

Propiedades electrónicas del germanio (Ge) y de los compuestos binarios de galio-fósforo (GaP) y de silicio - carbón (SiC)

C. Cabrera A.¹, M. H. Poma T.²

(Recibido 28/04/2015 / Aceptado 7/07/2015)

RESUMEN

En este trabajo se realiza el cálculo de la estructura electrónica y de la energía total para el estado fundamental del germanio y de los compuestos binarios galio-fósforo y silicio-carbón usando el método LMTO-ASA. Con la teoría del funcional de la densidad (DFT) se calcula un potencial inicial de interacción en la aproximación de la densidad local de spin (LDA) para el término de intercambio y correlación. Con este potencial se resuelve la ecuación de Kohn-Sham para el sistema cristalino y se obtienen las bandas de energía y la densidad de estados (DOS).

Palabras clave: Orbitales LMTO, bandas de energía, densidad de estados.

Electronic properties of germanium (Ge) and binary compounds of gallium - phosphor (GaP) and silicon - carbon (SiC)

ABSTRACT

This paper is the calculation of the electronic structure and the total energy for the ground state of Germanium and binary compounds of gallium-phosphor and Silicon-Carbon using the LMTO-ASA method. A potential initial interaction on the approach of the local density of spin (LDA) for the term of Exchange and correlation is calculated with density functional theory (DFT). Using this potential is solves the Kohn-Sham equation for the Crystal system and energy bands and the density of States (DOS) are obtained.

Keywords: LMTO Orbital's, Energy Band, Density of States.

¹ Dpto. de Física de Estado Sólido, FCF-UNMSM, ccarista@hotmail.com

² Unidad de Posgrado de Física, FCF-UNMSM, Apartado postal 14-0149, Av. Venezuela y Universitaria, Lima Perú, mpoma@unmsm.edu.pe

I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados del cálculo ab-initio de las propiedades electrónicas y de la energía total calculadas con el método LMTO^[1] y la teoría del funcional de la densidad^[2] (DFT) para tres sistemas: el germanio (Ge), los compuestos de GaP y SiC, el Ge con estructura cristalina de diamante (Figura N° 1) y los dos compuestos binarios GaP y SiC con estructura cristalina tipo ZnS o blenda de cinc^[3] ver Figura N° 2.

Las propiedades electrónicas de los tres sistemas cristalinos: las bandas de energía, la densidad de estados (DOS), la brecha (gap) de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, la energía total y la energía de Fermi (E_F) fueron calculados para el estado fundamental ($T = 0$ K).

El germanio es un semiconductor que pertenece al grupo IVA de la tabla periódica, con número atómico $Z = 32$, presenta una configuración electrónica de valencia Ge ($4s^2 4p^2$) y estructura cristalina de diamante de germanio constante de red $\alpha = 5.657 \text{ \AA}$ ^[3],^[9] como se aprecia en la Figura N° 1.

α

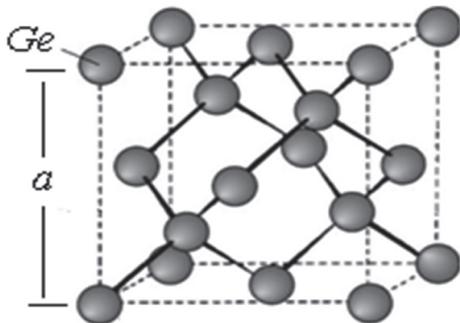


Figura N° 1. Estructura cristalina tipo diamante del germanio.

Mientras que los compuestos binarios de galio-fósforo (GaP) y de silicio-carbón (SiC), sistemas con estructura cristalina tipo ZnS o blenda de cinc, con parámetros de red $\alpha = 5,45 \text{ \AA}$ ^[3],^[9] para el GaP y para el SiC $\alpha = 4,348 \text{ \AA}$ ^[3],^[9], ver la Figura N° 2.

