

Propiedades electrónicas y estructurales del

GaAs y el *ZnSe*

M. González-Díaz y P. Rodríguez-Hernández

Departamento de Física Fundamental y Experimental.

Universidad de La Laguna. E-38204 La Laguna. Tenerife. España.

Abstract

We present an *ab initio* pseudopotential calculation within the local density approximation of the electronic structure and the full set of elastic constants of *GaAs* and *ZnSe*. We compare with the results established experimentally, to determinate the importance of the *core corrections* in *Zn* and *Ga* and we find that we must take core corrections into account to obtain accurate results.

Resumen

En este trabajo presentamos una determinación de la estructura de bandas y de las constantes elásticas del *ZnSe* y el *GaAs* utilizando pseudopotenciales *ab initio* y conservadores de la norma dentro del formalismo del funcional de la densidad. Los resultados obtenidos se comparan con los valores obtenidos experimentalmente para determinar la importancia de las *correcciones de "core"*, en el *Zn* y el *Ga*. Nuestros resultados confirman que las

correcciones deben tenerse en cuenta cuando tratamos con compuestos formados a partir de Zn y Ga.

I Introducción.

En la década pasada comenzaron a desarrollarse los denominados **cálculos ab initio** (cálculos desde primeros principios), en los que no se incluye ningún tipo de ajuste a partir de datos experimentales. Entre las propiedades que se pueden obtener de esta forma se encuentran: las estructuras cristalinas, el espectro de fonones, las constantes de red, los módulos de compresión y cizalla y otras propiedades estáticas y dinámicas. Este desarrollo ha abierto muchas posibilidades para estudiar la materia condensada, puesto que en la actualidad es incluso posible una buena predicción de las propiedades que no pueden obtenerse de forma experimental debido a las características del sistema [2].

En este trabajo determinaremos, partiendo de primeros principios, los módulos de elasticidad y las estructuras de bandas de dos semiconductores del tipo III-V y II-VI que cristalizan en la **estructura zinc-blenda**. En concreto nos centraremos en el *GaAs*, cuyas propiedades ya han sido ampliamente estudiadas tanto desde el punto de vista experimental como desde el punto de vista teórico, y en el *ZnSe* no tan estudiado como el compuesto anterior.

Utilizamos la teoría del funcional de la densidad en la aproximación de la densidad local [1], LDA (Local Density Approximation). Consideraremos además en nuestro planteamiento inicial, y a la hora de realizar los cálculos, la inclusión de las denominadas **correcciones no lineales de core**. Estas correcciones consisten en un adecuado tratamiento en la energía de

canje y correlación, de los electrones de la capa $3d$ (electrones del core) que se encuentran muy próximos energéticamente a los electrones de la capa de valencia. Para el $ZnSe$, los cálculos electrónicos efectuados muestran que las bandas $3d$ del Zn están sólo a 7 eV aproximadamente por debajo del máximo de la banda de valencia presentando un pequeño grado de dispersión [8], mientras que para el $GaAs$ las bandas $3d$ del Ga están aproximadamente 2.7 eV por debajo de dicho máximo y no presentan casi dispersión [4]. Por tanto, para los semiconductores formados a partir del Zn el error en el que se incurre tratando los electrones $3d$ como *estados de core congelados* (*frozen core states*), es aún más importante que para los semiconductores formados a partir de Ga [10]. En consecuencia, para tener en cuenta los efectos de los electrones $3d$ del Zn y del Ga , es necesario a su vez la introducción de las denominadas *correcciones de correlación e intercambio no lineales*, (dada la forma no lineal de la energía de canje y correlación), para obtener una descripción razonable de las propiedades estructurales para los dos semiconductores estudiados [11].

El método de cálculo utilizado para determinar las constantes elásticas fue desarrollado por Nielsen y Martin [12] cuando estudiaron las constantes elásticas para el Ge , el Si y el $GaAs$ usando los cálculos de la tensión macroscópica y de la fuerza sobre los átomos en el sólido. Basándonos en cálculos previos efectuados para materiales similares [2,3], podemos concluir que nuestros resultados son igualmente exactos y pueden ser usados para obtener la estructura de bandas electrónica y las constantes elásticas tanto del $GaAs$ como del $ZnSe$.

En la sección II describiremos de forma breve el método de cálculo. En la sección III mostraremos los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas y las constantes elásticas

del $GaAs$ y el $ZnSe$ y los compararemos con los de otros trabajos anteriores. Finalmente en la sección IV presentamos las conclusiones obtenidas.

