

# Propiedades electrónicas y estructurales del $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$

Nasly Y. Martínez Velásquez<sup>1,2,\*</sup>, Jairo Arbey Rodríguez Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GEMA Grupo de Estudio de Materiales, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

<sup>2</sup> CAVENDISH Grupo de Investigación Licenciatura en Matemáticas y Física, Facultad de Ciencias Humanas y la Educación, Universidad de los Llanos, Villavicencio, Colombia

## Resumen

Mediante el uso de principios basados en la teoría del funcional de la densidad - DFT (Density Functional Theory) se calcularon las propiedades electrónicas y estructurales del compuesto  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ . Empleando el método de ondas planas y la aproximación de pseudopotenciales atómicos ultra suaves se resolvieron las ecuaciones de Kohn-Sham. Para la energía de intercambio y correlación se empleó la aproximación de gradiente generalizado, dentro de la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tal como está implementada en el código computacional Quantum-Espresso. Al dopar GaAs con impurezas de Cr, el sistema exhibe un comportamiento tipo half-metallic. Dicho material puede ser usado en espintrónica. © 2018. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Palabras clave:** Propiedades electrónicas; DFT; QE;  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$

## Electronic and structural properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$

## Abstract

The structural and electronic properties of the  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$  compound were calculated by employing principles based in the Density Functional Theory-DFT. In order to solve the Kohn-Sham equations, the plane wave method and the ultrasoft atomic pseudopotential approximation were used. Moreover, for the exchange and correlation energy, the generalized gradient approximation was employed, taking into account the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization, as it is implemented in the computational code quantum espresso. To dope the GaAs with impurities, the system exhibits a half-metallic behavior. This material can be used in spintronics. © 2018. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Key words:** Electronic properties; DFT; QE;  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ .

## Introducción

Compuestos binarios III-arsénico exhiben propiedades que los hacen atractivos para aplicaciones comerciales y tecnológicas, entre ellos se encuentra el GaAs, usado en diferentes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como diodos emisores de luz, foto detectores, láseres y circuitos integrados, entre otros, debido a que posee gap directo, (Ahmed, *et al.*, 2007).

Los semiconductores que no poseen propiedades magnéticas, se pueden dopar con elementos magnéticos, variando así las propiedades magnéticas del semiconductor, éstos se conocen como semiconductores magnéticos diluidos (DMS Diluted Magnetic Semiconductors) (He & HaiMing, 2008), de amplia aplicación en espintrónica. Diversos estudios realizados con el GaAs confirman que al adicionar impurezas de algunos metales de transición 3d, este compuesto exhibe un momento magnético considerable.

Para analizar las modificaciones de las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas del  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ , se varió la concentración del Cr, se trabajó con celdas  $1 \times 1 \times 1$ ,  $1 \times 1 \times 2$  y  $2 \times 2 \times 2$ , que corresponden a concentraciones de Cr

de 0.25, 0.125 y 0.03125 respectivamente. Concentraciones que están de acuerdo con lo reportado por Shirai (2001), Baykov, *et al.* (2007) y Sandratskii & Bruno (2003).

## Optimización de parámetros

Los cálculos se realizaron con el software quantum-espresso (Giannozzi, *et al.*, 2009), se trabajó con el formalismo de la teoría del funcional de la densidad DFT, se empleó el método de ondas planas y pseudopotenciales atómicos ultra-suaves. Se trabajó con la aproximación de Gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), (J. P. Perdew, *et al.*, 1996). El GaAs se estudió en la estructura zincblenda, con una constante de red optimizada de 5.66 Å (10.85 Bohr), se empleó una malla de puntos k de  $6 \times 6 \times 6$ .

Se realizó optimización de la energía de corte  $E_{\text{cutoff}}$  y la malla de puntos k con respecto al volumen de equilibrio y a la constante de red, como se muestra en el tabla 1.

