

PARÁMETROS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ENERGÍA PROHIBIDA EN ALEACIÓN CRISTALINA CINC BLENDA DE InAs

César Cabrera Arista^a, German E. Pomachagua Peres^b, Salvador S. Trujillo Peres^a

RESUMEN

El uso de materiales semiconductores como la aleación de arseniuro de indio se incrementa en nuevas aplicaciones, debido a sus propiedades electrónicas y su gran potencial como material optoelectrónico. En el presente estudio se calcularon los parámetros de estructura electrónica y la brecha de energía prohibida del arseniuro de indio con estructura cristalina blenda de cinc. Se usó el método de los orbitales lineales *muffins tin* LMTO con un potencial LDA que emplea la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado, para resolver la ecuación de Schrödinger de la red cristalina del InAs. Las bandas de energía, la densidad de estados y la energía total se calcularon para seis casos diferentes de una pequeña fracción de la carga electrónica de valencia en las esferas vacías de la diagonal en la red. La estructura electrónica presentó una brecha de energía prohibida de 0.408 eV asociada con la energía total mínima de -18.12 Ry cercana a los resultados experimentales.

Palabras clave: Bandas de energía, orbitales lineales *muffins tin*, red blenda de cinc.

PARAMETERS OF ELECTRONIC STRUCTURE AND FORBIDDEN ENERGY IN INAS ZINC BLENDE CRYSTALLINE ALLOY

ABSTRACT

The use of semiconductor materials such as indium arsenide alloy is increasing in new applications, due to their electronic properties and great potential as an optoelectronic material. In the present study, the parameters of electronic structure and the energy-forbidden gap of indium arsenide with zinc blende crystal structure were calculated. The method of the linear muffins tin orbitals LMTO with an LDA potential using the exchange and correlation approximation of a homogeneous spin-polarized electron gas was used to solve the Schrödinger equation of the crystal lattice of the InAs. The energy bands, state density, and total energy were calculated for six different cases of a small fraction of the valence electron charge on the empty diagonal spheres in the lattice. The electronic structure had a forbidden energy gap of 0.408 eV associated with the minimum total energy of -18.12 Ry close to the experimental results.

^a Unidad de Investigación de Ingeniería Química UI-FIQ, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Callao, Av. Juan Pablo II s/n Bellavista, Callao, Perú. ccabreraa@unac.edu.pe

^b Facultad de Ingeniería Mecánica y Energía, Universidad Nacional del Callao.

Keywords: Energy bands, linear orbitals, *muffins*, *tin*, zinc blende net.

INTRODUCCIÓN

Con la acelerada evolución de la sociedad que se vive a nivel global, los implementos tecnológicos que respondan en forma eficiente y versátil a una necesidad específica, a incentivado el desarrollo de numerosas investigaciones en el campo de la física de los materiales. El objetivo de dichas investigaciones es obtener compuestos que brinden un rendimiento más eficaz que los que actualmente están vigentes en los diferentes ámbitos de la ciencia y la tecnología¹.

Los compuestos de los grupos III-V de enlace covalente siempre han sido atractivos como objeto de estudio por sus potenciales aplicaciones, principalmente en los dispositivos electrónicos, como sensores, emisores de luz y foto detectores, entre otros elementos, que hoy constituyen la base de muchos dispositivos empleados en la electrónica moderna². En este grupo se destacan las aleaciones de arseniuro de indio, el arseniuro de aluminio, el Arseniuro de Galio (GaAs) que por sus características tienen gran potencial de ser empleados, entre otros usos, en aplicaciones de radiometría y la construcción de celdas solares³. Los parámetros que caracterizan la estructura electrónica de las aleaciones y compuestos semiconductores como arseniuro de indio (InAs) aumentan su potencial como uno de los materiales electrónicos y optoelectrónicos de uso en nano estructuras, además de constituir también, una ventaja para comprender y analizar el transporte cuántico de materiales semiconductores a esta escala⁴.

