

Instituto de Tecnología Jorge Sabato

Modelización de Propiedades y Procesos de
Materiales

Trabajo Final:
Influencia de los defectos sustitucionales en
las propiedades electrónicas del silicio

Szuban, Alejandro G.

Docentes: Weht, Rubén
Forti, Mariano

Fecha de entrega: 15 de julio de 2022

Ingeniería en Materiales

Contenidos

1. Introducción	1
2. Programación	2
2.1. Si_y_Si7B1_05 y sc_Si_y_Si7P1_01	2
2.2. Superposición_DOS	7
3. Conclusiones	7
4. Bibliografía	8

1. Introducción

El silicio (Si) es un semiconductor. Como tal, su conductividad está fuertemente influenciada por la presencia de impurezas en su estructura.

Este hecho se aprovecha en el proceso de dopado, que consiste en la adición controlada de impurezas electroactivas en la estructura del semiconductor. Da origen a los semiconductores extrínsecos, que son los de mayores aplicaciones prácticas y presentan alrededor de 1 átomo de impureza por cada 10^7 átomos de semiconductor. [1]

Estas impurezas pueden ser de dos clases:

- Donoras: Ceden electrones a la banda de conducción. Ella es la primer banda vacía, por lo que la cesión de electrones a la misma permite que ocurra conducción por electrones. Por ejemplo, sería el caso del Si dopado con P.
- Aceptoras: Extraen electrones de la banda de valencia. Ella es la última banda llena, por lo que la extracción de electrones crea huecos y permite que ocurra conducción por huecos. Por ejemplo, sería el caso del Si dopado con B.

Este comportamiento de las impurezas puede analizarse estudiando la energía de Fermi, que es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a 0 K.

- En la Figura 1 se muestra esquemáticamente la disposición usual de las bandas de valencia y conducción en un semiconductor no dopado. Notamos que la energía de Fermi se halla en el gap entre ellas dos, por lo que no hay estados disponibles para la conducción y el semiconductor se comporta como aislante.
- Cuando se introducen impurezas donoras, se ceden electrones a la banda de conducción y esto provoca un desplazamiento de la energía de Fermi hacia el interior de esta banda, lo que indica que hay estados contiguos por encima de ella que permiten la conducción por electrones.
- Cuando se introducen impurezas aceptoras, se extraen electrones a la banda de valencia y esto provoca un desplazamiento de la energía de Fermi hacia el interior de la banda de valencia, lo que indica que hay estados contiguos por encima de ella que permiten la conducción por huecos.

Lo anterior puede visualizarse más fácilmente si se representa la estructura de bandas o análogamente la densidad de estados asociada a la estructura del semiconductor. En el presente trabajo se empleó la técnica de DFT para obtener dichos gráficos.

DFT es una técnica alternativa a los métodos *ab initio* para conocer el comportamiento de un sistema de iones y electrones. [2] Si se emplearan métodos *ab initio*, debería resolverse la ecuación de Schrödinger para el sistema y esto tendría el inconveniente de la gran cantidad de grados de libertad que deberían considerarse, complejizando en demasía la solución. En cambio, los cálculos con DFT se basan en la suposición de que en principio toda la información física de la función de onda de un sistema de muchos electrones está contenida en la densidad electrónica, lo que simplifica bastante los cálculos.