### \*Correspondencia:

Nasly Y. Martínez Velásquez, nmartinez@unillanos.edu.co

Recibido: 17 de agosto de 2017

Aceptado: 25 de febrero de 2018

Editor: Guillermo González Villegas

**Tabla 1.** Energía de corte (Ecutoff), malla de puntos k Monkhorst-Pack, volumen, constante de red, módulo de volumen y energía mínima para el GaAs en su estructura zincblenda

Ecutoff	Parámetros	Malla puntos k			
		3x3x3	4x4x4	6x6x6	10x10x10
25 Ry	a <sub>min</sub> (Bohr)	10,851	10,849	10,849	10,850
	v <sub>min</sub> (bohr <sub>3</sub> )	319,41	319,25	319,25	319,34
	Bo (Mbar)	0,62	0,62	0,60	0,61
	Bo'	3,96	4,27	4,70	4,48
	E <sub>min</sub> (eV)	-2910,71	-2810,73	-2910,73	-2910,73
30 Ry	a <sub>min</sub> (Bohr)	10,850	10,849	10,850	10,850
	v <sub>min</sub> (bohr <sub>3</sub> )	319,40	319,26	319,36	319,39
	Bo (Mbar)	0,61	0,61	0,60	0,60
	Bo'	4,38	4,68	4,64	4,63
	E <sub>min</sub> (eV)	-2910,79	-2810,81	-2910,81	-2910,81
35 Ry	a <sub>min</sub> (Bohr)	10,851	10,849	10,850	10,851
	v <sub>min</sub> (bohr <sub>3</sub> )	319,33	319,31	319,39	319,40
	Bo (Mbar)	0,61	0,61	0,61	0,60
	Bo'	4,60	4,60	4,60	4,60
	E <sub>min</sub> (eV)	-2910,80	-2810,81	-2910,82	-2910,82
40 Ry	a <sub>min</sub> (Bohr)	10,849	10,849	10,850	10,850
	v <sub>min</sub> (bohr <sub>3</sub> )	319,31	319,30	319,37	319,39
	Bo (Mbar)	0,61	0,61	0,61	0,60
	Bo'	4,61	4,61	4,60	4,61
	E <sub>min</sub> (eV)	-2910,80	-2810,82	-2910,82	-2910,82

## Resultados y discusiones

Teniendo en cuenta los resultados que se presentan en el cuadro 1, se grafica EvsV para cada una de las energías de corte (figura 1). El valor de la constante de red que hace mínima la energía se encuentra a partir de una malla de puntos k de 6x6x6, para valores de  $E_{cutoff}$  de 30 Ry, 35 Ry y 40 Ry, de igual manera para las energías de corte mencionadas, con una malla de puntos k de 10x10x10 el valor de la constante de red es similar al encontrado con la malla de 6x6x6. Teniendo en cuenta lo mencionado y el coste computacional al correr los cálculos con los parámetros descritos, se selecciona la  $E_{cutoff}$  de 30 Ry con una malla de puntos k de 6x6x6, para el valor de a que minimiza la energía correspondiente al a<sub>0</sub>(10.85 bohr).

En el tabla 2, se compara el valor de la constante de red y el módulo de volumen calculado, para el GaAs en la estructura zincblenda, con otros datos reportados en la literatura. Se relacionan los porcentajes de error para cada uno de los parámetros escogidos.

Los valores reportados por **Ahmed, et al.**, (2007) son de carácter teórico, calculados mediante el método FP-LDA y FP-GGA por sus siglas en inglés Full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) con la aproximación de densidad local (LDA - Local density approximation) y aproximación de gradiente generalizado (GGA -generalized gradient approximation), respectivamente, cálculos realizados mediante código WIEN2K; los datos reportados por **Hellwege, et al.**, (1982) y **Fillipi, et al.**, (1994) son de carácter experimental.

La diferencia en los valores obtenidos se debe a los métodos empleados para hallar dicho parámetro.

