

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y TRANSICIÓN DE FASE SEMICONDUCTORA A FERROMAGNÉTICA EN FeAs CON ENLACE TETRAÉDRICO

César Cabrera Arista^{a*}, Richard Bellido Quispe^a, Salvador A. Trujillo Perez^a

RESUMEN

Aquí fueron calculadas la estructura electrónica y la energía total de la aleación FeAs con red cristalina tipo blenda de cinc. Fueron empleados el método LMTO, un potencial efectivo tipo LDA que usa la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado para resolver la ecuación de Schrödinger de la red cristalina. Se calcularon las bandas de energía, densidad de estados y energía total del FeAs para siete casos diferentes de una fracción pequeña de la carga electrónica de valencia centrada en las esferas vacías de la diagonal en la red. Se obtuvo una estructura de bandas con brecha prohibida de 2,72 eV asociada con una fase semiconductor semi estable y con energía total de $-17,59$ Ry. Se obtuvo una fase ferromagnética estable del FeAs con una estructura electrónica que presenta dos picos distanciados por 354 meV cerca de la energía de Fermi, con energía total mínima de $-19,68$ Ry. Resultado que bien se puede asociar con un desdoblamiento de spin de los estados electrónicos, ya observado en estudios experimentales.

Palabras clave: bandas de energía, semiconductores, fase ferromagnética.

ELECTRONIC STRUCTURE AND SEMICONDUCTOR TO FERROMAGNETIC PHASE TRANSITION IN FeAs WITH TETRAHEDRAL BOND

ABSTRACT

Here the electronic structure and the total energy of the FeAs alloy with a zinc blende-type crystal lattice were calculated. The LMTO method, an effective LDA-type potential that uses the exchange and correlation approximation of a homogeneous electron gas of polarized spin to solve the Schrödinger equation of the crystal lattice, were used. The energy bands, state density, and total energy of the FeAs were calculated for seven different cases of a small fraction of the valence electron charge centered on the empty spheres of the diagonal in the lattice. A band structure with a gap of 2,72 eV associated with a semi-stable semiconductor phase and with a total energy of $-17,59$ Ry was obtained. A stable ferromagnetic phase of FeAs was also obtained with an electronic structure that presents two peaks spaced by 354 meV near the Fermi energy, with a minimum total energy of $-19,68$ Ry. A result that can well be associated with a spin splitting of electronic states, already observed in experimental studies.

Keywords: Energy bands, semiconductors, ferromagnetic phase.

^a Unidad de Investigación de Ingeniería Química UI-FIQ, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Callao, Av. Juan Pablo II s/n Bellavista, Callao, Perú. *ccabreraa@unac.edu.pe

INTRODUCCIÓN

De publicaciones hechas ya es conocido que, dependiendo de su densidad electrónica y distribución geométrica, los materiales con enlaces tetraédricos de FeAs son capaces de albergar estados cuánticos fundamentales que van desde la superconductividad hasta el ferromagnetismo y compitiendo entre sí. Los materiales tetraédricos basados en arseniuro de hierro FeAs han captado la atención sobre todo los materiales semiconductores ferromagnéticos (FMS) de alta temperatura de Curie (TC) basados en Fe con propiedades magnéticas, electrónicas y de transporte que los hacen prometedores para aplicaciones espintrónicas. En un artículo reciente de 2021, Anh¹ reportó el uso de enlaces tetraédricos de FeAs incrustados en matriz de InAs semiconductora semejante a la estructura cristalina de los superconductores basados en Fe. Estudio que revela super redes de FeAs/InAs que exhiben ferromagnetismo y una magnetorresistencia extremadamente grande sintonizable por voltaje de compuerta, cuya temperatura de Curie TC aumenta rápidamente con la disminución de espesor de capa InAs. Los cálculos de primeros principios efectuado, revelan el importante papel de las posiciones desordenadas de los átomos de Fe en el establecimiento del estado ferromagnético de las superredes basadas en FeAs. Motivando el interés por conocer las propiedades electrónicas y magnéticas de este semiconductor ferromagnético.

