

Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP

1.1 First-principles calculation of structural properties InP compound and electronic

Molina C. Javier^I y López P. William^{II}

Resumen. Se ha realizado cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales del compuesto InP, en las estructuras zinc blenda, NaCl, wurzita, NiAs y CsCl, utilizando la teoría del funcional densidad (DFT) y el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW). Para representar los efectos de intercambio y correlación, empleamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA); con el novedoso potencial de Wu-Cohen, como está implementado en el paquete Wien2k. Se encontró que la estructura más estable es la tipo zinc blenda y se observó la transición de fase estructural de ZB a NaCl bajo presión. Analizando en detalle la estructura de bandas y la densidad de estados en la fase más estable, evidenciándose un comportamiento semiconductor con brecha de energía prohibida directa.

Palabras clave: DFT, GGA, brecha de energía, estructura electrónica.

Abstract. We have performed first principles calculations to determine the structural properties of InP compound, in zinc blende, NaCl, wurtzite, NiAs and CsCl structures, using density functional theory (DFT) and the full potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW). To represent the exchange and correlation effects we used the generalized gradient approximation (GGA), with the Wu-Cohen, as implemented in the Wien2k package. We find that the most stable structure is the zincblende type and under pressure is observed. We analyze in detail the band structure and density of states in the more stable phase, being shown a semiconductor behavior with direct energy band gap.

I GFMC. Departamento de Física. Universidad del Norte, A. A. 1569, Barranquilla.
Correo electrónico: javierm@uninorte.edu.co

Key words: DFT, GGA, Band gap, electronic structure.

1. INTRODUCCIÓN

Los dispositivos de estado sólido (electrónicos u optoelectrónicos) datan de 1945 cuando en los laboratorios Bell, los físicos William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain, inventaron el primer transistor de contacto, utilizando el Germanio como material semiconductor. Luego este material fue reemplazado por el Silicio, debido a sus mejores características físicas, para dar inicio a la electrónica de estado sólido.

Los estudios teóricos sobre materiales permiten aportar información sobre propiedades estructurales y electrónicas, entre otras, que, en un momento dado, pueda ser utilizada por los experimentalistas para el desarrollo y el crecimiento de nuevos materiales, lo que puede repercutir en la fabricación de nuevos dispositivos o en su mejor rendimiento. En electrónica y optoelectrónica, los materiales utilizados pueden ser simples o compuestos; y estos últimos pueden ser binarios y ternarios, entre otros. Para la fabricación de dispositivos electrónicos, son muy utilizados los elementos del grupo IV de la tabla periódica, entre ellos el germanio y el silicio; y para dispositivos optoelectrónicos, compuestos binarios, ternarios, etc, de los grupos III y V o II y VI. Dentro de estos compuestos binarios, formados por los grupos III y V de la tabla periódica, se encuentra el Fosforo de Indio (InP), Fosforo de Escandio (ScP) y muchos más.

El Fosforo de Indio es un semiconductor binario bastante estudiado, tanto teórica como experimentalmente, y por eso se sabe que en el estado base cristaliza en la estructura zinc blenda, con constante de red de 5.8697 Å (Wyckoff, 1986) y tiene brecha de energía prohibida de tipo directo de 1.424 eV (Wyckoff, 1986; Ahmeda *et al.*, 2008; Bouhemadou *et al.*, 2008); el cual es muy utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicas; también en la fabricación de celdas solares de alto rendimiento y de transistores de alta potencia para altas frecuencias, del orden de los GHz, que son usados en telefonía digital y microondas (Murata *et al.*, 2007; Miyamoto *et al.*, 2003).

2. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Los cálculos se desarrollaron mediante la utilización del paquete numérico Wien2k (Blaha *et al.*, 2001) y para describir la energía de intercambio y correlación utilizamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) propuesta por Wu-Cohen en el marco de la teoría del funcional densidad (DFT).

Los parámetros del compuesto InP en las diferentes estructuras: volumen de equilibrio V_0 y el valor de la constante de red a , módulo de volumen B_0 , derivada del módulo de volumen respecto a la presión y la energía de equilibrio, fueron encontrados realizando un ajuste de la energía en función del volumen, mediante la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1994).

