

Estudio estructural de los semiconductores AlP, GaAs y AlAs con estructura wurzita

A. Bautista-Hernández, L. Pérez-Arrieta, U. Pal, and J.F. Rivas-Silva
*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México.*

Recibido el 19 de marzo de 2001; aceptado el 10 de octubre de 2002

En este trabajo presentamos cálculos *ab initio* de la optimización de geometrías, parámetros de red y estructura electrónica para semiconductores con estructura wurzita, tales como AlN, CdS, ZnS, ZnSe, GaN, AlP, AlAs y GaAs. Para ello se usa el programa CASTEP de CERIUS con las aproximaciones LDA (*Local Density Approximation*) y GGA (*Generalized Gradient Approximation*), en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (*Density Functional Theory, DFT*). Los pseudopotenciales usados en este trabajo son los generados con el esquema de optimización de Troullier-Martins. Una vez optimizados los parámetros de red, calculamos el patrón de rayos X para cada uno de los semiconductores estudiados. Se analiza el efecto de los pseudopotenciales usados en función de los resultados obtenidos. Finalmente, se predice la geometría y el patrón de rayos X para el AlP, AlAs y GaAs, con estructura wurzita, comprobándose el carácter semiconductor de estos materiales.

Descriptores: Cálculos *ab initio*; optimización de geometrías; patrón de rayos X; estructura de bandas.

In this work we present *ab initio* calculations of optimization geometries, lattice constant and electronic structure for semiconductors wurtzite-type, like AlN, CdS, ZnS, ZnSe, GaN and GaAs. For this, we used the CASTEP program of CERUIIS with LDA and GGA approximations, in the framework of Functional Density Theory. The used pseudopotentials are available in that program and were generated using the optimization scheme of Troullier-Martins. With the lattice constant just optimized, we calculate then the X-ray spectra for studied semiconductors. We analyzed the effect of used pseudopotentials on function of the results obtained. Finally, we predicted the geometry and X-ray pattern for AlP, AlAs and GaAs with wurtzite structure, giving evidence about the semiconductor character of this materials.

Keywords: *Ab initio* calculations; geometry optimization; X-ray spectra; band structure.

PACS: 31.15.Ew; 61.10.-i

1. Introducción

El arreglo de los átomos en un cristal es probablemente la propiedad más importante por entender a escala atómica. Es conocido que en la mayoría de los casos dentro de la ciencia de materiales, especialmente en problemas que involucran superficies, adsorción molecular, interfaces, defectos y la fabricación de nuevos materiales, las posiciones atómicas no son conocidas de manera precisa y en algunos casos es difícil determinarlas aún experimentalmente [1]. De acuerdo a la química cuántica [2], la mayoría de las propiedades físicas y químicas de un material (al menos las de su estado base) dependen de la conformación geométrica y por lo tanto su determinación es muy importante.

En este sentido, el uso de parámetros libres a optimizar en los cálculos de mecánica cuántica para la predicción de la estructura, así como también de sus propiedades físicas y químicas, ha avanzado enormemente en los últimos años, debido por un lado al desarrollo de nuevas teorías físicas y al crecimiento en la capacidad de cómputo, por el otro [3-7].

En el caso de los materiales semiconductores considerados para este estudio, dependiendo de las condiciones de crecimiento, es posible obtener las fases cúbica y wurzita para algunos de ellos. A pesar de que dichas estructuras son similares, sus propiedades espectroscópicas pueden ser muy diferentes [8,9]. Sin embargo, en el caso de los semiconductores AlP, AlAs y GaAs, no hay evidencia experimental de las fa-

ses wurzita, de acuerdo al conocimiento de los autores. En este caso, por medio del modelado computacional es posible estudiar la estructura wurzita para estos materiales y predecir sus posibles propiedades. En este trabajo presentamos un estudio estructural de algunos semiconductores con estructura wurzita ya reportados experimentalmente y de otros donde la geometría se propone aquí como la más probable. Para validar nuestra metodología, primero examinamos los casos de aquellos semiconductores reportados experimentalmente y los comparamos con los resultados de nuestros cálculos para sus parámetros estructurales y sus patrones de rayos X. Una vez obtenido un buen acuerdo entre teoría y experimento, realizamos el estudio de los materiales no reportados experimentalmente. En el programa CASTEP (*Cambridge Serial Total-Energy Package*), que está basado en la teoría DFT, es posible la introducción de la aproximación de pseudopotenciales en el cálculo de la optimización de geometría y estructura de bandas. El efecto de dichos pseudopotenciales sobre nuestros resultados será también analizado.