Los semiconductores ferromagnéticos de enlace tetraédrico se han vuelto atractivos como objeto de estudio por sus potenciales aplicaciones, principalmente en los dispositivos espintrónicos² o electrónicos, como sensores, emisores de luz y foto detectores, entre otros semiconductores, que hoy constituyen la base de muchos dispositivos empleados en la electrónica moderna³. Aunque el influyente modelo de Zener del campo medio predice la división de espín en la banda de conducción y la banda de valencia de los semiconductores ferromagnéticos, esto no ha sido observado en los semiconductores ferromagnéticos dopados con Mn. En un trabajo que usa espectroscopia de túnel en estructuras de diodos de Esaki, se ha reportado que fue observada una energía de división de espín espontánea grande de 31.7 meV a 50.0 meV en la parte inferior de la banda de conducción del semiconductor ferromagnético blanda de cinc⁴ de tipo n. Sin embargo, los valores de temperatura de Curie calculados con estas energías de división de espín observadas son mucho más bajos que los experimentales en un factor de 400, de modo que el modelo de Zener del campo medio no explica consistentemente el ferromagnetismo y la energía de división de espín del FeAs e InAs.

En 2017 fueron reportados cálculos con *Density Functional theory* (DFT) que estudiaron la influencia de los funcionales de intercambio y correlación, usando la LDA *Local Density Approximation*, usando la GGA *Generalized Gradient Approximation*, además de funcionales híbridos para conocer las propiedades electrónicas y magnéticas del FeAs con enlace tetraédrico en superconductores de Fe-pnictide⁵. Por otro lado, también fue efectuado un estudio de primeros principios para conocer la estructura electrónica y magnética para una fase hipotética blanda de cinc de compuestos de FeP, FeAs, FeSb, usando el método de las ondas planas aumentadas con un potencial completo, revelando un estado fundamental anti ferromagnético con red tipo blanda de cinc muy estable para FeSb⁶. Los parámetros que caracterizan la estructura electrónica de los semiconductores ferromagnéticos como el FeAs ó InAs incrementando su potencial como materiales electrónicos y optoelectrónicos de uso en nano estructuras. Además de constituir una ventaja para comprender y analizar el transporte cuántico de materiales semiconductores a esta escala⁷. El objetivo del trabajo aquí es determinar estructura de las bandas de

energía, la densidad de estados y la energía total de la aleación FeAs con red cristalina tipo blenda de cinc, usando el método de los orbitales lineales *muffins tin* o método LMTO⁸ con las técnicas computacionales a nuestro alcance. Se obtuvo la estructura de bandas en las direcciones cristalográficas de alta simetría Γ - X, Γ - L y Γ - K para siete fracciones de una pequeña parte de la carga de valencia residiendo en las regiones vacías de la diagonal de la red. La ecuación de Schrödinger de la red cristalina se resolvió con un potencial efectivo en la aproximación LDA formulado en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT)⁹ usando la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado¹⁰, modelo empleado para el cálculo de la estructura electrónica del AlAs¹¹ reportando parámetros de estructura electrónica concordantes con resultados experimentales y que se presenta como una alternativa para el estudio de las propiedades electrónicas de otros materiales como semiconductores ferromagnéticos.

