

# Propiedades electrónicas-vibracionales en semiconductores de la familia III-N

Juan Manuel Ramírez García<sup>1</sup>, José Alonso López Miranda<sup>1</sup>, Daniel Olguín Melo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UAQ-Facultad de Ingeniería-Ingeniería Física

<sup>2</sup>CINVESTAV-Unidad Querétaro

Correspondencia: ramirezjuan\_333@hotmail.com;

[alonso.lopez@uaq.mx](mailto:alonso.lopez@uaq.mx); [daniel@fis.cinvestav.mx](mailto:daniel@fis.cinvestav.mx)

## Resumen

En este trabajo estudiamos las propiedades electrónicas y vibracionales de la familia de semiconductores III-N, GaN, AlN, AlN, así como el comportamiento de la banda prohibida en función de la temperatura propia de cada material en fase cúbica desde el enfoque de primeros principios. Teniendo como principales objetivos obtener el parámetro de red, estudiar la estructura de bandas, obtener la densidad de estados electrónicos, calcular la curva de dispersión de fonones de cada semiconductor y estudiar el comportamiento de la banda de energía prohibida en función de la temperatura a través de las interacciones electrón-fonón.

Los estudios se realizaron usando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) con las aproximaciones del Gradiente Generalizado (GGA) y Densidad Local (LDA). Ésto nos da apertura a continuar con el análisis de efectos producidos por la interacción electrón-fonón para cerrar con la descripción total de los sistemas a estudiar.

**Palabras Clave:** banda prohibida, densidad de estados, electrón-fonón, estructura de bandas, fonones, parámetro de red, Teoría Funcional de la Densidad

## Abstract

In this paper, it's studied the electronic and vibrational properties of the III-N semiconductors family, GaN, AlN, AlN, as well as the behavior of the band gap as a function of the temperature of each material in the cubic phase from the first principles approach. With the main objectives of obtaining the lattice parameter, studying the band structure, obtaining the density of electronic states, calculating the phonon dispersion curve of each semiconductor and studying the behavior of the band gap energy as a function of temperature through electron-phonon interactions.

The studies are carried out using the Density Functional Theory (DFT) with the Generalized Gradient (GGA) and Local Density (LDA) approximations. This previous study of electronic and vibrational properties gives a way to continue with the analysis of the effects produced by the electron-phonon interaction to close with the total description of the systems to be studied.

**Keywords:** band structure, density of states, phonons, band gap, lattice parameter, Density Functional Theory, electron-phonon

## Introducción

Actualmente, las tecnologías de aparatos inteligentes, láseres, sensores o transistores que en la vida diaria utilizamos son posibles gracias al avance de la física, en particular a la física del estado sólido (Pollini, Mosser & Parlebas, 2001). Dichos dispositivos han sido creados partiendo de los conceptos que ésta estudia como: estructuras cristalinas, enlaces cristalinos, estructura electrónica, banda prohibida, densidad electrónica, estructura de bandas, fonones, entre otros muchos temas de relevancia (Kittel, 2005).

La comprensión de estos temas es fundamental para poder entender las propiedades electrónicas de los materiales, desde su diseño como dispositivos tecnológicos hasta la clasificación de los materiales en conductores, aislantes y semiconductores. Esta clasificación se puede determinar a través de la banda de energía (*band gap*). Ésta es un rango de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción donde los estados electrónicos están prohibidos gracias a que el fenómeno regido por las leyes de la mecánica cuántica, donde se determinan los estados disponibles que puede ocupar una partícula acorde a la energía que posee (Atkins & Friedman, 2005).

En el presente trabajo, el estudio de la banda prohibida es una de las propiedades fundamentales para entender las propiedades físicas del material, ya que —dentro de los semiconductores, específicamente en aquellos de la familia III-N, Galio, Aluminio, Indio y Nitrógeno (nitruros)—, encontramos importantes propiedades como: alta conductividad térmica, alta dureza, elevado punto de fusión, baja sensibilidad a las radiaciones ionizantes, por mencionar algunas, que los hacen ser grandes candidatos para el desarrollo y diseño de nuevos materiales como paneles solares en satélites y materiales espintrónicos (AZO Materials, 2001).

