

# Cálculo y determinación del band gap del compuesto GeS

L. Makinistian<sup>1</sup> y E.A. Albanesi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Univ. Nac. de Entre Ríos, 3100 Oro Verde (ER), Argentina.

<sup>2</sup> INTEC-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

Los datos experimentales existentes del tipo y ubicación del band gap del sulfuro de germanio son controversiales entre sí, y con los modelos de cálculo de bandas utilizados hasta el presente en este material. Para dilucidar esta situación, hemos realizado un cálculo ab-initio de su estructura electrónica, utilizando para el potencial de intercambio y correlación, las aproximaciones LDA y GGA. Asimismo hemos realizado estos cálculos con y sin la inclusión de la interacción spin-órbita. Nuestros resultados coinciden en la obtención del valor del band gap, pero difieren con los cálculos de bandas existentes hasta el presente, en que obtenemos varios mínimos relativos en la banda de conducción, que darían lugar al gap. Este hecho permite explicar la diversidad de resultados experimentales existentes, lo que también es consecuencia de la fuerte anisotropía del cristal.

There are controversial results among the available experimental data of the germanium sulfide band gap, as well as between these results and the theoretical model-based band calculations published up to date. To elucidate this situation, we have performed an ab-initio calculation of its electronic structure adopting the LDA and GGA approximations for the exchange-correlation potential. In addition, these calculations have been carried out with and without the inclusion of the spin-orbit interaction. Although our calculations agree with the previous theoretical ones in predicting the band gap value, they differ in that we find several local minima in the conduction band that compete in defining the gap, thus explaining the diversity of the existent experimental results, which is also a consequence of the strong crystal anisotropy.

## I. Introducción

Los compuestos IV-VI tienen propiedades electrónicas y ópticas interesantes y, dado su aplicación como dispositivos de corte y celdas fotovoltaicas, y en la construcción de láseres y detectores infrarrojos, presentan un considerable interés tecnológico. De esta familia, las sales cúbicas de Pb han sido ampliamente estudiadas con una diversidad de métodos tanto experimentales como teóricos.

En cambio, el resto de los compuestos IV-VI cristalizan en general en estructuras cristalinas más complicadas con una apreciable cantidad de átomos por celda unitaria, lo que ha postergado su estudio exhaustivo. Debido a esto, aún persisten diversos aspectos de sus propiedades electroópticas que no son del todo bien conocidos. Esto es particularmente cierto para el compuesto GeS, sobre el cual se han realizado estudios tanto teóricos con el Método de Pseudopotenciales Empíricos (EPM)<sup>1</sup> y el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO)<sup>2</sup>, como experimentales con técnicas de fotoemisión<sup>3</sup>, espectrometría de alta resolución por pérdida de energía de electrones (HREELS)<sup>4</sup> y medidas de reflectividad<sup>5</sup>, con resultados que aún mantienen controversias entre sí, por lo cual un estudio teórico exhaustivo y actualizado es necesario.

El GeS (junto con los compuestos GeSe, SnSe y SnS), es un calcogenuro binario de la familia de compuestos IV-VI, de estructura cristalina ortorrómbica con átomos formando bicapas perpendiculares a la dirección del eje mayor de la celda unitaria. Ésta incluye 8 átomos organizados en dos bicapas adyacentes. Los átomos en cada bicapa están enlazados a sus tres vecinos más cercanos por enlaces covalentes y forman cadenas en

zigzag en la dirección del eje menor de la celda unitaria. Este material se cliva con gran facilidad según el plano basal del cristal, que es perpendicular al eje mayor del cristal, según el cual los enlaces entre capas son preponderantemente de tipo van der Waals.

En este trabajo presentamos cálculos de bandas de energía y densidades de estado (DOS), concentrándonos en la discusión de la ubicación y carácter del band gap y basando nuestro análisis en la anisotropía del material, discutiéndola en conjunción con los trabajos teóricos y experimentales mencionados anteriormente.