2. Métodos de cálculo

Para nuestros cálculos de optimización de geometrías hemos usado el programa CASTEP. Para tomar en cuenta el intercambio y la correlación electrónica, usamos la parametrización de Perdew y Zunger (LDA [10]) y de Perdew y Wang

(GGA [11]) en el marco de la teoría DFT [3]. El programa CASTEP hace una expansión de la función de onda basado en ondas planas de los electrones de valencia. Los electrones mas ligados al núcleo (o de *core*, como se les suele llamar en inglés) son tomados en cuenta por medio de su interacción efectiva sobre los electrones de valencia, en forma de potenciales que son agregados a la ecuación de Schrödinger correspondiente (ecuaciones de Kohn-Sham). A estos potenciales en general se les conocen como pseudopotenciales. Entre sus ventajas están las de reducir el número de electrones activos, la introducción explícita de la ortogonalización respecto a las capas de valencia y el manejo implícito de orbitales que necesitarían desarrollos muy grandes de ondas planas por ser mas localizados. Los pseudopotenciales usados en este trabajo son los generados con el esquema de optimización de Troullier-Martins [12], debido a que con estos pseudopotenciales no se requieren energías de corte muy grandes, obteniéndose gran concordancia con resultados experimentales [13]. En todos nuestros cálculos, la energía de corte para la pseudofunción de onda fue igual o mayor a 600 eV (dependiendo de los elementos presentes en el compuesto) obteniendo un error de aproximadamente 1 %, en comparación con los resultados experimentales (constantes de red). Todas las integraciones en el espacio recíproco fueron realizadas usando el esquema de Monkhorst-Pack [14]. Para llevar a cabo la optimización de la geometría de los semiconductores estudiados, dejamos como parámetros libres las constantes de red a y c correspondientes a la estructura wurzita, fijando los ángulos de dicha estructura ($\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$). Para cada estructura, hemos minimizado la energía con respecto a los grados de libertad tomados en cuenta, a través del cálculo de las fuerzas de Hellmann-Feynman en los átomos y en los componentes del tensor de esfuerzos [15]. Los criterios usados para llegar a una condición de optimización fueron los siguientes: cambio de energía por átomo, 0.000020 eV; desplazamiento cuadrático medio permitido a cada átomo, 0.0010 Å y fuerza cuadrática media (por átomo); 0.050 eV/Å. Los pseudopotenciales usados en este trabajo tienen la siguiente configuración: [Ne] $3s^2 3p^1$ para el Al, [He] $2s^2 2p^3$ para el N, [Kr] $4d^{10} 5s^2$ para el Cd, [Ne] $3s^2 3p^4$ para el S, [Ar] $3d^{10} 4s^2$ para el Zn, [Ar3d¹⁰] $4s^2 4p^4$ para el Se, [Ne] $3s^2 3p^3$ para el P, [Ar3d¹⁰] $4s^2 4p^3$ para el As y el caso del Ga se utilizaron 2 pseudopotenciales, los cuales se describirán mas adelante. En esta notación, corchetes representan a los electrones de *core* (los electrones más ligados al núcleo) y los restantes a los electrones de valencia.