En este contexto, estudiar la banda prohibida de estos materiales es importante para comprender algunas de sus propiedades físicas, electrónicas, térmicas, vibracionales y ópticas, las cuales son la razón de la absorción indirecta mediada por Fonones (vibraciones colectivas de la red) y el transporte de

electrones que son algunos ejemplos que podemos observar al momento de caracterizar un material. (Cyrus, Stengel & Vanderbilt, 2018).

A partir del desarrollo de la teoría de bandas en 1927 (Petrucci, Harwood, Herring & Madura, 1989), los esfuerzos por la caracterización de la banda prohibida en diferentes sistemas cristalinos han llegado a centralizarse en diferentes métodos de obtención. Dichos métodos van desde procesos experimentales como foto-reflectancia, fotoluminiscencia o absorción óptica (Ramírez Flores, Navarro Contreras, Lastras Martínez, Powell & Greene, 1994), hasta procesos teóricos empíricos (Olgún, Cardona, & Cantarero, 2002) y métodos *ab initio*, donde destaca la Teoría Funcional de la Densidad (King Smith et al., 1989).

Por otro lado, se sabe que la banda prohibida en los semiconductores tradicionales incluyendo los III-N disminuye en función de la temperatura, este comportamiento se debe a la interacción electrónica y las vibraciones de la red cuantizadas (fonones). Este fenómeno se estudió en 1976 cuando Allen y Heine (Allen & Volker, 1976) propusieron una teoría basada en la teoría de perturbación a segundo orden para calcular el efecto que tiene la interacción electrón fonón en el problema de la energía de la banda prohibida. Su teoría incluyó el término de la auto energía y el de Debye-Waller. Durante los siguientes años, Allen siguió trabajando en la implementación de su teoría en colaboración con el grupo de Cardona (Allen & Cardona, 1981).

Con los avances desarrollados para la banda prohibida, y las repercusiones que las interacciones y la temperatura causan en ella, se han reportado para los sistemas AlN, GaN e InN en su fase cúbica, cálculos de la estructura de bandas, densidad de estados, espectro fonónico, módulo volumétrico, entre otros parámetros. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos han utilizado métodos *ab initio* (Hernández Cocoltzi, Contreras Solorio, & Arriaga, 2005.), debido a la meta-estabilidad de la fase cúbica del AlN, GaN e InN. Los datos experimentales reportados son escasos y centrados en la fase Wurzita, cuya estructura cristalina pertenece al sistema

cristalino hexagonal, y solamente para el semiconductor GaN (Krystian & Friedhelm, 1997). Por otro lado, la frecuencia de los fonones solo han sido medidas experimentalmente en el punto Gamma (Harima et al., 1999.) y el comportamiento de la energía de la banda prohibida en la fase cúbica se encontró únicamente para el GaN.

Debido a los avances en el método de obtención de dichas propiedades y a los diversos estudios respecto del tema, el presente trabajo abordará un estudio de sistemas semiconductores III-N en su fase cúbica relacionando el comportamiento de la banda prohibida en función de la temperatura, para esto se estudiará la interacción electrón-fonón, además de realizar un estudio de sus propiedades electrónicas como densidad de estados, estructura de bandas, propiedades vibracionales (fonones), propiedades estructurales, parámetro de red y modulo volumétrico.

## Metodología

Para realizar los cálculos estructurales, electrónicos y vibracionales se hizo uso del conjunto de códigos computacionales integrados en el software Quantum Espresso<sup>1</sup>.

Antes de comenzar con los cálculos de propiedades electrónicas y vibracionales es necesario establecer la optimización geométrica (convergencia numérica) de cada sistema para poder trabajar con los puntos k (zona de Brillouin), energía de corte y parámetro de red adecuados en cada caso.

