

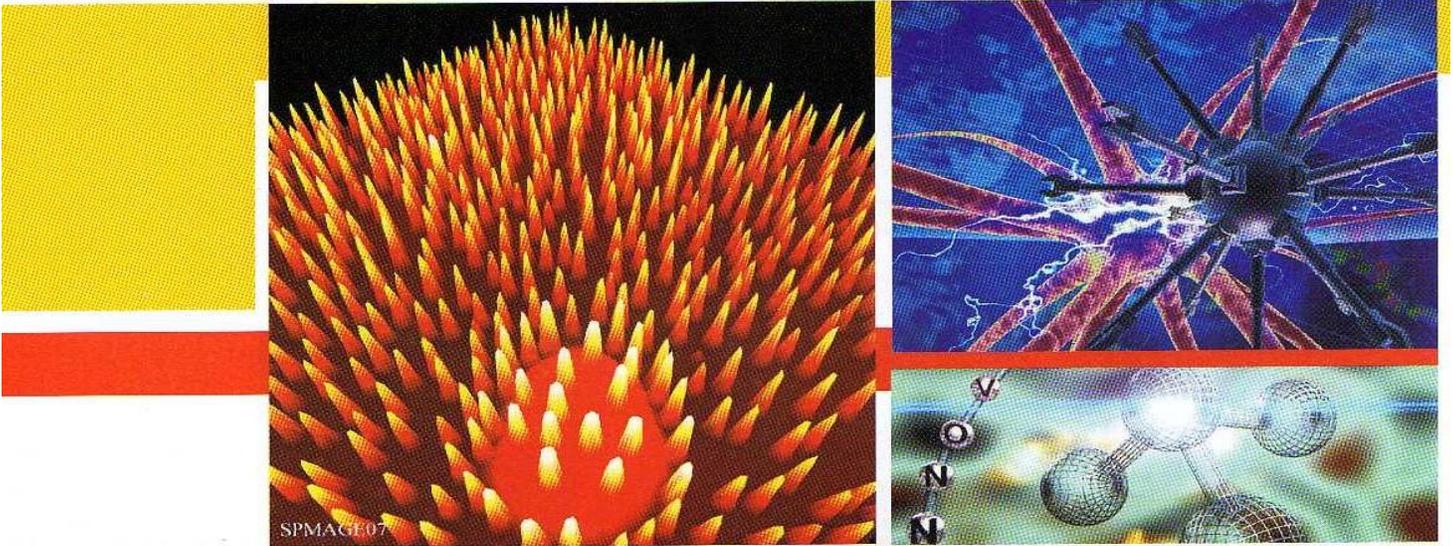
Análisis de las propiedades electrónicas del oro, germanio y fósforo por medio de la estructura de bandas y densidad de estados

Facultad de Física de la Universidad Nacional, Bogotá
Jairo Arbey Rodríguez Martínez
Universidad Santo Tomás, Seccional Tunja
Departamento de Ciencias Básicas - Carlos Alberto Uribe Suárez
Facultad de Ingeniería Electrónica - Javier Fernando Botia Valderrama

Introducción

Para el estudio teórico de la materia condensada, se introduce un modelo basado en un arreglo tridimensional periódico e infinito de átomos, al cual denominamos estructura cristalina. Cada átomo a su vez está constituido por un núcleo y unos electrones que orbitan en niveles de energía. La teoría cuántica aplicada a estos sistemas permite interpretar y comprender sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y térmicas, para proporcionar fundamentos importantes en el desarrollo de nuevos y mejores materiales, cuya aplicación en instrumentación, abarca una amplia gama de tópicos tales como: sensórica, semiconductores de alta temperatura, optoelectrónica, entre otros. Las características electrónicas de los materiales conductores, semiconductores y aislantes dependen de las interacciones de los electrones con otros y con los iones situados en los retículos de la red cristalina.