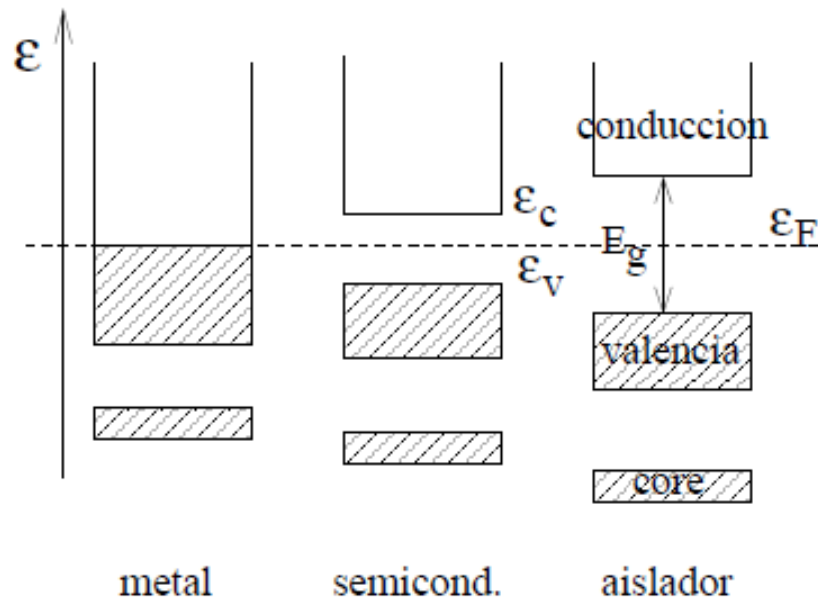


Figura 1: Esquema de bandas en metales, semiconductores y aislantes. [1]

2. Programación

Para llevar a cabo el trabajo, se crearon tres *Jupyter notebooks*:

- **Si_y_Si7B1_05:** Se modelizaron las propiedades electrónicas correspondientes al Si puro y al Si₇B₁ (un átomo de B como defecto sustitucional en la estructura del Si puro).
- **sc_Si_y_Si7P1_01:** Se modelizaron las propiedades electrónicas correspondientes al Si puro, al Si₇P₁ y al Si₆₃P₁ (un átomo de P como defecto sustitucional en la estructura del Si puro).
- **Superposición_DOS:** Se tomaron los gráficos de densidad de estados obtenidos en **Si_y_Si7B1_05** y en **sc_Si_y_Si7P1_01**, y se los representó de manera tal que facilitara realizar comparaciones entre aquellos.

2.1. Si_y_Si7B1_05 y sc_Si_y_Si7P1_01

Se procederá a explicar los aspectos más importantes de los *notebooks* **Si_y_Si7B1_05** y **sc_Si_y_Si7P1_01**, aprovechando el hecho de que solamente difieren en el elemento sustitucional considerado en cada uno (B y P, respectivamente).

En primer lugar, se definieron las estructuras a estudiar:

- Si puro: Estructura cúbica diamante (8 átomos por celda). Parámetro de red inicial $a_0 = 5,5 \text{ \AA}$.
- Si_7B_1 : Se reemplazó un átomo de Si por uno de B. Parámetro de red inicial $a_0 = 5,25 \text{ \AA}$.
- Si_7P_1 : Se reemplazó un átomo de Si por uno de P. Parámetro de red inicial $a_0 = 5,65 \text{ \AA}$.

En segundo lugar, se obtuvo el grillado óptimo de K puntos. La idea era estudiar las estructuras como grillas de $\text{KPT} \times \text{KPT} \times \text{KPT}$, tal que si KPT es mayor entonces obtengo mejor precisión aunque toma mayor tiempo de cálculo. Se consideró una colección de 9 valores de KPT diferentes, se fijó una energía de corte de 300 eV y se empleó el código GPAW (que utiliza el método **proyector de ondas aumentadas**) para calcular mediante DFT la energía de las estructuras cristalinas definidas. Como método de convergencia, se empleó la energía de formación **(en realidad, debería haberse utilizado como parámetro de la estabilidad de la estructura y no como parámetro de convergencia; debería usar un delta de energías y dividir por la energía anterior)**:

$$\Delta E_f = \frac{1}{N} \left(E_{\text{compuesto}} - \sum_i n_i E_i \right)$$

, donde N es el número de átomos, $E_{\text{compuesto}}$ [eV] es la energía del compuesto calculada, n_i [át] es el número de átomos de la especie i en el compuesto y E_i [eV/át] es la energía por átomo del compuesto i en su estructura de equilibrio. Las energías E_B y E_P se extrajeron de la base de datos NOMAD, teniendo el cuidado de que se correspondan a una energía de corte de 300 eV. Se obtuvieron los gráficos de las Figuras 2 y 3, donde respectivamente se restaron 3 eV y 4, 5 eV a las energías del Si puro para facilitar su comparación con las energías de formación. Se concluyó que hay convergencia a partir de **KPT = 11**.