II Método de cálculo

En este estudio hacemos uso de la teoría del funcional de la densidad dentro de la aproximación de la densidad local, LDA, [1] empleando un desarrollo en ondas planas y pseudopotenciales no locales y conservadores de la norma del tipo de Bachelet, Hamann y Schlüter [4], junto con la forma de Ceperly y Alder para el canje y la correlación [5] tal y como fue parametrizada por Perdew y Zunger [6]. Se tendrán en cuenta además las denominadas **correcciones no lineales de core**, siguiendo el formalismo propuesto por Louie [7].

Las propiedades elásticas se determinan calculando las componentes del tensor de tensiones para pequeñas deformaciones usando el método desarrollado por Nielsen y Martin [12]. Para una deformación pequeña en la dirección (100) las constantes elásticas C_{11} y C_{12} se obtienen de las relaciones en el límite armónico $C_{11}=\sigma_1/\epsilon_1$ y $C_{12}=\sigma_2/\epsilon_1$, donde σ_i y ϵ_i representan respectivamente, la tensión y la deformación aplicada usando la notación de Voigt [14]. La tensión macroscópica en el sólido se calcula para una pequeña deformación usando el *Teorema de la tensión* [12] y las fuerzas sobre los átomos se obtienen a partir del *Teorema de Hellmann-Feynman* [16,17]. Para una deformación ϵ_4 (deformación uniaxial en la dirección [111]) existen desplazamientos internos de las subredes y las posiciones atómicas en la celda unidad no quedan determinadas únicamente por simetría. Para estos casos Kleinman [18] definió un *parámetro de deformación interna* ξ que describe el desplazamiento de los átomos. Nielsen y Martin [12]

formulan dos cálculos independientes de la tensión y la fuerza que determinan tres magnitudes independientes C_{44} , ξ y la frecuencia del fonón óptico Γ , ω_Γ . Con ello se obtiene la siguiente *relación tensión-deformación*:

$$\sigma_4 = [C_{44}^0 - \Omega^{-1}\Phi(\xi a_0/4)^2]\epsilon_4 = C_{44}\epsilon_4$$

donde C_{44}^0 es la constante elástica en ausencia de desplazamientos internos y Φ es la constante de fuerza, que es igual a $\mu\omega_\Gamma^2$, donde μ es la masa reducida, a_0 es la constante de red en el equilibrio y ω es el volumen de la celda unidad.

III Resultados

A. Constantes Elásticas

En orden a obtener resultados bien convergidos las funciones de onda se expanden en términos de ondas planas con una energía cinética de corte de 24 Ry para ambos semiconductores [13]. En la **Fig.1** mostramos la presión isotrópica del *ZnSe* en función de la energía de corte. En dicha figura puede observarse como a partir de 24 Ry la presión isotrópica se mantiene constante, lo cual indica que esta energía de corte es suficiente para tener resultados bien convergidos [12]. La integración sobre la zona de Brillouin se realiza con suficiente aproximación utilizando un conjunto de diez puntos especiales [15]. Las constantes de red del equilibrio se determinan ajustando la energía total a la *ecuación empírica de estado de Murnaghan* [19]. La energía total en función del volumen por átomo para el caso del *ZnSe* se muestra en la **Fig.2**.

Para obtener las constantes elásticas y la frecuencia del fonón para el $ZnSe$ usamos una deformación de $\epsilon_1 = \pm 0.002$ en la dirección (100) para obtener C_{11} y C_{12} . Para determinar ω_Γ , C_{44} y ξ aplicamos un pequeño desplazamiento $u = \pm 0.002 \text{ \AA}$ a lo largo de la dirección (111) y una deformación $\epsilon_4 = \pm 0.002$ en la misma dirección.

Nuestros resultados obtenido utilizando las correcciones de core para las constantes elásticas en el caso del $ZnSe$ son $C_{11} = 1.125 \text{ Mbar}$, $C_{12} = 0.501 \text{ Mbar}$ y $C_{44} = 0.61 \text{ Mbar}$

El módulo de compresión está definido como $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ y la constante de cizalla efectiva como $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$.

Para el $GaAs$ la deformación aplicada a lo largo de la dirección (100) para obtener C_{11} y C_{12} es $\epsilon_1 = \pm 0.004$. Mientras que para determinar ω_Γ , C_{44} y ξ se aplica un desplazamiento $u = \pm 0.004 \text{ \AA}$ y una deformación $\epsilon_4 = \pm 0.004$ a lo largo de la dirección (111). Los resultados obtenidos considerando y sin considerar correcciones de core en el Ga se muestran en la **Tabla I** y para el $ZnSe$ en la **Tabla II**.