Una vez optimizadas las geometrías, obtuvimos su patrón de difracción de rayos X, usando el módulo DIFFRACTION-CRYSTAL de CERIUS, donde la intensidad de cada reflexión hkl se calcula usando la relación

$$I(hkl) = \left[\sum f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right]^2 + \left[\sum \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right]^2,$$

donde f_n es el factor de dispersión de átomo n y x_n, y_n

y z_n son las coordenadas cartesianas optimizadas del átomo n . Para dichos cálculos hemos utilizado la radiación CuK_α ($\lambda = 1.54056$ Å) asumiendo que los semiconductores se encuentran en polvo. El intervalo de ángulos de difracción (2θ) barrido en las simulaciones fue de 10 a 100° . El tamaño de cristal considerado para todos los semiconductores fue de $500 \times 500 \times 500$ Å. Una vez alimentado con estos datos el programa, se obtiene un patrón de rayos X (Fig. 2). Adicionalmente, se realizaron cálculos de estructuras de bandas para saber el comportamiento electrónico de los materiales no reportados experimentalmente. Los criterios de convergencia usados para calcular las bandas de energía fue de 0.001 eV. Este valor nos asegura una buena convergencia para los niveles de energía. Se utilizaron 10 iteraciones con el método de gradiente conjugado para la minimización electrónica.

3. Resultados y discusión

En la Tabla I se muestra una comparación de los parámetros estructurales calculados y reportados experimentalmente en la literatura [16]. En general, observamos que se obtiene una mejor correspondencia con el experimento utilizando la aproximación LDA, para la mayoría de los semiconductores (AlN, CdS, ZnS, ZnSe). Este resultado es consistente con otros reportes, tanto para semiconductores como para cristales iónicos [17].

En la Tabla II, se muestran los porcentajes de error en las constantes de red a y c , con respecto a los valores reportados. Observamos que con la aproximación LDA se obtiene un menor error para los semiconductores AlN, CdS, ZnS y ZnSe. En el caso de la aproximación GGA, el error se incrementa hasta en un 2 % y en algunos casos llega a ser de un 3 % hasta un 6 % para el GaN y CdS, respectivamente. El único material que se aleja de la tendencia general es el GaN, que como se puede observar en la Tabla II, con ambas aproximaciones (LDA y GGA) los valores estimados para las constantes de red exceden hasta en un 4 - 6 % los valores experimentales. Para remediar parcialmente resultado, autores como J. Serrano *et al.* y Mujica *et al.* [18,19] han mencionado la necesidad de incluir correcciones no lineales al *core* [20] al intercambio y correlación del Ga, mejorando el cálculo de los parámetros de red. Por lo tanto, una prueba adicional que realizamos para comprobar la precisión de nuestros cálculos en compuestos donde está presente el Ga, fue la de calcular la diferencia de energías (por molécula) entre las fases zinc-blenda y wurzita. Cálculos previos realizados por Yeh *et al.* [9] encontraron que la fase wurzita es más alta en energía por 22.04 meV, mientras que Mujica y colaboradores encontraron un valor de 21.6 meV [19]. Por nuestra parte, encontramos un valor de 20.58 meV el cual se encuentra muy cercano a los valores calculados anteriormente (Fig. 1).

Las Figs. 2 y 3 muestran una comparación entre los patrones de rayos X calculados (línea continua) y reportados experimentalmente (línea a trazos). Los patrones son generados a partir de las posiciones atómicas obtenidas con la aproxima-

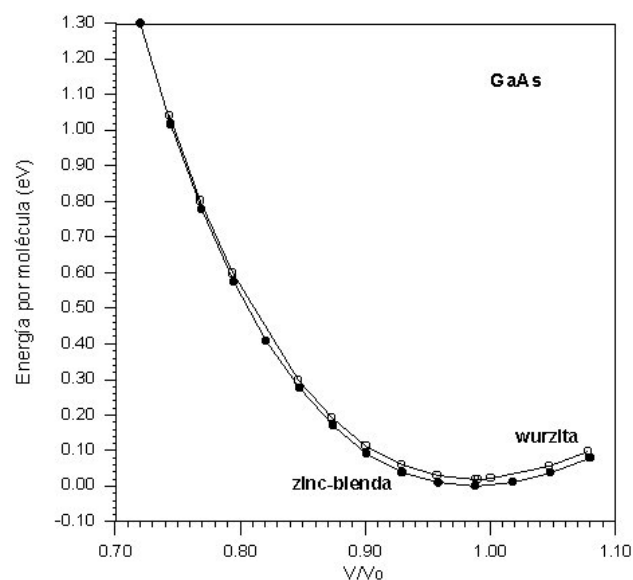
TABLA I. Parámetros estructurales calculados y reportados experimentalmente para los semiconductores estudiados, a y c son las constantes de red de la estructura wurzita.