## II. Método de cálculo

Hacia finales de los años 20, Thomas<sup>6</sup> y Fermi<sup>7</sup> proponen la idea original de centrar la atención en la densidad electrónica como respuesta al problema de sistemas cuánticos de muchos cuerpos. En 1964, Hohenberg y Kohn<sup>8</sup> asientan las bases de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) demostrando que la densidad electrónica es suficiente para definir completamente el potencial externo al que están sujetos los electrones del sistema y, por lo tanto la energía total del sistema. En esta formulación, la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental del sistema puede encontrarse minimizando la energía total. Sobre esta base, Kohn y Sham<sup>9</sup> desarrollan un método para el cálculo práctico de sistemas en el que la clave del modelo reside en la forma con que se aproxima la funcional del término de energía de intercambio-correlación, término de interacción cuántica entre electrones y característica de cada sistema material en particular.<sup>10</sup>

En el marco de la DFT, utilizamos un método de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW) en su

versión de potencial total (FP) para la modelización del GeS, para el potencial de intercambio-correlación según la aproximación de la Densidad Local (LDA). Para nuestros cálculos utilizamos el paquete WIEN 97<sup>11</sup>, que resuelve el hamiltoniano del sistema en forma autoconsistente.

### III. Discusión de resultados de la estructura de bandas y DOS

Los cálculos han sido realizados con la aproximación LDA, con y sin la consideración de la interacción spin-órbita, encontrando que la misma no introduce ningún efecto apreciable en la estructura electrónica, tal como se observa de comparar en la Fig. 1, sus partes (a) y (b). También se realizaron pruebas utilizando la aproximación GGA, pero no se observaron diferencias apreciables para estos casos, respecto a los resultados obtenidos con la LDA.

En la Fig. 1 presentamos las bandas de energía calculadas con la aproximación LDA, sin considerar la interacción spin-órbita (a), e incluyéndola (b). Entre (-14,61) y (-12,16) eV se observa un grupo de bandas correspondiente, fundamentalmente, al orbital 3s del S. Entre -9,00 y -5,49 eV se observa un paquete de bandas debidas al orbital 4s del Ge y un ligero aporte de orbitales 3p del S que se siguen, ya en el límite superior de la capa de valencia, de un ramillete de bandas producto de la hibridación de orbitales 4p del Ge y 3p del S con un aporte adicional del orbital 4s hacia las energías de menor ligadura.

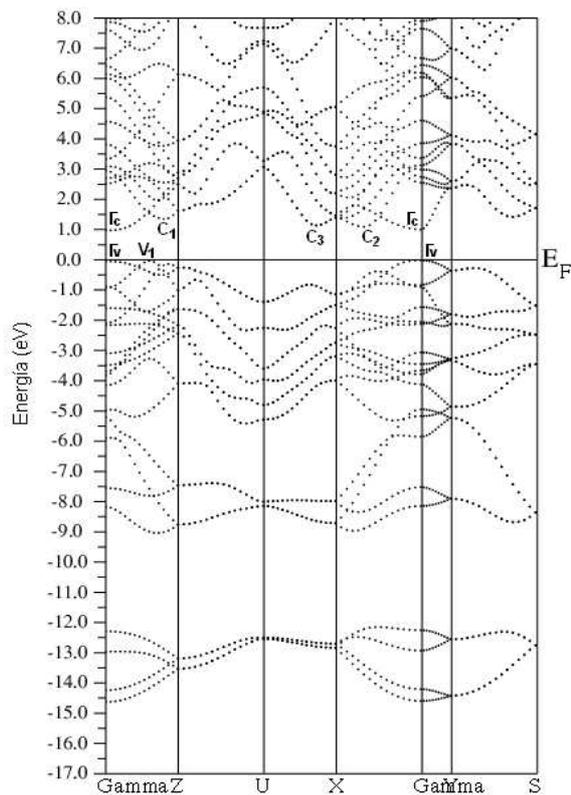
En lo que refiere a la banda de conducción, ésta resulta de la hibridación de orbitales 4p del Ge y 3p del S con mínimas contribuciones de orbitales s del Ge, hacia los estados menos excitados, y de los orbitales d, tanto del Ge como del S, a partir de los 6,42 eV, aproximadamente (ver figuras 1 y 2).

Pueden observarse distintos grados de degeneración de las bandas según las distintas direcciones recorridas en la 1ra. Zona de Brillouin (BZ). Así, en cada una de las direcciones  $\Gamma \rightarrow Z$ ,  $X \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Y$  se cuentan 20 bandas no degeneradas (que alojan a los 40 electrones de valencia, correspondiendo 16 al Ge y 24 al S). En las direcciones  $Z \rightarrow U$ ,  $U \rightarrow X$  y  $Y \rightarrow S$  aparecen 10 bandas doblemente degeneradas y en el punto S (borde de la BZ) 5 valores de energías con degeneración cuádruple. Estas observaciones están de acuerdo con cálculos semiempíricos anteriores<sup>1</sup> basados en el EPM.