En un estudio de 2017 Mendoza-Estrada⁵ reportó los parámetros de estructura electrónica del arseniuro de indio con una brecha prohibida de 0.28 eV en el punto Γ de alta simetría, alejado en un 35% del valor experimental, el modelo para el estudio empleo un funcional de Perdew-Burke-Emzerhof⁶ y la aproximación del gradiente generalizado aumentado GGA en la formulación del pseudo potencial usado para resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la estructura electrónica. Unos años antes en un artículo de 2013 Wang⁷ con cálculos LMTO de primeros principios y usando un potencial de intercambio semilocal de Becke-Johnson en la formulación del potencial efectivo para determinar la estructura electrónica de aleaciones semiconductoras, la estructura de bandas de energía en las direcciones de alta simetría Γ , X, L de la red del compuesto InAs reportó una brecha de energía prohibida que difiere en 3.0 % del valor experimental. Por otro lado, con el uso de nuevos funcionales de energía de intercambio y correlación propuesto por Tran⁸ en 2009, Wang efectuó cálculos de estructura electrónica y reportó parámetros de bandas de energía de la aleación InAs con una brecha de energía prohibida que difiere en 0.24% del valor experimental. Aunque existen otros métodos como la formulación GW de la auto energía de Hedin, que incluyen las fuertes interacciones de los primeros vecinos promediados en la primera zona de Brillouin, usado por Johnson⁹ en 1998, éste reportó los parámetros de estructura electrónica de InAs con una brecha de energía prohibida que discrepa demasiado de los resultados obtenidos con los otros métodos ya mencionados.

El objetivo consiste en determinar los parámetros que caracterizan la estructura electrónica de la aleación InAs con fase cristalina blenda de cinc, usando el método LMTO¹⁰ y las técnicas computacionales a nuestro alcance. Los parámetros de la estructura de bandas en las direcciones cristalográficas de alta simetría Γ - X, Γ - L y Γ - K, así como la brecha de energía prohibida se obtuvieron al resolver la ecuación de Schrödinger con un potencial efectivo en la aproximación LDA que incluye la

contribución de una fracción pequeña de la carga electrónica de valencia residiendo de manera uniforme dentro de las esferas vacías de la diagonal de la red. Este potencial efectivo fue formulado en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT)¹¹ usando la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado¹², modelo empleado para el cálculo de la estructura electrónica del GaP y SiC en 2017 por Cabrera¹³ reportando parámetros de estructura electrónica concordantes con resultados experimentales y que se presenta como una alternativa para el cálculo de la estructura de las bandas de energía de otros materiales semiconductores.

PARTE METODOLÓGICA

La figura 1 resume la metodología desarrollada y en seguida se detalla en extenso cada una de las partes.

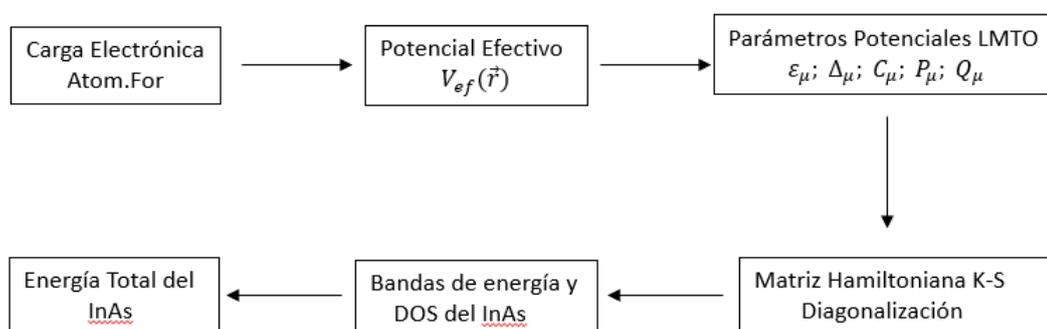


Figura 1. Resumen de la metodología

Carga electrónica

La densidad de carga electrónica total y de valencia del átomo libre de Indio y Arsénico se obtiene del software libre ATOM.FOR de J. P. Desclaux¹⁴ disponible en internet.

Potencial Efectivo

Redistribuida la carga electrónica $\rho(r)$ a las posiciones de las esferas atómicas, con una fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ residiendo homogéneamente en las esferas vacías de la red cristalina sin alterar la densidad del material, se calculó el potencial efectivo LDA^{10,13}. Potencial que contiene toda la información acerca de la red cristalina y considera la aproximación de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado, escrito en unidades atómicas Rydberg tiene la forma:

$$V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi(r')^2 \rho(r') dr' + 2 \int_r^{R_w} \frac{4\pi(r')^2 \rho(r')}{r'} dr' + 2 V_{xc}(r) - \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{T}}^4 \frac{2q_{\vec{R}'}}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|}$$