Conceptos teóricos

La Teoría de Densidad Funcional o DFT [2] es un método para solucionar la ecuación de Schrödinger de un sistema de muchos electrones interactuantes, a partir de la solución particular de un electrón que interactúa con un potencial efectivo debido a los demás electrones y los núcleos. La ecuación de Schrödinger que describe este comportamiento físico está dado por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r-R_n|} + \int d^3r' n(r') \frac{1}{|r-r'|} + V_{xc}[n](r) \right] \psi_k(r) = \epsilon_k \psi_k(r) \quad (1)$$

El primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo término describe la interacción electrón – núcleo, y el tercer término es un potencial electrostático de interacción del electrón debido a los demás, el cual depende de la densidad electrónica $n(r)$. El cuarto término determina un potencial efectivo de intercambio y correlación, el cual también depende de la densidad electrónica. Las interacciones entre los núcleos y sus energías cinéticas son constantes, basados en la aproximación de Born – Oppenheimer, la cual considera a los núcleos estáticos debido a la gran diferencia de sus masas.

Los teoremas Hohenberg – Kohn [3] y Kohn – Sham [4], son la base de la DFT. El teorema de Hohenberg – Kohn establece que la energía

total del sistema es una funcional de la densidad electrónica y que esta energía adquiere un mínimo con la densidad electrónica del estado base, lo cual conduce a la ecuación de Schrödinger mediante el principio variacional. El teorema de Kohn – Sham propone que es posible encontrar la densidad electrónica del estado base para un sistema interactuante, si lo reemplazamos por un sistema auxiliar de electrones no-interactuantes, con la misma densidad electrónica que el sistema real. De manera que la energía total del estado base del sistema, puede ser escrita como:

$$E[n] = T_o[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{exc}[n] \quad (1)$$

Todas las energías presentes son conocidas, excepto el potencial de intercambio y correlación. Su conocimiento implica el cálculo de la densidad electrónica del estado base. Para ello, se construye una base de ondas planas y armónicos esféricos, LAPW con aproximación GGA [5]. La aproximación de Gradiente Generalizado GGA ayuda a encontrar el potencial efectivo de intercambio y correlación para muchos electrones en cada punto para una densidad electrónica no uniforme, mediante una expansión del gradiente de la densidad electrónica de estado base. La aproximación de Potencial de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW) construye la densidad electrónica del estado base como una

combinación lineal de una base de ondas planas y armónicos esféricos [6].

Metodología

Los resultados se obtuvieron mediante la solución a la ecuación de Schrodinger, utilizando DFT con la aproximación LAPW, para lo cual se empleó el software WIEN2k. La investigación se dividió en tres fases, tal como se describen a continuación:

Fase 1. Afianciamento y profundización teórica: En esta fase se interpretan los principales conceptos y aproximaciones que permiten describir una estructura cristalina, a partir del modelo DFT, utilizando para ello diversas fuentes, entre otras: libros especializados, Internet, artículos científicos, journals, papers y cursos relacionados con el tema.

Fase 2. Determinación de las distancias entre átomos en una estructura cristalina: Una vez establecido el tipo de estructura cristalina de cada material, se introdujo un valor inicial para esta distancia denominada parámetro de red. Se calcularon para diferentes parámetros de red centrados en el valor inicial, los correspondientes valores de energía para el cristal, efectuándose una grafica de energía vs parámetro de red. El parámetro de red que minimiza esta energía se escoge como el valor más probable.

Fase 3. Cálculos de la estructura de bandas y densidad de estados: Al ingresar los valores de las variables de la Fase 2, se calcularon los valores permitidos de la energía para los electrones en las estructuras cristalinas estudiadas, gráfica a la cual se le conoce como Estructura de Bandas, a partir de las cuales se puede deducir algunas de las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, índice de refracción). Otro proceso permite establecer una relación entre los niveles de energía ocupados por los electrones en diferentes intervalos energía, que se conoce como densidad de estados