PARTE PROCEDIMENTAL

La carga electrónica

El estudio se inicia con la carga electrónica de valencia que usaremos para hierro $4s^2 4p^1$ y para Arsénico $4s^2 4p^3$ obtenida con el software libre ATOM.FOR de J. P. Desclaux¹² también disponible en la literatura. La carga electrónica de la red cristalina es formulada como de tipo átomo libre $\rho_L(r)$ en las posiciones de las esferas atómicas y es de forma homogénea $q_{\bar{R}}$ en las esferas vacías de la diagonal de la red, de modo que esta no altere la densidad del material. La celda unitaria de la red posee la carga electrónica de dos átomos de diferente clase $\rho_{R,i}$ y carga electrónica de dos esferas vacías ρ_{R_v} que se describen por las ecuaciones (1) y (2). Siendo $S_{w,i}$ el radio de las esferas atómicas y γ una cantidad real que varía entre 0 y 1.

$$\rho_{R,i}(r) = \rho_{L,i}(r) + \gamma \frac{3}{4\pi} \frac{q_{Ri}}{S_{w,i}^3} \quad (1)$$

$$\rho_{R_v3}(r) = \left(\frac{1-\gamma}{2}\right) \frac{3}{4\pi} \frac{q_{Ri}}{S_{w,i}^3} \quad (2)$$

El potencial efectivo de la red

Con esta carga electrónica de la red fue calculada un potencial efectivo, que contiene toda la información de la red cristalina y la densidad del material y, considera la aproximación de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado. Potencial usado para el cálculo de la estructura electrónica del AlAs con buenos resultados¹¹, de la forma:

$$V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi(r')^2 \rho(r') dr' + 2 \int_r^{R_w} \frac{4\pi(r')^2 \rho(r')}{r'} dr'$$

$$+2 V_{xc}(r) - \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{T}}^4 \frac{2q_{\vec{R}'}}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|} \quad (3)$$

Este potencial contiene además un término que describe la contribución de las esferas vacías con la fracción pequeña de la carga de valencia q_R al potencial efectivo. Siendo las posiciones de las esferas vacías de la diagonal en la celda unitaria denotadas por \vec{R} y \vec{R}' . El cálculo de este potencial requiere del radio de las esferas atómicas y vacías de la red cristalina, las que se dan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetro de red de FeAs y radio de las esferas atómicas R, en *a.u.*

<i>a</i> (Å)	<i>R_{As}</i>	<i>R_{Fe}</i>	<i>R_{v1}</i>	<i>R_{v2}</i>
5,580	2,688	2,504	2,504	2,688

Los parámetros potenciales LMTO

La parte radial de la ecuación de Schrödinger mostrada en la ecuación (4), es resuelta con el potencial efectivo y se obtuvieron las funciones de onda parciales dentro de las esferas atómicas y en la región intersticial de la red. Siendo $P_{n,l}(r)$ la función de onda parcial, con *n* y *l* como números cuántico principal y orbital. Los parámetros potenciales denotados con ϵ_μ ; Δ_μ ; C_μ ; P_μ ; Q_μ son requeridos para cumplir la continuidad de la función de onda parcial dentro y fuera de la esfera atómica y su primera derivada energética en un punto que corresponde al radio de las esferas atómicas, parámetros definidos en el método *muffin tin* y que permitió constituir la base de orbitales LMTO¹³.

$$\frac{\partial^2 P_{nl}(r)}{\partial r^2} + \left[\epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{ef}(r) \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (4)$$

La matriz hamiltoniana de K-S

Obtenida la base $\{\chi_v(\vec{r})\}$ de los orbitales LMTO, esta permite expandir la función de onda de la forma escrita en la ecuación (5).

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_v^N c_{iv} \chi_v(\vec{r}) \quad (5)$$

Lo que permite escribir la ecuación de Kohn-Sham^{9,13} (K-S) de la red cristalina como una matriz de 9x9 en el espacio de momento cristalino \vec{k} , ver la ecuación (7) en la que el término $S_{vv'}$ constituye las constantes de estructura tabuladas en la literatura.

$$\sum_{v'} (H_{vv'} - \epsilon_i S_{vv'}) c_{iv'} = 0 \quad (6)$$

Matriz que fue diagonalizada con técnicas computacionales que ya existen en la literatura (fortran o Matlab) nos permitió determinar los auto valores de energía y los auto vectores en las direcciones de alta simetría de la red cristalina para cada una de las siete fracciones diferentes de la pequeña fracción de carga de valencia residendo en las esferas vacías de la diagonal de la red.