La optimización geométrica se realiza variando valores de la energía llegando al valor mínimo mediante un cálculo autoconsistente, donde se resuelven las ecuaciones de Khon-Sham (Kresse & Furthmuller, 1996) y se obtiene la densidad electrónica (Burke, 2007). Si la energía total del sistema cumple con un criterio de minimización impuesto, entonces se logra la autocosistencia y se pueden obtener ya las cantidades electrónicas de interés.

El método de convergencia de puntos k, energía de corte y parámetro de red se realiza haciendo un barrido de valores adecuado de la variable que se deseé conocer dejando las otras 2 variables fijas. Empezando por la obtención de puntos de alta simetría, siguiendo por la energía de corte y finalizando con el parámetro de red (Salazar Altamirano, 2020).

En el caso de este estudio se trabajó con los siguientes valores:

- Puntos k: Barrido de una red de 2x2x2 hasta una de 20x20x20 en pasos de 2
- Energía de Corte: Barrido de una energía de 10 Ry hasta una energía de 200 Ry en pasos de 10
- Parámetro de red: Barrido acorde a valores experimentales en pasos de 0.1 en a.u.

Para concluir con la obtención de valores se debe de ajustar los valores obtenidos en el parámetro de red con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan, que determina el volumen mínimo de la celda unitaria en función de la energía del estado base (Murnaghan, 1944). A continuación, se presenta la ecuación de Birch-Murnaghan dando la energía como función del volumen.

$$E_b(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + C_b$$

Donde  $V_0 B'_0$  y  $B_0$  son los parámetros de ajuste.

Si el parámetro de red obtenido coincide con el parámetro de red experimental estudiado, estos valores son válidos para continuar con la obtención de propiedades electrónicas y vibracionales.

## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA:

La estructura electrónica se obtiene a través de los eigenestados de cualquier ecuación de Schrödinger independiente para una partícula en la cual los electrones se mueven en un potencial efectivo  $V_{ef}(\vec{r})$

<sup>1</sup> Consultar: <https://www.quantum-espresso.org>

tal como las ecuaciones de Kohn-Sham, satisfacen la ecuación (Salazar Altamirano, 2020).

$$\hat{H}_{ef}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_c} \nabla^2 + \hat{V}_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 2)$$

En un sólido es conveniente requerir que los estados estén normalizados y obedezcan condiciones de frontera periódicas en un volumen grande  $\Omega$  que se extiende hasta el infinito. Después de un proceso matemático riguroso se llega a la siguiente ecuación de Schrödinger para cualquier  $\vec{k}$  que puede ser escrita como la ecuación matricial.

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) C_{i,m'}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) C_{i,m}(\vec{k}) \quad 3)$$

Donde

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \left( \vec{k} + \vec{G}_m | H_{ef}' | \vec{k} + \vec{G}_{m'} \right) \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{ef}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad 4)$$

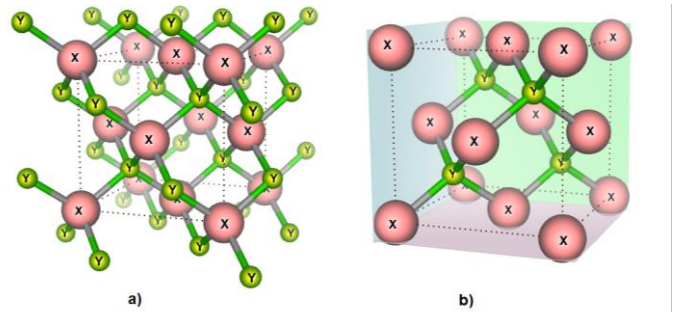
Las dos últimas ecuaciones son las ecuaciones de Schrödinger base para un cristal periódico, que conducen a las propiedades de las bandas electrónicas (Marini, Poncé, & Gonze, 2015).