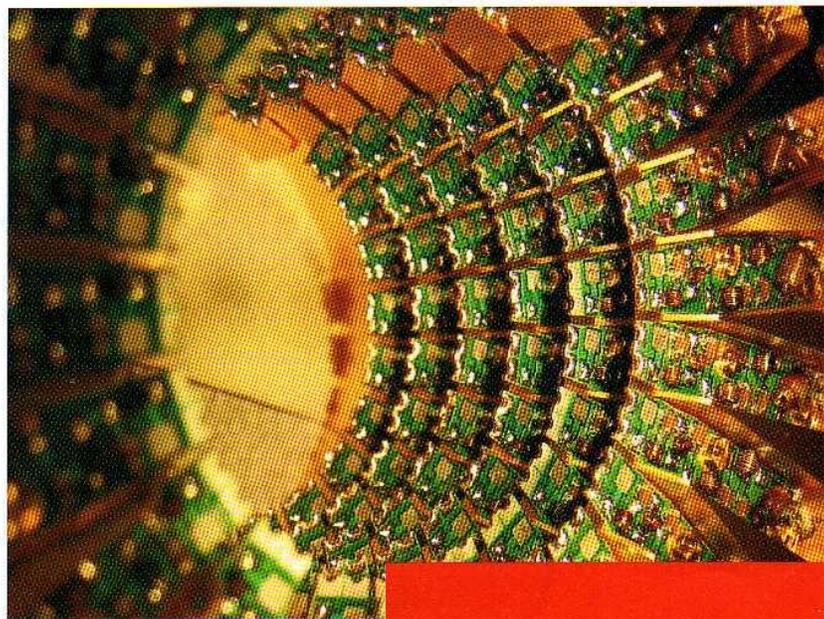
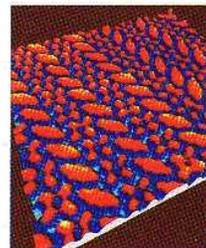
Consideraciones de cálculo

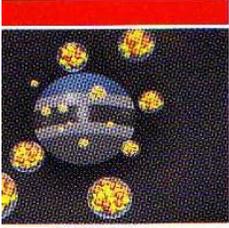
Tomando condiciones de temperatura y presión ambiente, la estructura cristalina del Oro corresponde a una red cúbica centrada en las caras (FFC) con motivo monoatómico, y cuyas posiciones son: $(0,0,0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ y $(0, 1/2, 1/2)$. La estructura cristalina del Germanio tiene una configuración diamantina con una estructura cúbica centrada en las caras (FFC) con motivo diatómico, ubicados en las posiciones $(1/8, 1/8, 1/8)$ y $(7/8, 7/8, 7/8)$. La estructura cristalina del Fósforo es ortorrómbica centrada en las bases con motivo monoatómico, y una base de átomos con posiciones $(1/2, 1/4, 0)$.

Resultados

Curvas de energía vs parámetro de red

Al realizar los cálculos mencionados en la Fase 2, se obtiene gráficas de curvas de Energía (eV) vs Parámetro de Red (Bohr) para cada material. En la figura 1, se muestra que la mayor probabilidad de encontrar el cristal en su mínima energía corresponde a un parámetro de red, en este caso del Oro de 7,8064 Bohr, que al comparar con el parámetro de red experimental de 7,477 Bohr [7], se obtiene un margen de error de aproximadamente 1,21%. Este margen nos va a





indicar que los valores calculados por este método son bastantes buenos y confiables.

Siguiendo el mismo procedimiento, el parámetro de red obtenido para el Germanio es 10,8587 Bohr, que comparado con el parámetro de red experimental es 10,6994 Bohr[8]. El margen de error de estos valores es cercano a 1,46%. Por otra parte, el Fósforo presenta una estructura cúbica simple para el Fósforo Blanco, con un parámetro de red igual a 4,6293 Bohr y al comparar con el experimental 4,5611 Bohr, genera un margen de error de 1,47%.