El fósforo (P) y el galio (Ga) con números atómicos $Z_1 = 15$ y $Z_2 = 31$ son elementos que pertenecen al grupo VA y IIIA de la tabla periódica. Tienen configuración electrónica de valencia P ($3s^2 3p^3$) y Ga ($4s^2 4p^1$).

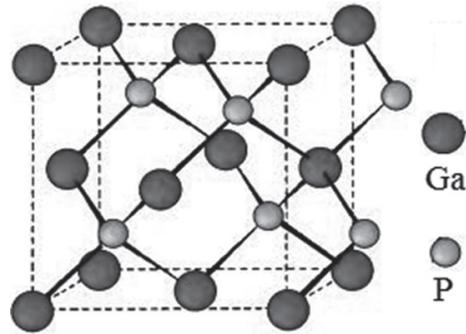


Figura N° 2. Estructura cristalina tipo Zinc blende del galio-fósforo y SiC.

Mientras que el carbono y el silicio que pertenecen al grupo IVA de la tabla periódica, tienen configuración electrónica de valencia C ($2s^2 2p^2$) y Si ($3s^2 3p^2$). Los tres sistemas el Ge, el GaP y el SiC tienen estructura cristalina abierta, con regiones sin ocupación atómica a lo largo de la diagonal de la red cúbica, como se puede apreciar en la Figura N° 1 y Figura N° 2.

II. MODELAMIENTO

El Formalismo de la DFT

Formalmente en la teoría del funcional de la densidad (DFT)^[2] la estructura electrónica de un sistema queda determinada resolviendo la ecuación autoconsistente de Kohn-Sham^[4] de un electrón que interacciona con un potencial efectivo que contiene toda la información del sistema. Ecuación que escrita en unidades atómicas es de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r})$$

1

En el formalismo de la DFT el campo de potencial efectivo que depende de la densidad de la carga electrónica $n(r)$ contiene los siguientes términos:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2$$

En esta ecuación $V(\vec{r})$ se representa la contribución de los núcleos al potencial efectivo, el término que le sigue a la derecha es la contribución clásica de Coulomb al potencial; el término $V_{xc}(\vec{r})$ es la contribución de la correlación de intercambio al potencial efectivo y depende de la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, que en la aproximación de la LSDA [5], [6] está dada por:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = -0.9305 \int [n(\vec{r})]^{4/3} d^3\vec{r} \quad 3$$

La densidad de carga electrónica de la que depende el potencial efectivo, dada en la ecuación (2), está definida por:

$$n(\vec{r}) = \sum_j f_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad 4$$

En esta ecuación f_j es el número de ocupación del orbital $\psi_j(\vec{r})$ y es una cantidad que varía entre $0 \leq f_j \leq 1$.

A causa de la introducción de las esferas vacías en las regiones sin ocupación atómica de la diagonal del cristal, existe una interacción entre ellas cuando contengan parte de la carga electrónica, por lo que se debe de sumar al potencial efectivo el término que describe la interacción entre estas esferas. Este término adicional es bien formulado por H. J. Nowak [7] y es de la forma:

$$V_M = - \sum_{\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{T}}' \frac{2q_{\mathbf{R}'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \mathbf{T}|} \quad 5$$

El apóstrofe (') en la doble sumatoria, nos indica que debemos de excluir el término al efectuar la sumatoria. Al incluir este nuevo término $\mathbf{R} = \mathbf{R}' + \mathbf{T}$ en la ecuación (2) para el potencial se tiene ahora un potencial efectivo completo para el sólido cristalino.

Métodos y Técnicas

Para determinar las propiedades electrónicas de los sistemas cristalinos de Ge, GaP y SiC, primero se debe conocer el potencial efectivo dado por la ecuación (2), potencial que ya contiene toda la información sobre la estructura cristalina del sólido. Este potencial que actúa sobre los electrones, es un potencial inicial de tipo Muffin Tin que se calcula usando el método de integración de Simpson junto con la densidad de carga electrónica $n(\vec{r})$ del átomo libre, que está dada por la ecuación (4).