**VIBRACIONES DE RED:**

Se calculará la dispersión de fonones a partir del método de desplazamiento finito, que además de proporcionar información de la estructura electrónica, proporciona energía y estrés del sistema, así como la fuerza sobre cada átomo. Se pueden obtener estructuras cristalinas en equilibrio minimizando las fuerzas residuales y optimizando los tensores de estrés. Cuando un átomo en un cristal se desplaza de su posición de equilibrio, las fuerzas sobre todos los átomos del cristal se elevan. El análisis de las fuerzas asociadas con un conjunto sistemático de desplazamientos proporciona una serie de frecuencias de fonones (Togo y Tanaka, 2015).

**Resultados**

Se hizo el análisis para los 3 sistemas AlN, GaN y InN en estructura FCC como se muestra en la Figura 1, siendo las esferas de color verde los átomos de N y las esferas de color rosa los átomos de la familia III.

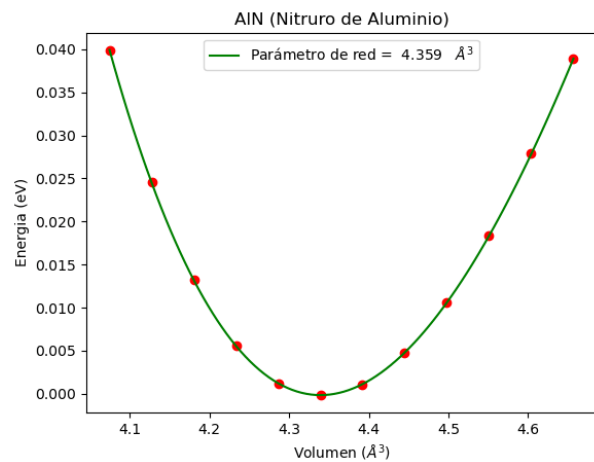


**Figura 1.** Estructura General Cristalina del Sistema. a) Estructura FCC de los compuestos de la familia III-N, b) Celda primitiva de la estructura. Fuente: elaboración propia

Los átomos con X representan a los elementos Ga, Al y In. Los átomos Y representan los elementos N.

**PARÁMETRO DE RED Y MÓDULO VOLUMÉTRICO**

La Figura 2 muestra el resultado obtenido para el parámetro de red del Nitruro de Aluminio.



**Figura 2.** Ajuste de valores de parámetro de red con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. Fuente: elaboración propia

Para complementar la investigación, se muestran los resultados obtenidos con menor error relativo acorde

a los valores experimentales de cada compuesto para el parámetro de red en la Tabla 1 y el módulo volumétrico en la Tabla 2.

Compuesto	Pseudopotencial	Obtenido (Å)	Experimental (Å) [14]	Error (%)
AlN	PZ	4.359	4.373	0.32
GaN	PBESOL	4.521	4.505	0.35
InN	PBESOL	5.012	5.020	0.16

**Tabla 1.** Parámetro de red óptimo de cada semiconductor obtenido mediante DFT (Olguín, Cardona, & Cantarero, 2002).

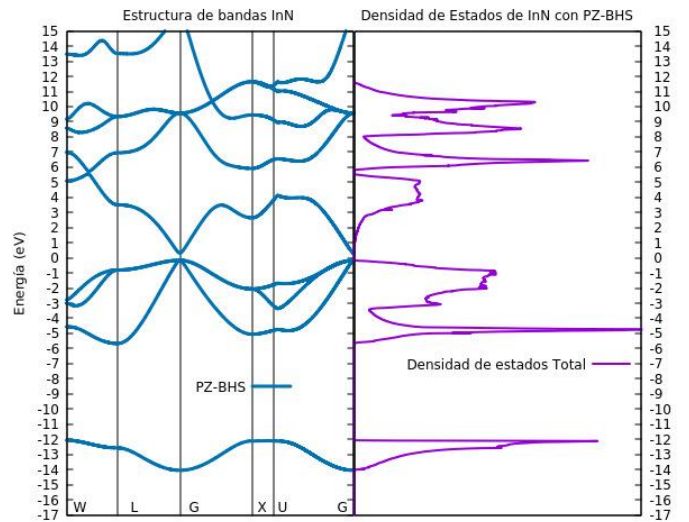
Compuesto	Pseudopotencial	Obtenido (GPa)	Experimental (GPa) [5]	Error (%)
AlN	PBESOL	198.7	202.0	1.63
GaN	PBESOL	188.7	185.0	2.00
InN	PBESOL	132.6	136.0	2.50