Las transiciones estructurales de fase se pueden determinar calculando la energía libre de Gibbs $G=E+pV-TS$. Estos cálculos se realizan a $T=0K$ y, por tanto, la energía libre de Gibbs se hace igual a la entalpía: $H=E+pV$.

La estructura electrónica del In es $[Kr] 4d^{10}5s^25p^1$ y para el P es $[Ne] 3s^23p^3$. Para representar las esferas atómicas, adoptamos radios muffin-tin 2.4 Bohr para el Indio y 1.65 Bohr para el Fósforo. Para las estructuras cúbicas zinc blenda, NaCl y CsCl, utilizamos 2000 puntos k que generan 116, 72 y 56 puntos en la zona irreducible de Brillouin. Para la estructura NiAs, utilizamos 850 puntos k, que generaron 64 puntos k en la zona irreducible; optimizamos el valor de la constante de red, la constante c/a y se mantuvo inalterada la constante u ($u=0.25$). Para la estructura wurzita, utilizamos 500 puntos k, que generaron 60 puntos en la zona irreducible; optimizamos el valor de la constante de red, la constante c/a y el parámetro u , cuyo valor teórico es $u=0.375$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos con el potencial de intercambio y correlación de Wu-Cohen para las cinco estructuras estudiadas, se muestran en la tabla 1. Se observa que la estructura más estable corresponde a la zinc blenda, con energía de -6.7219 e, constante de red 5.8898 Å, y brecha de energía de 0.49 eV; módulo de volumen 66.67 GPa y derivada del módulo de volumen de 4.6547 . El valor de la constante de red experimental es 5.8697 Å, mientras que la brecha de energía es 1.424 eV. Al comparar los resultados experimentales con nuestros resultados, se muestra que GGA sobreestima el valor del parámetro estructural de la constante de red y subestima el parámetro de electrónico de la brecha de energía.

En la figura 1 se muestra la gráfica de la energía contra volumen para las estructuras estudiadas con el potencial de intercambio y correlación de Wu-Cohen. Las energías y volúmenes están expresadas por fórmula unidad de InP; es decir, por molécula del compuesto en la celda convencional de cada una de las estructuras. Se observa que las estructuras estudiadas son meta estables, debido a que presentan un mínimo local

de energía. La energía mínima de esta fase es 0.0107 eV, más baja que la energía correspondiente a la wurzita. La curva correspondiente a la fase zinc blenda (más estable) se intercepta con la curva de la fase NaCl de menor volumen de equilibrio, lo que indica posibilidad de transición de fase de ZB a NaCl bajo presión. También es probable que se presente una transición de fase de ZB a NiAs, pero se necesitaría aplicar mayor presión que la requerida en la transición ZB a NaCl.

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados para el InP. Volumen expresado en fórmula unidad

Parámetro	VXC	ZB	WUR	NaCl	NiAs	CsCl
a (Å)	GGA	5.8898	4.1573	5.4702	3.8265	3.4040
	EXP	5.86971				
c/a	GGA		1.6410		1.7141	
u	GGA		0.3747		0.25	
V (Å ³)	GGA	51.0778	51.0565	40.9217	41.5880	39.4444
B0 (GPa)	GGA	66.67	65.70	83.46	80.26	75.92
	EXP	762				
B'0	GGA	4.6547	4.7097	4.7521	4.8225	4.5554
	EXP	4.02				
E0 (eV)	GGA	-6.7219	-6.7112	-6.3757	-6.2454	-5.6916
Gap de Energía (eV)	GGA	0.49				
	EXP	1.4241				