De la observación de las tablas de resultados podemos extraer que los valores obtenidos para el módulo de compresión y la frecuencia ω_Γ concuerdan notablemente con los valores experimentales [23,24] y [27,28]. Las constantes elásticas calculadas comparan bien con los resultados obtenidos mediante *scattering de Brillouin* [22,26], esta concordancia con los resultados experimentales no existe si se desprecian las correcciones de core.

B. Estructuras de Bandas

Continuando con el estudio de las propiedades de volumen de los dos semiconductores tratados, se procedió al cálculo de sus respectivas estructuras de bandas. Mostrándose los

resultados obtenidos para el $GaAs$ y el $ZnSe$ con correcciones de core en el Ga y el Zn en las Figs.3 y 4, .

Teniendo en cuenta que el método utilizado en nuestro estudio no describe de forma exacta la energía de los estados excitados aunque nos proporciona una descripción cualitativa de éstos, de la observación de las estructuras de bandas obtenidas para el $GaAs$ y para el $ZnSe$, incluyendo correcciones de core en el Ga y en el Zn , vemos como el grado de concordancia entre los resultados anteriores conocidos [8,20,30] y los obtenidos en nuestro trabajo es excelente para las bandas de valencia así como para la forma de las bandas de conducción (Es conocido que la teoría del funcional de la densidad solo proporciona información, estrictamente correcta, sobre el estado fundamental, subestimando generalmente el gap).

IV Conclusiones

En este trabajo y usando métodos desde primeros principios hemos obtenido energías totales con un elevado grado de convergencia, fuerzas y tensiones en el $GaAs$ y el $ZnSe$ para llegar a los módulos de elasticidad, las frecuencias del fonón $TO(\Gamma)$ y las estructuras de bandas de estos materiales. Para los cálculos anteriores hemos usado un método autoconsistente con pseudopotenciales *ab initio* en el formalismo LDA con una base en ondas planas. En base a la observación de los resultados experimentales ya tabulados y los de otros cálculos en los que no se tenían en cuenta las correcciones de core, se llegó a la conclusión de que los electrones de la capa $3d$ tanto del Ga como del Zn no habían sido tratados de forma adecuada. Por lo tanto, en nuestro estudio usamos las denominadas correcciones de correlación e intercambio no

lineales que permiten un adecuado tratamiento de estos electrones. A la vista de los resultados obtenidos concluimos que estas correcciones de core permiten una mejor descripción de las propiedades estructurales de los dos compuestos, *GaAs* y *ZnSe*, estudiados.

Agradecimientos

Queremos expresar nuestro agradecimiento a K. Kunc, R.M. Martin, R.J. Needs y O.H. Nielsen que han desarrollado los programas que hemos utilizado en este estudio, así como a A. Muñoz por su ayuda y sugerencias en este estudio. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto PB91-0934 de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, DGICYT.

References

- [1] W. Kohn and J.L. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, A1133 (1965); *ibid B* **145**, 561 (1966).
- [2] P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1437 (1992).
- [3] N. Chetty, A. Muñoz and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **40**, 11934 (1989).
- [4] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M.L. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [5] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [6] J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] S. Louie, S. Froyen and M.L. Cohen *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1981).
- [8] C.S. Wang and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* **24**, 3393 (1981).
- [9] G.B. Bachelet and N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **31**, 879 (1985).
- [10] G.E. Engel and R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **41**, 7876 (1990).
- [11] A. Queish and R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **43**, 4299 (1991).
- [12] O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780. *Phys. Rev. B* **32**, 3792 (1985).
- [13] P.J.H. Denteer, *Ph. D. Tesis* (Universidad de Eindhoven, Holanda, 1987).
- [14] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1957).
- [15] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [16] H. Hellman, *Einführung in die Quantumchemie* (Deüticke, Leipzig 1937).
- [17] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [18] L. Kleinman. *Phys. Rev.* **128**, 2614 (1962).
- [19] F.D. Murnagham. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **50**, 697 (1944).
- [20] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [21] J.B. Mullin, B.W. Straughan, et al. , *Inst. Phys. Conf. Ser.* **24**, 275 (1975).