**Tabla 2.** Módulo volumétrico óptimo de cada semiconductor (González Rejón, 2020).

### BANDA PROHIBIDA (GAP) Y DENSIDAD DE ESTADOS

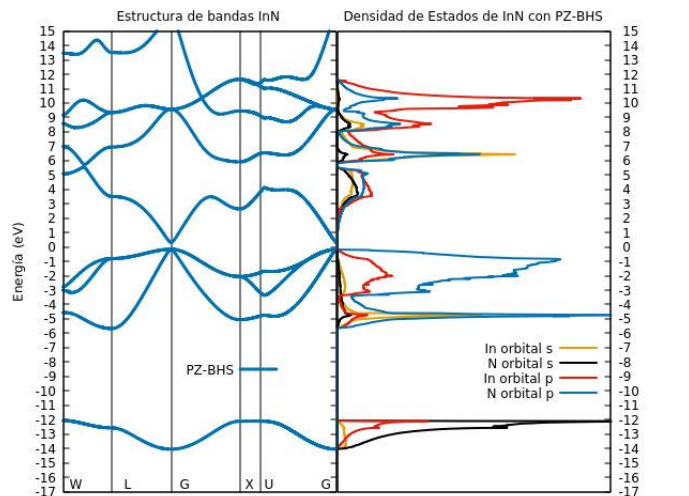
La Figura 3 muestra la comparación de la estructura de bandas junto a su densidad de estados total para el InN con el pseudopotencial PZ-BHS.

InN con el pseudopotencial PZ-BHS.



**Figura 3.** Datos de la estructura de bandas y densidad de estados total obtenidos con DFT. Fuente: elaboración propia

La Figura 4 muestra la comparación de la estructura de bandas junto a su aporte del orbital S y P a la densidad de estados total para el InN con el pseudopotencial PZ-BHS.



**Figura 4:** Datos de la estructura de bandas y contribuciones de orbitales para la densidad de estados total. Fuente: elaboración propia

Para complementar los resultados obtenidos a continuación, se muestran los resultados obtenidos con menor error relativo acorde a los valores experimentales de cada compuesto para la banda prohibida en la Tabla 3.

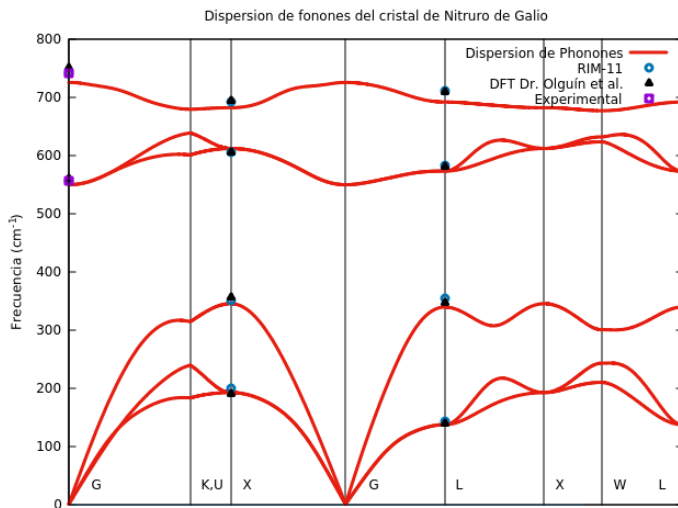
Compuesto	Pseudo	Obtenido (eV)	Experimental (eV) [14]	Error
AlN	BLYP	4.37	5.93	26.31 %
GaN	PZBHS	3.00	3.2	6.25 %
InN	PZBHS	0.47	0.56	16.07 %