En tercer lugar, se obtuvo la energía de corte óptima. Se consideró una colección de 8 valores de ECUT diferentes, se empleó $\text{KPT} = 11$ y se empleó el código GPAW para calcular mediante DFT la energía de las estructuras cristalinas definidas. Como método de convergencia, se empleó la energía de formación. Las energías E_B y E_P se extrajeron de la base de datos NOMAD, teniendo el cuidado de que se correspondan a una energía de

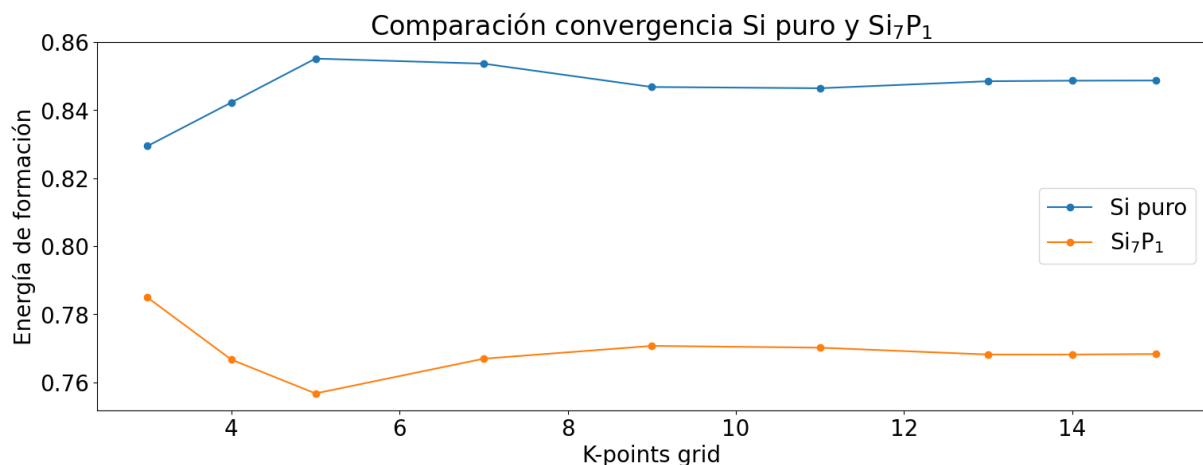


Figura 2: Convergencia de los puntos K, Si puro y Si_7P_1 .

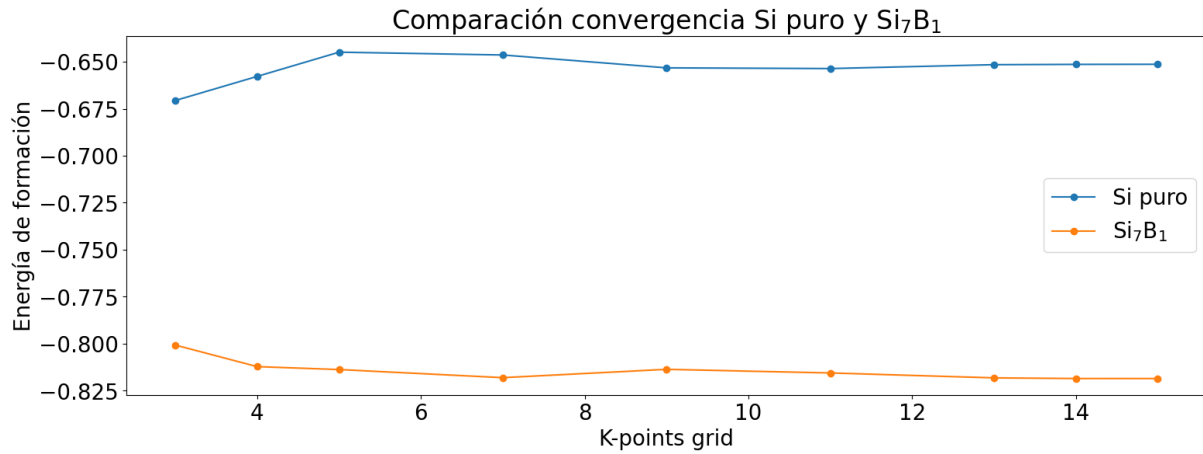


Figura 3: Convergencia de los puntos K, Si puro y Si₇B₁.