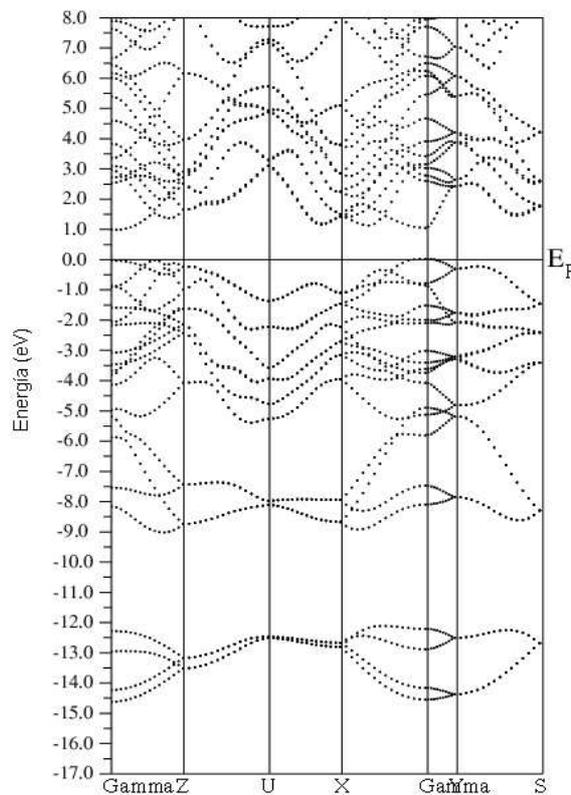
Las bandas sobre la línea  $\Gamma \rightarrow Y$ , correspondiente al mayor parámetro de red (asociado al eje perpendicular al plano basal del cristal) indican una marcada disminución de la movilidad de los portadores de carga para los niveles correspondientes al mínimo de la banda de conducción y máximo de valencia, en acuerdo con la fuerte anisotropía que presenta el sistema en esa dirección.

Las densidades de estado total y parciales (orbitales s, p y d) obtenidas en el presente trabajo se muestran en la Fig. 2. En ella puede observarse correspondencia con la descripción de la estructura de bandas discutida en los párrafos anteriores.

En la Fig. 3, se observan la DOS total según nuestros



(a)



(b)

Figura 1: (a) Estructura de bandas según LDA y sin interacción spin-órbita. Se indican los puntos críticos que podrían competir por la definición del band gap. (b) Estructura de bandas según LDA y con interacción spin-órbita.

cálculos con el esquema LDA en comparación con una

curva medida experimentalmente<sup>3</sup> y con resultados obtenidos mediante cálculos LCAO<sup>2</sup>.

Para comparar curvas de DOS, es usual tomar como referencia niveles profundos ya que generalmente resultan posicionados en energía por todos los métodos, próximos a sus valores atómicos. En este caso hemos tomado los picos profundos correspondientes al orbital s del S (ver figura 2). A partir de allí, puede verse como nuestros resultados se correlacionan satisfactoriamente con los experimentales en lo concerniente a la ubicación de las estructuras principales. Respecto al corrimiento del gap, creemos que puede deberse a un ensanchamiento derivado de la técnica de medición y consistente en un valor constante de fondo (obsérvese que en caso de desplazar verticalmente hacia abajo la curva experimental al punto de que los valles coincidan con el cero de nuestra escala, el gap comenzaría, aproximadamente, en el mismo valor de energía).

La DOS calculada según LCAO muestra discordancias con las otras dos curvas, en las posiciones en energía, como así también en el ancho de cada banda de valencia. Esto se debe principalmente a que el cálculo está implementado con interacciones a primeros vecinos, lo cual trae aparejado como principal inconveniente que no describe adecuadamente el fenómeno de hibridización. Esto hace que las bandas y DOS se presenten bastante desacopladas, exagerando la estructura en capas del material.

Nuestros resultados de bandas de energía tienen diferencias con los cálculos que han sido reportados hasta el presente, principalmente con la banda de conducción mínima y la máxima de valencia, en diferentes direcciones de la BZ. Esto afecta la ubicación y tipo del band gap, que ha sido reportado por los resultados de EPM<sup>1</sup> como directo a  $\frac{3}{4}$  de distancia respecto a  $\Gamma$  en la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$ , e indirecto en la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$  por el método LCAO<sup>2</sup>, en puntos  $\mathbf{k}$  aproximadamente a  $\frac{3}{4}$  del punto  $\Gamma$ .

