



Estructura electrónica en aleación de AIP calculada con el método LMTO

César Cabrera *^{1,2}

¹Universidad Nacional del Callao Av. Juan Pablo II S/N, Bellavista, Callao, Perú

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Perú

Recibido 01 marzo 2018 – Aceptado 29 mayo 2018

La estructura electrónica y la energía total de la aleación cristalina de Aluminio-Fósforo (AIP) se estudia usando un potencial local de tipo LDA. Las bandas de energía y la densidad de estados DOS se calculan resolviendo la ecuación de Kohn-Sham para el sólido cristalino con el método LMTO. La estructura electrónica con una banda de energía prohibida de 2.56 eV para una energía total mínima de -19.138 Ry se ajusta bien a los resultados experimentales.

Palabras claves: semiconductores, LMTO, DOS, red cristalina.

Electronic structure in alloy of AIP calculated with the LMTO method

The electronic structure and the total energy of the crystalline alloy Aluminun-Phosphide (AIP) is studied using a local type LDA potential. Energy bands and the density of two States are calculated by solving the Kohn-Sham equation for the crystalline solid with the LMTO method. The electronic structure with a band of forbidden energy of 2.56 eV for energy total minimum of -19.138 Ry fits experimental results.

Keywords: semiconductors, LMTO, DOS, crystal lattice.

1. Introducción

El conocimiento de las propiedades electrónicas de los semiconductores es de gran importancia en la posible aplicación tecnológica del material a escala nanométrica y de particular interés es la aleación cristalina semiconductora de AIP por su gran potencial de aplicación. En la década reciente, en diferentes institutos y universidades de América y Europa se han reportado trabajos de investigación sobre las propiedades electrónicas de la aleación de aluminio-fósforo AIP obtenidas con métodos de primeros principios como la de Y. Wang [1]; o por técnicas experimentales como la Estructura electrónica del AIP a baja presión usando un método semi-empírico de H. R. Jappor [2]; Energía total y módulo de bulk del AIP reportado por A. R. Jivani [3]; en los que se resalta la importancia de la estructura electrónica determinadas usando diferentes métodos teóricos y técnicas experimentales sofisticadas de alto costo y no siempre disponibles a la mano. Aunque existen métodos atomísticos recientes para determinar la estructura electrónica de los materiales semiconductores, es común usar el método de la teoría del funcional de la densidad DFT que usa la aproximación de la densidad de spin local LDA [4], en la que para el término de intercambio y correlación se

pueden usar diferentes tipos de aproximaciones como: la GGA [5], entre muchas otras aproximaciones, que en general muestran una baja estimación de la banda prohibida (gap) de los semiconductores. Aunque recientemente se ha reportado la aproximación MBJ [6] con buenos resultados para las propiedades de transporte electrónico, las bandas de energía y la densidad de estados de la aleación de AIP presentados en este artículo resulta una buena alternativa para determinar la estructura electrónica de aleaciones semiconductoras.

2. Fundamento teórico

De acuerdo al formalismo de W. Kohn [7] la teoría de la estructura electrónica de la materia se fundamenta en la ecuación no relativista de Schrödinger para un sistema de muchos electrones con función de onda Ψ y energía E , la cual es mínima para la correcta densidad de carga electrónica $n(r)$. De acuerdo con el principio variacional de Hohenberg-Kohn [7] y después de efectuar el riguroso cálculo de valores extremos, la energía mínima es la que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger auto-consistente para un simple electrón que interactúa con un potencial efectivo $V_{eff}(r)$, ecuación escrita en unida-

*ccabreraa@unmsm.edu.pe

des atómicas Rydberg es:

$$\{-\nabla^2 + V_{eff}(r) - \epsilon_i\}\varphi_i(r) = 0 \quad (1)$$

con una densidad de carga electrónica, dada por:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j|^2 \quad (2)$$

y el potencial efectivo de la forma:

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (3)$$

donde $V_{xc}(r)$ es el potencial local de intercambio y correlación, con dependencia funcional de la densidad de carga electrónica $n(r)$. Estas ecuaciones ahora son llamadas las ecuaciones auto-consistente de Kohn-Sham (KS). La energía del estado fundamental esta dada por:

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(r)] - \int V_{xc}(r)n(r)dr^3 - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr^3 \quad (4)$$

Ecuación que se puede calcular, puesto que ya se conoce los auto-valores de energía y las funciones de onda después de resolver la ecuación (1). El término $E_{xc}(n(r))$ es la energía potencial de intercambio y correlación, también con dependencia funcional de la densidad de carga electrónica.