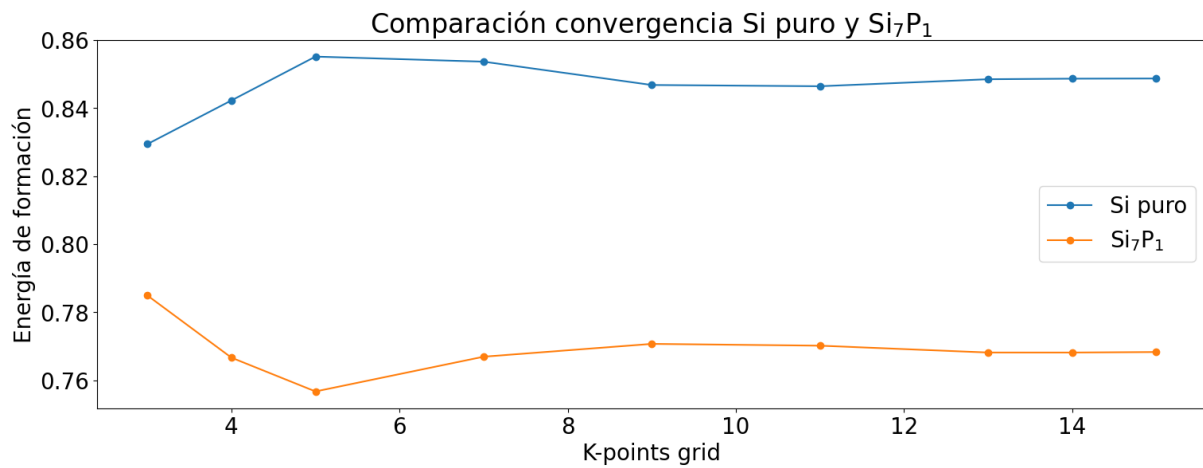


Figura 4: Convergencia de las energías de corte, Si puro y Si₇P₁.

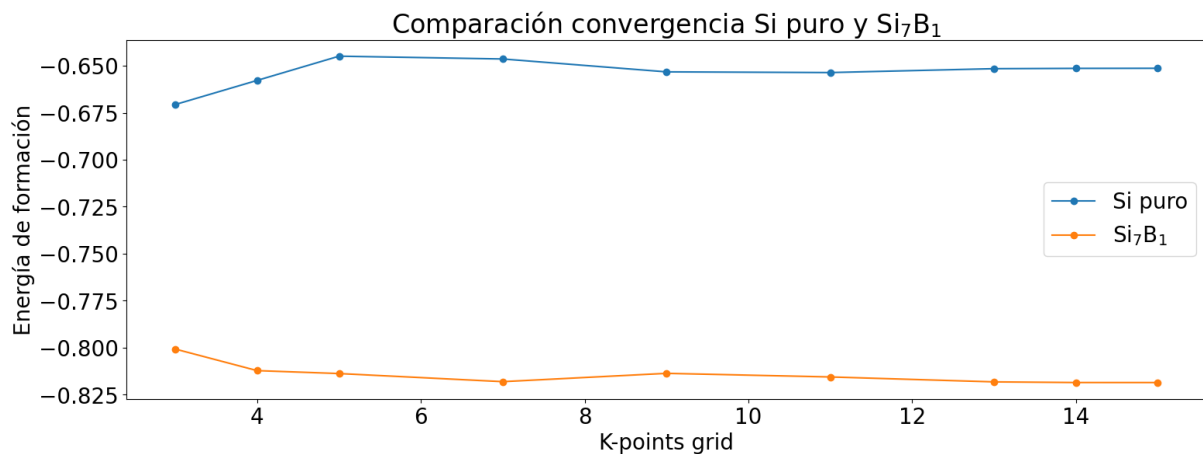


Figura 5: Convergencia de las energías de corte, Si puro y Si₇B₁.