- [22] J.S.Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1982).
- [23] C. Patel, T.J. Parker et al., *Phys. Status Solidi (b)* **122**, 461 (1984).
- [24] R.I. Cottam and G.A. Saunders, *J. Phys. C* **6**, 2105 (1973).
- [25] W.M. Yim and E.J.Stofko, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 381 (1972).
- [26] C.G. Hodgins and J.C. Irvin, *Phys. Status Solidi (a)* **28**, 647 (1975).
- [27] D.H. Chung and W.R. Buessen, *J. Appl. Phys.* **38**, 2535 (1967).
- [28] J.K.D. Verma and M.D. Aggarwal, *J. Appl. Phys.* **46**, 2841 (1975).
- [29] C.H. Park and D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **49**, 16467 (1994).
- [30] Renata M. Wentzcovitz, K.J. Chang and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986) y referencias.

Tablas

TABLA I. (a) Constante de red a_0 , constantes elásticas C_{ij} del **GaAs** con correcciones de core en el Ga, la constante elástica C_{44}^0 , la frecuencia del fonón transversal óptico en Γ . ν_Γ , el módulo de compresión B, la constante de cizalla efectiva C_s y el parámetro de deformación interna ξ . (b) El mismo estudio sin correcciones de core.

Ref.	a_0 (Å)	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)	C_{44}^0 (Mbar)	ν_Γ (THz)	B (Mbar)	C_s (Mbar)	ξ
Expt. [21]	5.653								
Expt. [22]		1.126	0.571	0.60					
Expt. [23]						8.013			
Expt. [24]							0.769		
Referencia [3]		1.38	0.55	0.66					
Referencia [12]	5.55	1.23	0.53	0.62		8.09	0.73		0.48
Este trabajo (a).	5.643	1.125	0.501	0.61	0.761	8.04	0.709	0.312	0.314
Este trabajo(b).	5.387	1.533	0.685	0.82	1.036	8.9	0.96	0.424	0.325
							0.995 ¹		

¹ Resultado obtenido ajustando mediante la ecuación empírica de Murnagham.

TABLA II.(a) Constante de red a_0 , constantes elásticas C_{ij} , del ZnSe con correcciones de core en el Zn, la constante elástica C_{44}^0 , la frecuencia del fonón transversal óptico en Γ , ν_Γ , el módulo de compresión B, la constante de cizalla efectiva C_s , y el parámetro de deformación interna ξ . (b) El mismo estudio sin correcciones de core.

Ref.	a_0 (Å)	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)	C_{44}^0 (Mbar)	ν_Γ (THz)	B (Mbar)	C_s (Mbar)	ξ
Expt. [25]	5.667								
Expt. [26]		0.872	0.524	0.392					
Expt. [27]							0.667		
Expt. [28]								0.283	
Referencia [8]	5.409								
Referencia [29]	5.53								
Este Trabajo(a)	5.632	0.873	0.514	0.43	0.56	6.2	0.635	0.175	0.377
Este trabajo(b)	5.183	1.4	0.79	0.758	1.009	7.9	1.01	0.32	0.37
							0.872 ²		

² Resultado obtenido ajustando mediante la ecuación empírica de Murnagham.

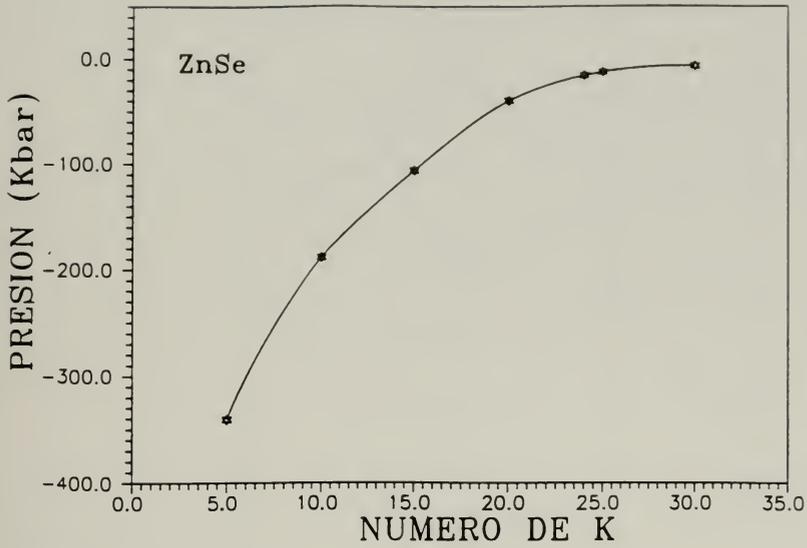


Fig.1

Presión isotrópica del *ZnSe* en función de la energía de corte para una constante de red