El último término a la derecha es la contribución al potencial efectivo, de la fracción pequeña q_R de la carga de valencia residiendo en las esferas vacías, cuya posición se denotan por \vec{R} y \vec{R}' en la celda unitaria y \vec{T} denota la posición de las otras esferas vacías de la red cristalina. Para el cálculo de este potencial se requiere el radio de las esferas atómicas y vacías de la red cristalina que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetro de red de InAs y radio de las esferas atómicas R, en *a.u.*

a (Å)	R_{As}	R_{In}	R_{v1}	R_{v2}
6.058	2.729	2.908	2.729	2.808

Parámetros potenciales LMTO

Con el potencial efectivo se resolvió la ecuación de Schrödinger para conocer las funciones de onda parciales dentro de las esferas atómicas y en la región intersticial de la red. Los parámetros potenciales denotados con ε_μ ; Δ_μ ; C_μ ; P_μ ; Q_μ son los requeridos para cumplir la continuidad de la función de onda y su primera derivada energética en aquel punto correspondiente al radio de las esferas atómicas en la red cristalina, lo que permitió constituir la base de orbitales LMTO¹⁰.

Matriz Hamiltoniana de K-S

Con la base de los orbitales LMTO, la ecuación de Kohn-Sham^{11,13} (K-S) de un electrón que interacciona con el potencial efectivo de la red cristalina, se reescribe en forma de una matriz de 9x9 en el espacio de momento cristalino \vec{k} . Matriz que fue diagonalizada con técnicas computacionales que existen en la literatura (fortran o Matlab) para determinar los auto valores y auto vectores en las direcciones de alta simetría de la red cristalina.

Bandas de Energía y la DOS

Los auto valores de la matriz de K-S, calculados para las direcciones de alta simetría de la red cristalina $\Gamma - X$, $\Gamma - L$ y $\Gamma - K$, constituyen la estructura de las bandas de energía $\varepsilon(\vec{k})$. La estructura electrónica fue calculada para diferentes valores de la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de carga electrónica de valencia residiendo en las esferas vacías de la red cristalina. Del análisis directo de la estructura de bandas se obtuvieron los parámetros de estructura electrónica para las direcciones de alta simetría, así como la brecha de energía prohibida y la densidad de estados ocupados (DOS) de la aleación de InAs.

Energía total del InAs

La energía total^{10,11} fue obtenida sumando la integral de los auto valores de energía hasta el último nivel de energía ocupado, la integral de interacción de Coulomb, la integral de energía de intercambio y correlación, más la pequeña contribución a la energía de las esferas cargadas con la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica valencia¹³.

$$E_T = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 d\vec{r}^3 + E_{xc}[n(r)] - \int V_{xc}(r)n(r)dr^3 + \sum_{\vec{R}} q_{\vec{R}}V_{\vec{R}}$$

Esta energía total fue calculada para cada estructura de bandas de energía asociadas a la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica de valencia en las esferas vacías de la red cristalina. Los parámetros de estructura electrónica de la aleación InAs fueron elegidos de aquella estructura de bandas de energía que minimizó la energía total.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estructura electrónica del InAs

Se efectuaron los cálculos de las bandas de energía $\epsilon = \epsilon(k)$ en las direcciones de alta simetría de la red cristalina Γ -L, Γ -X y Γ -K, también se calculó la densidad de estados asociada con las bandas de energía, ambos cálculos para diferentes fracciones de la pequeña carga de valencia que reside fuera de las esferas atómicas y distribuida de forma homogénea en las esferas vacías de la celda unitaria.