**Tabla 3.** GAP directo obtenido con los mejores pseudopotenciales mediante DFT, (Olguín, Cardona, & Cantarero, 2002).

El valor obtenido de los orbitales d para la densidad de estados de cada sistema es muy pequeño, por lo que no fue posible mostrarse gráficamente.

### FONONES

La Figura 5 muestra las ramas acústicas y ópticas de los fonones de GaN en los puntos de alta simetría en contraste con los valores experimentales.



**Figura 5.** Datos obtenidos vs datos experimentales para dispersión de fonones del GaN. Fuente: elaboración propia

Para complementar la gráfica, se muestran los valores exactos en la Tabla 4, los cuales fueron obtenidos mediante DFT y su error relativo a los valores experimentales hallados en la literatura.

Compuesto	Pseudo	Obtenido (cm <sup>-1</sup> )	Experimental (cm <sup>-1</sup> ) [14]	Error
AlN	PZ	889	902	1.39 %
GaN	PZ	725	740	2.03 %
InN	PZ	558	588	5.09 %

**Tabla 4.** Valores experimentales vs obtenidos en el punto Gamma para la dispersión de fonones, (Olguín, Cardona, & Cantarero, 2002).

Como se observa en la Tabla 4, los valores experimentales y obtenidos coinciden de buena manera.

### Discusión

#### Parámetro de red y módulo volumétrico

El pseudopotencial PZ, PBESOL de funcional LDA y GGA respectivamente ofrecen un mejor acercamiento al parámetro de red debido al sistema sencillo que tenemos por problema. El hecho de que la energía intercambio correlación es homogéneo en cada punto, ayuda a calcular de mejor manera el parámetro de red. En el caso del pseudopotencial PBE, BLYP y PZ-BHS tienen un error "aceptable" del 2 % por lo que no se les puede descartar como "buenos" pseudopotenciales.

El pseudopotencial PBESOL y PZ-BHS de funcional GGA ofrece un mejor módulo volumétrico ya que toma el gradiente en cada punto del espacio. Y en el caso del pseudopotencial PBE, PZ y BLYP tiene un error más grande, ya que subestiman el módulo volumétrico. Sin embargo, esto no los clasifica como un mal pseudopotencial para el resto de las propiedades.

#### Banda prohibida y densidad de estados

Para la estructura de bandas el mejor candidato para acercarse al valor real en cada punto de alta simetría, es el pseudopotencial BLYP de funcional GGA, el pseudopotencial PZ-BHS y PZ de funcional LDA, ya que éstos fueron los que tuvieron un menor error al momento de compararse en los puntos de alta simetría. Por parte del pseudopotencial PBE, PBESOL sobrestiman la estructura de bandas, quedando por encima de algunos puntos experimentales en la banda de conducción.

Finalmente, la densidad de estados de cada pseudopotencial no cambió en ningún caso. Todos los pseudopotenciales tienen la misma tendencia.

## FONONES

Para los fonones, el pseudopotencial que mejor funcionó fue el PZ y el PZ-BHS, ya que en los puntos de alta simetría es donde mejor encaja con la literatura reportada. Para el caso de los pseudopotenciales PBE, PBESOL y BLYP, el valor de los fonones en su parte óptica era sobrestimado, lo cual provocó que los puntos teóricos estuvieran muy por encima de los puntos experimentales. Los puntos de alta simetría tomados en cuenta fueron los puntos Gamma, X, y L.