Para el caso de sistemas con estructura cristalina abierta, tal como la de Ge, los compuestos binarios de GaP y SiC, en las regiones sin ocupación atómica se introducen esferas vacías^[8] de igual tamaño a las esferas atómicas, cargadas con una parte de la carga electrónica de valencia que está fuera de su esfera atómica y alrededor de las otras esferas atómicas en la red cristalina.

Con este potencial efectivo ya conocido se resuelve la ecuación (1) de Kohn-Sham usando la base de los orbitales lineales Muffin-Tin o método LMTO de Hans L. Skriver^[10] y se calculan los parámetros potenciales LMTO, requeridos para formular la matriz Hamiltoniana del sólido en la base LMTO. Este método utiliza la aproximación de las esferas atómicas (ASA) y la teoría del funcional de la densidad (DFT) de Hohenberg-Kohn^[2] en su forma local. Las propiedades electrónicas como la estructura de las bandas de energía, la densidad de estados DOS se determinan al diagonalizar la matriz Hamiltoniana para el sólido, de las cuales se determina la brecha de energía prohibida (gap) entre la banda de valencia y la banda de conducción.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las propiedades electrónicas de los sistemas cristalinos de Ge, GaP y SiC obtenidos en el presente trabajo corresponden a la estructura electrónica para

el estado fundamental ($T = 0 \text{ K}$) de los tres sistemas. La densidad de carga $n(\vec{r})$ usada para el cálculo del potencial efectivo del sólido cristalino es la densidad electrónica del átomo libre que se obtuvo a partir de las soluciones de la ecuación de Schrödinger del átomo libre, que para el sistema de Ge, se muestra en la Figura N° 3.

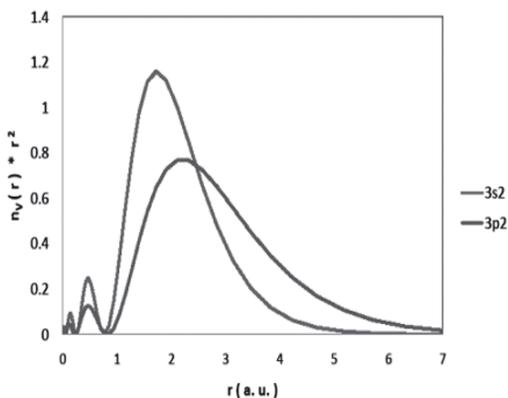


Figura N° 3. Densidad de carga electrónica de valencia 4s2 y 4p2 del Ge.

Conocida la densidad de carga electrónica se calcula el potencial efectivo considerando el término de intercambio y correlación en la aproximación de la densidad de spin polarizado bien discutido por J. M. McLaren [11] en 1990. Este potencial efectivo contiene toda la información sobre la estructura cristalina del sólido, para el sistema de Ge, se muestra en la Figura N° 4.

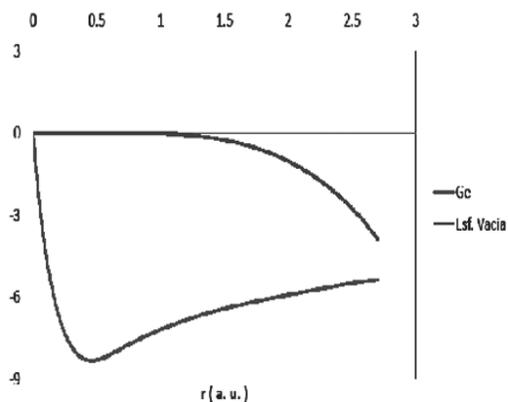


Figura N° 4. Potencial efectivo en las esferas atómicas y vacías del sólido cristalino de Ge.

Con este potencial local ya conocido se resuelve la ecuación de Schrödinger para los

sistemas de Ge, GaP, SiC y se obtienen los parámetros potenciales de la base LMTO, que son necesarios para construir la matriz hamiltoniana del Ge, GaP y SiC en la base LMTO ortogonal.