1 WyckoffR. W. G ; 1986.
 2 Menoni *et al*; 1987

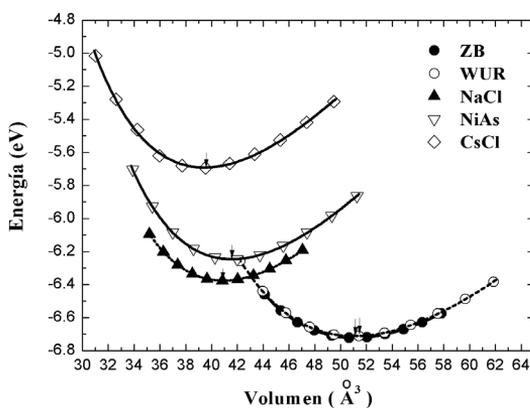


Figura 1. Energía contra Volumen, para las estructuras analizadas

En la figura 2 se muestran las gráficas de entalpía contra presión para las estructuras zinc blenda y NaCl, y encontramos que se cortan a una presión de $P_T=5.92 \text{ GPa}$. Durante esta transición de fase se presenta una reducción del 19.88% del volumen, por cuanto éste pasa de 51.0778 \AA^3 a 40.9217 \AA^3 . También se observa que para presiones por debajo de la presión de transición $p < P_T$, el valor más bajo de la entalpía corresponde a la fase zinc blenda, lo que indica que para estos valores esta estructura es la más estable. Mientras que para $p > P_T$, la fase NaCl presenta la entalpía más baja, lo que indica su estabilidad para este rango de presiones.

Menoni y Spain (Menoni *et al.*, 1987) y utilizando técnicas de difracción de rayos X, midieron la presión a la que ocurre esta transición, el módulo de volumen y la derivada del módulo de volumen, y encontraron 10.8 GPa para la presión de transición, 76 GPa módulo de volumen y 4 para la derivada del módulo de volumen. En este trabajo obtuvimos un módulo de volumen de 66.67 GPa. y 4.65 para la derivada del módulo de volumen en la fase ZB.

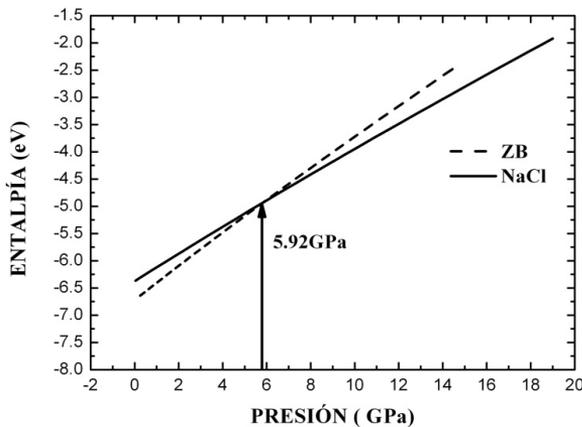


Figura 2. Entalpía contra presión para las fases estructurales ZB a NaCl

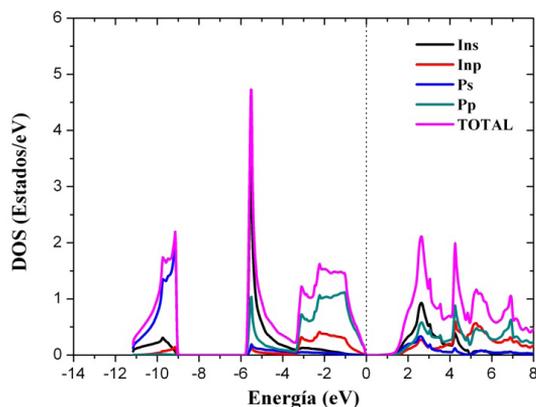


Figura 3. Densidad de estados contra energía del compuesto InP en la estructura ZB.

La figura 3 muestra la densidad de estados para la fase zinc blenda, y se puede ver que se presentan tres regiones: la primera, por debajo de -9 eV, correspondiente a una principal contribución de los electrones $3s$ del P; una segunda región, desde -5.8 eV y el nivel de Fermi (Energía cero) con mayor contribución de los electrones $3p$ del P y $5p$ del In cerca del nivel de Fermi. Se presenta hibridación de estos estados, indicada por una forma similar de la curva densidad de estados en esta ventana de energía. Por encima del nivel de Fermi, se observa una brecha de energía prohibida, lo que permite decir que el InP tiene comportamiento semiconductor en la fase zinc-blenda. La banda de conducción presentaría los estados electrónicos $5s$ del In, con un menor aporte de los estados $3p$ del P, presentándose hibridación de los estados en esta ventana de energía de la densidad de estados por la forma muy similar de la curva para los estados del In y del P.