Las bandas de energía y densidad de estados

Los auto valores de energía obtenidas de diagonalizar la matriz de K-S ecuación (7), se calcularon en las direcciones $\Gamma - X$, $\Gamma - L$ y $\Gamma - K$ de alta simetría de la red cristalina, lo que constituyen la estructura de las bandas de energía $\varepsilon(\vec{k})$. También fue calculada la densidad de estados (DOS) asociadas a cada una de las estructuras de bandas ya mencionadas. De la estructura de bandas se obtuvieron los parámetros de estructura electrónica para la fase semiconductora y de la densidad de estados para la fase ferromagnética de esta aleación FeAs.

Energía total de la aleación FeAs

Aunque la energía total con el modelo de la DFT considera cuatro términos, en este estudio se obtuvo con cinco términos sumando: la integral de los auto valores de energía hasta el último nivel de energía ocupado, la integral de interacción de Coulomb, la integral de energía de intercambio y correlación, más la contribución de las esferas vacías cargadas con la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica valencia^{11,13}.

$$E_T = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 d\vec{r}^3 + E_{xc}[n(r)] - \int V_{xc}(r)n(r)dr^3 + \sum_{\vec{R}} q_{\vec{R}}V_{\vec{R}} \quad (7)$$

Esta energía total se obtuvo para cada estructura de bandas de energía calculadas para los siete valores de la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica de valencia en las esferas vacías. La fase más estable de la aleación FeAs se evidencia de aquella estructura de bandas de energía que minimizó la energía total.

La figura 1 resume la metodología desarrollada y en seguida se detalla en extenso cada una de las partes.

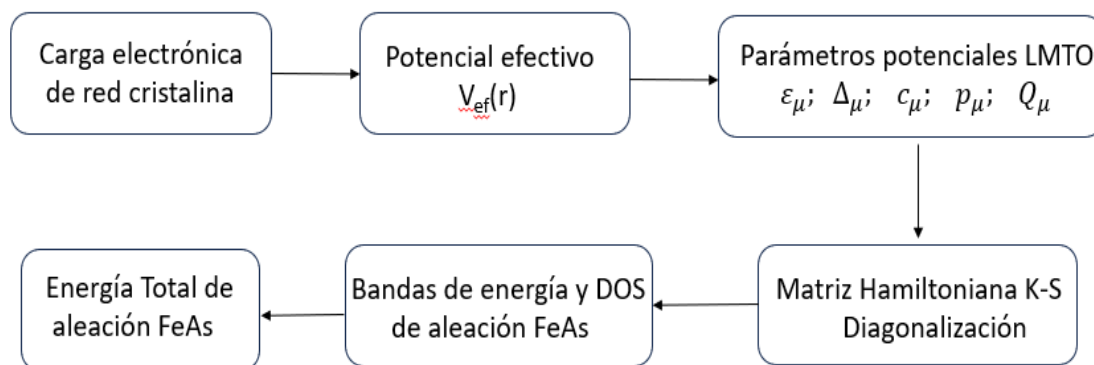


Figura 1. Resumen de la metodología

RESULTADOS Y DISCUSION

Estructura electrónica del FeAs

Se efectuaron los cálculos de densidad de estados y las bandas de energía $\epsilon = \epsilon(k)$ en las direcciones de alta simetría de la red cristalina Γ -L, Γ -X y Γ -K para siete valores de la pequeña fracción de carga de valencia fuera de las esferas atómicas y residiendo de forma homogénea en las esferas vacías de la celda unitaria. La estructura de bandas mostrada en la Figura 2 presenta una banda indirecta de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia ubicada en el punto Γ_{15v} y el fondo de la banda de conducción ubicada en el punto X_{1v} , una brecha indirecta de $0,248 \pm 0.001 \text{ Ry}$, que equivalen a unos $3,378 \pm 0.014 \text{ eV}$.