Luego la matriz hamiltoniana de cada sistema Ge, GaP y SiC se diagonaliza en el espacio recíproco para cada uno de los distintos valores que toma el momento cristalino o vector de onda \mathbf{k} , lo que permite conocer la estructura de las bandas de energía en las diferentes direcciones $L-\Gamma, \Gamma-\Delta-X, X-K-\Gamma$ [12], direcciones cristalográficas de alta simetría.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran unas bandas de energía con un excelente perfil, similar a la estructura de bandas que se ha obtenido con otros métodos, tales como los que ha obtenido C. S. Wang [13] usando la base de los orbitales Gaussianos, o las que ha obtenido J. A. Majewsky [14] en 2004 usando un método semiempírico.

La Figura N° 5 muestra las bandas de energía del Ge, obtenidas con el apantallamiento de la base LMTO. En esta gráfica se aprecia la brecha de energía prohibida entre las bandas de valencia y de conducción.

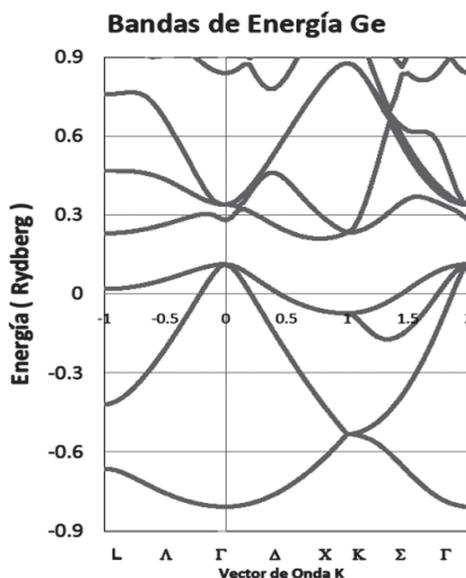


Figura N° 5. Resultado de las bandas de energía en unidades Rydberg para el Ge.

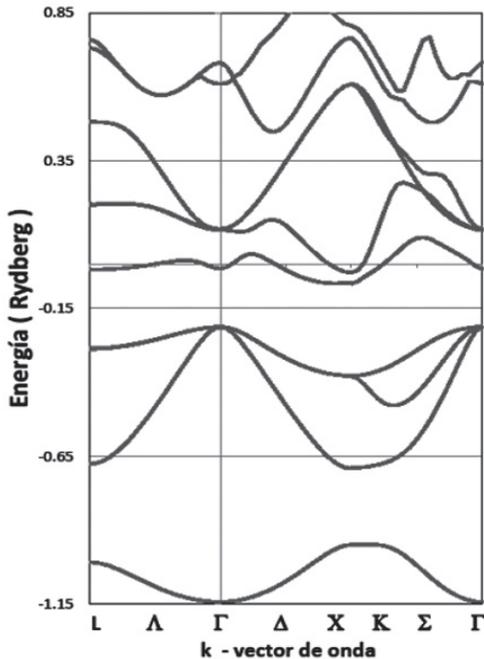


Figura N° 6. Resultado de las bandas de energía en unidades Rydberg para el GaP.

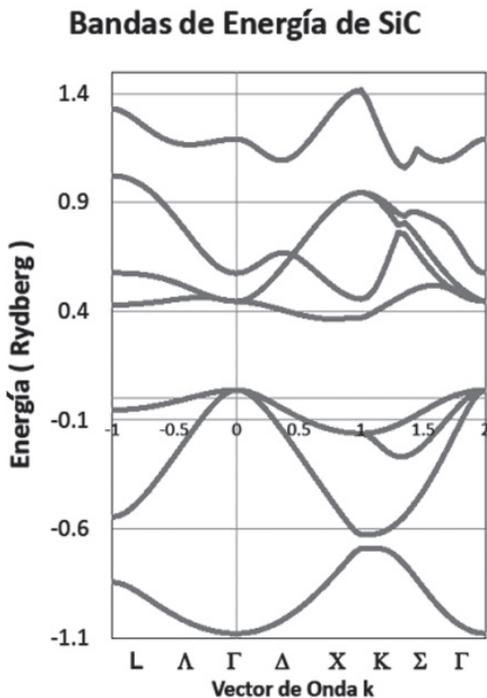


Figura N° 7. Resultado de las bandas de energía en unidades Rydberg para el SiC.