## Conclusiones

Se observó que cualquier pseudopotencial a utilizar para obtener la propiedad de parámetro de red de un semiconductor de la familia III-N es aceptable, ya que está en el error conservado de 2 %. Además, para obtener el módulo volumétrico en cualquier caso de la familia III-N, el mejor candidato es el pseudopotencial PBESOL.

Se descubrió que, para el caso de la familia de semiconductores III-N, tanto la estructura de bandas, banda prohibida y fonones no tiene una buena aproximación con los pseudopotenciales PZ, PZ-BHS, y BLYP. Además, se obtuvo una mayor descripción de cómo son las propiedades electrónicas y vibracionales, obtenidas a través de primeros principios.

El haber obtenido las propiedades electrónicas y vibracionales de manera exitosa nos permite dar perspectiva a los posibles resultados de los efectos electrón-fonón. Éstos nos terminarán de describir qué es lo que sucede con la banda prohibida al momento de tomar en cuenta los modos de vibración propios del cristal con los electrones de los átomos de cada compuesto. Lo que nos dará finalmente una gráfica de como el GAP varia acorde a la temperatura.

## AGRADECIMIENTOS

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de Luis Aguilar, Alejandro De León, Carlos Flores y Jair García del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada de la UNAM, Juriquilla.

## Referencias bibliográficas

- Allen, P.B. & Cardona, M. (1981). Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium. *Physical Review B*, 23(4), p. 1495.
- Atkins, P., & Friedman, R. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. Moscú: Oxford University Press
- Burke, K & Friends. (2007). *The ABC of DFT*. University of California: Irvine.
- Cyrus E. D., Stengel, M. & Vanderbilt, D. (2018). Current-density implementation for calculating flexoelectric coefficients, *Phys. Rev. B* 98, pp.100
- González Rejón P. Y. (2020). *Cálculo empírico de la interacción electrón-fonón en semiconductores de la familia III-N: GaN, AlN e InN* [Tesis de Maestría], Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.
- Havlík, T. (2008). Effect of The Electronic Structure on leaching of Sulphide Semiconductors. En *Hydrometallurgy*(pp.294-308). United States: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering.
- Hernández Cocolletzi, H., Contreras Solorio, D.A., & Arriaga, J. (2005). *Applied Physics A*, 81(5), pp.1029-1033.
- Hohenberg, P. y Kohn W. (1964). *Phys. Rev.*, 136, B864.
- King Smith, R.D., Needs, R.J. Heine, V. & Hodgson, M.J. (1989) *EPL (Europhysics Letters)*, 10(6):569.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. California: John Wiley & Sons, inc.
- Krystian, K. & Friedhelm B. (1997). Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces. *Physical Review B*, 56(12), pp. 7404.
- Marini, A., Poncé, S., & Gonze, X. (2015). Many-body perturbation theory approach to the electron-phonon interaction with density-functional theory as a starting point. *Phys. Rev. B* 91, p. 89
- Nakamura, K. G. (2018). *Coherent Control of Optical Phonons in Solids*. marzo 02 2021, de Encyclopedia of Interfacial Chemistry Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/phonon>
- Olguín, D. Cardona, M., & Cantarero, A. (2002). Electron-phonon effects on the direct band gap in semiconductors: LCAO calculations. *Solid state communications*, 122(11), pp, 575-589.

- Perdew, J. P., y Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33, pp. 8800–8802.
- Perdew J.P., & Zunger A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems *Phys. Rev. B* 23, p. 5048.
- Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G., & Madura. J.D. (1989). *General Chemistry Principles and Modern Applications*. Macmillan Publishing Co: New Jersey.
- P. B. Allen & Volker, H. (1976). Theory of the temperature dependence of electronic band structures. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 9(12), pp. 2305.
- Salazar Altamirano, S., A. (2020) Aislantes topológicos: estudio de propiedades electrónicas y vibracionales de compuestos Semi-Heusler desde primeros principios [Tesis de Licenciatura], Universidad Autónoma de Querétaro.
- Togo, A. & Tanaka, I. (2015) First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, pp. 108:1-5.