## Propiedades electrónicas y estructurales

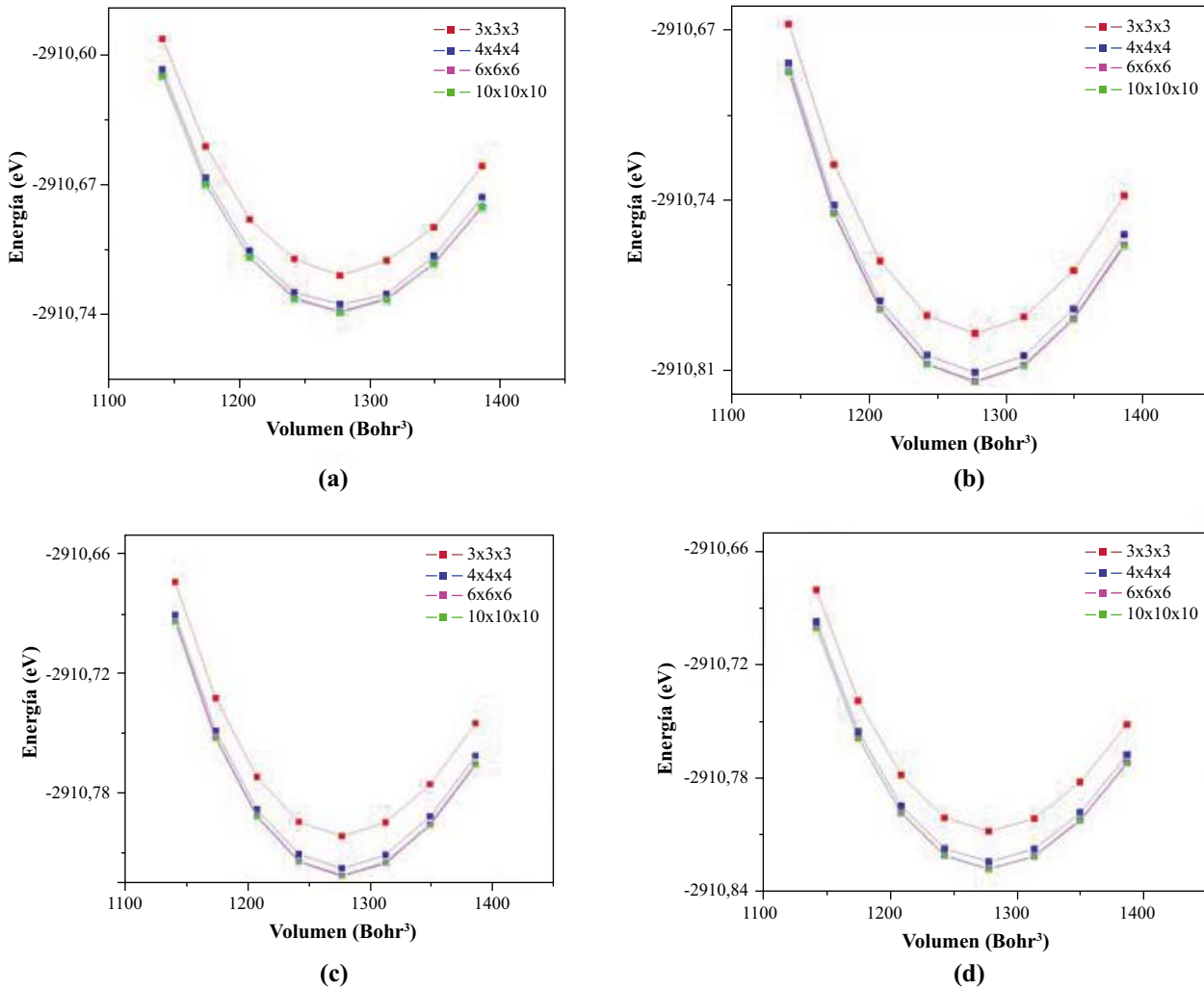
Las gráficas de bandas de energía que se presentan, se hicieron para el camino  $\Gamma$ , M, X,  $\Gamma$ , R, X, M, R; camino de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin, lo enunciado se trabajó para la celda zincblenda y la supercelda 2x2x2. Para la supercelda 1x1x2, se tuvo en cuenta el camino de alta simetría  $\Gamma$ , M, X,  $\Gamma$ , A, M, X, A, en la PZB.

A continuación se presentan los resultados para el GaAs en su estructura zincblenda.

De acuerdo con la figura 2 el GaAs posee gap directo en  $\Gamma$ , con un valor de 0.25 eV, dicho valor permite ver que el compuesto es un semiconductor; éste resultado concuerda con otros datos teóricos reportados por **Ahmed, et al.**, (2007); **Grivickas, et al.**, (2009); **Ihm & Joannopoulos** (1981); **Sze & Ng** (2007); **Wang & Klein** (1981). Resultados similares se encuentran para las superceldas 1x1x2 y 2x2x2.

Al sustituir un átomo de Ga por uno de Cr en la red, se encuentra que las bandas de energía difieren de la estructura pura. Se encuentra que para una orientación de espín presenta un comportamiento conductor, y para la otra, un comportamiento aislante **R.A.Groot, et al.** (1983); **Sandraskii & Bruno** (2003), (figura 3), es decir el sistema exhibe un comportamiento half-metallic.