$$a_0 = 5.565 \text{ \AA}.$$

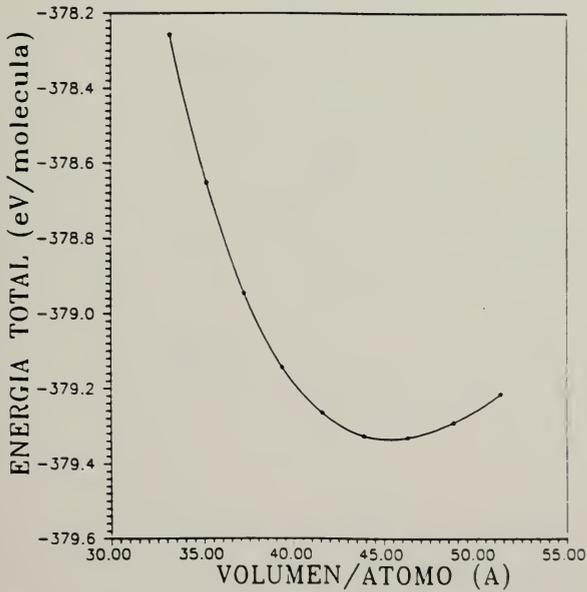


Fig.2

Energía total del *ZnSe* en función del volumen por átomo a una energía de corte de 24 Ry.

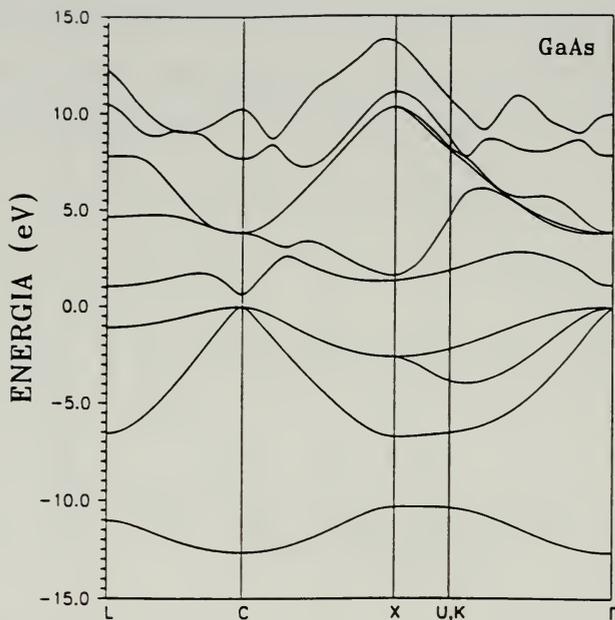


Fig.3

Estructura de bandas del *GaAs* calculada con una energía de corte de 24 Ry y una constante de red $a_0 = 5.643 \text{ \AA}$.

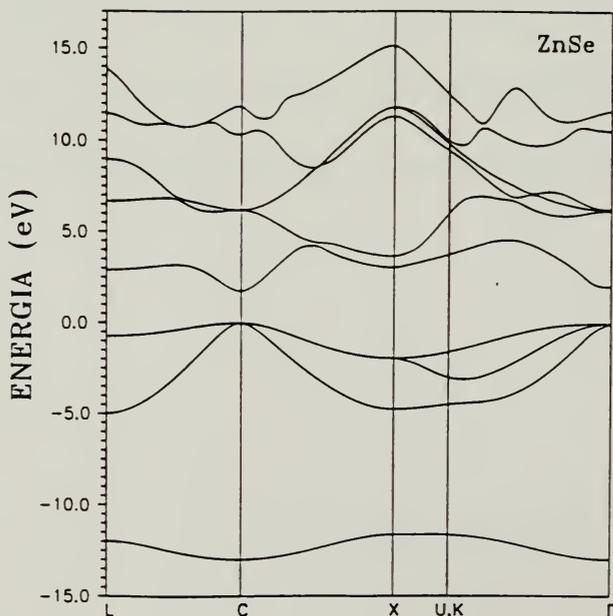


Fig.4

Estructura de bandas del *ZnSe* calculada con una energía de corte de 24 Ry y una constante de red $a_0 = 5.632 \text{ \AA}$.