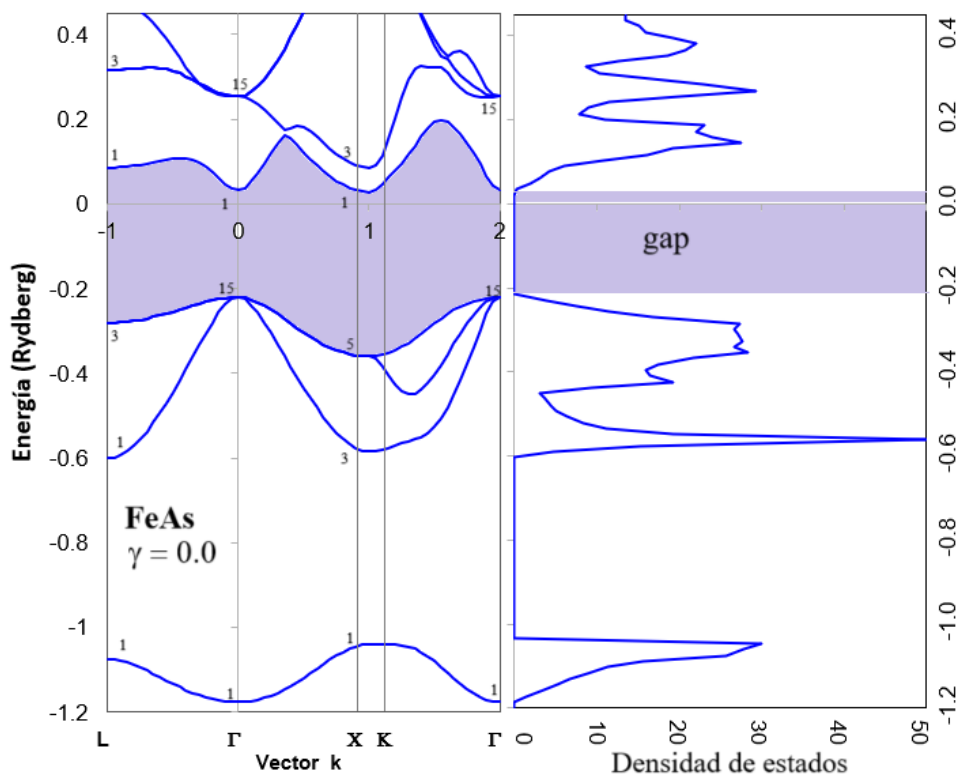


Figura 2. Estructura de bandas del FeAs, en unidades Ry, obtenida con 100% de la fracción de carga q_R en las esferas vacías de la red.

Tabla 2: Brecha prohibida ϵ_g en los puntos de simetría Γ , X y L respecto al tope de la banda de valencia en el punto Γ , con de $\pm 0,001 \text{ Ry}$ y $\pm 0.014 \text{ eV}$

P.S.	Γ	X	L	K
$\epsilon_g(\text{Ry})$	0,254	0,248	0,306	0,268
$\epsilon_g(\text{eV})$	3,449	3,378	4,162	3,607

Estructura de bandas que se ajusta más a una fase semiconductor del FeAs asociada con una energía total de $-17,57 \pm 0.01 \text{ Ry}$ que no es mínima. La densidad de estados obtenida para este caso resultó con un perfil con una brecha de energía prohibida que caracteriza la fase semiconductor de esta aleación, ya observada en las bandas de

energía. La estructura electrónica obtenida para el caso de un 80% del valor de la fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la red, ha resultado con cambios apreciables en los estados electrónicos cerca de las bandas de valencia y de conducción con una brecha de energía prohibida nula, tal como se observa en la estructura de bandas. La densidad de estados para este caso resultó con un perfil que confirma lo observado en las bandas de energía, mostrando la característica de semi metal de esta aleación FeAs.