3. Datos

En el estado fundamental la estructura cristalina de la aleación Aluminio-Fósforo (AIP) es de tipo blenda de cinc (zinc-blende), con un parámetro de red cristalina de 5.467 ver [1]. Para el fósforo de red cristalina cristalina ortorrómbica el radio de las esferas atómicas se determina con los parámetros de red reportado por N. Aschroft [8]. La tabla (1) muestra el radio de las esferas atómicas que usaremos para el cálculo del potencial efectivo $V_{eff}(r)$ que usaremos para resolver la ecuación de Kohn-Sham.

Radio	AIP	Al	P
$R_{ws}(a.u.)$	2.543	2.991	2.484

Tabla 1: Radio de esferas atómicas de AIP, Al y P.

4. Metodología

Para el cálculo de las bandas de energía, la densidad de estados DOS de la aleación de AIP, se resuelve la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham para el electrón que interacciona con un potencial efectivo del solido cristalino usando el método de los orbitales LMTO-ASA [9]. La energía total se determina resolviendo la ecuación (4) pues la densidad de carga electrónica $n(r)$ y la DOS son conocidas después de haber resuelto la ecuación de Kohn-Sham.

El potencial efectivo de interacción electrónica, que actúa sobre los electrones en la red cristalina del solido, que usamos para resolver la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham para obtener los parámetros potenciales, es un potencial de tipo muffin-tin que depende de la densidad de carga electrónica transferida a la red cristalina y usa como aproximación para el término de intercambio y correlación, el potencial de correlación de un gas homogéneo de electrones reportado por McLaren [10] en 1991. Una vez conocidos los parámetros potenciales se construye la base ortogonal de orbitales LMTO, que usaremos para calcular la estructura de las bandas de energía y la estructura de la DOS de la aleación de AIP.

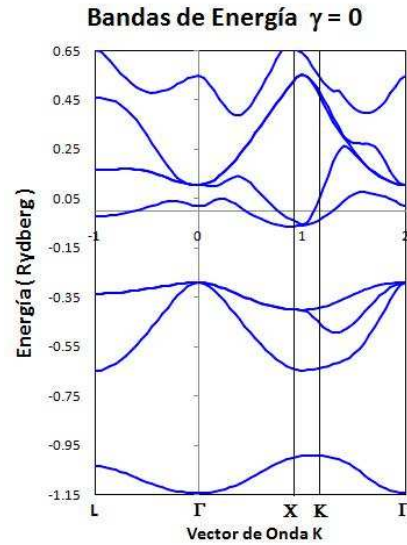


Figura 1: Bandas de energía de AIP, calculadas para $\gamma = 0.0$

5. Resultados y discusión

Conocida la base LMTO ortogonal se resuelve la ecuación de Schrödinger para el sólido cristalino y se obtiene la relación de dispersión $\epsilon = \epsilon(k)$, que técnicamente constituye la estructura de las bandas de energía del sistema. El cálculo de las bandas de energía se efectúa para algunos valores de γ entre 0 y 1, de aquella parte de la carga elec-

trónica transferida a la red cristalina. La estructura de las bandas de energía calculadas para $\Gamma = 0$, se presenta en la Figura 1, en esta se observa un excelente perfil para las direcciones cristalográficas de alta simetría de la aleación de AIP.

Esta gráfica muestra una banda de energía prohibida indirecta (gap indirecto) de $0.188 Ry$ ó $2.56 eV$, entre el tope de la banda de valencia que esta ubicada en el punto Γ_{25} y el fondo de la banda de conducción cerca del punto Chi_5 . Como se puede ver en la Figura 1 esta región de energía prohibida está orientada hacia valores negativos de energía. La estructura de las bandas de energía calculadas para $\gamma = 1.0$, lo que implica una transferencia nula de la carga electrónica hacia las esferas vacías de la red cristalina, se muestra en la Figura 2.