Material		a (Å)	c (Å)	c/a
AlN	LDA	3.105	4.971	1.600
	GGA	3.119	5.017	1.608
	Exp. *	3.112	4.979	1.6004
CdS	LDA	4.141	6.721	1.620
	GGA	4.224	6.291	1.634
	Exp. *	4.140	6.719	1.6228
ZnS	LDA	3.793	6.204	1.635
	GGA	3.900	6.376	1.634
	Exp. *	3.821	6.257	1.6376
ZnSe	LDA	4.002	6.529	1.635
	GGA	4.089	6.584	1.610
	Exp. *	4.003	6.540	1.6338
GaN	LDA (pseudo 1)	3.027	4.898	1.618
	GGA	3.051	4.948	1.617
	Exp. *	3.126	5.119	1.6377
AlP	LDA (pseudo 2)	3.186	5.178	1.625
	LDA	3.818	6.293	1.648
	GGA	3.896	6.495	1.667
AlAs	Exp.	-	-	-
	LDA	3.971	6.532	1.645
	GGA	4.000	6.495	1.601
GaAs	Exp.	-	-	-
	LDA (pseudo 1)	4.005	6.357	1.569
	GGA	3.540	6.308	1.595
GaAs	Exp.	-	-	-
	LDA (pseudo 2)	3.953	6.523	1.650

TABLA II. Porcentaje de error en las constantes a y c calculadas, en comparación a las reportadas experimentalmente.

Material		a (Å) *	c (Å) *
AlN	LDA	0.22	0.16
	GGA	0.22	0.76
CdS	LDA	0.002	0.01
	GGA	2.0	6.38
ZnS	LDA	0.73	0.902
	GGA	2.06	1.89
ZnSe	LDA	0.069	0.16
	GGA	2.10	0.67
GaN	LDA (pseudo 1)	4.99	5.40
	GGA	4.23	4.44
	LDA (pseudo 2)	1.28	1.06

* Referencia 16.

FIGURA 1. Curva de energía total vs volumen para el GaAs en las fases cúbica y hexagonal. El volumen está dado en términos del volumen reducido V/V_0 , donde V_0 es el volumen experimental (45.168 Å^3) por molécula para la fase cúbica.

ción LDA, pues con ésta se obtuvo un mejor acuerdo con los datos experimentales.

En las Figs. 2 y 3 observamos un buen acuerdo entre los patrones calculados y los experimentales, para los semiconductores AlN, CdS, ZnS y ZnSe. En efecto, para estos materiales las posiciones de los ángulos de difracción están en buen acuerdo con las experimentales y es mejor cuando la optimización de la geometría se acerca más a la experimental, dado que la difracción es una propiedad que depende de las posiciones y estructura de los átomos. Esto podemos observarlo más detalladamente en el caso del GaN. Para este material no se obtuvieron buenos resultados con la optimización de su geometría y se refleja directamente en el cálculo de su patrón de difracción (Fig. 3), donde se observa que el acuerdo con los resultados experimentales no es muy bueno. De las Figs. 2 y 3 observamos también que en algunos casos (CdS, ZnS y ZnSe) la intensidad normalizada de los picos simulados no corresponde exactamente con las intensidades de los picos experimentales. Esto es debido a que los cálculos se hicieron sin tomar en cuenta efectos térmicos (vibraciones de los átomos), los cuales pueden hacer decrecer o aumentar la intensidad de los picos de las reflexiones de más alto orden, que son precisamente las que en nuestro caso se apartan más del experimento.