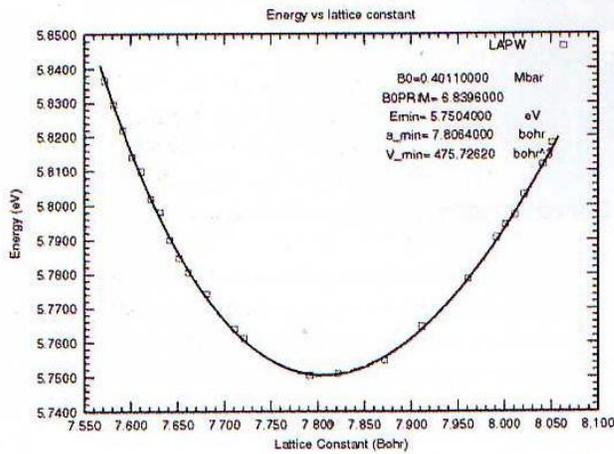


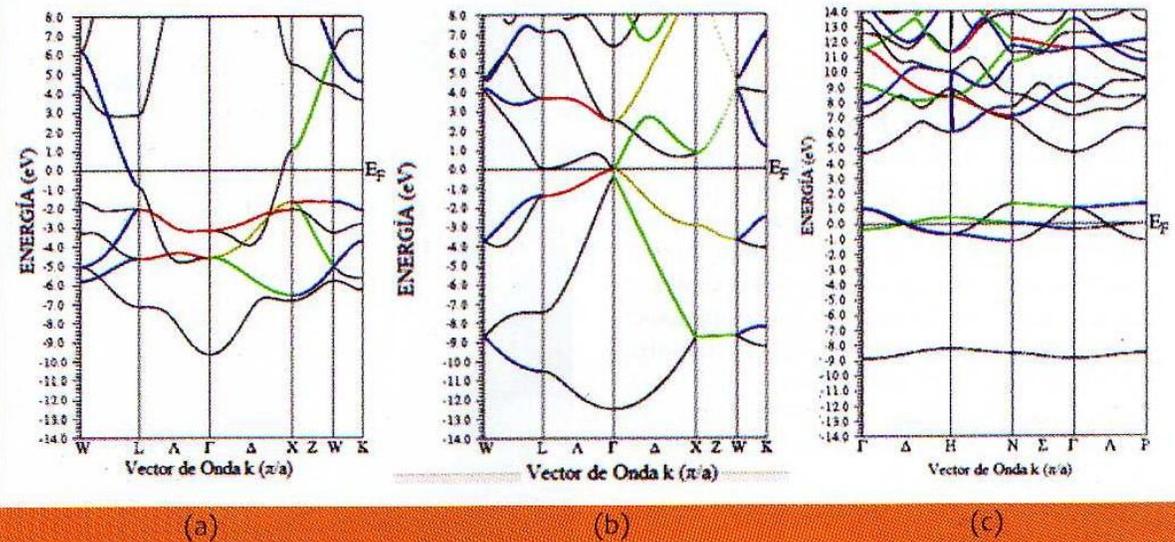
Figura 1. Gráfica de Energía vs Parámetro de Red del Oro. Observe que la energía mínima es de 5,7504 eV y un Parámetro de Red $a_0=7,8064$ Bohr.

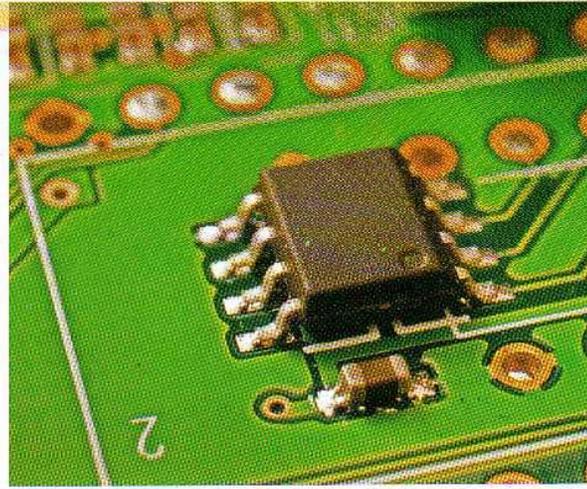
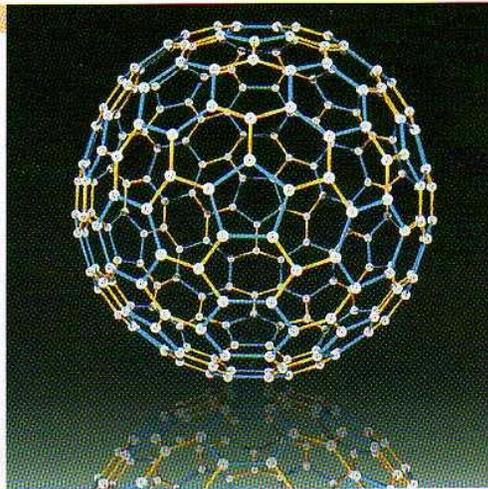
Estructura de Bandas