corte de 600 eV (porque es la más alta que consideré en las estimaciones). Se obtuvieron los gráficos de las Figuras 4 y 5, donde respectivamente se restaron 3 eV y 4,5 eV a las energías del Si puro para facilitar su comparación con las energías de formación. Se concluyó que hay convergencia a partir de **ECUT = 450 eV**.

En cuarto lugar, se estimó el parámetro de red óptimo correspondiente a la estructura en equilibrio (*parámetro de red de equilibrio*). Para cada estructura, se tomaron 10 diferentes parámetros de red contenidos en el intervalo $[0,95 \cdot a_0 ; 1,05 \cdot a_0]$ y se empleó el código GPAW para calcular mediante DFT la energía (E) y el volumen (V) de las estructuras cristalinas definidas. Se ajustaron E y V con la ecuación de estados de Birch-Murnaghan y se registraron los valores de energía mínima y parámetro de red de equilibrio de cada estructura:

- Si puro (Figura 6) $\rightarrow E_{min} = -43,196 \text{ eV} ; a_{eq} = 5,476 \text{ \AA}$.
- Si_7P_1 (Figura 7) $\rightarrow E_{min} = -42,842 \text{ eV} ; a_{eq} = 5,431 \text{ \AA}$.
- Si_7B_1 (Figura 8) $\rightarrow E_{min} = -42,441 \text{ eV} ; a_{eq} = 5,333 \text{ \AA}$.

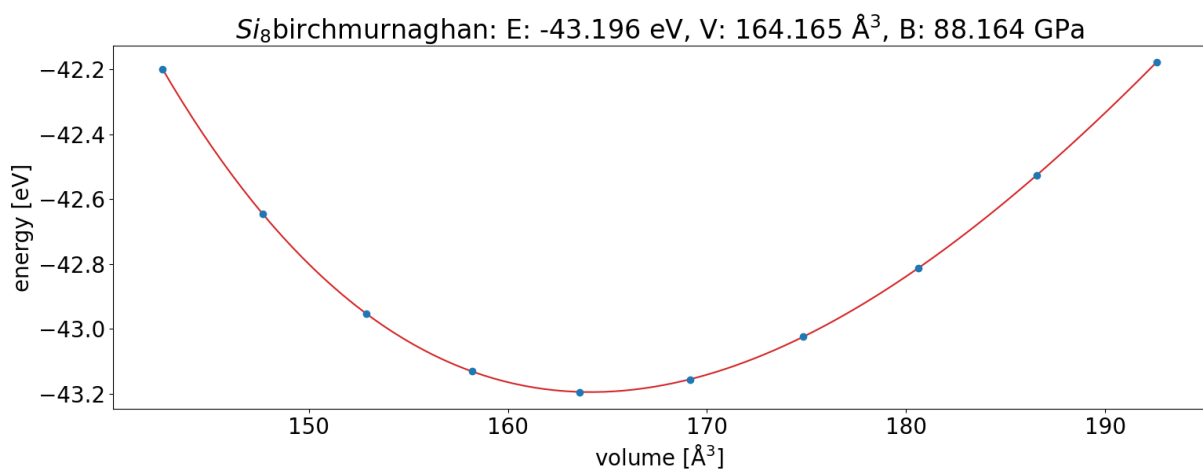


Figura 6: Ajuste con ecuación de estados, Si puro.