En la Fig. 3 podemos observar los espectros simulados para los semiconductores AlP, AlAs y GaAs, los cuales, de acuerdo al conocimiento de los autores, no han sido reportados experimentalmente con la estructura wurzita. En este sentido, para el AlP y AlAs estos espectros pueden tomarse como una predicción confiable, dado que ya hemos validado nuestra metodología para los pseudopotenciales usados en estos materiales.

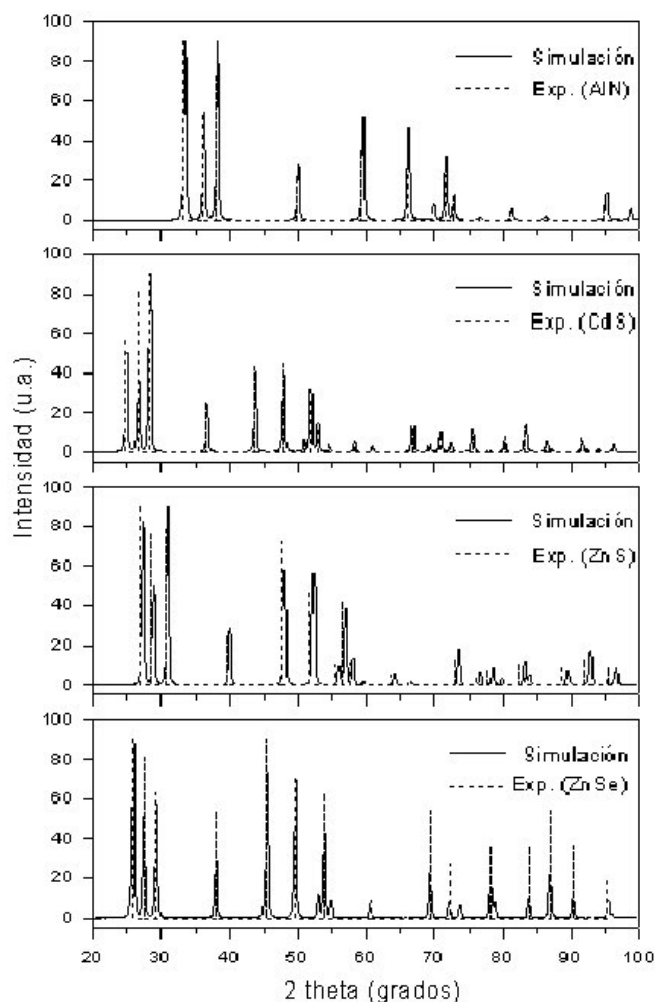


FIGURA 2. Comparación de los patrones de difracción de rayos X calculados y obtenidos experimentalmente. La intensidad de los picos está disminuida en un 10 % para una mejor vista.

Debido a los resultados obtenidos para el GaN, la predicción para el espectro de difracción del GaAs no resulta ser muy confiable. En el caso del pseudopotencial de N, su aplicabilidad ya ha sido probada en el material AlN, obteniendo buenos resultados. Podemos observar entonces que el pseudopotencial que está generando estos problemas es el del Ga, debido a que en nuestros cálculos hemos usados las mismas aproximaciones teóricas y por lo tanto la mayoría del error se debe al pseudopotencial usado. Hemos empleado entonces un segundo pseudopotencial para el Ga (también de Troullier-Martins) y en el caso del GaN se ha disminuido el error a menos del 1.5 % en la optimización de su geometría (ver Tablas I y II, pseudo 2). La diferencia entre dichos pseudopotenciales son la cantidad de electrones de valencia utilizados para construir los pseudopotenciales. En el primer caso, éste tiene la configuración $[\text{Ar } 3d^{10}] 4s^2 4p^1$ (llamado pseudo 1, ver Tablas I y II) y $[\text{Ar } 3d^{10}] 4s^2 4p^1$ (llamado pseudo 2, ver Tablas I y II). De acuerdo a nuestros resultados, tenemos que una mejor representación para un pseudopotencial de Ga es cuando tomamos en cuenta los electrones d de las últimas capas atómicas, en lo que se refiere a cálculos estructurales.

