

Cálculo de primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V

E. López, J. Arriaga
Instituto de Física, BUAP, 72000, Puebla, Pue.

D. Olguín
Depto. de Física, CINVESTAV-IPN, A. P. 14740, México 07300, México D. F.
(Recibido 12 de diciembre de 2003; Aceptado 10 de febrero de 2004)

Utilizando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), calculamos las propiedades electrónicas de los nitruros AlN, GaN, InN en su estructura zinc-blenda (ZB) y wurzita (WZ), comparamos con datos teóricos y experimentales obtenidos en la literatura.

Palabras clave: Estructura electrónica de bandas; Cálculos *ab initio*; nitruros

Within the Density Functional Theory (DFT) framework, including the generalized gradient approach (GGA) to the exchange-correlation part of the total energy, we have calculated the electronic properties of the nitrides AlN, GaN and InN in the zinc-blende (ZB) and wurzite (WZ) crystal structure. We compare our results with theoretical and experimental data obtained in the literature.

Keywords: Electronic band structure; Ab initio calculations; Nitrides

1. Introducción

Los nitruros III-V están siendo objeto de estudio debido a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos semiconductores en las regiones de las longitudes de onda del azul y el ultravioleta, de la misma manera que anteriormente han sido estudiados los compuestos basados en As y P en las longitudes de onda del infrarrojo, rojo y verde. Los nitruros, GaN, AlN y InN presentan dos tipos de estructura, wurzita (WZ) y zinc-blenda (ZB), experimentalmente se encuentra que la fase wurzita es la estructura cristalina más estable de estos compuestos. Estos sistemas tienen un ancho de banda de energía prohibida en el rango que va de 0.8 eV para el InN, 3.4 eV para el GaN y 6.2 para el AlN. Esta es una de las razones por la que estos nitruros III-V pueden ser utilizados en dispositivos ópticos que activen los rangos de la longitud de onda desde el rojo hasta el ultravioleta. [1]

El nitruro de aluminio es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia (alrededor de 6.2 eV en su estructura wurzita) se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad (punto de fusión $\approx 3000^\circ\text{C}$.) y su excelente conductividad térmica. El AlN cristaliza en los dos tipos de estructura, hexagonal (wurzita) con un grupo espacial $P63mc$, el AlN (en su estructura wurzita) es el único semiconductor del grupo III-V basado en Al que tiene una banda de energía prohibida directa en el tipo de estructura wurzita. La estructura zinc-blenda ha sido reportada como meta estable y el valor calculado del parámetro de red $a = 4.37 \text{ \AA}$ que es el único dato accesible[2].

Así mismo el nitruro de galio, GaN, es un miembro de esta familia de semiconductores del grupo III-V el cual ha sido investigado intensivamente, el valor más aceptado de

su banda de energía prohibida es de 3.5 eV, habiéndose encontrado como un candidato promisorio en tecnología de semiconductores. Existe un amplio interés en el nitruro de galio hexagonal por su aplicación en LED's y detectores en el azul y ultravioleta, debido a su notable estabilidad térmica y química, también es conveniente para su aplicación en ambientes extremos tales como altas temperaturas[3].

Las propiedades físicas del nitruro de indio, InN, no son lo bastante bien conocidas, principalmente porque es muy difícil su preparación debido a su baja estabilidad térmica. Las técnicas de preparación existentes no han permitido preparar capas epitaxiales con una baja concentración de portadores. Aunado a esto, el parámetro importante, -la banda de energía prohibida E_g - no ha sido establecida satisfactoriamente, se han reportado diversos valores para E_g que van desde 2.0 eV hasta 0.8 eV.[4, 5]

En este trabajo presentamos, mediante un cálculo de energía total, un estudio de las propiedades electrónicas de los nitruros del grupo III-V. En la sección 2 presentamos brevemente el modelo de cálculo utilizado y en la sección 3 presentamos nuestros resultados y conclusiones.

2. Método

Los cálculos están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [6, 7, 8] con la aproximación *GGA* para el cálculo del término de correlación e intercambio (E_{xc}) de la energía total implementados en el paquete de simulación de la Universidad Técnica de Viena FP-LAPW[9]. En nuestro estudio los electrones Ga3d e In4d son tratados como electrones de valencia mediante el tratamiento de orbitales localizados del modelo[9].