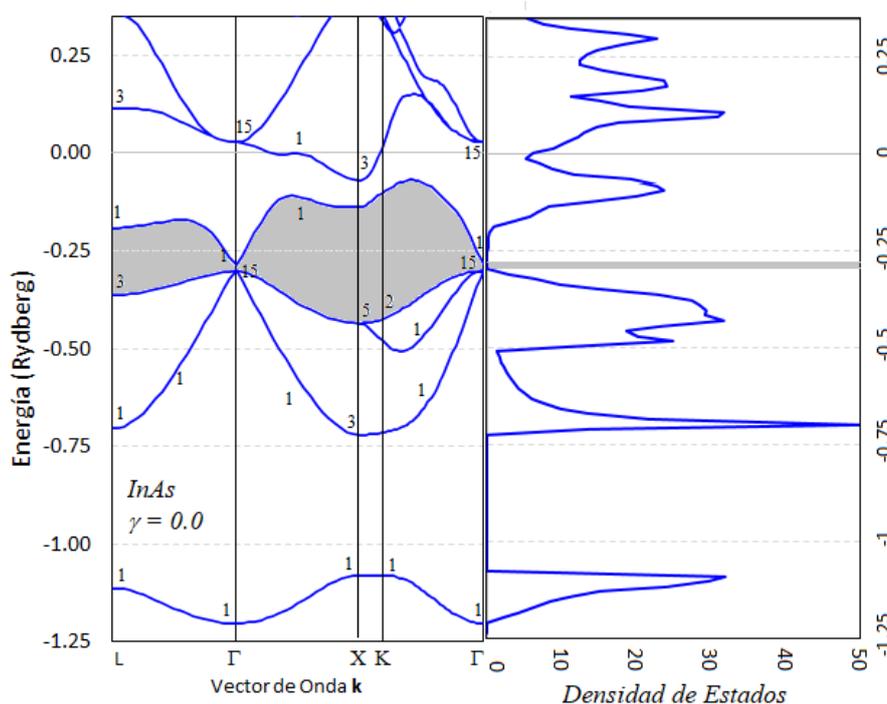


Figura 2. Bandas de energía de InAs, en unidades Ry, obtenida para toda la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ en las esferas vacías de la red.

La estructura de bandas mostrada en la Figura 2, presenta una banda prohibida directa y estrecha en el punto Γ de alta simetría, en el que se ubica el fondo de la banda de conducción Γ_{1v} y el tope de la banda de valencia Γ_{15v} con una brecha directa de $\Gamma_1 - \Gamma_{15} = 0.03$ Ry de energía prohibida, lo que equivale a unos 0.408 eV, valor que se ajusta bien

a lo obtenido con otros métodos, como el reportado por Wang⁷ y cercano al valor experimental¹⁵ 0.417 eV. El perfil de la densidad de estados calculada para este caso de estas bandas de energía, confirma la brecha de energía prohibida obtenida en la estructura de las bandas. Los resultados de la estructura de bandas obtenidas para un menor valor de q_R (80% a 20%) residiendo en las esferas vacías, presenta un ligero corrimiento de las bandas de valencia hacia valores de energía superior y asociadas con una menor brecha de energía prohibida directa entre los puntos Γ_{15} y Γ_1 , que difiere poco del valor a la obtenida para el caso mostrado en la Figura 2. La densidad de estados asociada con esta estructura de bandas confirma el corrimiento y la banda prohibida.

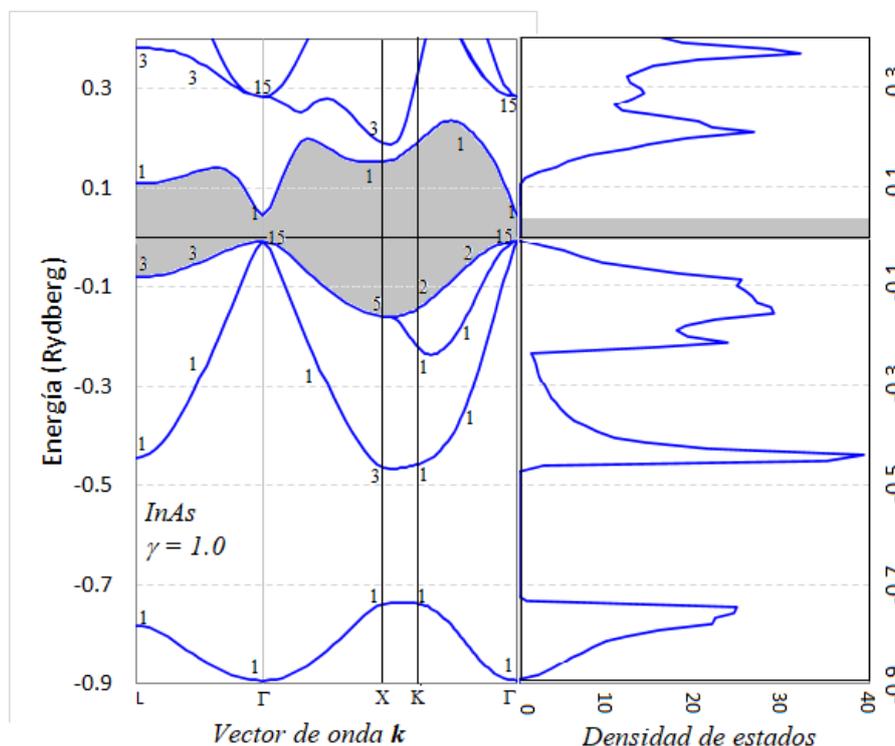


Figura 3: Bandas de energía del InAs, en unidades Ry, obtenida con 0.0% de la fracción q_R de carga de valencia en las esferas vacías.