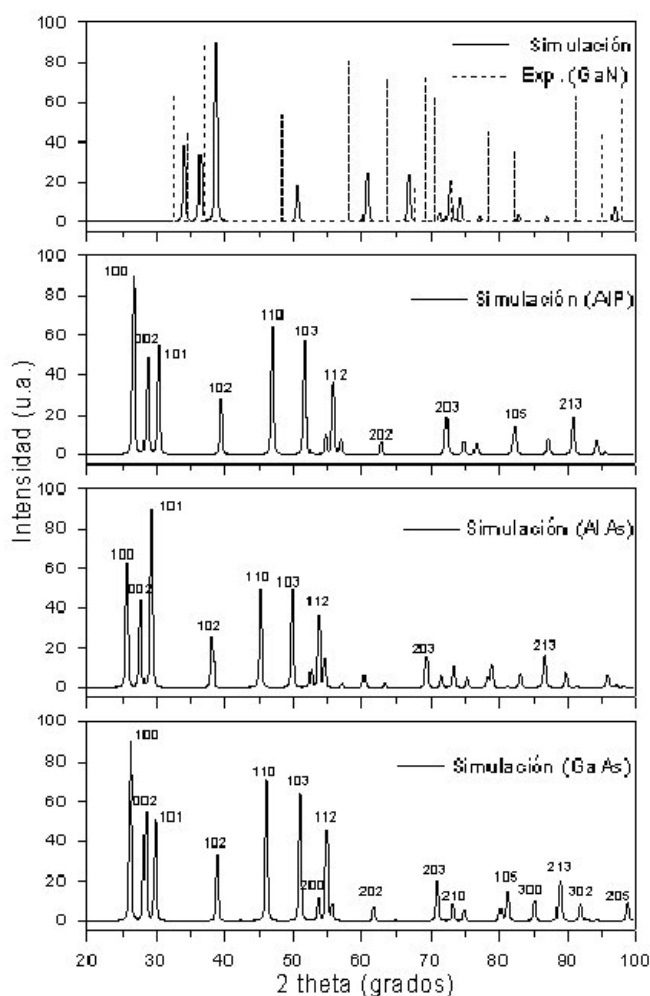


FIGURA 3. Comparación de los patrones de difracción de rayos X calculados y obtenidos experimentalmente. La intensidad de los picos está disminuida en un 10 % para una mejor vista.

En la Fig. 4 se muestra el cálculo del patrón de difracción de rayos X realizado para el GaN con la nueva geometría obtenida. Observamos que el acuerdo con el experimento es mejor, aunque existe un menor acuerdo a partir de los 60° de los picos de difracción. En este caso, el error es el 2 % aproximadamente. Este último procedimiento lo hemos repetido para el GaAs y se obtienen constantes de red más grandes por 0.1 \AA (ver Tabla I, LDA (pseudo 2)). También, en esta última figura, mostramos el espectro de difracción para el GaAs con los dos pseudopotenciales usados. En el intervalo de $20\text{--}50^\circ$ no existe diferencia significativa, sin embargo en el intervalo de $50\text{--}100^\circ$ se observan diferencias importantes en la posiciones de los picos de difracción. No obstante, debido al mejor acuerdo con el experimento del GaN usando el segundo pseudopotencial, proponemos que una mejor predicción para la geometría y espectro de difracción para el GaAs es cuando se emplea el segundo pseudopotencial, con un error en la posiciones de los picos de difracción comparables a las del GaN.