En la estructura zinc-blenda (ZB) los átomos están en un arreglo *FCC* con las posiciones para el catión (Al, Ga, In)

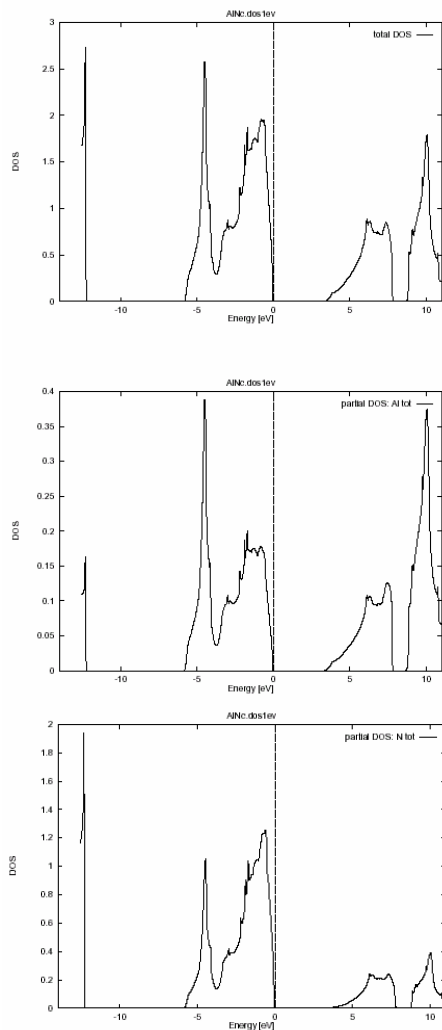


Figura 1. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del AlN, calculados en la estructura ZB.

en $(0, 0, 0)$ y el N localizado en $(1/4, 1/4, 1/4)$. En la estructura wurtzita (WZ) el parámetro u , que es el desplazamiento relativo entre anión y catión a lo largo del eje c , se fijó en 0.381 para AlN, 0.377 para GaN y 0.381 para InN. Las posiciones de los átomos en la estructura WZ son: para el catión en $(0, 0, 0)$ y $(2/3, 1/3, 1/2)$ y el N en $(0, 0, u)$ y $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$. Las constantes de red utilizadas para nuestros cálculos son las reportadas experimentalmente, ya que las constantes obtenidas por optimización numérica difieren significativamente de los resultados experimentales. Los parámetros de red utilizados son los reportados en [11], el parámetro interno u ha sido optimizado en nuestro cálculo. Los parámetros de red en Å para los compuestos en la estructura ZB AlN $a = 4.37$, GaN $a = 4.50$, InN $a = 4.98$; y para los compuestos en la estructura WZ AlN $a = 3.11$, $c = 4.98$; GaN $a = 3.189$, $c = 5.185$; InN $a = 3.57$, $c = 5.725$. Los cálculos fueron hechos utilizando la aproximación relativista FP-LAPW dentro del marco de la DFT. La energía de correlación e intercambio