### Ubicación del band gap de energía

Respecto al band gap de energía, nuestros cálculos muestran distintos saltos de energía que compiten entre sí (ver Fig. 1). Por una parte, se observa un salto directo de 1,12 eV en el punto  $\Gamma$  ( $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$ ) (centro de la BZ). Pero se presenta, además, otro máximo local en la banda de valencia,  $V_1$ , ubicado a aproximadamente  $\frac{1}{2}$  de la distancia  $\Gamma \rightarrow Z$ , del punto  $\Gamma$ , y sólo 0,016 eV por encima del máximo correspondiente  $\Gamma$  ( $\Gamma_V$ ).

Por otro lado existen en la banda de conducción mínimos locales que podrían competir con  $\Gamma_C$  ( $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ ). En particular  $C_2$ , ubicado a  $\frac{2}{3}$  de  $\Gamma$  sobre  $\Gamma \rightarrow X$ , se encuentra a apenas 0,09 eV por encima de  $\Gamma_C$ .

Dos de estos puntos críticos podrían dar lugar a saltos indirectos de casi la misma amplitud que el directo en  $\Gamma$ , uno de  $V_1$  a  $\Gamma_C$  (de 1,10 eV); y otro de  $\Gamma_V$  a  $C_2$  (de 1,21 eV). Por su parte, las DOS calculadas para discriminar los aportes de los distintos orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ ), mostradas en la Fig. 4, señalan mayor probabilidad de saltos desde

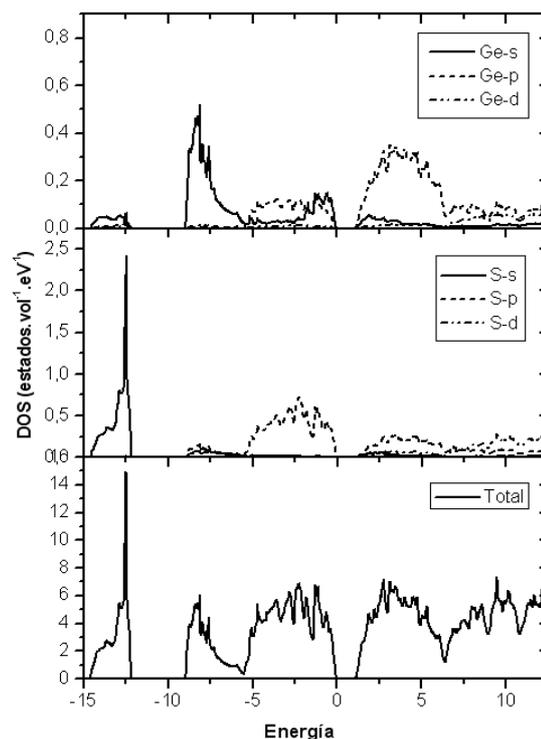


Figura 2: Densidades de estado de los orbitales s, p y d del Ge y el S, y densidad total.

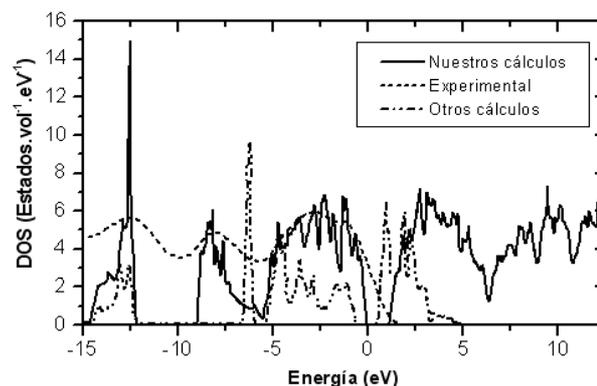


Figura 3: Densidad de estado total: nuestros cálculos, un resultado experimental y otros cálculos.

orbitales  $p_x$  y  $p_y$  de la banda de valencia, que son los principales contribuyentes a los mínimos en  $\Gamma$  y  $V_1$ , respectivamente. Este hecho explica la hipótesis de que ambos mínimos compiten en la definición del gap, sin que ninguno de ellos prevalezca fuertemente sobre el otro, si bien el salto directo puede realizarse sin la necesidad de energía extra de un fonón.