La figura 4 corresponde a las bandas de energía del compuesto InP en la fase zinc-blenda, y permite deducir que el compuesto InP tiene un gap de energía directo, por cuanto el máximo del nivel de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el punto Γ de alta simetría. De estas gráficas se calcula la brecha de energía para el InP, encontrándose un valor de 0.49 eV. Este dato está por debajo del valor experimental (Wyckoff R.W.G.; 1986) debido a que GGA subestima el valor de la brecha de energía prohibida en semiconductores.

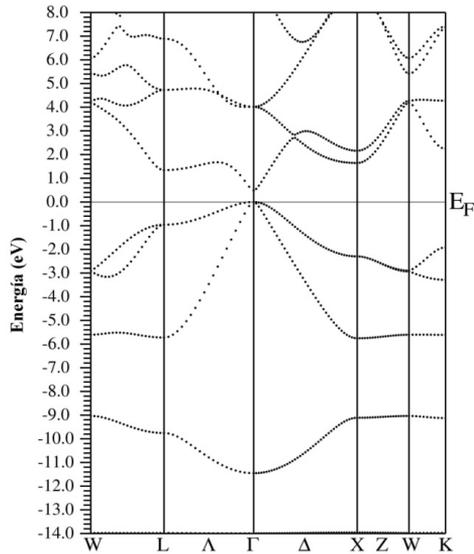


Figura 4. Estructura de bandas del compuesto InP en la estructura zinc-blenda. GGA:Wu-Cohen

4. CONCLUSIONES

Hemos presentado los resultados obtenidos de los cálculos ab initio de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP. Usamos la teoría del funcional densidad (DFT) con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) Wu-Cohen, con el método de las ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW). Las estructuras estudiadas fueron: zinc blenda, NaCl, CsCl, wurzita y NiAs. Encontramos que la fase más estable corresponde a la zinc-blenda. Las propiedades estructurales calculadas incluyen la constante de red: 5.8898 Å; el volumen de equilibrio: 51.0778 Å³; módulo de volumen: 66.67 GPa.; derivada del módulo de volumen: 4.6547 y la energía del estado base: -6.7219 eV. También calculamos la presión a la que posiblemente se realiza la transición de fase de zinc-blenda a NaCl, obteniendo 5.92 GPa. La propiedad electrónica que se calculó fue la brecha de energía del compuesto In, obteniéndose 0.49 eV. Al comparar nuestros resultados de las propiedades estructurales y electrónicas con los resultados experimentales, encontramos la tendencia de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) a sobreestimar los valores estructurales y a subestimar el valor de la brecha de energía.

Los resultados muestran bastante concordancia con los experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo de la Universidad del Norte para la realización del presente trabajo. Los cálculos se realizaron en el cluster Hiperlab de Ciencias en la Universidad del Norte-Barranquilla.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmeda, R., Aleema F., Hashemifarj J. & Akbarzadehb H. (2008). First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides. *Physica B* 403, 1876–1881.
- Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. & Karlheinz Schwarz. (2001). *WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Wien: Techn. Universität Wien
- Bouhemadou A., Khenata R., Kharoubi M., Seddik T., Reshak A. & Al-Douri Y. (2009). FP-APW + lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects. *Computational Materials Science. Science direct*, 474-479
- Menoni C. & Spain I. (1987). Equation of state of InP to 19 GPa. *Phys. Rev. B* 35, 14, 7520-7525
- Murata K., Sano K., Fukuyama H., Kosugi T., Nakamura M., Sugahara H., Tokumitsu M. & Enoki T. (2007). InP-based IC technologies. *Thin Solid Films* 515, 4313–4320.
- Miyamoto Y. & Tohmori Y. (2003) Activities of Indium Phosphide in Japan. *International Conference on Compound Semiconductor Mfg.* Japan: GaAsMANTECH, Inc
- Murnaghan F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 30, 244-247
- Wyckoff R.W.G. (1986). *Crystal Structures, second ed.*, Krieger: Malabar
- Wu Z., & Cohen R. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* 73, 235116-1 – 235116-6. 

Referencia	Fecha de recepción	Fecha de aprobación
Molina C. Javier y López P. William. Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP. Revista Tumbaga (2011), 6, 145-152	Día/mes/año 12/10/2010	Día/mes/año 30/06/2011