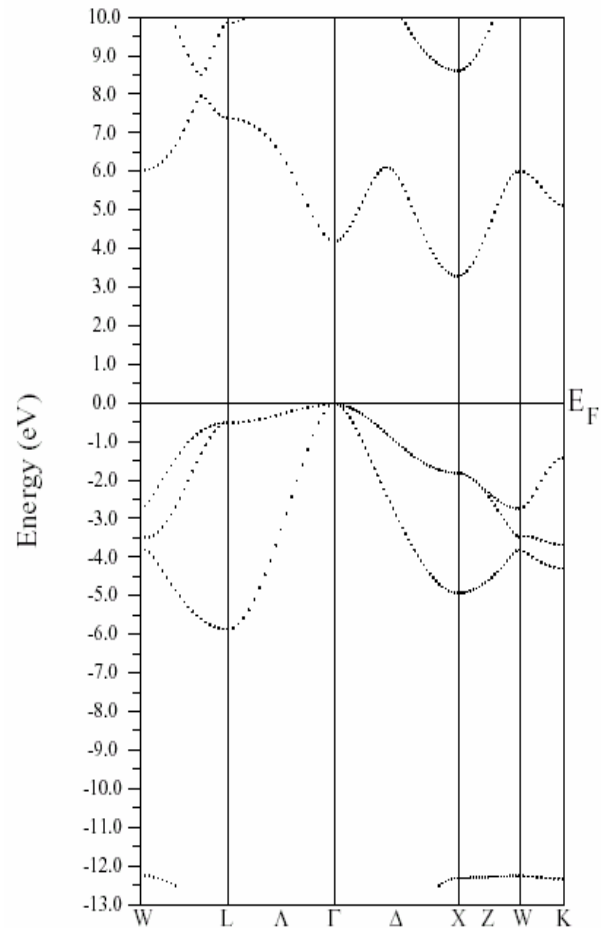


Figura 2. Estructura de bandas de AlN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

de los electrones es descrita en la aproximación del gradiente generalizado (Perdew-Burque-Ernzerhof). En este modelo las funciones de onda se representan como una combinación lineal de armónicos esféricos dentro de esferas, que re-presentan los sitios atómicos (esferas de muffin-tin (MT)) y un desarrollo en serie de Fourier para la región intersticial. En las esferas MT la representación del potencial no esférico, y de la densidad de carga fue realizado hasta $l = 10$ para todos los casos. Para calcular la convergencia de la energía total representamos las funciones base hasta un radio de corte $R_{MT} * K_{max} = 8$. Los valores del radio de MT son 1.7 Bohr para el N en todos los casos. En la estructura ZB hemos usado el valor de 1.87 para el Al, 1.95 para Ga y 2.37 para In, en la estructura WZ usamos el valor de 1.81 para Al, 1.975 para Ga y 2.40 para In.

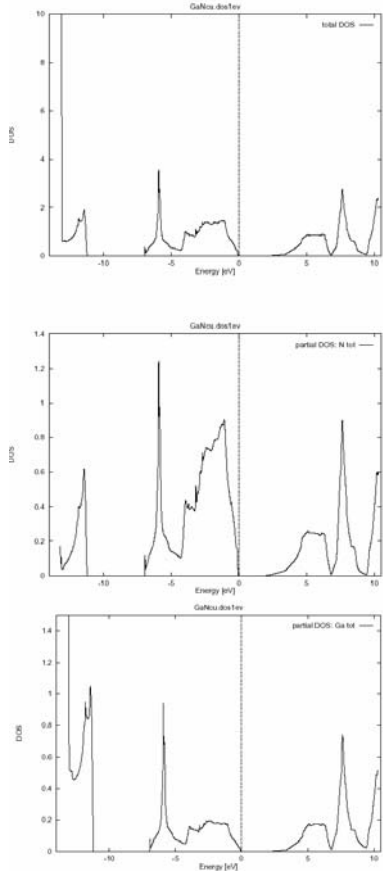


Figura 3. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del GaN calculados en la estructura ZB.

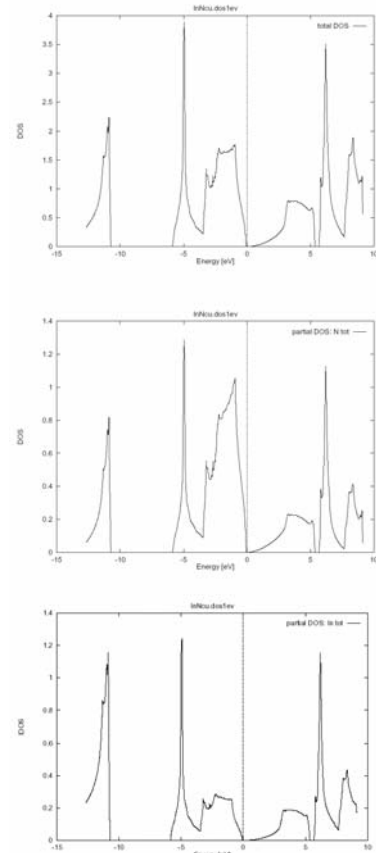


Figura 5. Densidad de estados total y densidad de estados parcial para el InN de la estructura ZB.

