunft wertvolle Erkenntnisse für technologische Anwendungen erwarten. Auf der Grundlage dieser Arbeit zur theoretischen Untersuchung von kubischen Nitriden werden weitere wichtige Fortschritte möglich sein.

# Literaturverzeichnis

- [1] O. Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20):2653, October 1998.
- [2] H. Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, 2008.
- [3] K. Balasubramanian, S. V. Khare, and D. Gall. Energetics of point defects in rocksalt structure transition metal nitrides: Thermodynamic reasons for deviations from stoichiometry. *Acta Materialia*, 159:77–88, October 2018.
- [4] X. Tao, X. Liu, A. Matthews, and A. Leyland. The influence of stacking fault energy on plasticity mechanisms in triode-plasma nitrided austenitic stainless steels: Implications for the structure and stability of nitrogen-expanded austenite. *Acta Materialia*, 164:60–75, February 2019.
- [5] B. Biswas and B. Saha. Development of semiconducting ScN. *Physical Review Materials*, 3(2):020301, 2019.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [7] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, July 2001.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, November 1965.
- [10] J. F. Janak. Proof that  $\partial E / \partial n_i = \epsilon_i$  in density-functional theory. *Physical Review B*, 18(12):7165–7168, December 1978.
- [11] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 3 edition, 2008.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, August 1980.

- [13] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Physical Review Letters*, 49(23):1691–1694, December 1982.
- [14] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 2020.
- [15] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, March 2002.
- [16] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. *Physical Review B*, 78(12):125116, September 2008.
- [17] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles. Slater half-occupation technique revisited: The LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. *AIP Advances*, 1(3):032119, September 2011.
- [18] A. D. Becke and M. R. Roussel. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8):3761–3767, April 1989.
- [19] J. C. Slater. Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation. *Physical Review*, 82(4):538–541, May 1951.
- [20] A. D. Becke and E. R. Johnson. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 124(22):221101, June 2006.
- [21] F. Tran and P. Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 102(22):226401, June 2009.
- [22] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures. *Physical Review B*, 42(15):9622–9649, November 1990.
- [23] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard. Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3):353–356, July 1990.
- [24] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka. Implementation strategies in phonopy and phono3py. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35(35):353001, June 2023.
- [25] A. Togo. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py. *Journal of the Physical Society of Japan*, 92(1):012001, January 2023.
- [26] H. Berkok, A. Tebboune, A. Saim, and A. H. Belbachir. Structural and electronic properties of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ : First principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 411:1–6, 2013.

- [27] R. Mohammad and S. Katircioğlu. First-principles calculations for the structural and electronic properties of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. *International Journal of Modern Physics C*, 24(10), October 2013.
- [28] M. F. Zscherp, S. A. Jentsch, M. J. Müller, V. Lider, C. Becker, L. Chen, M. Littmann, F. Meier, A. Beyer, D. M. Hofmann, D. J. As, P. J. Klar, K. Volz, S. Chatterjee, and J. Schörmann. Overcoming the Miscibility Gap of GaN/InN in MBE Growth of Cubic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(33):39513–39522, August 2023.
- [29] P. B. Allen, T. Berlijn, D. A. Casavant, and J. M. Soler. Recovering hidden Bloch character: Unfolding electrons, phonons, and slabs. *Physical Review B*, 87(8):085322, February 2013.
- [30] Y. Ikeda, A. Carreras, A. Seko, A. Togo, and I. Tanaka. Mode decomposition based on crystallographic symmetry in the band-unfolding method. *Physical Review B*, 95(2):024305, January 2017.

# Danksagung

Mein Dank gilt all denjenigen, die mich in den letzten Jahren begleitet und – direkt oder indirekt – zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein größter Dank gilt der Arbeitsgruppe Theoretische Festkörperphysik an der Justus-Liebig-Universität Gießen. An erster Stelle steht hierbei Herr Prof. Dr. Christian Heiliger, der mir ermöglicht hat, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich schätze seine Unterstützung, angefangen von der gemeinsamen Konzeption dieses Forschungsvorhabens bis hin zu langen und intensiven fachlichen Diskussionen. Besonders möchte ich sein in mich gesetztes Vertrauen und die umfangreichen Freiheiten zum selbstständigen Arbeiten hervorheben, die er mir gewährt hat. Ich verdanke ihm auch die Möglichkeit, an verschiedenen Konferenzen teilzunehmen und so meinen wissenschaftlichen Horizont erheblich zu erweitern.

Meine Dankbarkeit gilt auch den Koautoren meiner Artikel – Markus Kremer, Nils Schäfer und Dr. Michael Czerner –, die mit zusätzlichen Rechnungen und wissenschaftlichen Diskussionen meine Arbeit bereichert haben.

Darüber hinaus danke ich der gesamten Arbeitsgruppe und im Besonderen ihren (teilweise ehemaligen) Mitgliedern Dr. Marcel Giar, Philip Risius, Dr. Janis Kevin Eckhart, Markus Kremer, Felix Schug, Ather Ahmad, Fabian Engelke, Christian Maas und Maximilian Lauer für unzählige Diskussionen und moralische Unterstützung.

Ich danke Prof. Sangam Chatterjee, Ph.D. für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Matthias Elm und Prof. Dr. Simone Sanna für Ihre Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Prof. Sangam Chatterjee, Ph.D. und Prof. Dr. Matthias Elm danke ich zudem, gemeinsam mit Dr. Mario Zscherp, Dr. Jörg Schörmann und Prof. Dr. Peter Klar für den ergiebigen Austausch über die kubischen Nitride, welchen sie durch Ihre Expertise von experimenteller Seite stets bereichert haben.

Prof. Dr. Simone Sanna danke ich mitsamt den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe zudem für viele spannende Diskussionen im arbeitsgruppenübergreifenden Festkörpertheorieseminar und darüber hinaus.

Bei Dr. Pascal Henkel bedanke ich mich für viele Gespräche im Bereich der DFT und viele weitere Themen.

Außerdem danke ich allen Kolleg:innen und Freund:innen, die mich in den letzten Jahren begleitet und somit einen Beitrag zu meiner persönlichen und wissenschaftlichen Weiterentwicklung geleistet haben. Im Besonderen gilt mein Dank auch denjenigen, die durch ihre Entscheidungen meinen Lebensweg beeinflusst haben und die ich an dieser Stelle gar nicht vollständig aufzählen kann und will.

Nicht zuletzt gehört mein Dank auch meiner Familie, die meinen Weg zu dieser Arbeit stets mit großem Interesse begleitet und unterstützt hat. Meiner Frau Franziska Waack gehört in dieser Danksagung ein ganz besonderer Platz dafür, dass sie mich die ganze Zeit ertragen, mich immer unterstützt und währenddessen auch noch geheiratet hat.