La Figura 3, muestra los resultados de la estructura electrónica obtenida con un apreciable corrimiento de las bandas de valencia hacia valores de energía superior, que presenta una brecha prohibida directa, también en el punto de alta simetría Γ y que difiere un 55.9 % del valor experimental. Valor que se aleja mucho de la brecha obtenida para el caso de toda la fracción pequeña q_R de carga electrónica de valencia residiendo en las esferas vacías de la red. A continuación, se presenta los parámetros de estructura electrónica de los puntos de alta simetría más representativos, todas obtenidas de la estructura de las bandas de energía que minimiza la energía total.

Tabla 2: Brecha prohibida ϵ_g en los puntos de simetría Γ , X y L respecto al tope de la banda de valencia en el punto Γ , ϵ_L obtenida por Wang⁷ (2013), ϵ_e valor experimental, Vurgaftman¹⁵ (2001).

P.S.	$\epsilon_g(\text{Ry})$	$\epsilon_g(\text{eV})$	$\epsilon_L(\text{eV})$	$\epsilon_{ex}(\text{eV})$
Γ	0.030	0.408	0.416	0.417
X	0.160	2.176	1.440	1.43
L	0.110	1.493	1.225	1.133

La energía total E_T y la energía de Fermi E_F , fue calculada para cada una de las seis estructuras de bandas de energía, las que se presentan a continuación.

Tabla 3: La brecha de energía prohibida en unidades Ry y eV, la energía de Fermi, la energía total de la aleación InAs obtenidas con la base de orbitales LMTO aquí.

γ	$\epsilon_g(\text{Ry})$	$\epsilon_g(\text{eV})$	$E_F(\text{Ry})$	$E_T(\text{Ry})$
0.0	0.030	0.408	-0.295	-18.12
0.2	0.028	0.380	-0.245	-17.47
0.4	0.027	0.370	-0.182	-17.51
0.6	0.025	0.340	-0.129	-17.49
0.8	0.026	0.354	-0.079	-17.67
1.0	0.048	0.653	-0.003	-17.36

Como se puede apreciar en la tabla 3, los resultados muestran una brecha prohibida de 0.408 eV asociada a la estructura de las bandas de energía calculada para $\gamma = 0.0$, que se ajusta a 0.417 eV el valor experimental reportado por Vurgaftman (2001) y comparable a la energía prohibida de 0.416 eV reportado Wang (2013) obtenido con otro tipo de potencial de intercambio y correlación. El resultado de la banda prohibida discrepa mucho del valor 0.78 eV reportado por Johnson⁹ (1998) y del valor 0.31 eV de banda prohibida reportada por remediakis¹⁶ (1999).

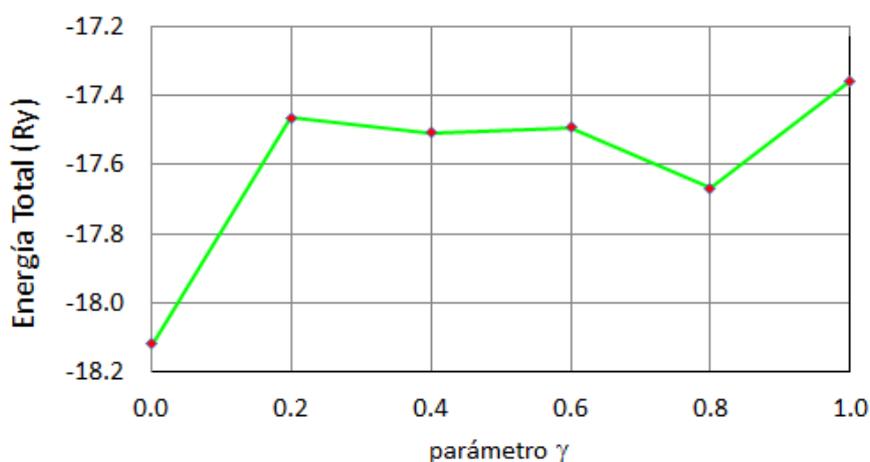


Figura 4: Resultados de la energía Total en unidades Rydberg de la aleación InAs, calculadas con el modelo empleado en el presente estudio.