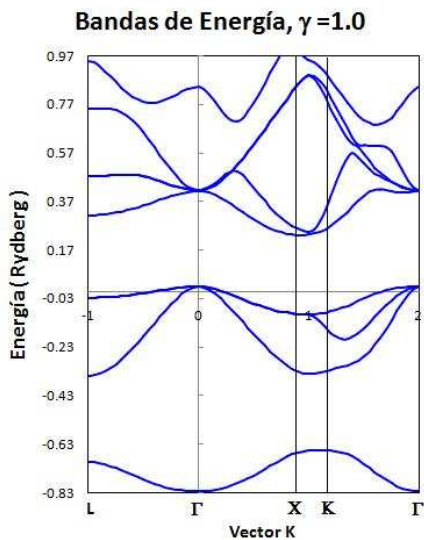


Figura 2: Bandas de energía de AIP, calculadas para $\gamma = 1.0$

Como se aprecia la banda de energía prohibida se ha desplazado hacia valores menos profundos de energía, los puntos de alta simetría en la dirección cristalográfica Γ , cuyos valores son $\Gamma_1 = -0.825 Ry$ y $\Gamma_{25} = -0.019 Ry$, lo que confirma un corrimiento de las bandas de valencia hacia valores negativos menos profundos, la banda de energía prohibida es indirecta y de $0.1765 Ry$ ó $2.4 eV$.

La densidad de estados (DOS) calculada para una máxima transferencia de carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, $\Gamma = 0.0$, se muestran en la Figura 3, esta DOS confirma la banda de energía prohibida entre el tope de los estados de valencia y el fondo de los estados de conducción ubicados en el punto de energía $\epsilon = -0.379 Ry$ y el punto de energía $\epsilon = -0.192 Ry$ respectivamente.

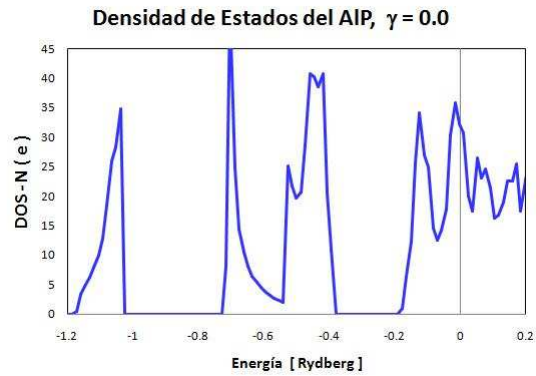


Figura 3: Densidad de estados de AIP, calculadas para $\gamma = 0.0$

La Figura 4. muestra la densidad de estados para $\gamma = 1.0$, una transferencia nula de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina. Se observa un mayor desplazamiento de los estados de valencia y de conducción hacia mayores valores de energía, la brecha de energía prohibida bien definida entre el tope de los estados de valencia con energía $\epsilon = -0.043 Ry$ y el fondo de los estados de conducción con una energía $\epsilon = 0.133 Ry$.

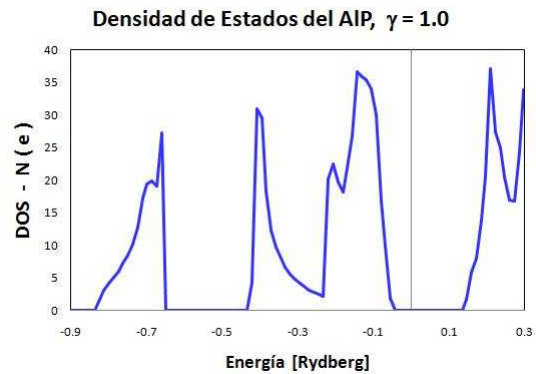


Figura 4: Densidad de estados de AIP, calculadas para $\gamma = 1.0$.