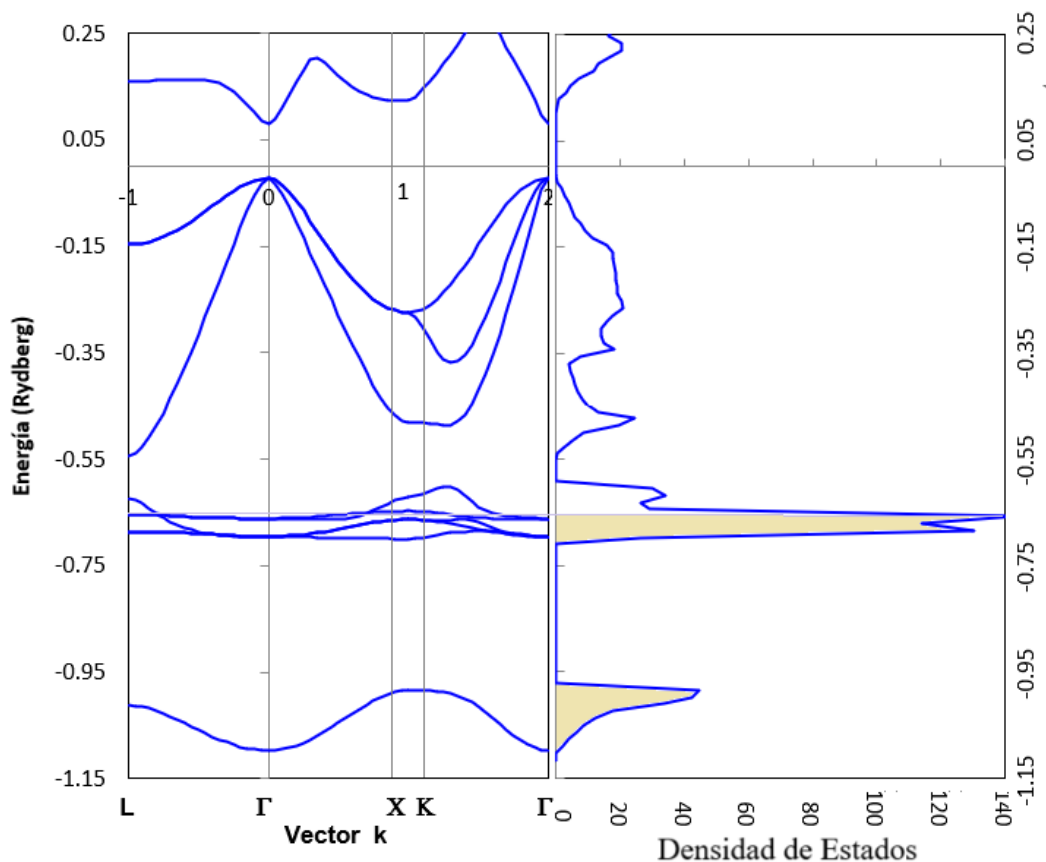


Figura 3: Estructura de bandas de energía del FeAs, en unidades Ry, obtenida con un 70.0% de la fracción q_R residiendo en las esferas vacías.

En la Figura 3 se observa un notable cambio en la estructura electrónica calculada para el caso de un 70% del valor de la fracción pequeña de carga q_R residiendo en las esferas vacías $\gamma = 0,3$ la estructura de bandas resultó con alta concentración de estados electrónicos en la banda de valencia. Estructura de bandas que caracteriza fuertemente la fase ferromagnética de esta aleación FeAs. La densidad de estados asociada con esta estructura de bandas confirma la alta concentración de estados electrónicos con dos picos separados por una energía de $0,026 \pm 0,001$ Ry, unos 354 meV cercana al límite de la banda de valencia y próxima a la energía de Fermi. Estructura electrónica que se asocia con la energía total mínima correspondiente a $-19,68 \pm 0,01$ Ry. Los resultados obtenidos para $\gamma = 0,4$ un 60% del valor de la carga q_R en las esferas vacías de la red, muestran una estructura de bandas y una densidad de estados con un perfil que se caracteriza más con una fase ferromagnética, similar a la obtenida con $\gamma = 0,3$ pero ligeramente desplazados hacia mayores valores de energía total. Los resultados para los demás casos con $\gamma = 0,6$, $\gamma = 0,8$ y $\gamma = 1,0$ la estructura electrónica presenta un perfil con