En la figura 3(a) se observa un traslapamiento de bandas de valencia y conducción, hecho que evidencia un carácter metálico del Ga<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>As(x = 0,25). Cerca al nivel de Fermi



**Figura 1.** Energía Vs Volumen para el GaAs en su estructura zincblenda. Para una energía de corte de (a) 25 Ry, (b) 30 Ry, (c) 35 Ry y (d) 40 Ry.

**Tabla 2.** Constante de red, módulo de volumen, método de cálculo, porcentaje de error para el GaAs

$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	Método	% $a_0$ (Å)	% $B_0$ (GPa)
5,608 Ahmed, <i>et al.</i> (2007)	75,2 Ahmed, <i>et al.</i> (2007)	FP-LDA	0,94%	-18,94%
5,748 Ahmed, <i>et al.</i> (2007)	60,8 Ahmed, <i>et al.</i> (2007)	FP- GGA	-1,51%	0,24%
5,654 Hellwege, <i>et al.</i> (1982)	77,0 Hellwege, <i>et al.</i> (1982)	Experimento	0,12%	-20,84%
5,653 Fillipi, <i>et al.</i> (1994)	76,0 Fillipi, <i>et al.</i> (1994)	Experimento	0,14%	-19,80%
5,66*	60,95	Pseudopotenciales		

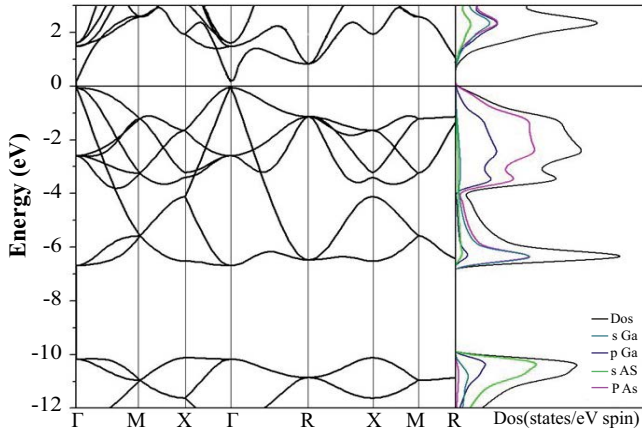
\* Presente trabajo

y hasta -4 eV, la contribución de orbitales corresponde a orbitales 4p del Ga, 4p del As y 3d del Cr.

En la figura 3(b) se observan tres regiones por debajo del nivel de Fermi. La región más cerca al nivel de Fermi, entre -0.7 eV y -4 eV, tiene la mayor contribución en electrones 4p del As y 4p del Ga, la contribución de electrones 3d no es mayoritaria como en el caso de las bandas con spin up, se observa la presencia de un gap de energía.

Al analizar las gráficas de bandas de energía para el  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$  (graficas 3 (a) y 4(a)), sustituyendo un átomo de Ga por uno de Cr en las estructuras 1x1x1 y 1x1x2 respectivamente, se confirma el comportamiento “half-metallic” del sistema.

En la figura 3(b) se observan tres regiones por debajo del nivel de Fermi. La región mas cerca al nivel de Fermi, entre -0.7 eV y -4 eV, tiene la mayor contribución en electrones