γ	E_{gap} (eV)	E_{Fermi} (Ry)	E_T (Ry)
0.0	2.56	-0.38	-19.14
0.2	2.19	-0.31	-18.99
0.4	1.31	-0.25	-18.81
0.6	1.54	-0.20	-18.76
0.8	1.44	-0.14	-18.88
1.0	2.40	-0.04	-18.64

Tabla 2: El gap de energía, la energía de Fermi, y la energía Total de AIP calculadas para diferentes valores de γ .

La energía total del estado fundamental también se calcula para diferentes valores de transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, tal como se muestra en la tabla 2. Es de $-18.638 Ry$ para

$\Gamma = 1.0$ una transferencia nula de la carga electrónica a las esferas vacías de la red, con una banda de energía prohibida (gap) de $0.1765 Ry$, que equivale a $2.4 eV$ y el sistema aun presenta su carácter semiconductor, para $\Gamma = 0.0$ que corresponde a una máxima transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red, la energía total del sistema es mínima con un valor de $-19.138 Ry$. La Figura 5 muestra los valores de la energía total para otros valores de transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina.

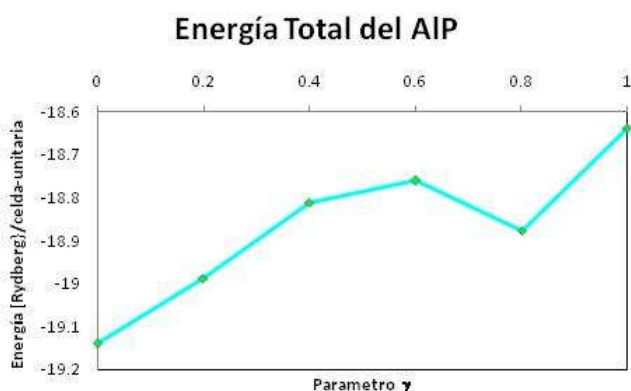


Figura 5: Energía Total de la aleación de AIP.

Conclusiones

La densidad de estados DOS calculada para el valor $\Gamma = 0.0$ una máxima transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, muestra un excelente perfil, se ajusta muy bien a los resultados obtenidos por H. R. Jappor [2] ó de I. N. Remediakis [11] usando métodos experimentales y diferente tipo de orbitales respectivamente. En la DOS calculada para $\Gamma = 0.0$, la banda de energía prohibida queda bien definida con un valor de $0.188 Ry$, aproximadamente $2.56 eV$, que es del orden al valor experimental de $2.52 eV$ reportado en [12], y comparable al valor reportado en otras investigaciones con diferentes métodos. La energía total de $-19.138 Ry$ para $\Gamma = 0.0$, la máxima transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, es la que minimiza la energía total del compuesto de AIP, lo que implica una mayor estabilidad del sistema.

Agradecimientos

Sinceros agradecimientos a la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM y a la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC.

Referencias

- [1] Y. Wang; *Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles*, Physical Review B. **87**, 235203 (2013).
- [2] H. R. Jappor; *Electronic structure of AIP under pressure using semiempirical method*, The Open Cond. Matter Physics Journal. Vol. 3, 1-7 (2010).
- [3] A. R. Jivani; *Total energy, equation of states and bulk modulus of AIP, AIA and AISb semiconductors* Prmana Journal of Physics **1**, vol. 64, 153-158 (2005).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn; *Physics Review B*. **136**, 864 (1964).
- [5] J.P. Perdew; K.Burke, and M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [6] F. Tran, and, P. Blaha; *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [7] W. Kohn; *Rev. Mod. Phys.* **5**, vol. 71, 1253 (1999).
- [8] N. Aschroft; *Solid State Physics*, Holt Rinehart and Wiston, USA, 129 (1976).
- [9] H. L. Skriver; *The LMTO Method: Muffi-Tin Orbitals and Electronic Structure* Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [10] J. M. McLaren; *Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations* Comp. Phys. Comms. **66**, 383-391 (1991).
- [11] I. N. Remediakis; *Band-Structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory* Phys. Rev. B **8**, vol.59, 5536-5543 (1999).
- [12] I. Vurgaftman; *Journal Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).