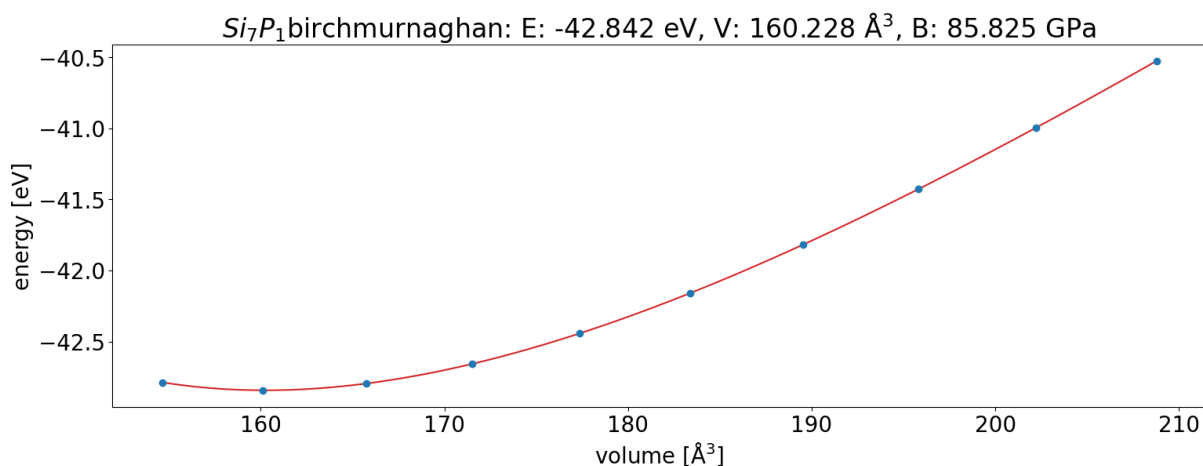


Figura 7: Ajuste con ecuación de estados, Si_7P_1 .

En quinto lugar, se redefinieron las estructuras del Si puro, Si_7B_1 y Si_7P_1 empleando los parámetros de red de equilibrio calculados previamente. Adicionalmente, se empleó la estructura de equilibrio del Si puro para definir la supercelda Si_{63}P_1 . Se calcularon las densidades de estados respectivas a cada estructura; se utilizó $\text{KPT} = 11$ para Si_{63}P_1 y se

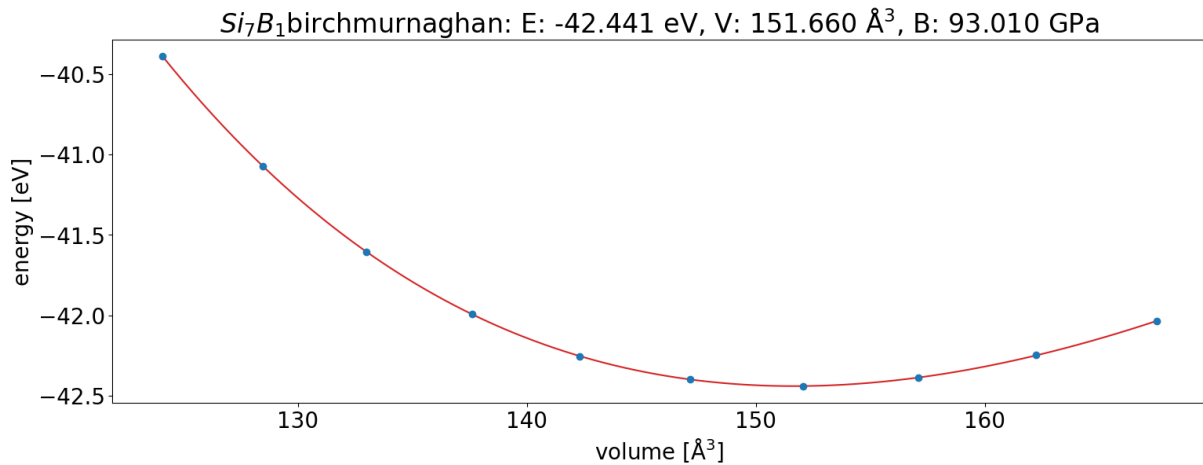


Figura 8: Ajuste con ecuación de estados, Si_7B_1 .

empleó $\text{KPT} = 31$ para Si puro, Si_7B_1 y Si_7P_1 . Las densidades de estados del Si_7P_1 y del Si_{63}P_1 fueron divididas por el número de átomos de la estructura (8 y 64 respectivamente), para facilitar su comparación realizada en la Figura 9, donde se las graficó en función de la diferencia entre la energía y la energía de Fermi.