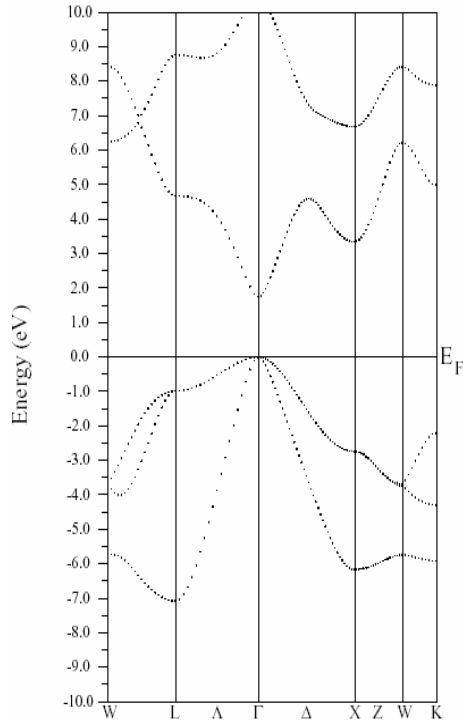


Figura 4. Estructura de bandas de GaN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

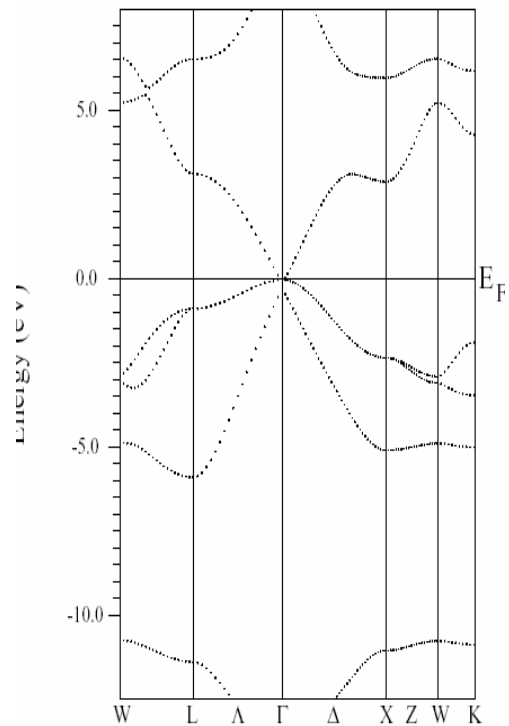


Figura 6. Estructura de bandas de InN a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura ZB.

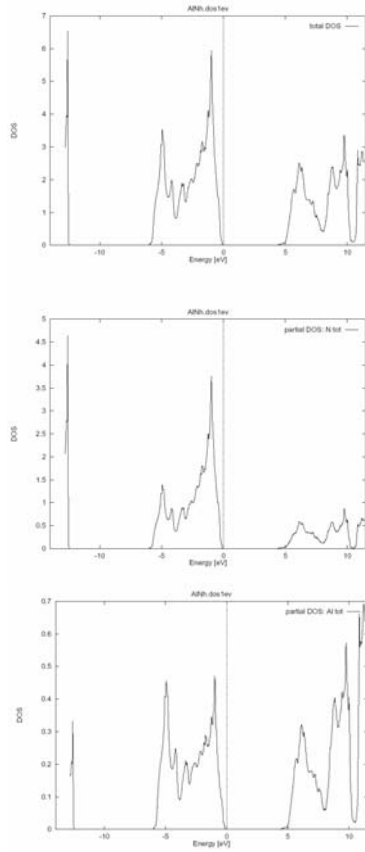


Figura 7. Densidad de estados total y densidad de estados parcial para el AlN de la estructura WZ.