Los resultados para las bandas de energía calculadas para el sistema de GaP se aprecian en la grafica de la Figura N° 6 y

las bandas de energía calculadas para el sistema de SiC se muestran en la gráfica de la Figura N°7. En ambos casos se puede observar una brecha indirecta de energía prohibida (gap), tanto para el sistema de GaP como para el sistema de SiC.

Por otro lado la densidad de estados DOS, calculados para el sistema de Ge que se muestra en Figura N°8 confirma una pequeña brecha de energía prohibida de 0.7eV entre la banda de valencia y la banda de conducción, que concuerda muy bien con el gap de 0.75 eV para el estado fundamental de Ge publicada en la literatura^[15] en 2012.

Mientras que la DOS calculada para los sistemas de GaP y SiC, que se presentan

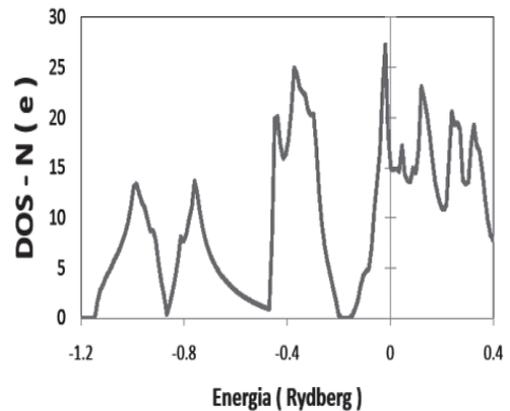


Figura N° 8. Resultados para el sistema de Ge, la energía se da en unidades Rydberg.

en las gráficas de la Figura N° 9 y de la Figura N°10, muestran una mayor brecha de energía prohibida. Para el sistema de GaP se obtiene una brecha de 0.146 Ry de energía prohibida, lo que corresponde a 1.986 eV y que resulta un valor cercano al gap de 2.32 eV que se encuentra para el sistema de GaP publicada en la literatura^[15] en 2012.

Para el sistema de SiC se obtiene una brecha de 0.1495 Ry de energía prohibida, lo que corresponde al valor de 2,03 eV, que también es cercano al gap de 2,3 eV para SiC publicado por W. A. Harrison^[16] y al valor de 2,4 eV publicado en 2008 por T. Hornos^[17].

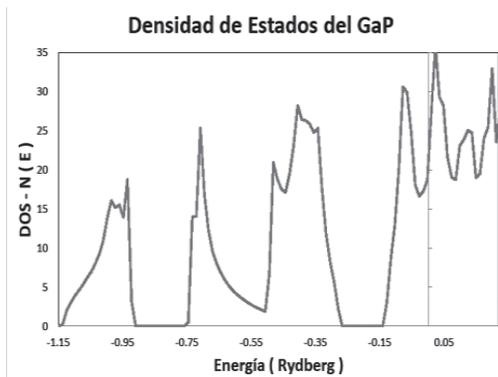


Figura N° 9. Resultados para el sistema de GaP, la energía se da en unidades Rydberg.

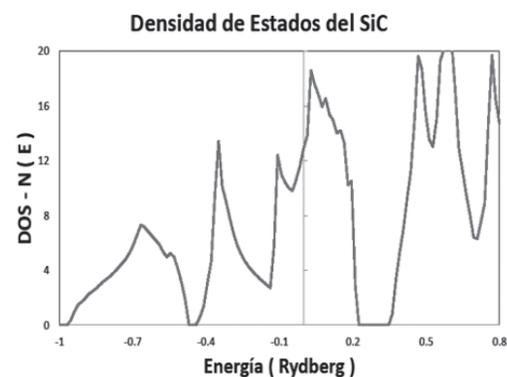


Figura N° 10. Resultados para el sistema de SiC, la energía se da en unidades Rydberg.