CONCLUSIONES

El modelo de potencial efectivo LDA usado en la presente investigación, que toma en cuenta: la contribución de aquella fracción pequeña de la carga de valencia en las esferas vacías de la red, el potencial de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado resultó ser bueno para el cálculo de la estructura electrónica del InAs, que presentó una brecha directa de energía prohibida de 0.408 eV que se ajusta muy bien a la banda prohibida experimental¹⁵ de 0.417 eV, ó la obtenida con otras aproximaciones, tal como la banda prohibida de 0.416 eV reportado por Wang⁷ en 2013, ó al valor 0.28 eV reportado por Mendoza-Estrada⁵ en 2017; o al valor 0.259 eV obtenido por Remediakis¹⁶ en 1999. La energía total de 18.12 Ry asociada con la estructura electrónica que presentó una banda prohibida de 0.408 eV y calculada para el caso de toda la fracción pequeña de la carga de valencia en las esferas vacías de la red, resultó de valor mínimo. Para otros porcentajes de la fracción de la carga de valencia en las esferas vacías, la energía total resultó mayor aproximadamente en 0.8 Ry respecto de obtenida para primera estructura de bandas, con $\gamma = 0.0$. La figura 6 y la tabla 3, muestran con detalle los resultados de la energía total calculada para otras fracciones de la pequeña carga de valencia q_R en las esferas vacías de la red. Los resultados nos demuestran que la estructura electrónica: la estructura de bandas y la densidad de estados, obtenida para el 100 o/o de la fracción pequeña de la carga de valencia q_R en las esferas vacías, es la que resultó minimizar la energía total de la aleación InAs.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la unidad de investigación de la Facultad de ingeniería química de la UNAC por el apoyo económico. También se agradece al Dr. S. Trujillo y Mg. Pomachagua por sus aportes en la diagonalización de la matriz y por el análisis de las gráficas, respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Simón G, López W. First Principles calculations of structural and electronic properties of Arsenic compounds XAs (X=In, Al, Sc) Rev. Tumbaga 2011; (6): 173-189.
2. Ahmed, R., Javad, S., Hashemifar, Akbarzadeh, H., Ahmed, M., y Fazal-e-Aleem. Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds. *Computational Materials Science*, (2007); 39, 580–586.
3. Barrera, M., Pla, J., y Rubinelli, F. Simulación numérica de celdas solares de GaAs. *Asades*, (2007); 11, (04): 93-99.
4. Torres-Jaramillo S. Structural and optical study of indium and gallium arsenide nanostructures prepared by magnetron sputtering, Univ. Sci. 24 (3): 523-542, 2019.
5. Mendoza-Estrada, V. et-all, (2017) Structural, elastic, electronic and thermal properties of InAs: A study of functional density Rev. Fac. Ing. Vol.26 46, 81-91.
6. Perdew, J., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996); Phys. Rev. Lett. 77, 3865.

7. Wang, Y., Haitao, Y., Cao, R., Zahid, F. and Guo, H. (2013). Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles, *Physical Review B*, Vol. 23, 87, 235203-1 235203-5.
8. Tran, F. and Blaha, P. (2009); *Physical Review Letters*. 102, 226401.
9. Johnson, K. and Ashcroft, N. (1998). Corrections to density functional theory band gaps *Physical review B*, 23, vol. 58, 15548 - 15556.
10. Skriver, H. (1984). *The LMTO Method: Muffin Tin Orbitals and Electronic Structure* Berlin, Germany, Springer-Verlag.
11. Kohn, W. (1999). Electronic structure of matter wave functions and density functionals *Rev. Mod. Phys.* 5, vol. 71, 1253-1266.
12. McLaren, J. (1991). Parameterized local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations *Comp. Phys. Comms.* 66, 383-391.
13. Cabrera, C. and Poma, M. (2017). Estructura electrónica y energía total de los sistemas cristalinos de Ge, GaP y SiC, *Revista de investigación de Física*. Vol. 20, 2, 1-4.
14. J. P. Desclaux, (1973) Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z=1$ to $Z=120$, *Atomic Data and Nuclear Data tables*. N° 4, Vol 12, 311-406.
15. Vurgaftman, I. and Meyer, J. (2001). Band parameters III-V semiconductors and their alloys *Physical Review B*, 11, vol. 89, 5815-5876.
16. Remediakis, I. and Kaxiras, E. (1999). Band structure calculation for semiconductors within generalized density functional theory, *Physical Review B*, Vol. 59, 8 5536 - 5543.