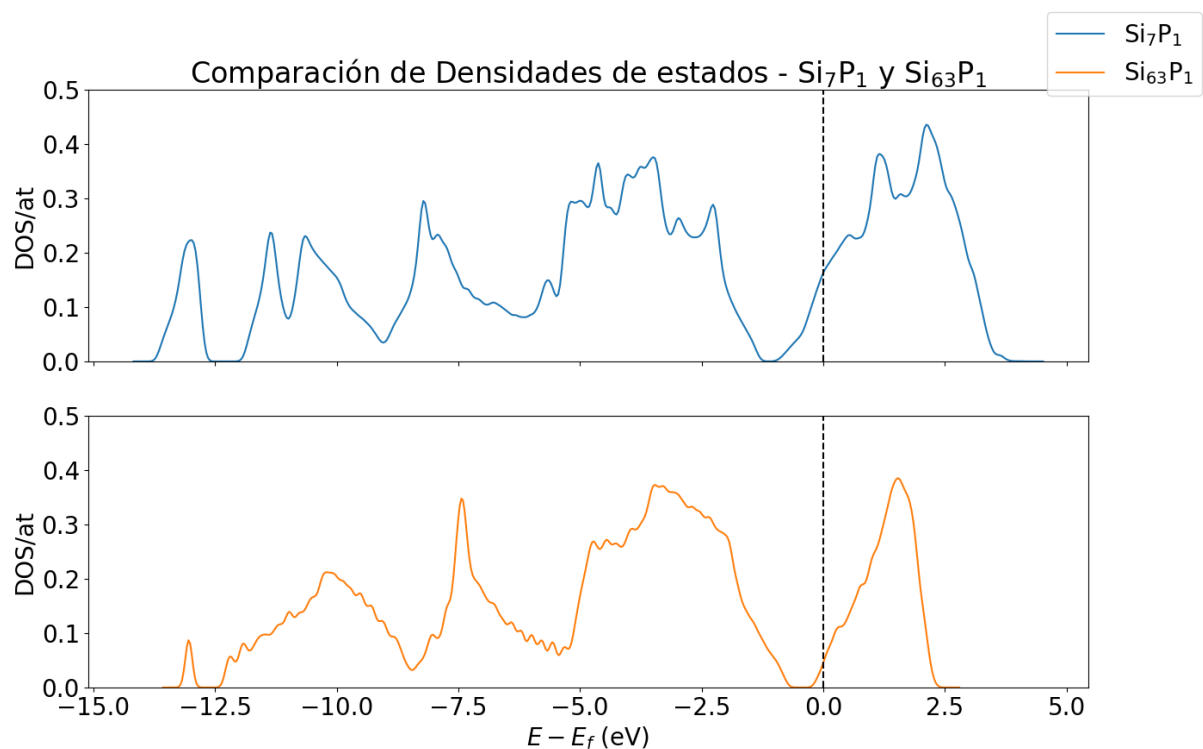


Figura 9: Efecto de la dilución del defecto en la energía de Fermi.

Se apreció que el desplazamiento de la energía de Fermi con respecto al gap es menor al observado al emplear una celda de menor tamaño, lo que es más acorde a la realidad de un dopado.

2.2. Superposición DOS

En este *notebook* se recopilaban los parámetros de red de equilibrio de las estructuras del Si puro, Si₇B₁ y Si₇P₁, extraídas de los *notebooks* Si_y_Si7B1_05 y sc_Si_y_Si7P1_01.

A partir de aquellos, se definieron las estructuras de equilibrio del Si puro, Si₇B₁ y Si₇P₁. Posteriormente, se las empleó para calcular sus densidades de estados asociadas, que fueron representadas gráficamente en función de la diferencia entre la energía y la energía de Fermi (Figura 10).