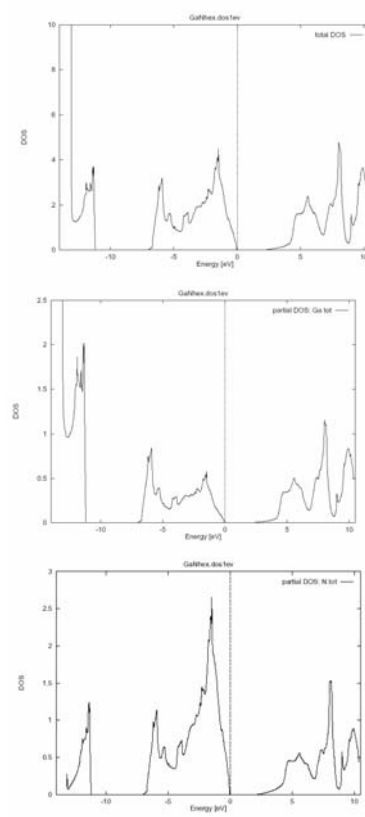


Figura 9. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del GaN de la estructura WZ.

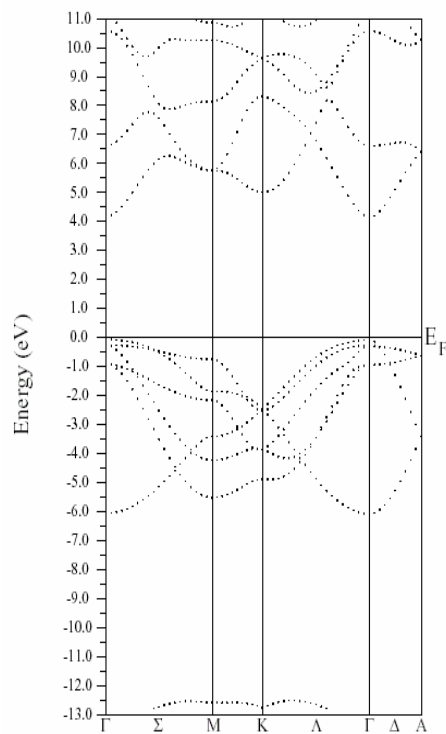


Figura 8. Estructura de bandas de AlN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

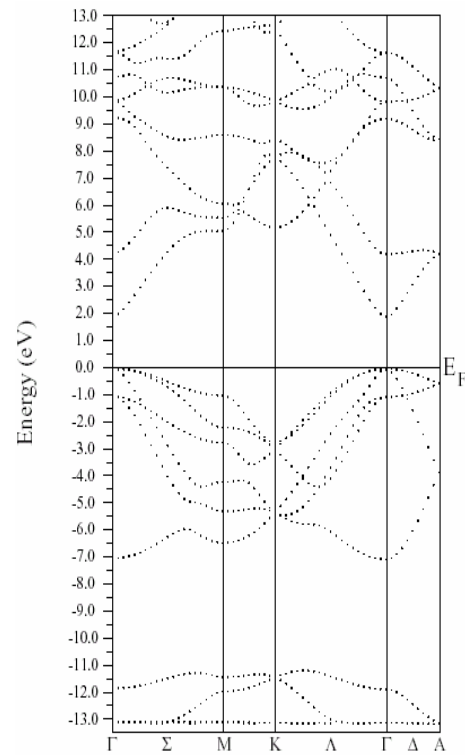


Figura 10. Estructura de bandas de GaN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

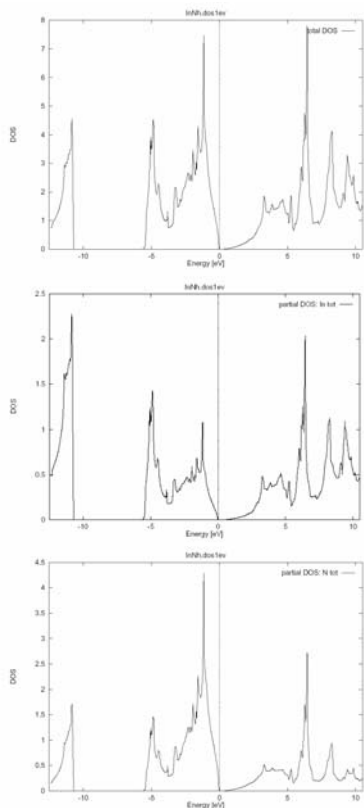


Figura 11. Densidad de estados total y densidad de estados parcial del InN de la estructura WZ.