Finalmente, en la Tabla III, mostramos las energías de banda prohibida para los semiconductores estudiados. Pode-

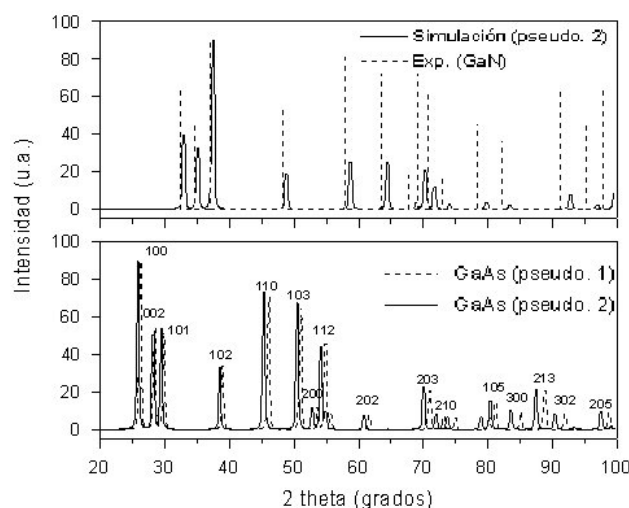


FIGURA 4. Patrones de difracción de rayos X para el GaN y GaAs empleando un segundo pseudopotencial para el Ga (ver texto).

mos notar que existe una subestimación en sus valores debido al problema bien conocido de la aproximación LDA [17]. Así mismo, la existencia de una banda de energía prohibida (ver Fig. 5) nos demuestra el carácter semiconductor de los materiales AlP, GaAs y AlAs reportados en este estudio.