Los datos experimentales existentes por mediciones del espectro de fotoemisión resuelto en ángulo (ARPES)<sup>1</sup> obtienen un gap directo de 1.20 eV en la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$ , mientras que con experimentos de reflectividad y transmitancia<sup>12</sup>, Elkorashy obtiene un band gap indirecto de 1.540 eV en la dirección  $\Gamma \rightarrow Z$ , seguido por otro en la dirección  $\Gamma \rightarrow X$  apenas mayor en la centésima de eV. Midiendo el coeficiente de absorción, Gregora<sup>13</sup>, obtiene dos posibles band gaps indirectos iguales de 1.56 eV, en las direcciones  $\Gamma \rightarrow Z$  y  $\Gamma \rightarrow X$ . Esta diversidad de resultados experimentales que parecen contradictorios, pueden ser explicados en base a nuestros resultados que

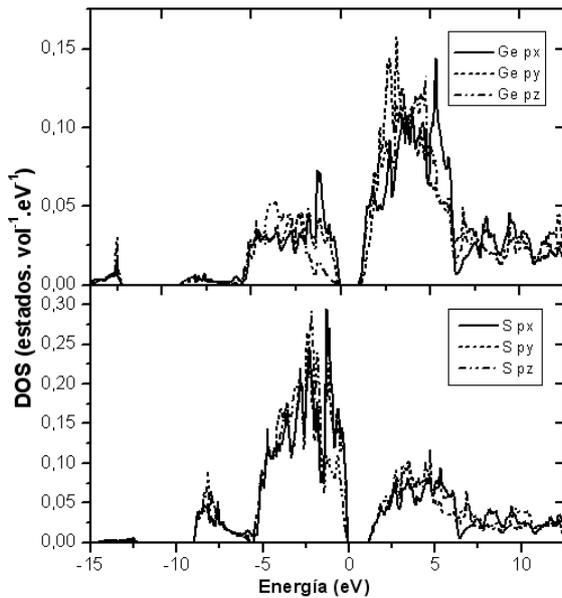


Figura 4: Densidades de estado de los orbitales px, py y pz del Ge y el S.

muestran que existen varios mínimos muy cercanos en energía, tanto directos como indirectos, en distintas posiciones de la BZ, y unos u otros pueden ser medidos, de acuerdo a las condiciones en que se realicen los experimentos. Particularmente los experimentos que no son realizados a bajas temperaturas, permiten la aparición de las transiciones indirectas mediadas por fonones. A esto contribuye también la fuerte anisotropía del cristal, ya que los resultados dependen fuertemente de las direcciones cristalográficas consideradas en cada experimento.

#### IV. Conclusiones

Hemos utilizado un método ab-initio FP-LAPW para determinar la estructura electrónica y, especialmente el tipo y ubicación del band gap del semiconductor sulfuro de germanio. Mostramos que, para el GeS, la interacción spin-órbita no introduce cambios significativos en la descripción de la estructura electrónica del material. Tampoco encontramos marcadas diferencias entre las aproximaciones LDA y GGA. También mostramos que la descripción del material por capas cristalinas, debe incluir los efectos de hibridización entre los estados s-p en los estados cercanos a los bordes de la banda de valencia, a fin de describir correctamente la estructura de bandas. Nuestros cálculos son los primeros en obtener múltiples gaps de energía que explican la diversidad de resultados experimentales existentes.

#### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico brindado por la UNER y el CONICET para la realización de este trabajo.

#### Referencias

- <sup>1</sup> T. Grandke, and L. Ley, Phys. Rev. B 16, 832 (1977).
- <sup>2</sup> F. M. Gashimzade, D. G. Guliev, D. A. Guseinova, and V. Y. Shteinshtayber, J.Phys.:Condens. Matter 4, 1081 (1992).

- <sup>3</sup> R. B. Shalvoy, G. B. Fisher, and P. J. Stiles, Phys. Rev. B 15, 2021 (1977).
- <sup>4</sup> Li-Ming Yu, A. Degiovanni, P. A. Thiry, J. Ghijsen, and R. Caudano, Phys. Rev. B 47, 16222 (1993).
- <sup>5</sup> R. Eymard, and A. Otto, Phys. Rev. B 16, 1616 (1977).
- <sup>6</sup> L. H. Thomas Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542,1927.
- <sup>7</sup> E. Fermi Z. Phys., 48:73,1928.
- <sup>8</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136:864B (1964).
- <sup>9</sup> W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140:1133A (1965).
- <sup>10</sup> P. P. Rushton - "Toward a Non-Local Density Functional Description of Exchange and Correlation" for the PhD. Degree, Departments of Chemistry and Physics, University of Durham. Nov. 2002.
- <sup>11</sup> P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Viena University of Technology (1997). (Improved and updated version of the WIEN code, published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Rickey, Comp. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- <sup>12</sup> A. M. Elkorashy, J.Phys. C: Solid State Phys. 21, 2595 (1988).
- <sup>13</sup> I. Gregora, B. Velicky and M. Zavetova, J. Phys. Chem. Solids 37, 785 (1976).