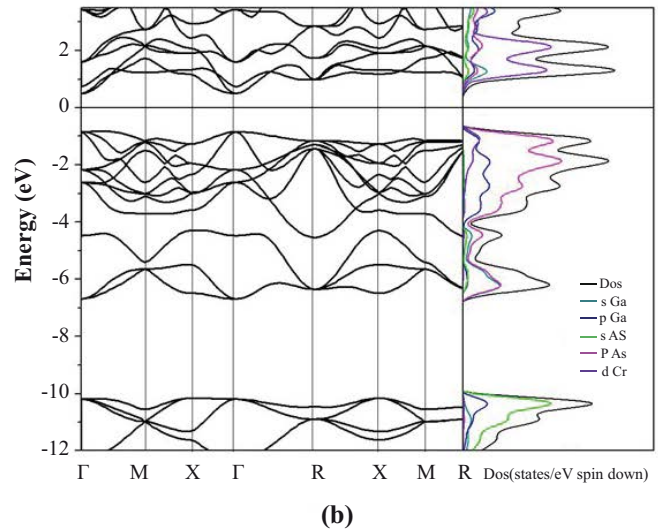
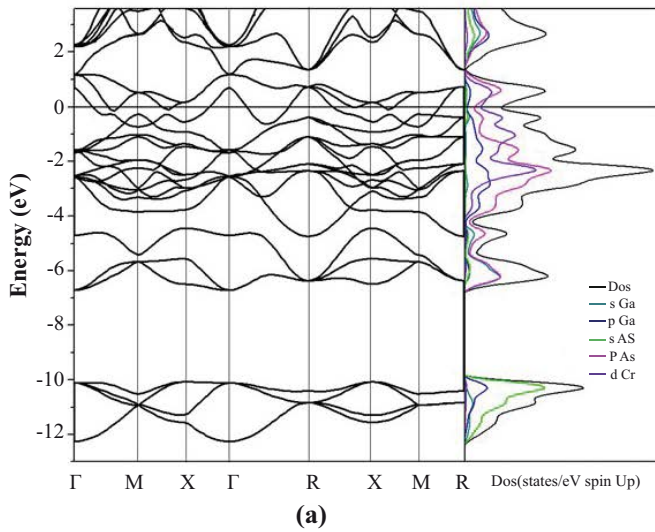


**Figura 2.** Bandas de energía para el GaAs 1x1x1

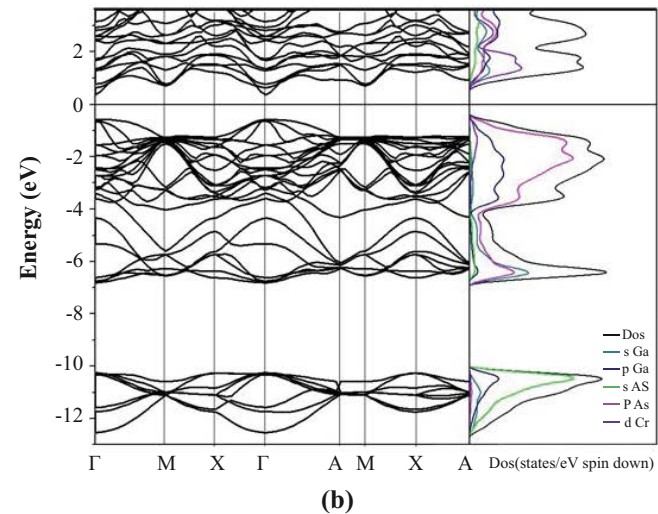
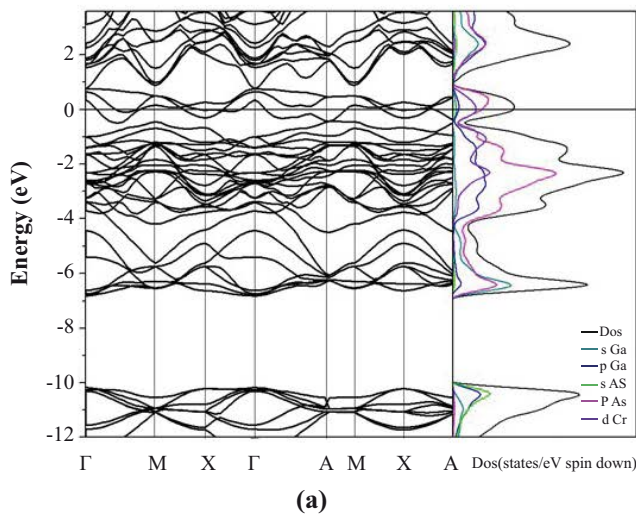
4p del As y 4p del Ga, la contribución de electrones 3d no es mayoritaria como en el caso de las bandas con spin up, se observa la presencia de un gap de energía

Al analizar las gráficas de bandas de energía para el  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$  ((gráficas 3 (a) y 4(a)), sustituyendo un átomo de Ga por uno de Cr en las estructuras 1x1x1 y 1x1x2 respectivamente, se confirma el comportamiento “half-metallic” del sistema.