Las gráficas de las estructuras de bandas están divididas por una energía de referencia E_F (Energía de Fermi), que separa las bandas de valencia (entre E_F y los valores negativos de la energía) y las bandas de conducción (entre E_F y los valores positivos de la energía). Para la estructura de bandas del Oro (figura 2a), se generan traslapiamientos entre la banda de valencia y la banda de conducción, por debajo del nivel de Fermi. Gracias a esta característica, los electrones pueden moverse libremente sin energía adicional entre la banda de conducción y de valencia, originando un comportamiento conductor.

Por otra parte, la estructura de bandas del Germanio (figura 2b), se observa una pequeña brecha de energía prohibida entre la banda de valencia y de conducción, originando el comportamiento semiconductor del material. Esta característica permite diferenciar el comportamiento de un material conductor y semiconductor, pero la estructura de bandas del Fósforo (figura 2c) presenta una brecha grande de energías prohibidas entre en la región de valencia y la región de conducción, lo cual sugiere su carácter dieléctrico, ya que los electrones requieren de una gran energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

Figura 2. Estructura de Bandas del Oro en estado de equilibrio, con $a_0=7,8064$ Bohr, b) Estructura de Bandas del Germanio en estado de equilibrio, con $a_0=10,8587$ Bohr, c) Estructura de Bandas del Fósforo con $a = 0,36353771$ Bohr, b = 3,0403328 Bohr, y c = 12,334961 Bohr.





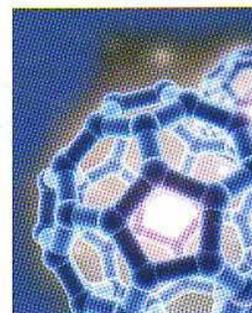
Conclusiones

Al realizar los cálculos de Energía vs Parámetro de Red en cada material, se observó que para el Oro y Germanio tienen un margen de error entre 1% y el 1,5%, con respecto a los experimentales, lo cual muestra la eficiencia del modelo teórico aplicado.

Se observó que la estructura de bandas del Oro no presenta una energía prohibida, permitiendo a los electrones pasar de la banda de valencia a la banda de conducción sin una energía

adicional. La estructura de bandas del Germanio muestra una energía prohibida muy pequeña entre las bandas de valencia y de conducción, generando un comportamiento semiconductor muy característico de este material. Por otra parte, la estructura de bandas del Fósforo presenta una región prohibida muy grande que separa la banda de valencia y de conducción, sugiriendo su comportamiento dieléctrico o aislante.

Se visualiza una relación entre la estructura de bandas y la densidad de estados para todos los materiales.



Bibliografía

BLAHA, P. SCHWARZ, K. MADSEN, G. KVASNICKA, D. LUITZ, J. WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna: Inst. of Physical and Theoretical Chemistry Vienna, 2007, p. 20-21.

THIJSEN, J.M. Computational Physics. Cambridge: Edit Cambridge University Press, 2001, p. 95-96.

HOHENBERG, P. KOHN, W, Phys. Rev. 136 864 (1964).

KOHN, W. SHAM, L.J. Phys Rev. 140 1163 (1965).

SINGLETON, J. Band Theory and Electronic Properties of Solids. Oxford: Oxford University Press, 2003, p. 9-11.

HUMMEL, Rolf E. Electronic Properties of Materials, Third Edition, New York: Edit Springer – Verlag, 2001, p. 227 – 231.

SCHAFFER. SAXENA. ANTOLOVICH. SANDERS. WARNER. The Science and Design of Engineering Materials, 2° Edition, New York: McGraw Hill, 1999, p.156 -159.

EUGENE, A. Irene. Electronic Materials Science. New York: Wiley – Interscience, 2005, p. 45-48.