Conocida la densidad de estados, se procede a calcular la energía total por celda unitaria de cada uno de los tres sistemas: Ge, GaP y SiC. Para el sistema de Ge se obtiene una energía total de -17,11 Ry, que corresponde a -232,7eV, para el sistema de GaP se obtiene una energía total de -18.892 Ry, que corresponde a -256,93 eV. Para el sistema de SiC se obtiene una energía total de -21,58 Ry, que corresponde a -293,49 eV.

IV. Conclusiones

La estructura electrónica: las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) para el Ge y el GaP son excelentes y comparables a resultados obtenidos con la base de los orbitales Gaussianos de C. S. Wang^[13]. La estructura electrónica del SiC calculada con la base de los orbitales LMTO

muestra un excelente perfil. Tanto en la estructura de las bandas de energía, como en la densidad de estados DOS se obtienen la brecha de energía prohibida, para Ge el valor es $E_{gap} = 0,052 Ry = 0,705 eV$, para el GaP el valor es $E_{gap} = 0,146 Ry = 1,986 eV$, para el SiC el valor es $E_{gap} = 0,149 Ry = 2,03 eV$. Resultados que concuerdan con los datos experimentales publicados por Charles P. Poole Jr.^[18] para el Ge, $E_{g-exp} = 0,89 eV$, para el GaP $E_{g-exp} = 2,38 eV$ y para el SiC $E_{g-exp} = 2,4 eV$.

V. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC por el financiamiento parcial de la Tesis.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nowak HJ. Conferencias sobre cálculo de la estructura electrónica con el método LMTO, Bogotá, Colombia, 1991.
- [2] Kohn W. Nobel lecture: Electronic Structure of matter wave functions and density functionals. Review of Modern Physics. 1999; 71 (5).
- [3] Ashcroft NW, Mermin ND. Solid State Physics. New York: Holt: Rinehart and Winston; 1976.
- [4] Kohn W, Sham LJ. Physical Review. 1965; 140:1133.
- [5] Von Barth U, Hedin L. Journals Physics C. 1972; 5:1629.
- [6] Perdew J, Zunger A. Spind Density Functional Theory. Physical Review B. 1980; 30:5048.
- [7] Nowak HJ. Cálculo de estructura electrónica en semiconductores de estructura zincblende, Rev. Concytec. 1993.
- [8] Cabrera C. Uso de la corrección de auto-energía en el cálculo de la estructura electrónica de sólidos cristalinos [Tesis]. Lima: Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM; 1996.
- [9] Cohen M, Chelikowsky JR. Electronic Structure and Optical Properties of semi-

- conductors, Second Edition. Berlin: Springer – Verlag; 1989.
- [10] Skriver HJ. The LMTO Method, New York: Springer; 1984.
- [11] McLaren JM. Parameterized local spin density exchange correlation energies and potentials for electronic structure calculations. Computer Physics Communications.1991; 66: 383 – 391.
- [12] Joshua SJ. Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State Physic.IOP Publishing Ltd.; 1991.
- [13] Wang CS. First principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, ZnSe. Physical Review B. 1981; 6(24).
- [14] Majewsky JA. Advances in the theory of electronic structure of semiconductors. Physical State Solid C. 2004; 1(8): 2003 – 2027.
- [15] Meléndez JJ. Física del estado sólido. Extremadura: Editora UEX; 2012.
- [16] Harrison WA. Electronic Structure and the Properties of Solids. 1979.
- [17] Hornos T. Theoretical study of defects in silicon carbide and at the silicon dioxide interface [Ph. D. Thesis]. Budapest: University of Technology and Economics; 2008
- [18] Poole Jr. ChP. Introducción a la Nanotecnología. Barcelona: Editorial Reverte S.A.; 2007.