tendencia similar hacia mayores valores de energía, pero asociada con la fase ferromagnética de la aleación FeAs. A continuación, se presenta los parámetros de estructura electrónica de los puntos de alta simetría más representativos, todas obtenidas de la estructura de las bandas de energía que minimiza la energía total.

Tabla 3: La energía de Fermi, la energía total en unidades Ry del FeAs obtenidas con el método de orbitales LMTO aquí, con $\pm 0,001$ Ry para E_T

γ	0,0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
$E_F(\text{Ry})$	-0,216	0,114	-0,661	-0,603	-0,486	-0,373	-0,225
$E_T(\text{Ry})$	-17,59	-16,92	-19,68	-19,11	-18,80	-19,12	-18,41

La tabla 3 presenta los resultados calculados para los siete casos que nos planteamos como objetivo al inicio. La figura 4, permite apreciar mejor la transición de fase con la respectiva redistribución de la carga en la red, se observa una energía total de $-17,59 \pm 0,02$ Ry relacionada con la estructura de las bandas de energía calculada para $\gamma = 0,0$ que se asocia con una fase semiconductora del FeAs con brecha de $3,378 \pm 0,014$ eV de energía prohibida. Sin embargo, la energía total mínima es de $-19,68 \pm 0,02$ Ry que está relacionada con la estructura de las bandas de energía calculada con $\gamma = 0,3$ y con una densidad de estados de alta concentración de estados electrónicos, con dos picos cercanas al tope de la banda de valencia y la energía de Fermi.

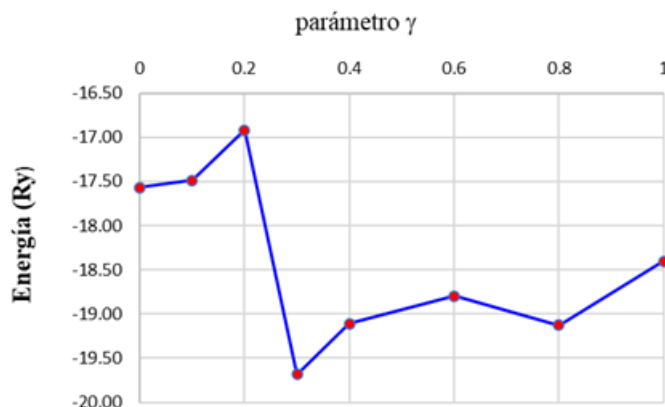


Figura 4: Resultados de la energía Total en unidades Ry de la aleación FeAs, calculadas con el modelo empleado en el presente estudio.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el perfil de la estructura de las bandas de energía y de la densidad de estados obtenida para un 100% de la pequeña fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la diagonal de la red, presenta los parámetros de estructura electrónica que está asociada fuertemente con una fase semiconductora de la aleación FeAs ya antes observada por otro estudio⁶. Por otro lado, la estructura de las bandas de energía y la densidad de estados obtenidos con $\gamma = 0,3$, un 70% de la fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la diagonal, han resultado con una gran concentración de estados electrónicos en la banda de valencia, el perfil de la densidad de

estados a resultado con dos picos máximos separados por 0.354 eV y cercanos a la energía de Fermi -0.661 Ry en la banda de valencia, lo que caracteriza fuertemente una fase ferromagnética¹ de esta aleación FeAs. Los cálculos muestran que esta estructura electrónica con características ferromagnéticas es la que se asocia con una mayor estabilidad del sistema con una energía total mínima de -19.68 Ry. El modelo de potencial efectivo LDA usado en la presente investigación, que toma en cuenta el efecto de la contribución de una fracción pequeña de carga de valencia en las esferas vacías de la red, el potencial de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado resultó ser bueno para el cálculo de la estructura electrónica de las aleaciones semiconductoras ferromagnéticas.