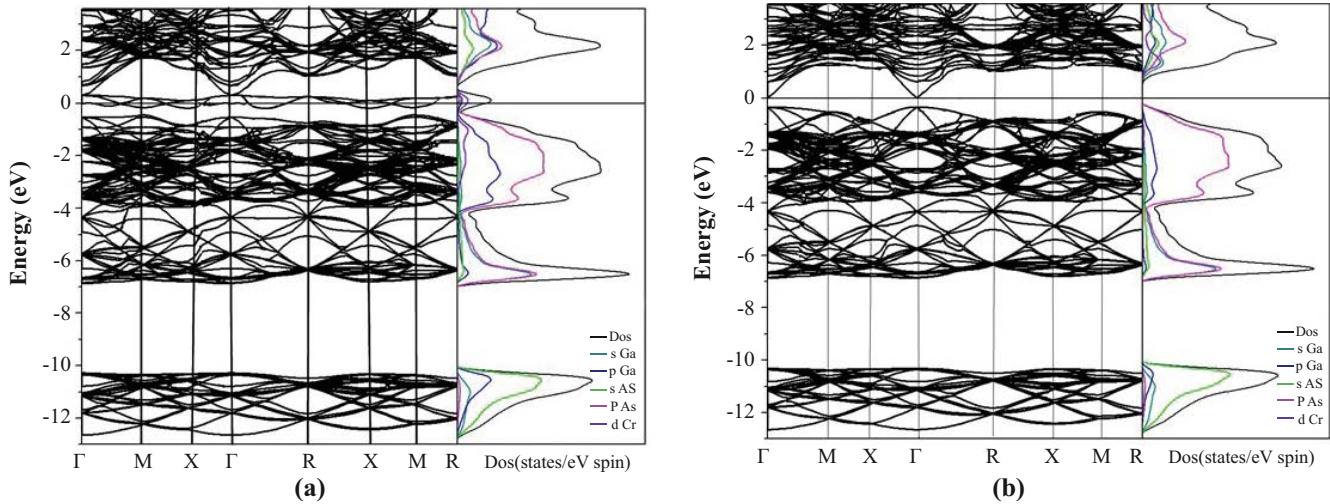
Al hacer la sustitución de un átomo de Ga por uno de Cr en la supercelda 2x2x2, la concentración del dopante es de 0.03125. Al comparar las figuras 3, 4 y 5, se encuentra que la contribución de orbitales es similar para las estructuras 1x1x1, 1x1x2 y 2x2x2 como se ha descrito en párrafos anteriores, al sustituir un átomo de galio por uno de cromo, el compuesto presenta magnetización.



**Figura 3.** Bandas de energía para el GaAs 1x1x1 spin up (a) y spin down (b), al sustituir un átomo de Ga por uno de Cr.



**Figura 4.** Bandas de energía para el GaAs 1x1x2 spin up (a) y spin down (b), reemplazando un átomo de Ga por uno de Cr.



**Figura 5.** Bandas de energía para el GaAs 2x2x2 spin up (a), spin down, al hacer una sustitución de un átomo de Ga por uno de Cr.

En el tabla 3 se presenta la variación de la constante de red en función de la concentración, para las estructuras estudiadas.

Al hacer la sustitución de un átomo de Ga por uno de Cr, se encuentra que la constante de red no varía significativamente (analizando el caso en cada estructura), esto se debe a que la distribución de carga es similar para el átomo de Ga y el de Cr.

En el tabla 4 se presenta el momento magnético en  $Ga_{1-x}Cr_xAs$ , para las tres concentraciones trabajadas  $x=0.25$ ,  $x=0.125$  y  $x=0.03125$ . Se muestra el momento magnético de la impureza 3d, quien induce momento en los átomos vecinos de As. Igualmente se presenta el momento magnético total de la celda.

El momento magnético total en los casos presentados al hacer la sustitución de un átomo de Ga por uno de Cr en las estructuras consideradas es de 3  $\mu B$ , independiente

**Tabla 3.** Constante de red para el GaAs con una concentración de Cr de 0.25, 0.125 y 0.03125, correspondientes a la estructura zincblenda, y a las superceldas 1x1x2 y 2x2x2 respectivamente.

Constante de Red	GaAs	GaAs Ga <sub>Cr</sub>
a (Bohr) 1x1x1	10,99	10,97
a (Bohr) 1x1x2	10,98	10,99
a (Bohr) 2x2x2	10,98	11,00

**Tabla 4.** Momento magnético en  $Ga_{1-x}Cr_xAs$ . Las unidades del momento magnético son B.

		X=0,25	X=0,125	X=0,03125
(GaCr)As	Cr	3,45	3,46	3,55
	AS	-0,17	-0,15	-0,15
	Celda	3,00	3,00	3,00

de la concentración del dopante, esto está de acuerdo con lo reportado por **Sandratskii (Sandratskii & Bruno, 2003)**, y por **De-ming Ma (De-min Ma & Shi, 2016)**; la magnetización se presenta por la hibridación de los orbitales As-4p y Cr-3d.