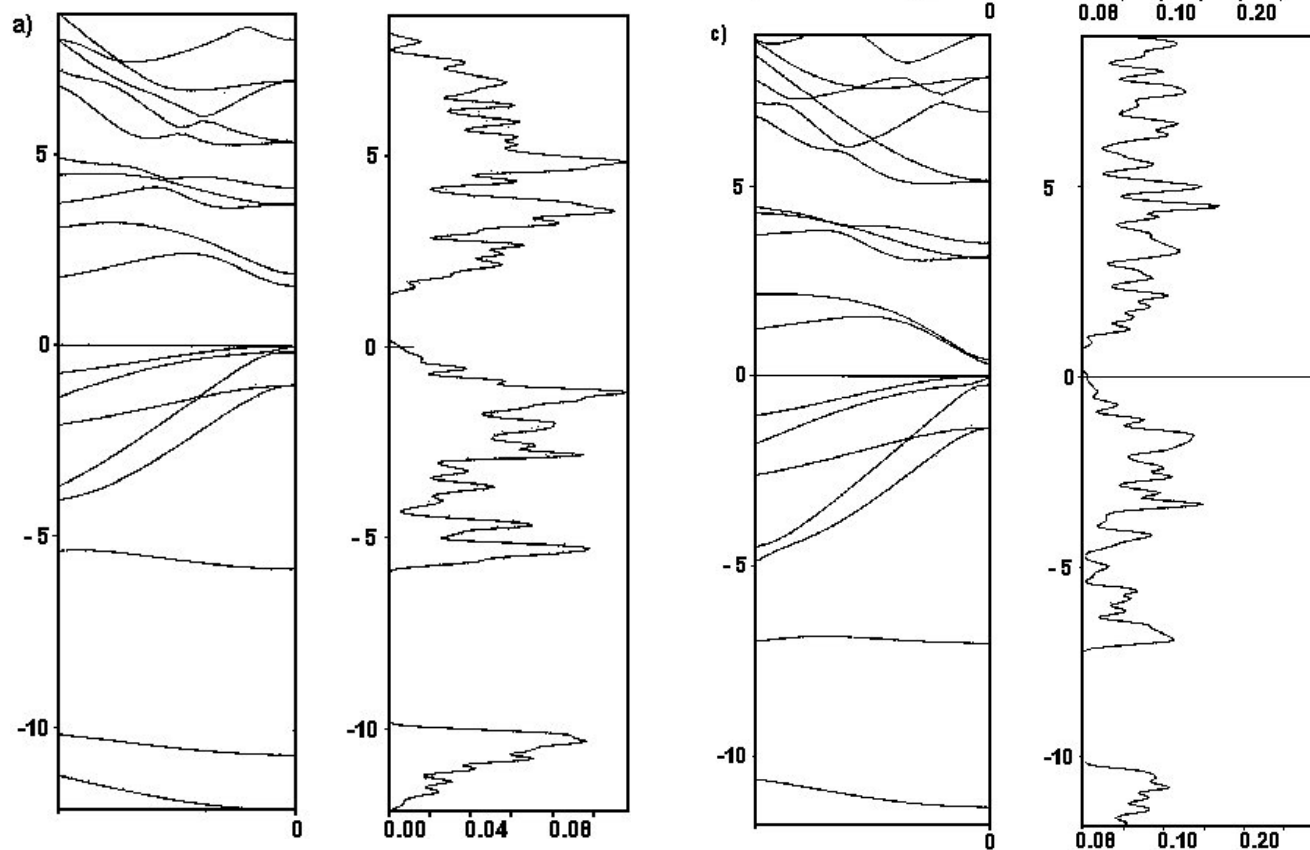


FIGURA 5. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) para los materiales a) AlAs, b) AlP y c) GaAs, donde se demuestra el carácter semiconductor de las estructuras predichas para estos materiales en fase wurzita. Las unidades del eje vertical para la estructura de bandas son eV. Nótese que la estructura de bandas corresponde a las direcciones de alta simetría Gama-A, en la notación de Rashba [22].

TABLA III. Energías de banda prohibida para los semiconductores estudiados, con la aproximación LDA y los valores reportados experimentalmente.

Material	LDA (eV)	Exp. (eV) ⁺
AlN	3.89	6.02 *
CdS	1.35	2.42 *
ZnS	2.41	3.67 *
ZnSe	1.40	2.87 *
GaN	2.20	3.34 *
AlP	1.50	-
AlAs	1.31	-
GaAs	0.60	-

⁺ Mediciones a temperatura ambiente

*Referencia 21

4. Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado una metodología aplicable a los casos en los cuales se desconocen la geometría y la

estructura de un nuevo material. En este caso se aplicó al estudio de materiales semiconductores tipo wurzita. En primer lugar se demostró la aplicabilidad de los pseudopotenciales del Al, N, Cd, S, Zn, Se, P, As y Ga, para la optimización de estructuras wurzita. Para el Ga, se demostró que se deben utilizar los electrones *d* para una mejor descripción física del material. Observamos también que con la aproximación LDA se obtienen mejores acuerdos con el experimento para la optimización de la geometría. Se obtuvieron entonces predicciones para las geometrías y espectros de difracción para los materiales AlP, AlAs y GaAs, cuyos errores de cálculo pueden estar dentro del error experimental. Finalmente, en la caso de estos últimos tres materiales, se ha comprobado su carácter semiconductor debido a la existencia de una banda de energía prohibida.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por la SEP y CONACyT, México (Proyectos Fomes 99 y 28380E, 32213E)

1. B. Winkler, V. Milman, *Ab initio modeling in Crystallography* (Molecular Simulations Inc., 1996)
2. J.B. Foresman and A.E. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Methods* (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996) p. 7.
3. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864; W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
4. N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **33** (1998) 5096.
5. M.C. Payne *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.
6. J.T. Devreese and P. Van Camp (Ed.), *Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter* (NATO ASI Series Vol. 121, 1984).
7. R.J. Hemley and N.W. Ashcroft, *Phys. Today* **51** (1998) 26.
8. J. Singh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 1669.
9. C-Y. Yeh, W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 10086.
10. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
11. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
12. N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
13. M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 12255.
14. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5747.
15. O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1983) 697; *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3780; *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3792.
16. *Powder Diffraction File*, Compiled by International Centre for Diffraction Data (USA, Pennsylvania, 1993).
17. A. Qteish, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 5639.
18. J. Serrano *et al.*, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 16612.
19. A. Mujica, R.H. Needs, and A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8881.
20. S.G. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 1738.
21. M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988), p. 45.
22. E.I. Rashba, *Soviet Phys. Solid State* **1** (1959) 368.