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo agradecimiento a la unidad de investigación de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC por la oportunidad y la confianza brindada para el desarrollo del proyecto de investigación. A mis colegas que son parte del presente artículo las gracias por el esfuerzo y tiempo brindado para la presente publicación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anh LD, Hayakawa T, Nakagawa Y, Shinya H, Fukushima T, Kobayashi M, Katayama-Yoshida H, Iwasa Y, Tanaka M. Ferromagnetism and giant magnetoresistance in zinc-blende FeAs monolayers embedded in semiconductor structures. *Nat Commun.* 2021;12(1):4201. doi: 10.1038/s41467-021-24190-w.
2. Sakamoto S, Tu NT, Takeda Y, Fujimori S, Hai PN, Anh LD, et al. Electronic structure of the high- T C ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb: X-ray magnetic circular dichroism and resonance photoemission spectroscopy studies. *Phys Rev B.* 2019; 100 (3): 035204. doi: 10.1103/PhysRevB.100.035204.
3. Hai PN, Anh LD, Mohan S, Tamegai T, Kodzuka M; Ohkubo T, et al. Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As. *Appl Phys Lett.* 2012; 101:182403. doi:10.1063/1.4764947.
4. Anh LD, Hai PN, Tanaka M. Observation of spontaneous spin-splitting in the band structure of an n-type zinc-blende ferromagnetic semiconductor. *Nat. Commun.* 2016; 7:1–8. doi: 10.1038/ncomms13810.
5. Griffin SM, Spaldin NA. A density functional theory study of the influence of exchange-correlation functionals on the properties of FeAs. *J Phys Condens Matter.* 2017; 29(21):215604. doi: 10.1088/1361-648X/aa6b9a.
6. Rahman G, Cho S, Cheol Hong S. Magnetic and electronic structures of zinc-blende FeX (X=P, As, Sb) by first principles calculations. *J Magn Magn Mater.* 2006; 304(1):e146–e148. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.02.037.
7. Torres-Jaramillo S, Pulzara-Mora C, Bernal-Correa R, Venegas M, Gallardo-Hernández S, López-López M, et al. Structural and optical study of alternating layers of In and GaAs prepared by magnetron sputtering. *Universitas Scientiarum*, 2019; 24(3):523-542. doi:10.11144/Javeriana.SC24-3.saos.

8. Andersen OK, Pawłowska Z, Jepsen O. Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si. *Phys Rev B*. 1986; 34(8):5253–5269. doi: 10.1103/PhysRevB.34.5253.
9. Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter - Wave functions and density functional. *Rev Mod Phys*. 1999; 71(5): 1253–1266. doi: 10.1103/revmodphys.71.1253.
10. MacLaren JM, Clougherty DP, McHenry ME, Donovan MM. Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations I. Zero temperature formalism. *Comput Phys Commun*. 1991; 66(2-3):383–391. doi: 10.1016/0010-4655(91)90084-X.
11. Cabrera C. Estructura electrónica de aleación AlAs con red zincblende, calculadas con el método LMTO. *Rev Investig Física*. 2020; 23(1): 18–23. doi: 10.15381/rif.v23i1.20284.
12. Desclaux JP. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$,” *At Data Nucl Data Tables*. 1973; 12(4):311–406. doi: [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(73\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0092-640X(73)90020-X).
13. Skriver HL. *The LMTO Method*. Vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-81844-8.