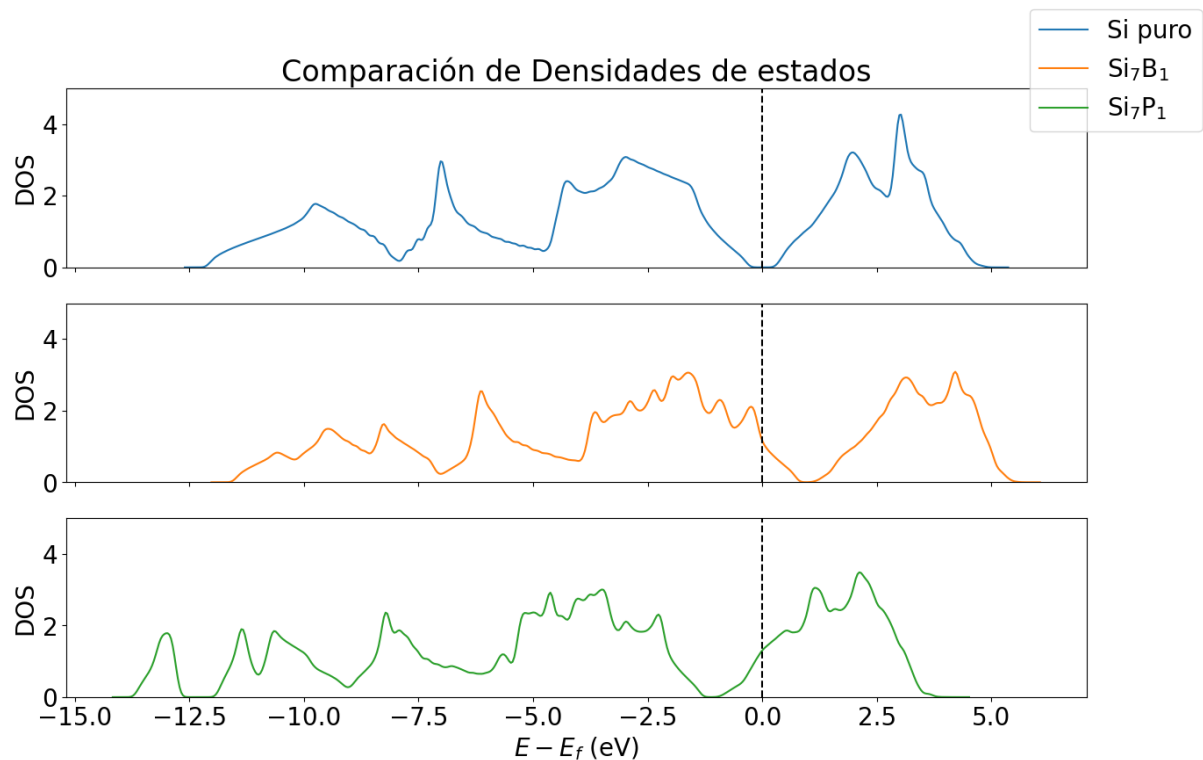


Figura 10: Efecto de impurezas donoras (P) y aceptoras (B) en la energía de Fermi.

Se observó el desplazamiento de la energía de Fermi a mayores energías en el caso del P (indica conducción por electrones) y a menores energías en el caso del B (indica conducción por huecos).

3. Conclusiones

Se confirmó que el B es una impureza aceptora para el Si, mientras que el P es una impureza donora para el mismo. Esto, **basados en el desplazamiento relativo de la energía de Fermi con respecto al gap**, que sugirió la ocurrencia de conducción por huecos en el caso de introducir B y conducción por electrones en el caso de introducir P.

Se demostró que si se emplea una supercelda efectivamente el defecto se diluye y el desplazamiento de la energía de Fermi con respecto al gap es menor al observado al emplear una celda de menor tamaño. El resultado es más acorde a la realidad de un dopado.

4. Bibliografía

1. Pasianot, R. C. *Apuntes de Física del Sólido* (2021).
2. Forti, M. *Modelo atomístico/continuo aplicado a la fractura de la capa de óxido en tuberías de reactores nucleares de potencia* (2017).