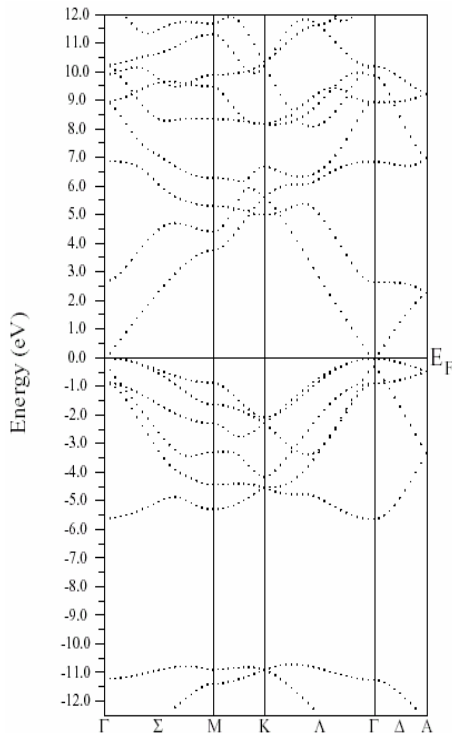


Figura 12. Estructura de bandas de InN WZ a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ.

3. Resultados y Conclusiones

En la tabla 1 mostramos una compilación de los parámetros de red de los compuestos estudiados. En las Figuras 1 - 12 mostramos los resultados del cálculo para la estructura electrónica de bandas y la densidad de estados total y parcial. Nuestros resultados los podemos resumir de la siguiente forma: Para el caso de AlN cúbico la banda de energía prohibida es indirecta y en el caso de hexagonal la banda de energía prohibida es directa, como lo reportan los resultados experimentales. La densidad de estados en ambos casos es muy parecida. Para el GaN se observa que en ambos casos la banda de energía prohibida es directa, así mismo se observa un gran parecido entre la densidad de estados parcial y la total. En el caso del InN, en la gráfica de la estructura electrónica de bandas, no se observa claramente el valor de la banda de energía prohibida, el valor de esta lo tomamos del cálculo de la densidad de estados, para este material existe aún una controversia sobre el valor de la banda de energía prohibida. Los resultados del cálculo son muy parecidos a otros cálculos *ab initio* pero difieren significativamente de los valores experimentales reportados. Como sabemos, en el marco de la DFT el valor de la banda de energía prohibida es subestimada. Sin embargo se pueden hacer mejores predicciones haciendo las correcciones adecuadas utilizando entre otras, una aproximación como la GW (función de Green y potencial coulombiano).

En conclusión, mediante un cálculo de energía total utilizando el método de ondas planas aumentadas, en su versión de potencial total, hemos reproducido la estructura electrónica de bandas y densidad de estados de los compuestos nitruros del grupo III-V en acuerdo con cálculos previamente reportados y acorde con la tendencia experimental.

Referencias

- [1] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. & Technol. B. **10**, 1237 (1992)
- [2] F. Litimein, B. Bouhafis, Z. Dridi and P Ruterana, New Journal of Physics. **4**, 64.1 (2002)
- [3] A. Mahmood, L. Enrique Sansores and S. Muhl, Superficies y vacío. **9**, 259 (1999)
- [4] J. Wu., W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Yoshiti Saito and Yasushi Nanishi, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002)
- [5] Bechstedt F., Furthmüller, Journal of Crystal Growth. **246**, 315 (2002)
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992)
- [7] Reiner M. Dreizler and João da Providencia, Density Functional Methods in Physics, (NATO ASI Series, Series B: Physics. **123** (1983)
- [8] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Review Modern Physics. **61**, 689 (1989)
- [9] Wien97 User's Guide, 1999, Vienna Austria.
- [10] Kwiseon Kim, Walter R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **53**,16310 (1994)
- [11] W. J. Fan, J. Appl Phys. **79** (1996)
- [12] H.Okumura, Solid-State Electronics. **41**, 201 (1997)

- [13] A. F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B. **50**, 2159 (1994); **51**, 7866 (1995)
- [14] Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, Phys. Rev. B. **46**, 10086 (1992).
- [15] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B. **50**, 1502(1994).
- [16] S. Bloom, J. Phys. Chem. Solids. **32**, 2027 (1971).