**Conclusiones**

El GaAs en su estructura zincblenda, posee gap directo. Este hecho lo convierte en un material atractivo para su uso en celdas solares, heteroestructuras para emisores de luz, entre otros. Cerca al nivel de Fermi para este material se encuentra que la contribución electrónica corresponde a electrones 4p del As y 4p del Ga, y estando aun en el core, entre -4 eV y -7 eV la contribución corresponde a electrones 4p del As y 4s del Ga.

Dicho material no presenta magnetización. Al hacer la sustitución de un átomo de Ga por uno de Cr para diferentes concentraciones de dopante, el material presenta un comportamiento “half-metallic”, dicho material puede ser usado como un semiconductor magnético diluido, como inyector de espín, también es un material que se puede usar en aplicaciones en spintrónica.

La magnetización se presenta por la hibridación de orbitales As-4p y Cr-3d.

**Contribución de los autores**

NYMV, redactó los resultados del trabajo producto de la tesis de maestría, ajustó el texto de acuerdo con las recomendaciones del director y actualizó las referencias. JARM, llevó a cabo el análisis del compuesto  $Ga_{1-x}Cr_xAs$ , sus propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas, redactó el artículo, revisó el texto e hizo las correcciones y ajustes.

**Conflicto de intereses**

Los autores declaran no tener conflicto de intereses con respecto al contenido de este artículo original.

## Referencias

- Ahmed, R., Hashemifar, S. J., Akbarzadeh, H., Ahmed, M. & Aleem, F.** (2007). Ab initio study of structural and electronic properties of iii-arsenide binary compounds. Elsevier ScienceDirect.Computational Materials Science **39**, 580586.
- Baykov, V. I., Korzhavyi, P. A., Smirnova, E. A., Abrikosov, I. A. & Johansson, B.** (2007). Magnetic properties of 3d impurities in gaas. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (3): 2120-2122.
- De-min Ma, V. W. E.-I. L., Yong-yong Chai & Shi, W.** (2016). Electronic structure, magnetic and optical properties of c-doped GaAs using hybrid density functional. Computational Materials Science **113**: 75-79.
- Fillipi, B., Singh, D. & Umrigar, C.** (1994). Phys. Rev. B **50**: 14947.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., en Francesco Mauri, Mazzeo, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P. & Wentzcovitch, R. M.** (2009). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter **39**, 395502, 19pp.
- Grivickas, P., McCluskey, M. D. & Gupta, Y. M.** (2009). Transformation of GaAs into an indirect l-band-gap semiconductor under uniaxial strain. Physical Review B **80**.
- He, L. & HaiMing, D.** (2008). Local electronic structure and magnetic properties of 3d transition metal doped GaAs. Sci China Ser G-Phys Mech Astron. **51** (5): 470-480.
- Hellwege, K., Madelung, O. & Börnstein, L.** (1982). New Series Group III, vol 17a.
- Ihm, J. & Joannopoulos, J. D.** (1981). Ground-state properties of gaas and alas. Physical Review B. **24** (8).
- J.P.Perdew, K.Burke & Emzerhof, M.** (1996). Phys Rev. Lett **77**: 3856.
- R.A.Groot, F.M.Mueller, Engen, P. & Buschow, K.** (1983). New class of materials: Half-metallic ferromagnets. Physical Review Letters **50** (25).
- Sandratskii, L. M. & Bruno, P.** (2003). Electronic structure, exchange interactions, and curie temperature in diluted III-V magnetic semiconductors: (GaCr)As, (GaMn)As, (GaFe)As. Physical Review B. **67**: 214402.
- Shirai, M.** (2001). Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal-doped gaas. Physica E. **10**: 143-147.
- Sze, S. M. & Ng, K. K.** (2007). Physics of semiconductor devices. Third Edition. John Wiley and Sons.
- Wang, C. S. & Klein, B. M.** (1981). First principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS and ZnSe. II optical properties. Phys. Rev. B. **24** (6): 3417-3429.